

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
INSTITUTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Jessica Edith Quispe Bautista

**Estudo das propriedades termoelétricas e ópticas não lineares de
pontos quânticos semicondutores**

Maceió-AL

2017

Jessica Edith Quispe Bautista

**Estudo das propriedades termoelétricas e ópticas não lineares de
pontos quânticos semicondutores**

*Tese de doutorado apresentada ao programa de
pós-graduação do Instituto de Física da Universi-
dade Federal de Alagoas, como um dos requisitos
para a obtenção do título de Doutor em Física.*

Orientador: Prof. Dr. Rodrigo de Paula Al-
meida Lima

Maceió-AL

2017

Catálogo na Fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico

Bibliotecário: Marcelino de Carvalho Freitas Neto – CRB-4 - 1767

B352e Baustista, Jessica Edith Quispe.

Estudo das propriedades termoeletricas e ópticas não lineares de pontos quânticos semicondutores / Jessica Edith Quispe Bautista. – 2017.
132 f. : il.

Orientador: Rodrigo de Paula Almeida Lima.

Tese (doutorado em Física) – Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Física. Maceió, 2017.

Bibliografia: f. 83-91.

Apêndices: f. 92-106.

Anexos: f. 107-132.

1. Pontos quânticos semicondutores. 2. Teoria dos éxcitons. 3. Transporte eletrônico. 4. Transporte termoeletrico. 5. Interação spin-órbita Rashba. 6. Efeito Fano. 7. Interação de Coulomb. 8. Condutância térmica. 9. *Thermopower*. 10. Wiedemann-Franz, Violação da lei de. 11. Figura de mérito. 12. Propriedades ópticas não lineares de terceira ordem. 13. Geração de terceiro harmônico. 14. Efeito *screening*. I. Título

CDU: 530.182

DEDICATÓRIA

À minha família.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço a Deus por sempre me guiar, iluminar e cuidar de mim.

Aos meus pais, que apesar de já não estar presentes fisicamente sempre nos motivaram a meus irmãos e a mim a estudar.

Aos meus irmãos pelo amor, a confiança e a motivação para continuar me superando.

À minha família pelo carinho, confiança e suas palavras de motivação.

Ao meu orientador, o professor Rodrigo Lima, pelas oportunidades que me proporcionou, pela orientação e a confiança depositada em mim para a realização desta pesquisa.

Aos professores Marcelo Lyra e Pedro Orellana, pela orientação e contribuição para a realização deste trabalho; também pelo apoio e oportunidades oferecidas para minha formação acadêmica.

A todos os professores que tive a oportunidade de interagir ao longo deste caminho da vida acadêmica até o dia de hoje; todos vocês contribuíram com um pouco de seus conhecimentos, os quais foram vitais para compreender e desenvolver o trabalho que aqui apresento.

Aos meus amigos do instituto de física, principalmente a Jefferson, Leandro, Messias e Leônade, pelos momentos de discussões sobre física, e ainda mais pela sua amizade. A meus amigos de sempre, Isela, Sara, Ulices e Marco, que apesar da distância sempre estamos em contato, e sempre posso contar com eles. Aos amigos que fiz ao longo destes anos. Especialmente a Vânia, muito obrigada pelo seu apoio e a sua amizade nos momentos mais críticos.

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

À CAPES, CNPq, FAPEAL e FINEP; pelo apoio financeiro, muito vital para a realização desta pesquisa.

*"Nothing in life is to be feared,
it is only to be understood."*

— MARIE CURIE

RESUMO

O objetivo neste trabalho é estudar as propriedades termoelétricas e ópticas não lineares de pontos quânticos semicondutores, e para tal fim o trabalho é dividido em duas partes. Na primeira parte, analisamos os efeitos de interferência quântica e interação eletrônica sobre as propriedades termoelétricas e a eficiência termoelétrica de um sistema composto por dois fios quânticos ferromagnéticos acoplados a um ponto quântico semicondutor, que apresenta interação spin-órbita Rashba e interação de Coulomb entre seus elétrons, além de estar na presença de um campo magnético externo. O sistema é descrito mediante o método de enlaces fortes (tight-binding) e a interação de Coulomb entre os elétrons no ponto quântico é feita através do modelo de Hubbard. Para o cálculo das propriedades termoelétricas do sistema utiliza-se o formalismo de Landauer-Büttiker, o qual depende da função de transmissão, calculada através das funções de Green. Ademais, fazendo uso da expansão de Sommerfeld obtém-se expressões analíticas para as condutâncias elétrica G e térmica K , *thermopower* S , como também para a taxa de Lorenz L e a figura de mérito adimensional ZT . Considera-se que o elétron pode tunelar através do sistema sem mudar a polarização de seu spin. Por outro lado, a interação spin-órbita Rashba cria um segundo caminho para o passo do elétron através do ponto quântico, no qual o spin do elétron é invertido. A interferência entre ambos caminhos dá origem ao efeito Fano-Rashba, pelo que a função de transmissão, além de apresentar um pico simétrico tipo Breit-Wigner, também apresenta um pico antissimétrico tipo Fano. Os resultados mostram que nas regiões antirressonantes, presentes na função de transmissão do sistema em estudo, há violação da lei de Wiedemann-Franz, e melhoramento da *thermopower* e da eficiência termoelétrica. Quando os valores da interação spin-órbita Rashba são próximos do valor do acople direto reporta-se alta eficiência, $ZT > 1$, cujo valor incrementa quando a interação eletrônica é considerada.

Na segunda parte, estudamos a contribuição excitônica à susceptibilidade elétrica de terceira ordem de pontos quânticos semicondutores unidimensionais com potencial de confinamento semi-parabólico e mostramos que o efeito *screening* sobre a interação elétron-buraco tem uma forte influência sobre as propriedades ópticas não lineares no regime de confinamento fraco. Baseados na formulação da matriz de densidade, nós estimamos o espectro da susceptibilidade elétrica de terceira ordem e sua contribuição ao índice de refração e coeficiente de absorção. Em particular, mostramos que o espectro multi-picos da susceptibilidade não linear, que resulta do caráter hidrogenoide dos auto-estados do éxciton para uma interação puramente Coulombiana elétron-buraco, é revertido a uma estrutura de um único pico quando a interação torna-se fortemente *screened*, portanto, conduzindo a um melhoramento das propriedades ópticas não lineares de pontos quânticos semicondutores.

Palavras-chave: Pontos quânticos semicondutores, éxciton. Transporte eletrônico, transporte termoelétrico, interação spin-órbita Rashba, efeito Fano, interação de Coulomb, condutância elétrica, condutância térmica, *thermopower*, violação da lei de Wiedemann-Franz, figura de mérito. Propriedades ópticas não lineares de terceira ordem, geração de terceiro harmônico, efeito *screening*.

ABSTRACT

The objective of this work is to study the thermoelectric properties and nonlinear optical properties of semiconductor quantum dots, for this purpose the work is divided into two parts. In the first part, we analyze the effects of quantum interference and electronic interaction on the thermoelectric properties and the thermoelectric efficiency of a system composed of two ferromagnetic quantum wires coupled to a semiconductor quantum dot, which exhibits Rashba spin-orbit interaction and Coulomb interaction between its electrons, on the influence of an external magnetic field. The system is described by a tight-binding approximation and the Coulomb interaction between the electrons in the quantum dot is described by the Hubbard model. For the calculation of the thermoelectric properties of the system, the formalism of Landauer-Büttiker is used, which depends on the function of transmission, calculated through Green's functions. In addition, using the Sommerfeld expansion, we obtain analytical expressions for the electric G and thermal K conductances, thermopower S , as well as for the Lorenz ratio L and the dimensionless figure of merit ZT . It is considered that the electron can tunnel through the system without changing the polarization of its spin. On the other hand, the Rashba spin-orbit interaction creates a second path to the electron passage through the quantum dot, in which the electron spin is inverted. The interference between both paths gives rise to the Fano-Rashba effect, consequently, the transmission function, in addition to showing a symmetrical peak like Breit-Wigner, also, shows a Fano-type antisymmetric peak. The results show that in the antiresonant regions, in the transmission function of the studied system, there is a violation of the Wiedemann-Franz law; and an improvement of both thermopower and thermoelectric efficiency. When the Rashba spin-orbit interaction values are close to the direct coupling value, high efficiency is reported, $ZT > 1$, whose value increases when the electronic interaction is considered.

In the second part, we study the exciton contribution to the third-order electric susceptibility of one-dimensional semiconductor quantum dots with a semi-parabolic confining potential and show that the screening of the electron-hole interaction has a strong influence on the nonlinear optical properties in the weak confinement regime. Based on a density matrix formulation, we estimate the spectrum of the third-order electric susceptibility and its contribution to the refraction index and absorption coefficient. In particular, we show that the multi-peaked spectrum of the nonlinear susceptibility, which results from the hydrogenoid character of the exciton eigenstates for a purely Coulombian electron-hole coupling, is reverted towards a single-peaked structure as the interaction becomes strongly screened, thus leading to a substantial enhancement of the nonlinear optical properties of semiconductor quantum dots.

Key-words: Semiconductor quantum dots, exciton. Electronic transport, thermo-

electric transport, Rashba spin-orbit interaction, Fano effect, Coulomb interaction, electric conductance, thermal conductance, thermopower, violation of the Wiedemann-Franz law, figure of merit. Third-order nonlinear optical properties, third harmonic generation, screening effect.

LISTA DE FIGURAS

2.1	Representação esquemática de uma heteroestrutura (a) granulada, (b) poço quântico, (c) fio quântico e (d) ponto quântico; cujos portadores de cargas podem se mover livremente em 3-D, 2-D, 1-D e 0-D, respectivamente. Também é mostrado suas respectivas densidades de estado.	18
2.2	Representação (a) das ligas de substrato (Material B) e do filme a ser crescido (Material A) e dos modos de crescimento (b) Frank-van der Merwe (FM), (c) Volmer-Weber (VW), (d) Stranski-Krastanov (SK) (e) Pontos quânticos cubertos.	20
2.3	Imagem AFM de pontos quânticos organizados sobre uma superfície de <i>GaAs</i> (001). Os pontos tem um diâmetro de 30 – 40nm, uma altura de 4 – 8nm e são estatisticamente distribuídos sobre a superfície.	21
2.4	Processo da fabricação de pontos quânticos através da Litografia.	22
2.5	Pontos quânticos com diâmetros de 200nm obtidos a partir de poços quânticos de <i>GaAs/AlGaAs</i> através da técnica de litografia.	23
2.6	Heteroestrutura de <i>GaAs/AlGaAs</i> com um gás de elétrons bidimensional abaixo da superfície e um ponto quântico definido via modulação de campo elétrico.	24
3.1	Representação de um condutor ligado a dois contatos.	27
3.2	Representação de um condutor ligado a dois contatos através de dois terminais.	28
3.3	(a,d) Densidade de estados de um gás de elétrons livres em três dimensões, (b,e) a probabilidade de ocupação do estado e (c,f) a densidade de estados ocupados respecto à energia. Para (a,b,c) $T = 0$ e (d,e,f) $T_F \gg T > 0$	42
3.4	Fluxo para calcular o número de elétrons (com spin para acima e para abaixo) e a condutância.	43
4.1	Representação gráfica do sistema em estudo.	44
4.2	Função de transmissão em função da voltagem de porta normalizada $\bar{\epsilon}_0 = \epsilon_0/2v$ para diferentes valores do interação spin-órbita Rashba normalizada $\bar{t}_{so} = t_{so}/2v$ e $\bar{U} = U/2v = 0, 0$	48
4.3	Função de transmissão (linhas azuis) em função da voltagem de porta normalizada $\bar{\epsilon}_0$ para diferentes valores de interação de Coulomb entre os elétrons no PQ. As linhas tracejadas cinzas e vermelhas representam o número de ocupação médio com spin para cima e com spin para baixo, respetivamente. Para (a,b,c) $\bar{t}_{so} = 0, 04$; (d,e,f) $\bar{t}_{so} = 0, 08$ e (g,h,i) $\bar{t}_{so} = 0, 12$	49

4.4	(Esquerda) Condutância elétrica G , (Direita) valor absoluto da <i>thermopower</i> $ S $ em função da voltagem de porta normalizada $\bar{\varepsilon}_0$ e da interação SO Rashba normalizada \bar{t}_{so} . Quando os elétrons não interagem $\bar{U} = 0, 0$	50
4.5	Logaritmo da figura de mérito adimensional ZT em função da voltagem de porta normalizada $\bar{\varepsilon}_0$ e da interação SO Rashba normalizada \bar{t}_{so} . Quando os elétrons não interagem $\bar{U} = 0, 0$	51
4.6	(a) Condutância elétrica G , (b) condutância térmica K , (c) <i>thermopower</i> S , (d) <i>thermopower</i> ao quadrado S^2 , (e) taxa de Lorenz L e (f) figura de mérito adimensional ZT em função da voltagem de porta normalizada $\bar{\varepsilon}_0$. Para valores diferentes de interação de Coulomb entre os elétrons no PQ e $\bar{t}_{so} = 0, 04$	51
4.7	(a) Condutância elétrica G , (b) condutância térmica K , (c) <i>thermopower</i> S , (a) <i>thermopower</i> ao quadrado S^2 , (b) taxa de Lorenz L e (c) figura de mérito adimensional ZT em função da voltagem de porta normalizada $\bar{\varepsilon}_0$. Para valores diferentes de interação de Coulomb entre os elétrons no PQ e $\bar{t}_{so} = 0, 08$	52
4.8	(a) Condutância elétrica G , (b) condutância térmica K , (c) <i>thermopower</i> S , (a) <i>thermopower</i> ao quadrado S^2 , (b) taxa de Lorenz L e (c) figura de mérito adimensional ZT em função da voltagem de porta $\bar{\varepsilon}_0$. Para valores diferentes de interação de Coulomb entre os elétrons no PQ e $\bar{t}_{so} = 0, 12$	53
5.1	(a) Geometria da interação da geração de terceiro harmônico. (b) Diagrama de energia mostrando o processo de geração de terceiro harmônico.	68
6.1	Frequências de ressonância normalizadas (ω_n/ω_0) como função do coeficiente de confinamento (a) $\beta = L/a_0$ e (b) $\lambda = k_s a_0$ para os primeiros três estados excitados, quando (a) $\lambda = 1$ e (b) $\beta = 3$	77
6.2	Se motra (a) espectro da susceptibilidade de terceiro harmônico $(\tilde{\chi}^{(3)}(3\omega))$ como função da frequência de radiação ω/ω_0 e do parâmetro <i>screening</i> λ e (b) os valores dos picos da susceptibilidade de terceira ordem adimensional como função do parâmetro λ . Para o parâmetro de confinamento $\beta = 3$ em ambos casos.	78
6.3	Espectro (a) do índice de refração não linear adimensional \tilde{n}_2 e (b) do coeficiente de absorção óptica não linear adimensional $\tilde{\alpha}_2$ como função da frequência de radiação ω/ω_0 e do parâmetro <i>screening</i> quando o parâmetro de confinamento é $\beta = 3$	79
a.1	(a,c) Função de Fermi-Dirac para diferentes valores de temperatura e (b,d) a sua derivada.	108

- b.2 (a) Representação esquemática da energia de dispersão de um GE1D das duas sub-bandas de spin para acima (linha vermelha) e para abaixo (linha azul) separadas devido ao acoplamento SO Rashba. (b) Relação de dispersão na superfície da aleação *BiAg*(111), medida por espectroscopia de fotoemissão resolvida em ângulo (EFRA) [102]; com mudança na energia de E_R e momento deslocado k_0 , sendo um claro indicador de efeito Rashba. (c) Mostra as oscilações de Shubnikov-de Haas num poço quântico [103], do qual o parâmetro Rashba pode ser extraído. A resistência longitudinal R_{xx} é representada como função do campo magnético externo B e para diferentes voltagens de porta V_g . As linhas vermelhas são dados experimentais e as linhas azuis são simulações. (d) Mostra a intensidade do parâmetro Rashba α_R extraído das oscilações SdH de (c) em função da voltagem de porta V_g . 110
- c.3 Formas de linhas naturais para diferentes valores de q . (Para $q < 0$, só se inverte o eixo da abscisa). 113

Sumário

1	INTRODUÇÃO	15
2	PONTOS QUÂNTICOS SEMICONDUTORES	18
2.1	Confinamento quântico	18
2.2	Produção de pontos quânticos	19
2.2.1	Auto-organização	19
2.2.2	Litografia	21
2.2.3	Campo elétrico modulado	23
2.3	A respeito das aplicações dos PQ's semicondutores	23
3	TRANSPORTE ELETRÔNICO E TERMOELÉTRICO	25
3.1	Transporte eletrônico	25
3.1.1	Formalismo de Landauer-Büttiker	26
3.1.2	Corrente de carga	29
3.1.3	Transporte linear eletrônico	30
3.2	Transporte termoelétrico	32
3.2.1	Efeitos termoelétricos	32
3.2.2	Corrente de calor	32
3.2.3	Conservação da energia	34
3.2.4	Transporte linear termoelétrico	35
3.2.5	Coefficientes termoelétricos	37
3.2.6	Eficiência termoelétrica	37
3.3	Funções de Green fora do equilíbrio	39
3.3.1	Funções de Green	39
3.3.2	Densidade de estados	41
3.3.3	Auto-consistência	43
4	PROPRIEDADES TERMOELÉTRICAS DO SISTEMA FM-PQ-FM	44

4.1	Modelo e formalismo	44
4.2	Resultados	48
4.2.1	Análise da função de transmissão	48
4.2.2	Análise das propriedades termoelétricas	50
4.3	Conclusões	53
5	ÓPTICA NÃO LINEAR	55
5.1	Introdução a óptica não linear	55
5.2	Polarização não linear: abordagem quântica	57
5.3	Susceptibilidade óptica não linear.	62
5.3.1	Função resposta: domínio do tempo.	62
5.3.2	Domínio da frequência: tensor susceptibilidade.	64
5.4	Susceptibilidade não linear de terceira ordem	65
5.4.1	Geração de terceiro harmônico	68
5.4.2	Índice de refração não linear	69
5.4.3	Coefficiente de absorção não linear	71
6	PROPRIEDADES ÓPTICAS NÃO LINEARES DE PQ's SEMICON-	
	DUTORES	73
6.1	Modelo e formalismo	73
6.2	Resultados	76
6.2.1	Autoenergias mais baixas	77
6.2.2	Susceptibilidade de terceiro harmônico	78
6.2.3	Índice de refração e coeficiente de absorção não lineares	78
6.3	Conclusões	79
7	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	81
	REFERÊNCIAS	83
	APÊNDICE A - FUNÇÃO DE GREEN: PONTO QUÂNTICO ISOLADO	92
	APÊNDICE B - FUNÇÃO DE GREEN: SEMI-CADEIA	

FERROMAGNÉTICA	101
ANEXO A - ESTATÍSTICA DE FERMI-DIRAC	107
ANEXO B - INTERAÇÃO SPIN-ÓRBITA RASHBA	109
ANEXO C - RESSONÂNCIA FANO	112
ANEXO D - ÉXCITONS	114
D.1 - Raio excitônico de Bohr	114
D.2 - Confinamento quântico	116
ANEXO E - <i>SCREENING</i>: TEORIA DE THOMAS-FERMI	117
ANEXO F - PUBLICAÇÕES	122

1 INTRODUÇÃO

Graças à teoria de bandas foi possível entender porque alguns materiais conduzem corrente elétrica, outros não e outros só conduzem sob certas circunstâncias, cujos materiais são conhecidos como condutores, isolantes e semicondutores, respectivamente. Aqui nós focaremos nos semicondutores, os quais tiveram e têm diversas aplicações em dispositivos eletrônicos, termoeletrônicos e optoeletrônicos, por causa da fácil mudança de suas propriedades físicas [1], seja por dopagem ou forças externas. Além disso, o rápido progresso das técnicas de crescimento de materiais permitiu a produção de estruturas semicondutoras de tamanho nanométrico (isto é, estruturas com dimensões espaciais onde as leis da mecânica quântica regem e, portanto, novos efeitos físicos são manifestados), o que nos abriu a porta a uma grande variedade de aplicações, inclusive em dispositivos spintrônicos [2].

Nesse contexto, um tipo de nanoestrutura que tem atraído grande interesse nos últimos anos são os pontos quânticos semicondutores (PQ's semicondutores), cujos portadores de carga são confinados nas suas três dimensões espaciais e, como consequência disso, apresentam propriedades similares aos átomos, pelo que também são conhecidos como átomos artificiais, e cujas propriedades e aplicações dependem fortemente da maneira como eles são obtidos.

Alguns estudos recentes mostraram um grande melhoramento da eficiência termoeletrica, medida através da figura de mérito [3], de dispositivos termoeletricos baseados em pontos quânticos semicondutores devido a diversos fatores, por exemplo, sua baixa dimensionalidade [4], efeitos de interferência [5] ou correlação eletrônica [6]; o que leva em muitos casos à violação da lei de Wiedemann-Franz [7, 8] chegando a gerar grandes valores da figura de mérito adimensional ($ZT > 1$), motivando a visar suas futuras aplicações em dispositivos termoeletricos [9–11]. Com o propósito de contribuir na procura por sistemas que apresentem alta eficiência termoeletrica, para suas futuras aplicações em dispositivos termoeletricos, aqui estudamos as propriedades termoeletricas de um sistema similar ao proposto por Datta e Das [2]. Tal sistema é composto por um ponto quântico semicondutor com interação spin-órbita Rashba [12], onde estudamos também a interação entre os eletrons [13], acoplado a dois fios ferromagnéticos, a baixas temperaturas. O sistema é estudado na aproximação de tight-binding de primeiros vizinhos e as propriedades termoeletricas são calculadas com base no formalismo de Landauer-Bütikker [14–16], onde a função de transmissão será calculada usando as funções de Green fora do equilíbrio.

Por outra parte, devido ao fato que os pontos quânticos semicondutores apresentam estados discretos de energia, como os átomos, os comprimentos de onda da radiação que são emitidos ou absorvidos em transições eletrônicas internas são bem definidos. Portanto existe uma vasta faixa de aplicações para estas nanoestruturas. Por exemplo,

estes podem ser utilizados em dispositivos optoeletrônicos como fotodetectores [17, 18] e lasers [19, 20]. Este último possui aplicações em diversos campos como na medicina, indústria, telecomunicações e pesquisas científicas. Nesse sentido, uma diversa gama de comprimentos de ondas são requeridos. Uma forma de aproveitar um único laser seria a produção de lasers de diversos comprimentos de ondas, através da excitação e misturas de ondas (ou geração de harmônicos) em PQ's semicondutores, isto é, através do aproveitamento das propriedades ópticas não lineares das nanoestruturas. Nesse sentido, PQ's semicondutores tem mostrado melhoras na suas propriedades ópticas não lineares quando estes apresentam éxcitons em vez de só elétrons [21, 22], isso no regime de confinamento forte. No regime fraco, onde a interação de Coulomb entre as partículas do éxciton é mais intensa, se reporta uma redução das mesmas [23]. Com o fim de abordar nesse estudo e visando futuras aplicações, neste trabalho também estudamos a repercussão sobre a geração de terceiro harmônico, o índice de refração e o coeficiente de absorção não lineares devido ao efeito *screening* sobre as partículas do éxciton, elétron e buraco, confinadas num potencial semi-parabólico num ponto quântico semiconductor.

Começamos o trabalho falando brevemente, no capítulo 2, sobre os pontos quânticos semicondutores, confinamento dos portadores de carga, algumas técnicas de fabricação, assim como algumas aplicações.

Com a finalidade de estudar as propriedades termoelétricas dos PQ's semicondutores, no capítulo 3 se fará uma breve explicação do transporte eletrônico através do formalismo de Landauer-Büttiker [14, 15], assim, como sua implementação para o estudo do transporte termoelétrico. Para isso é necessário o cálculo da função de transmissão que será feita através das funções de Green fora do equilíbrio, apresentado também no mesmo capítulo.

No capítulo 4 se estudam as propriedades termoelétricas de um ponto quântico semiconductor que apresenta interação spin-órbita Rashba [12] acoplado a dois fios ferromagnéticos, onde efeitos de interferência tipo Breit-Wigner [24] e tipo Fano [25] são esperados na função de transmissão [26–28]. Nesse sentido são calculadas as condutâncias elétrica e térmica, a *thermopower*, a taxa de Lorenz assim como a eficiência do sistema em questão através da figura de mérito adimensional, e como estas grandezas são afetadas devido à interação de Coulomb entre os elétrons no PQ, para o qual consideramos interação de Hubbard tipo I [13].

Por outro lado, com a finalidade de estudar propriedades ópticas não lineares em PQ's semicondutores, no capítulo 5 se apresenta uma breve introdução à óptica não linear com ênfase nas propriedades ópticas não lineares de terceira ordem. No capítulo 6 se estuda as repercussões do efeito *screening* de Thomas-Fermi [29–31] sobre um éxciton com confinamento semiparabólico em um PQ semiconductor sobre suas propriedades ópticas não lineares de terceira ordem através do formalismo da matriz de densidade e fazendo uso da aproximação de massa efetiva.

Por último, no capítulo 7 se darão as conclusões gerais do presente trabalho como, também, futuras perspectivas.

Alguns cálculos demonstrativos e breves teorias relacionadas ao trabalho são apresentados nos apêndices e anexos, respectivamente.

2 PONTOS QUÂNTICOS SEMICONDUTORES

2.1 Confinamento quântico

Graças ao desenvolvimento da teoria da estrutura de bandas podemos saber que quando os átomos são colocados juntos de forma organizada para formar um cristal, eles interagem entre si e as funções de onda de seus elétrons se superpõem, dando origem a conjuntos quase contínuos de estados possíveis e energeticamente distintos, resultando em bandas de energia, densidade de estados contínuos, e *gaps*. A energia do *gap* (E_g) é aquela necessária para retirar um elétron da banda de valência (*BV*) para a banda de condução (*BC*) [1, 32, 33].

Em um semiconductor granuloso (também conhecido como *bulk*) os elétrons se movimentam em três dimensões (3-D). A densidade de estados $\rho(E)$ é uma função contínua dentro da banda de energia, como pode ser visto na Fig. 2.1a. Porém, se qualquer uma das dimensões do *bulk* for reduzida a uma espesura da ordem do comprimento de onda de *de Broglie* do elétron, limitando o movimento eletrônico em uma das direções espaciais, verifica-se que ocorre uma mudança na densidade de estados de energia permitidos, pois o confinamento altera os estados de energia que o elétron pode ocupar [34].

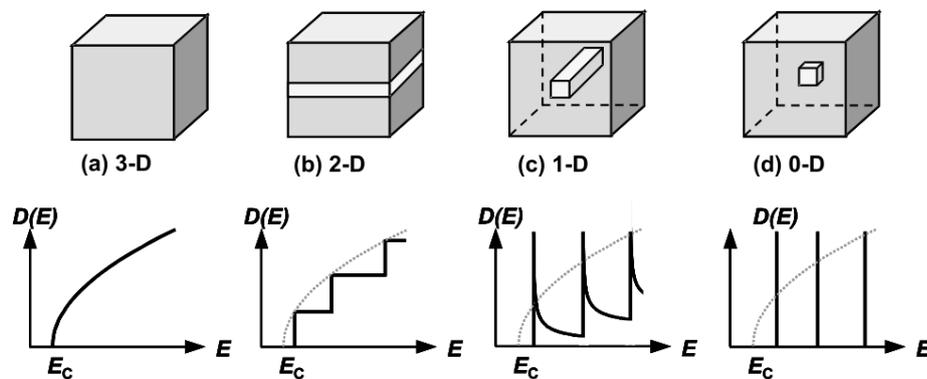


Figura 2.1: Representação esquemática de uma heteroestrutura (a) granulada, (b) poço quântico, (c) fio quântico e (d) ponto quântico; cujos portadores de cargas podem se mover livremente em 3-D, 2-D, 1-D e 0-D, respectivamente. Também é mostrado suas respectivas densidades de estado.

Fonte: Grundmann (2002) [35]

Quando se faz crescer três camadas de diferentes materiais semicondutores, tal que a do meio possua menor *gap* que a de seus extremos, de tal forma que seus portadores de carga na *BV* e na *BC* não consigam ultrapassar a barreira criada nas extremidades pela banda proibida dos semicondutores que se encontram nos extremos, estamos frente aos conhecidos poços quânticos, mostrado na Fig. 2.1b, onde o movimento dos elétrons e buracos são limitados em uma das três direções, ou seja, os portadores estão livres para se mover em duas dimensões (2-D).

Se continuarmos limitando as direções de movimento do elétron, como representado nas Fig. 2.1c e 2.1d, teremos os fios quânticos, e os pontos quânticos, onde os portadores de carga estão livres para se mover em uma dimensão (1-D) e zero dimensões (0-D), respectivamente. No caso dos fios quânticos, a densidade de estados é caracterizada por singularidades. Já a densidade de estados dos pontos quânticos, diferente dos outros, é discreta e tem características similares à de átomos. Por isso são muitas vezes chamados de átomos artificiais. [34]. Além disso, a redução do tamanho dos pontos quânticos faz com que os portadores de carga sofram um maior confinamento quântico, o que causa um aumento do *gap* de energia. Ou seja, quanto menor é o tamanho do ponto quântico, maior é o *gap*.

2.2 Produção de pontos quânticos

O rápido desenvolvimento nas técnicas de crescimento epitaxial, juntamente com o progresso nos métodos de litografia, têm aberto novas possibilidades para a criação artificial de sistemas físicos ultra pequenos com propriedades que podem ser controladas [36].

Desde os 80's, o crescente progresso nas técnicas laboratoriais tem permitido um completo confinamento de elétrons em pequenas caixas artificiais construídas com dimensões da ordem de poucos nanômetros, os já mencionados pontos quânticos. A forma dos pontos quânticos e suas várias outras propriedades podem ser modeladas, dependendo somente da maneira como eles são produzidos. Em continuação, descreveremos de forma sucinta, três métodos utilizados para a produção de pontos quânticos, sendo eles: a auto-organização, a litografia e o campo elétrico modulado [36].

2.2.1 Auto-organização

Quando queremos fazer crescer um material (material A) sobre outro (material B), como representado esquematicamente na Fig. 2.2a, e estes possuem parâmetros de rede (distância entre os planos cristalinos vizinhos) diferentes, três principais mecanismos de crescimento tem sido identificados: Frank-van der Merwe, Volmer-Weber e Stranski-Krastanov [36].

O regime de Frank-van der Merwe, ou crescimento 2-D, ocorre quando o material e o substrato sobre o qual ele é crescido possuem a mesma estrutura cristalina e um parâmetro de rede muito parecido ou idêntico. Neste caso é dito que o crescimento é coerente ou seja o material depositado adota o mesmo parâmetro de rede do substrato e o filme cresce camada por camada (Fig. 2.2b). Por outro lado, nos regimes Stranski-Krastanov e Volmer-Weber, o material a ser crescido possui um parâmetro de rede consideravelmente diferente daquele do substrato, e fenômenos diferentes são observados.

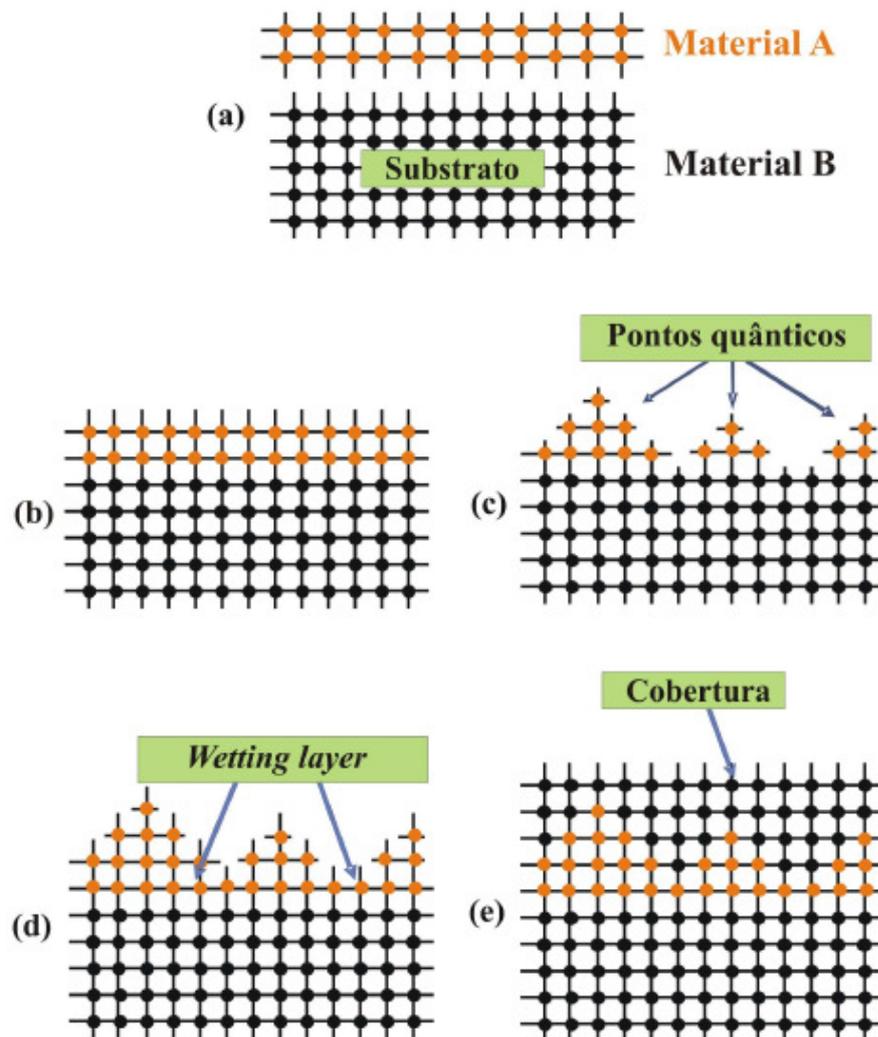


Figura 2.2: Representação (a) das ligas de substrato (Material B) e do filme a ser crescido (Material A) e dos modos de crescimento (b) Frank-van der Merwe (FM), (c) Volmer-Weber (VW), (d) Stranski-Krastanov (SK) (e) Pontos quânticos cubertos.

Fonte: Ihn (2010) [37]

No crescimento de tipo Volmer-Weber, também conhecido como crescimento 3-D ou crescimento de ilhas, que pode ser visto na Fig. 2.2c, ocorre uma nucleação de pequenos aglomerados (*clusters*) diretamente sobre o substrato. Neste caso, as partículas têm energia de ligação maior entre si do que com o substrato, de modo que se aglutinam em núcleos sobre o substrato, crescendo gradualmente até a coalescência.

No modo de crescimento denominado de Stranski-Krastanov, a camada em crescimento assume o parâmetro de rede do substrato, surgindo assim, uma tensão mecânica que aumenta à medida em que a quantidade de material depositada é aumentada. Mesmo sob tensão, o crescimento ainda é coerente e a camada crescida tem parâmetro de rede idêntico ao do substrato. Entretanto, em uma certa espessura crítica, que depende dos materiais do substrato e o que está sendo crescido, e também das condições de crescimento, a tensão

não pode ser mais mantida pelas camadas epitaxiais e ocorre a formação de pequenas ilhas tridimensionais, relaxando a tensão que não pode mais ser mantida pela camada epitaxial 2-D. Após a relaxação, estas ilhas assumem o parâmetro de rede do material do qual elas são constituídas, como indicado na Fig. 2.2d, o que fica situado logo abaixo dos pontos quânticos recebe o nome de *wetting layer* ou camada molhante [35, 36, 38]. E finalmente pode ser coberta pelo substrato, como mostra a Fig. 2.2e

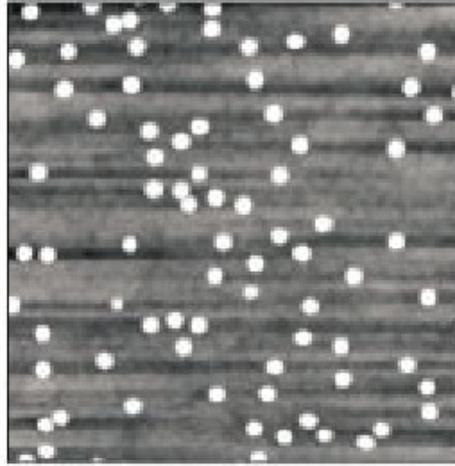


Figura 2.3: Imagem AFM de pontos quânticos organizados sobre uma superfície de $GaAs$ (001). Os pontos tem um diâmetro de 30 – 40nm, uma altura de 4 – 8nm e são estatisticamente distribuídos sobre a superfície.

Fonte: Ihn (2010) [37]

Pontos quânticos auto-organizados podem ser crescidos por epitaxia de feixe molecular ou por deposição de vapor químico metal-orgânico (MBE ou MOCVD, pelas suas siglas em inglês, respectivamente) para uma grande variedade de materiais semicondutores como: $In(Ga)As/GaAs$, $InP/InGaP$, $InSb/GaSb$, $Si(Ge)/Si$, $InAs/Si$, $InAlAs/AlGaAs$, $InAs/InGaAs$ e também com materiais dos grupos II/VI e IV/VI [35, 36, 38, 39].

Na figura 2.3, como exemplo, mostra uma imagem de PQ's de $InAs$ sobre um substrato de $GaAs$ (001), onde os PQ's encontram-se distribuídos estadisticamente sobre o substrato.

2.2.2 Litografia

Implementado por Reed *et al.* nos 80's, a litografia foi uma das primeiras técnicas para obter pontos quânticos a partir de poços quânticos. Na Fig. 2.4 podemos apreciar um esquema ilustrativo dos passos do processo utilizado para a fabricação de pontos quânticos por meio desta técnica.

Como pode-se observar na Fig. 2.4, a superfície contendo um ou mais poços quânticos é coberta completamente por um polímero, para logo expor uma pequena parte (Fig. 2.4a).

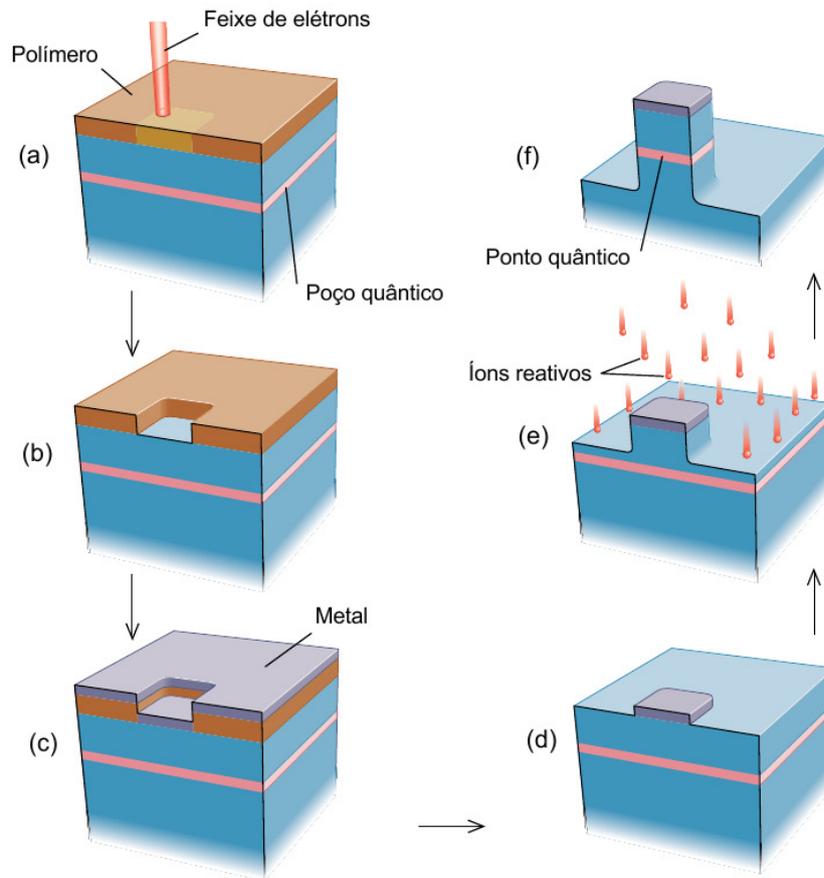


Figura 2.4: Processo da fabricação de pontos quânticos através da Litografia.

Fonte: Reed (1993) [40], adaptada pelo autor.

O padrão exposto é o que gerará a forma da nanoestrutura que se deseja fabricar. Diferente do que normalmente é feito nos casos de litografia comuns, a camada polimérica não é exposta à luz visível, pois se deseja elevadas resoluções devido às dimensões necessárias para construir um ponto quântico, pelo que são utilizados feixes de elétrons/íons (litografia por feixe de elétrons/íons). Nas áreas expostas, o polímero é removido (Fig. 2.4b). Depois toda superfície é coberta com uma capa metálica fina (Fig. 2.4c). Usando uma solução especial, remove-se a camada polimérica restante e o filme metálico sobre ela, deixando uma superfície limpa, com exceção da área exposta inicialmente onde a capa metálica permanece (Fig. 2.4d). Continuando com o processo, a área não protegida pelo filme metálico é corroída quimicamente (Fig. 2.4e), criando um pilar fino, produzindo, assim, pontos quânticos (Fig. 2.4f). Desta forma, o movimento dos elétrons, o qual era inicialmente confinado ao plano do poço quântico, é ainda mais restringido a um pequeno pilar com diâmetros da ordem de $10 - 100nm$.

A facilidade em produzir poços quânticos finos e homogêneos faz do *GaAs* o material mais utilizado para a fabricação de pontos quânticos por meio da técnica de litografia. Na Fig. 2.5 mostra-se um exemplo de pontos quânticos obtidos usando este método.

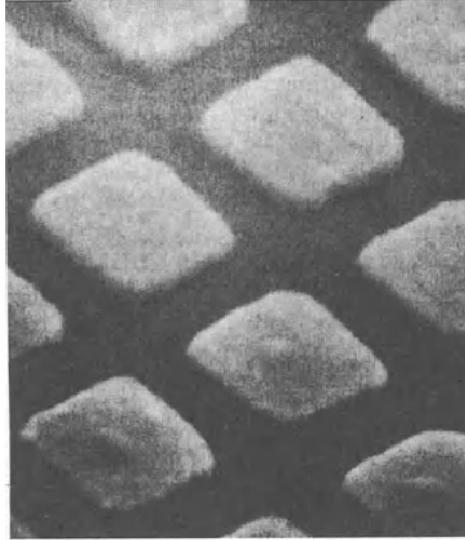


Figura 2.5: Pontos quânticos com diâmetros de 200nm obtidos a partir de poços quânticos de $\text{GaAs}/\text{AlGaAs}$ através da técnica de litografia.

Fonte: Jacak (1998) [36]

A Fig.2.5 mostra uma imagem de pontos quânticos sobre um substrato de GaAs (100). Os elétrons e buracos são armadilhados nas ilhas de InAs devido ao *band gap* do InAs ser mais pequeno comparado ao do GaAs (heteroestrutura tipo I). Um elétron experimenta uma forte redução do potencial localmente, isto é, um poço de potencial com confinamento na suas três dimensões espaciais, pelo que apresenta estados discretos.

2.2.3 Campo elétrico modulado

Uma outra técnica muito utilizada para produzir pontos quânticos é o campo elétrico modulado que consiste na criação de eletrodos micrométricos sobre a superfície de um poço quântico por meio de técnicas de litografia, como observado na Fig. 2.6. A aplicação de uma voltagem apropriada aos eletrodos produz um campo elétrico modulado espacialmente, o qual localiza os elétrons dentro de uma pequena área. Algumas vantagens desta técnica é que o confinamento lateral criado não apresenta defeitos de bordas, os quais são características das estruturas produzidas por litografia; permite controlar muitas das variáveis que definem um ponto quântico, como, por exemplo, seu tamanho e o número de elétrons confinados.

2.3 A respeito das aplicações dos PQ's semicondutores

No âmbito da termoelectricidade, alguns estudos recentes mostraram um grande melhoramento na eficiência termoelétrica (medida através da figura de mérito [3]) de dispositivos termoelétricos baseados em pontos quânticos semicondutores devido a diversos fatores, por exemplo, sua baixa dimensionalidade [4], efeitos de interferência [5] ou cor-

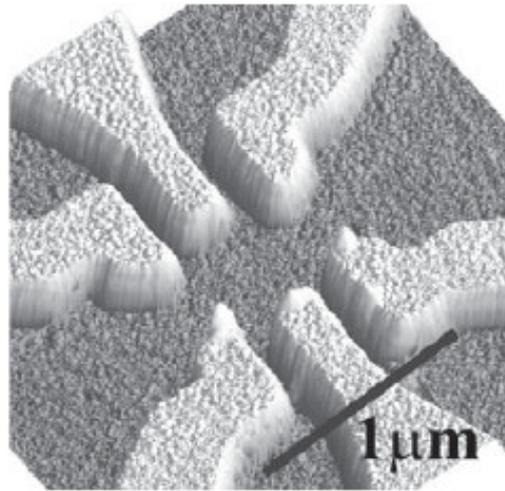


Figura 2.6: Heteroestrutura de $GaAs/AlGaAs$ com um gás de elétrons bidimensional abaixo da superfície e um ponto quântico definido via modulação de campo elétrico.

Fonte: Ihn (2010) [37]

relação eletrônica [6]; o que levaria a violações da lei de Wiedemann-Franz [7, 8] gerando grandes valores da figura de mérito adimensional ($ZT > 1$) permitindo assim suas futuras aplicações em dispositivos termoelétricos [41], como nanotermômetros [9, 10], geradores de potência [11], refrigeradores [42], retificadores térmicos [43], entre outros [6].

O efeito de interação spin-órbita Rashba [12] que algumas nanoestruturas semicondutoras apresentaram [44, 45] inspirou a Datta e Das, em 1990, a propor um dispositivo tipo transistor de spin, baseado na precessão do spin do elétron e controlado por um campo elétrico externo via interação spin-órbita [2]. Esta proposta, desde então, tem motivado a realização de diversos trabalhos visando aplicações em dispositivos spintrônicos como: chaveamento termoelétrico e termospin [46], dispositivos lógicos baseado no spin [47], sensor de campo magnético [48, 49], e gerador termoelétrico de spin [50], entre outros.

Por outro lado, devido ao fato que os pontos quânticos semicondutores apresentam estados discretos de energia como os átomos, os comprimentos de onda da radiação que são emitidos ou absorvidos em transições eletrônicas internas são bem definidos. Portanto, existe uma vasta faixa de aplicações para estas estruturas como, por exemplo, em dispositivos optoeletrônicos como fotodetectores [17, 18] e lasers [19, 20]. Também podem possuir aplicações em chaveamento óptico [51], células solares [52], entre outras [35].

3 TRANSPORTE ELETRÔNICO E TERMOELÉTRICO

Graças ao avanço da ciência e tecnologia, e as propriedades físicas que apresentam os semicondutores, nas últimas décadas foi possível a fabricação de diversos dispositivos eletrônicos, alguns dos quais podemos apreciar no nosso dia a dia, como são os computadores e os celulares. A ano após ano, estes vem melhorando sua velocidade de processamento graças à diminuição das dimensões dos transistores que os compõem, o que permite criar circuitos mais complexos e mais eficientes. A redução de tamanho, até hoje, segue a lei de Moore [53], predita há mais de 50 anos. Com a diminuição do tamanho dos materiais a dimensões nanométricas, novos efeitos são apreciados. Em 1990, já com a descoberta da interação spin-órbita Rashba [12], que surge da assimetria do potencial de confinamento em heteroestruturas semicondutoras, Datta e Das [2] propuseram a criação de um dispositivo eletrônico análogo a um modulador eletro-óptico, mas cuja ideia foi colhida por cientistas e engenheiros para a criação de transistores de efeito de campo de spin (conhecido como spin-FET, pelas suas siglas em inglês), mediante o uso de fios e pontos quânticos semicondutores [54–56]. Estes fariam possível a fabricação de diversos dispositivos spintrônicos [46–50], e por isto suas propriedades de transporte eletrônico e de spin são amplamente estudadas.

Por outro lado, as propriedades termoelétricas de pontos quânticos semicondutores também têm chamado muito a atenção nos últimos anos [57], pois apresentam uma alta eficiência (maior que as mostradas por seus análogos granulados), como reportaram alguns estudos [4, 5], o que lhes permitiria futuras aplicações em nanodispositivos termoelétricos [9, 11, 42, 43].

Com a redução do tamanho dos sistemas a dimensões nanométricas, suas propriedades físicas se veem afetadas devido ao alto confinamento dos portadores de carga [58, 59], interação entre os elétrons [57, 60, 61] e efeitos de interferências [5, 27, 62, 63]. Desta forma torna-se muito importante o estudo de tais efeitos sobre suas propriedades elétricas e termoelétricas. Para estudar tais propriedades, faremos uso do formalismo de Landauer-Büttiker [14, 15] (o qual depende da função de transmissão, que neste caso será calculada através das funções de Green) e o transporte termoelétrico através do uso da forma generalizada do formalismo de Landauer-Büttiker [16].

3.1 Transporte eletrônico

A segunda lei de Ohm para sistemas bidimensionais estabelece que a condutância (G) de uma amostra condutora retangular é dada pela lei de escalonamento $\sigma W/L$, onde σ é a condutividade, que é uma propriedade do material independente das suas dimensões, e L e W são o comprimento e a largura da amostra, respectivamente. Essa lei é válida enquanto L e W sejam muito maiores que (i) o comprimento de onda de de Broglie, (ii) o

caminho livre médio l_m e (iii) o comprimento de relaxação de fase l_φ dos portadores [64]. Quando um desses critérios não é satisfeito, a segunda lei de Ohm não vale e a mostra é dita mesoscópica. Principalmente, quando $L \ll l_m$, a condutância se aproxima de um limite (o inverso da resistência dos contatos); quando $W \ll l_m$, G varia discretamente [64]. Essas características foram mostradas experimentalmente por van Wees *et al.* [58] e Wharam *et al.* [59] em 1988.

No caso em que $L, W \ll l_m$, o transporte é balístico e podemos fazer uso do formalismo de Landauer-Büttiker [14, 15] para expressar a condutância como um problema de transmissão e em termos das propriedades da amostra perto do nível de Fermi.

O formalismo de Landauer-Büttiker [14, 15] é uma descrição do transporte de cargas que expressa a corrente elétrica entre dois (ou mais) pontos em termos da probabilidade do elétron ir de um ponto para outro. Trata-se de uma alternativa às descrições de Kubo, Boltzmann e Drude [1, 65, 66].

Nós estamos interessados em tratar sistemas nanoscópicos nos quais há conservação de coerência de fase eletrônica, ou seja, as dimensões dos dispositivos em estudo são menores que o comprimento de coerência de fase $L, W \ll l_\varphi$. Também estamos considerando que o comprimento L está associado com a direção de propagação da corrente eletrônica.

Os processos de dispersão no nosso sistema, através do formalismo de Landauer-Büttiker, ocorrem unicamente nas interfaces entre o ponto quântico semiconductor e os fios quânticos ferromagnéticos. Nós estamos interessados no cálculo da condutância através do ponto quântico semiconductor, o qual será explicado a seguir.

3.1.1 Formalismo de Landauer-Büttiker

Considera-se um condutor balístico conectado a dois contatos grandes, como mostrado na Fig. 3.1, e que os contatos são não refletores, isto é, os elétrons podem entrar do condutor aos contatos sem sofrer reflexão [67]. Também se considera uma pequena diferença entre os potenciais químicos $\mu_1 - \mu_2$, assim como uma pequena diferença entre as densidades eletrônicas dos contatos. Inicialmente, consideramos o problema a temperatura zero. Nesse caso, os estados k^+ (k é o vetor de onda na direção x) no condutor são ocupados por elétrons originários do contato 1 e os estados k^- no condutor são ocupados por elétrons originários do contato 2. Em um condutor estreito, os estados pertencem a sub-bandas (ou modos transversais) distintas que se originam do confinamento transversal. Podemos analisar o transporte eletrônico dessas sub-bandas independentemente e depois somar a contribuição de todas elas. Consideramos um modo cujos estados k^+ estão ocupados de acordo com a distribuição de Fermi-Dirac $f(E)$ (ver anexo A). A corrente eletrônica I_i^+ carregada pelos estados k^+ através do condutor pode ser dada por

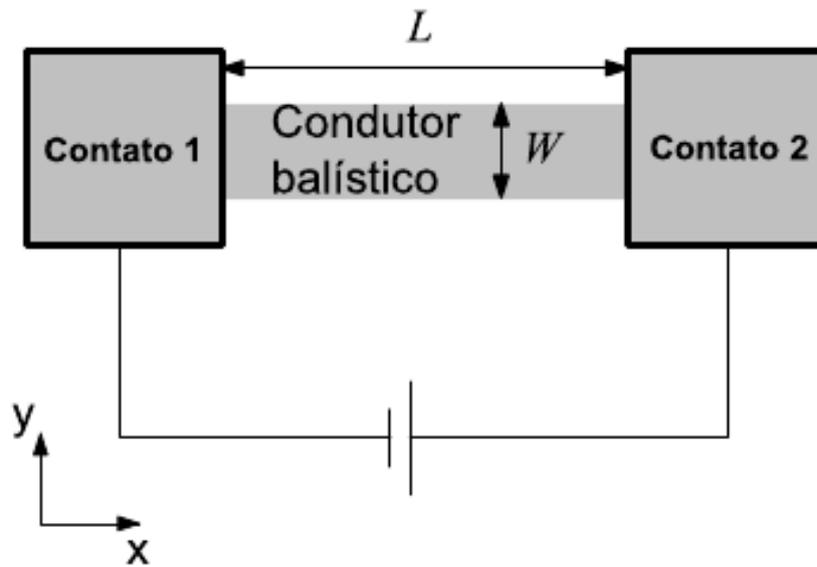


Figura 3.1: Representação de um condutor ligado a dois contatos.

Fonte: S. Datta [64]

$$I_i^+ = \frac{e}{L} \sum_k v f^+(E) = \frac{e}{L} \sum_k \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E}{\partial k} f^+(E) \quad (3.1)$$

Ao usarmos a transformação $\sum_k \rightarrow \frac{L}{2\pi} \int dk$, considerando estados não degenerados, obtemos

$$I_i^+ = \frac{e}{h} \int_{\varepsilon}^{\infty} f^+(E) dE \quad (3.2)$$

onde ε é o mínimo de energia da sub-banda. Podemos estender este resultado para a corrente de todas as sub-bandas transportadas por estados k^+ no condutor como

$$I^+ = \frac{e}{h} \int_{-\infty}^{\infty} f^+(E) M(E) dE \quad (3.3)$$

onde $M(E)$ é o número de modos transversais com energia E . Se considerarmos que o fluxo de corrente toma lugar inteiramente no intervalo de energia entre μ_1 e μ_2 e que M é constante nesse intervalo, obtemos

$$I^+ = (e/h) M [\mu_1 - \mu_2] \quad (3.4)$$

em cujo cálculo se considerou $T = 0$, então $f^+(E) = \Theta(\mu_1 - E)$, pelo qual

$$\int_{-\infty}^{\infty} f^+(E) M(E) dE = M \int_{\mu_2}^{\mu_1} f^+(E) dE = M [\mu_1 - \mu_2]. \quad (3.5)$$

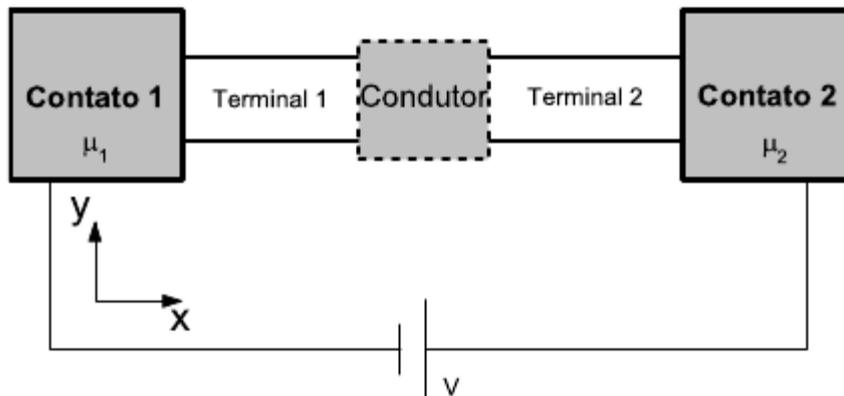


Figura 3.2: Representação de um condutor ligado a dois contatos através de dois terminais.

Fonte: S. Datta [64]

Consideremos agora que um condutor é conectado a dois contatos grandes (com potenciais químicos μ_1 e μ_2) através de dois terminais como mostrado na Fig. 3.2. Cada terminal é um condutor balístico com M sub-bandas e a probabilidade média de um elétron ser transmitido do terminal 1 para o 2 é \mathcal{T} . Ao considerar temperatura zero, o fluxo de corrente ocorre somente no intervalo de energia entre μ_1 e μ_2 . A corrente que flui no terminal 1 na direção \hat{x} é dada por

$$I_1^+ = (e/h)M[\mu_1 - \mu_2] \quad (3.6)$$

e a corrente que flui no terminal 2 na mesma direção é o fluxo entrante no condutor 1 vezes a probabilidade de transmissão

$$I_2^+ = (e/h)M\mathcal{T}[\mu_1 - \mu_2]. \quad (3.7)$$

O resto do fluxo que incide no condutor é refletido de volta ao contato 1, ou seja

$$I_1^- = (e/h)M(1 - \mathcal{T})[\mu_1 - \mu_2]. \quad (3.8)$$

A corrente líquida I que flui em qualquer ponto do dispositivo é dada por

$$I = I_1^+ - I_1^- = I_2^+ = (e/h)M\mathcal{T}[\mu_1 - \mu_2]. \quad (3.9)$$

Portanto, comparando a eq. 3.9 com a lei de Ohm, $I = GV = G(\mu_1 - \mu_2)/|e|$, onde V é a voltagem aplicada entre os contatos do sistema, obtemos a fórmula de Landauer-Büttiker:

$$G = \frac{e^2}{h} M \mathcal{T}. \quad (3.10)$$

Cuja inversa é a resistência total do sistema G^{-1} , composta pela resistência devido aos processos de dispersão, $G_s^{-1} = \frac{h}{e^2 M} \frac{1-\mathcal{T}}{\mathcal{T}}$, e pela resistência devido à interface ou por contato, $G_c^{-1} = \frac{h}{e^2 M}$.

3.1.2 Corrente de carga

A partir de agora consideramos o dispositivo a uma temperatura $T > 0$ e uma diferença de potencial aplicada sobre os contatos $((\mu_1 - \mu_2)/|e|)$. Nesse cenário, elétrons são injetados pelos dois contatos, representados na Fig. 3.2, e a probabilidade de um elétron ser transmitido por sub-banda, através do condutor central, do terminal 1 para o 2 e vice-versa, é \mathcal{T}_s e \mathcal{T}'_s , respectivamente. A corrente eletrônica que entra no condutor central pelo terminal 1 é dada por (eq. 3.3)

$$I_1^+ = \frac{e}{h} \int_{-\infty}^{\infty} M(E) f_1(E) dE, \quad (3.11)$$

onde $M(E)$ é o número de sub-bandas no terminal 1 e $f_1(E) \equiv f_1(E, \mu_1)$ é a função de distribuição de Fermi-Dirac (ver anexo A) do contato 1, que além da energia depende também do potencial químico no contato 1, μ_1 . Esta corrente pode ser redefinida como

$$I_1^+ = \int_{-\infty}^{\infty} i_1^+(E) dE, \quad (3.12)$$

onde a corrente eletrônica por unidade de energia i_1^+ é dada por

$$i_1^+(E) = \frac{e}{h} M(E) f_1(E). \quad (3.13)$$

A corrente eletrônica por unidade de energia que entra no condutor central pelo terminal 2 é dada por

$$i_2^-(E) = \frac{e}{h} M'(E) f_2(E). \quad (3.14)$$

onde $M'(E)$ é o número de sub-bandas no terminal 2 e $f_2(E) \equiv f_2(E, \mu_2)$ é a função de distribuição de Fermi-Dirac (anexo A) do contato 2, dependente da energia E e do potencial químico no contato 2, μ_2 . Por outro lado, as correntes que saem pelos terminais 1 e 2 são dadas respectivamente por

$$i_1^-(E) = (1 - \mathcal{T}_s(E))i_1^+(E) + \mathcal{T}_s'(E)i_2^-(E) \quad (3.15)$$

e

$$i_2^+(E) = \mathcal{T}_s(E)i_1^+(E) + (1 - \mathcal{T}_s'(E))i_2^-(E). \quad (3.16)$$

Portanto, a corrente líquida, por unidade de energia, que flui em qualquer ponto do dispositivo é dada por

$$\begin{aligned} i(E) &= i_1^+(E) - i_1^-(E) = i_2^+(E) - i_2^-(E) = \mathcal{T}_s(E)i_1^+(E) - \mathcal{T}_s'(E)i_2^-(E) \\ &= \frac{e}{h}[M(E)\mathcal{T}_s(E)f_1(E) - M'(E)\mathcal{T}_s'(E)f_2(E)] \\ &= \frac{e}{h}\mathcal{T}_s[f_1(E) - f_2(E)], \end{aligned} \quad (3.17)$$

onde consideramos que não há dispersão inelástica e definimos a função de transmissão como

$$\mathcal{T}(E) = M(E)\mathcal{T}_s(E) = M'(E)\mathcal{T}_s'(E) \quad (3.18)$$

Finalmente, obtemos a corrente total ao utilizar a eq. 3.12

$$I = \frac{e}{h} \int_{-\infty}^{\infty} \mathcal{T}(E)[f_1(E) - f_2(E)]dE \quad (3.19)$$

Cuja função de transmissão \mathcal{T} pode ser expressa em função da matrix de transmissão t como

$$\mathcal{T} = Tr[t^\dagger t] \quad (3.20)$$

demonstrado por Fisher e Lee em 1981 [68].

3.1.3 Transporte linear eletrônico

Se ambos contatos, mostrados na Fig. 3.2, são mantidos no mesmo potencial, então $\mu_1 = \mu_2$ e a eq. 3.19 prevê corrente zero, ja que $f_1(E) = f_2(E) \Rightarrow I = 0$. Para pequenas variações deste estado de equilíbrio (*eq*), a corrente é proporcional ao campo aplicado, e pode ser expressa como

$$\delta I = \frac{e}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} ([\mathcal{T}(E)]_{eq} \delta[f_1(E) - f_2(E)] + [f_1(E) - f_2(E)]_{eq} \delta[\mathcal{T}(E)]) dE \quad (3.21)$$

O segundo termo é claramente zero pelo exposto anteriormente. Por outro lado, o primeiro termo pode ser simplificado usando as séries de Taylor

$$\delta[f_1(E) - f_2(E)] \approx \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) \Delta\mu \quad (3.22)$$

onde $f_0(E)$ é a função de distribuição de Fermi-Dirac em equilíbrio (ver anexo A) e

$$\delta[f_1(E)] \approx f_0 + \delta\mu \left(\frac{\partial f_1}{\partial \delta\mu} \right)_{\delta\mu=0} = f_0 + \delta\mu \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right), \quad (3.23)$$

$$\delta[f_2(E)] \approx f_0 + \delta\mu \left(\frac{\partial f_2}{\partial \delta\mu} \right)_{\delta\mu=0} = f_0 - \delta\mu \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) \quad (3.24)$$

com $2\delta\mu = \Delta\mu = \mu_1 - \mu_2$ e considerando que $\mu_1 = \mu_{eq} + \delta\mu$ e $\mu_2 = \mu_{eq} - \delta\mu$.

Portanto, substituindo a eq. 3.22 na eq. 3.21, obtemos a fórmula de resposta linear a temperatura $T > 0$

$$\delta I = \frac{e}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} \mathcal{T}(E) \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) dE \Delta\mu. \quad (3.25)$$

De onde se tem que

$$G = \frac{\delta I}{(\Delta\mu)/e} = \frac{e^2}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} \mathcal{T}(E) \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) dE \quad (3.26)$$

e quando a temperatura é zero, $T = 0$, obtem-se:

$$G = \frac{e^2}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} \mathcal{T}(E) \delta(\varepsilon_F - E) dE = \frac{e^2}{\hbar} \mathcal{T}(\varepsilon_F) \quad (3.27)$$

onde $\delta(\varepsilon_F - E)$ é a função delta de Dirac e ε_F é a energia de Fermi.

3.2 Transporte termoelétrico

O estudo de transporte termoelétrico em baixas dimensões é muito importante já que o transporte de calor e dissipação deste limita fortemente o funcionamento dos nanodispositivos, além de futuras aplicações na criação de nanodispositivos que transformem energia térmica em elétrica e vice-versa com aplicações relacionadas à recuperação do calor ou resfriamento, geração de potência [11, 42, 69]. Entre outras possíveis aplicações estão os retificadores térmicos [43], medida da temperatura a nanoescala [9, 10]. Estudos recentes [4, 70, 71] mostram melhoramento da eficiência de alguns nanomateriais o que cada vez torna suas futuras aplicações mais viáveis. A medida da eficiência é feita através da figura de mérito adimensional $ZT = S^2GT/K$ onde S é a *thermopower*, G a condutância elétrica e K a condutividade térmica.

3.2.1 Efeitos termoelétricos

Efeitos termoelétricos são fenômenos que associam o fluxo de calor com a corrente elétrica [72, 73]; tais efeitos podem ser utilizados na construção de conversores de energia e por esse motivo têm sido muito estudados, sobretudo após algumas pesquisas terem indicado um aumento na resposta termoelétrica de materiais semicondutores nanoestruturados.

Existem três tipos de efeitos termoelétricos, os quais receberam o nome de seus descobridores: efeito Seebeck, efeito Peltier e efeito Thomson.

- **O efeito Seebeck**, descreve o surgimento de uma diferença de potencial em resposta a uma diferença de temperatura aplicada no material.
- **O efeito Peltier**, é o inverso do efeito Seebeck, acontece quando há o desenvolvimento de uma diferença de temperatura em função de uma diferença de potencial aplicada.
- **O efeito Thomson**, descreve o aquecimento ou esfriamento (incluindo o efeito Joule) de um material com um gradiente de temperatura.

Assim, estes efeitos podem ser aplicados para gerar energia e recuperar excedentes de calor [69, 74] (Seebeck), e como refrigeradores e aquecedores [69, 74] (Peltier).

3.2.2 Corrente de calor

Até agora temos considerado que todo o sistema (Fig. 3.2) estava a uma mesma temperatura, mas a partir de agora vamos considerar que os contatos estão a diferentes temperaturas. O contato esquerdo está a temperatura T_1 e o contato direito a T_2 . Para

estudar o transporte termoelétrico através do sistema faremos uso da forma generalizada do formalismo de Landauer-Büttiker e consideramos estados não degenerados.

A corrente de calor I_Q pode ser calculada considerando que a parte central do sistema está a temperatura constante T . A taxa com a qual o calor aparece na região é precisamente a temperatura T vezes a taxa com a qual a entropia dos elétrons dentro da região central muda ($\delta Q = T\delta S$). Assim, a corrente de calor I_Q não é mais que o produto da temperatura com a corrente de entropia, I_S [32].

$$I_Q = TI_S. \quad (3.28)$$

Como o volume da região é fixo, as mudanças na entropia na região central estão relacionadas às mudanças na energia interna e no número de elétrons através da identidade termodinâmica [32]:

$$T\delta S = \delta E - \mu\delta N, \quad (3.29)$$

ou, em termos das correntes,

$$TI_S = I_E - \mu I_N \quad (3.30)$$

onde as densidades de corrente da energia I_E e do número de portadores I_N são dados por [66]

$$I_E = \frac{1}{h} \int_{-\infty}^{\infty} E\mathcal{T}(E)[f_1(E) - f_2(E)]dE, \quad (3.31)$$

$$I_N = \frac{1}{h} \int_{-\infty}^{\infty} \mathcal{T}(E)[f_1(E) - f_2(E)]dE. \quad (3.32)$$

onde $f_i(E) \equiv f_i(E, \mu_i, T_i)$ é a função de distribuição de Fermi-Dirac (Apêndice A) do contato i ($i = 1, 2$), que, além da energia, depende também do potencial químico e da temperatura no contato i .

Substituindo as eq. 3.30 e 3.31 na eq. 3.30 obtemos a corrente de entropia

$$TI_S = \frac{1}{h} \int_{-\infty}^{\infty} [E - \mu]\mathcal{T}(E)[f_1(E) - f_2(E)]dE \quad (3.33)$$

Finalmente, substituindo este resultado na eq. 3.28 obtemos a corrente de energia

térmica, I_Q , dada por:

$$I_Q = \frac{1}{h} \int_{-\infty}^{\infty} [E - \mu] \mathcal{T}(E) [f_1(E) - f_2(E)] dE \quad (3.34)$$

3.2.3 Conservação da energia

Por definição os reservatórios de calor estão em equilíbrio e satisfazem a identidade termodinâmica,

$$dQ_1 = T_1 d\mathcal{S}_1 = dE_1 - \mu_1 dN_1 \quad (3.35)$$

$$dQ_2 = T_2 d\mathcal{S}_2 = dE_2 - \mu_2 dN_2 \quad (3.36)$$

$$(3.37)$$

onde dE_i e dN_i são a energia e o número de elétrons no reservatório i ($i = 1, 2$). Logo, as únicas mudanças na energia e no número de elétrons nos reservatórios são devidas às correntes de energia e de partículas entre eles. Assim,

$$dE_1 = -dE_2 = dE \quad dN_1 = -dN_2 = dN \quad (3.38)$$

Por conseguinte,

$$dQ_1 = T_1 d\mathcal{S}_1 = dE - \mu_1 dN \quad (3.39)$$

$$dQ_2 = T_2 d\mathcal{S}_2 = -dE + \mu_2 dN \quad (3.40)$$

Em termos da corrente e considerando as eqs. 3.31 e 3.32, temos

$$I_{Q_1} = I_E - \mu_1 I_N = \frac{1}{h} \int_{-\infty}^{\infty} [E - \mu_1] \mathcal{T}(E) [f_1(E) - f_2(E)] dE \quad (3.41)$$

$$I_{Q_2} = -I_E + \mu_2 I_N = \frac{1}{h} \int_{-\infty}^{\infty} [-E + \mu_2] \mathcal{T}(E) [f_1(E) - f_2(E)] dE \quad (3.42)$$

Por outro lado, a energia extraída da fonte por unidade de tempo é dada por

$$I_E = \Delta V I = \frac{\mu_1 - \mu_2}{e} I = \frac{1}{h} \int_{-\infty}^{\infty} [\mu_1 - \mu_2] \mathcal{T}(E) [f_1(E) - f_2(E)] dE \quad (3.43)$$

Portanto, a soma de todas as correntes de energia é:

$$I_{Q_1} + I_{Q_2} + I_E = \frac{1}{h} \int_{-\infty}^{\infty} [E - \mu_1 - E + \mu_2 + \mu_1 - \mu_2] \mathcal{T}(E) [f_1(E) - f_2(E)] dE = 0, \quad (3.44)$$

cujos resultados eram esperados, cumprindo, assim, com a lei de conservação da energia [75]. A energia calorífica que flui no sistema é igual à energia cedida pela fonte.

3.2.4 Transporte linear termoelétrico

Se ambos contatos, mostrados na Fig. 3.2, são mantidos no mesmo potencial e à mesma temperatura, então, $\mu_1 = \mu_2$ e $T_1 = T_2$, as eqs. 3.19 e 3.34 prevêm corrente elétrica e de calor iguais a zero, respectivamente, já que $f_1(E) = f_2(E) \Rightarrow I = 0$ e $I_Q = 0$. Para pequenas variações deste estado de equilíbrio (eq), a corrente é proporcional ao campo aplicado e às mudanças na temperatura, e podem ser expressas como

$$\begin{aligned} \delta I &= \frac{e}{h} \int_{-\infty}^{\infty} ([\mathcal{T}(E)]_{eq} \delta[f_1(E) - f_2(E)] + [f_1(E) - f_2(E)]_{eq} \delta[\mathcal{T}(E)]) dE \quad (3.45) \\ \delta I_Q &= \frac{1}{h} \int_{-\infty}^{\infty} ([(E - \mu) \mathcal{T}(E)]_{eq} \delta[f_1(E) - f_2(E)] \\ &\quad + [f_1(E) - f_2(E)]_{eq} \delta[(E - \mu) \mathcal{T}(E)]) dE \quad (3.46) \end{aligned}$$

O segundo termo em ambas eqs. 3.45 e 3.46 são claramente zero pelo exposto anteriormente. Por outro lado, os primeiros termos podem ser simplificados usando as séries de Taylor

$$\delta[f_1(E) - f_2(E)] \approx \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) \Delta\mu + \frac{E - \mu_0}{T_0} \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) \Delta T \quad (3.47)$$

onde $f_0(E) \equiv f_0(E, \mu_0, T_0)$, μ_0 e T_0 são a função de distribuição de Fermi-Dirac (ver anexo A), o potencial químico e a temperatura em equilíbrio, respectivamente, e

$$\begin{aligned}
\delta[f_1(E)] &\approx f_0 + \left(\frac{\partial f_1}{\partial \delta\mu}\right)_{\delta\mu=0} \delta\mu + \left(\frac{\partial f_1}{\partial \delta T}\right)_{\delta T=0} \delta T \\
&= f_0 + \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E}\right) \delta\mu + \frac{E - \mu_0}{T_0} \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E}\right) \delta T,
\end{aligned} \tag{3.48}$$

$$\begin{aligned}
\delta[f_2(E)] &\approx f_0 + \left(\frac{\partial f_2}{\partial \delta\mu}\right)_{\delta\mu=0} \delta\mu + \left(\frac{\partial f_2}{\partial \delta T}\right)_{\delta T=0} \delta T \\
&= f_0 - \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E}\right) \delta\mu - \frac{E - \mu_0}{T_0} \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E}\right) \delta T
\end{aligned} \tag{3.49}$$

com $2\delta\mu = \Delta\mu = \mu_1 - \mu_2$ e considerando que $\mu_1 = \mu_0 + \delta\mu$ e $\mu_2 = \mu_0 - \delta\mu$ e com $2\delta T = \Delta T = T_1 - T_2$, considerando que $T_1 = T_0 + \delta T$ e $T_2 = T_0 - \delta T$.

Portanto, substituindo a eq. 3.47 nas eqs. 3.45 e 3.46, e fazendo $\mu_0 \rightarrow \mu$ e $T_0 \rightarrow T$, obtemos as fórmulas de resposta linear, dadas por

$$\delta I = e\mathcal{L}_0\Delta\mu + \frac{e}{T}\mathcal{L}_1\Delta T \tag{3.50}$$

$$\delta I_Q = \mathcal{L}_1\Delta\mu + \frac{1}{T}\mathcal{L}_2\Delta T \tag{3.51}$$

onde os coeficientes \mathcal{L} s são dadas pelas seguintes integrais:

$$\mathcal{L}_0 = \frac{1}{h} \int_{-\infty}^{\infty} \mathcal{T}(E) \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E}\right) dE \tag{3.52}$$

$$\mathcal{L}_1 = \frac{1}{h} \int_{-\infty}^{\infty} (E - \mu) \mathcal{T}(E) \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E}\right) dE \tag{3.53}$$

$$\mathcal{L}_2 = \frac{1}{h} \int_{-\infty}^{\infty} (E - \mu)^2 \mathcal{T}(E) \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E}\right) dE. \tag{3.54}$$

Considerando $\Delta\mu/e = \Delta V = V_2 - V_1$ reescrevemos as eqs. 3.50 e 3.51, em função da corrente elétrica e da variação de temperatura, obtemos:

$$\Delta V = \frac{1}{e^2\mathcal{L}_0}\delta I - \frac{1}{eT}\frac{\mathcal{L}_1}{\mathcal{L}_0}\Delta T \tag{3.55}$$

$$\delta I_Q = \frac{\mathcal{L}_1}{e\mathcal{L}_0}\delta I + \frac{1}{T} \left(\mathcal{L}_2 - \frac{\mathcal{L}_1^2}{\mathcal{L}_0}\right) \Delta T \tag{3.56}$$

3.2.5 Coeficientes termoelétricos

Primeiramente, a condutância elétrica, G , é definida como a variação de corrente elétrica (δI) através do sistema produto da diferença de potencial (ΔV) aplicada entre os contatos, quando o todo o sistema se encontra na mesma temperatura ($\Delta T = 0$), assim

$$G \equiv \lim_{\Delta V \rightarrow 0} \frac{\delta I}{\Delta V} \Big|_{\Delta T=0}. \quad (3.57)$$

Portanto, da eq. 3.55 se obtém:

$$G = e^2 \mathcal{L}_0 \quad (3.58)$$

Por outro lado, a *thermopower* ou coeficiente Seebeck, S , é definida em termos da voltagem gerada ΔV através do sistema quando a temperatura dos terminais esquerdo (1) e direito (2), T_1 e T_2 , diferem ΔT e a corrente através do sistema é nula ($\delta I = 0$):

$$S \equiv \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta V}{\Delta T} \Big|_{\delta I=0}. \quad (3.59)$$

Logo, da eq. 3.55, a *thermopower* é dada por

$$S = -\frac{1}{eT} \frac{\mathcal{L}_1}{\mathcal{L}_0} \quad (3.60)$$

Além disso, a condutância térmica, K , é definida como a corrente de calor dada pela variação da temperatura quando o circuito está aberto, isto é, a corrente elétrica é nula ($\delta I = 0$),

$$K \equiv \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\delta I_Q}{\Delta T} \Big|_{\delta I=0}. \quad (3.61)$$

Assim, da eq. 3.56, obtemos:

$$K = \frac{1}{T} \left(\mathcal{L}_2 - \frac{\mathcal{L}_1^2}{\mathcal{L}_0} \right) \quad (3.62)$$

3.2.6 Eficiência termoelétrica

Em geral, a eficiência de um dispositivo termoelétrico é determinada por um parâmetro característico do material termoelétrico, conhecido como figura de mérito Z definido por Ioffe em 1957 [3],

$$Z = \frac{S^2 G}{K}, \quad (3.63)$$

onde S é a *thermopower*, G é a condutância elétrica e K é a condutância térmica. Usualmente, Z é multiplicado pela temperatura média T para que o rendimento seja um número adimensional. Logo, a figura de mérito adimensional é dada por

$$ZT = \frac{S^2 GT}{K}, \quad (3.64)$$

Portanto, quanto maior for o valor da figura de mérito adimensional, maior será a eficiência do material termoelétrico. De acordo com a eq. 3.64, para obter valores altos de ZT , os valores do coeficiente de Seebeck e da condutância elétrica devem ser altos e o valor da condutância térmica deve ser pequeno. De modo geral, um bom material termoelétrico deve ser, ao mesmo tempo, um bom condutor elétrico e mau condutor térmico. A otimização do valor de ZT não é tão simples, já que em muitos casos o aumento da *thermopower* leva à diminuição da condutância elétrica, e o aumento da condutância elétrica leva ao aumento da condutância térmica.

Por outro lado, em 1853, Wiedemann e Franz estudaram a condutividade térmica de alguns metais e notaram que, para uma dada temperatura, a condutividade térmica k é proporcional à condutividade elétrica σ para todos os metais em estudo [7]. Esta característica, depois, também foi confirmada por outros cientistas. Em 1872, Lorenz através de seu trabalho [8] concluiu que a razão entre a condutividade térmica e elétrica em metais é proporcional à temperatura absoluta T , na forma da seguinte equação

$$\frac{k}{\sigma} = LT \quad (3.65)$$

a qual equação é conhecida como a lei de Wiedemann-Franz, e L é a taxa de Lorenz, cujo valor teórico é dado por [65]

$$L_0 = \frac{\pi^2 k_B^2}{3 e} = 2.44 \times 10^{-8} W K^{-2} \quad (3.66)$$

onde L_0 é conhecido como o número de Lorenz e k_B é a constante de Boltzmann.

Em macroestruturas, as razões entre as condutividades térmica e elétrica e as condutâncias térmica e elétrica de um mesmo material são iguais, isto é [75]:

$$\frac{K}{G} = \frac{kA/L}{\sigma A/L} = \frac{k}{\sigma}, \quad (3.67)$$

onde A e L são a área e o comprimento do material em questão, respectivamente, assim,

temos que

$$\frac{K}{G} = LT \quad (3.68)$$

Substituindo esta eq. 3.68 na eq. 3.64, temos

$$ZT = \frac{S^2}{L}, \quad (3.69)$$

Portanto, se esperaria que o coeficiente de Seebeck determine o valor da figura de mérito, mas esta lei nem sempre se cumpre [76]. Em semicondutores a baixas temperaturas, a razão encontrada entre a condutividade térmica e elétrica (L) é menor que o estabelecido pela lei de Wiedemann-Franz (L_0), $L < L_0$ [76]. Assim pois, violações à lei de Wiedemann-Franz resultam em valores mais altos da figura de mérito adimensional ZT [4, 5, 61] que aqueles encontrados em metais.

3.3 Funções de Green fora do equilíbrio

Quase sempre é uma tarefa difícil calcular a função de transmissão e obter as propriedades do sistema através da resolução da equação de Schrödinger. Mas o formalismo de Green nos permite obter informação acerca do sistema sem resolver o problema de autoestados.

3.3.1 Funções de Green

A função de Green do sistema total, do ponto quântico acoplado aos dois fios ferromagnéticos, é calculada através da equação de Dyson,

$$\hat{G} = \hat{g} + \hat{g}\hat{H}_I\hat{G} \quad (3.70)$$

Estamos interessados na parte dispersora da função de Green, isto é, na do ponto quântico, G_{DD} . Esta é calculada projetando a função de Green total \hat{G} nos estados do ponto quântico $G_{DD} = \langle D|\hat{G}|D\rangle$, assim

$$\langle D|\hat{G}|D\rangle = \langle D|\hat{g}|D\rangle + \langle D|\hat{g}\hat{H}_I\hat{G}|D\rangle \quad (3.71)$$

$$G_{DD} = g_{DD} + \sum_{M,N} \langle D|\hat{g}|M\rangle \langle M|\hat{H}_I|N\rangle \langle N|\hat{G}|D\rangle \quad (3.72)$$

$$= g_{DD} + g_{DD} \sum_{M,N} \delta_{DM} \langle M|\hat{H}_I|N\rangle \langle N|\hat{G}|D\rangle \quad (3.73)$$

$$= g_{DD} + g_{DD} \sum_N \langle D|\hat{H}_I|N\rangle \langle N|\hat{G}|D\rangle \quad (3.74)$$

$$= g_{DD} + g_{DD} (\langle D|\hat{H}_I|L\rangle \langle L|\hat{G}|D\rangle + \langle D|\hat{H}_I|R\rangle \langle R|\hat{G}|D\rangle) \quad (3.75)$$

$$= g_{DD} + g_{DD} (H_{DL}G_{LD} + H_{DR}G_{RD}) \quad (3.76)$$

$$= g_{DD} + g_{DD}H_{DL}G_{LD} + g_{DD}H_{DR}G_{RD} \quad (3.77)$$

com $M, N = D, R, L$; sendo D referente aos estados do ponto quântico, L aos do fio esquerdo e R aos do fio direito. g_{DD} é a função de Green do PQ isolado, antes de acoplar aos fios FM e é dado pela eq. A.48. Temos definido $\langle D|\hat{H}_I|L\rangle = H_{DL}$ ($\langle D|\hat{H}_I|R\rangle = H_{DR}$) como sendo a interação entre o fio esquerdo (direito) e o ponto quântico. Também definimos as funções de Green $G_{LD} = \langle L|\hat{G}|D\rangle$ e $G_{RD} = \langle R|\hat{G}|D\rangle$, as quais podem ser calculadas através da equação de Dyson 3.70 da seguinte maneira:

$$\langle L|\hat{G}|D\rangle = \langle L|\hat{g}|D\rangle + \langle L|\hat{g}\hat{H}_I\hat{G}|D\rangle \quad (3.78)$$

$$G_{LD} = \sum_{M,N} \langle L|\hat{g}|M\rangle \langle M|\hat{H}_I|N\rangle \langle N|\hat{G}|D\rangle \quad (3.79)$$

$$= g_{LL} \sum_{M,N} \delta_{LM} \langle M|\hat{H}_I|N\rangle \langle N|\hat{G}|D\rangle \quad (3.80)$$

$$= g_{LL} \sum_N \langle L|\hat{H}_I|N\rangle \langle N|\hat{G}|D\rangle \quad (3.81)$$

$$= g_{LL} \langle L|\hat{H}_I|D\rangle \langle D|\hat{G}|D\rangle \quad (3.82)$$

$$= g_{LL}H_{LD}G_{DD} \quad (3.83)$$

e de forma similar calculamos

$$G_{RD} = g_{RR}H_{RD}G_{DD} \quad (3.84)$$

onde g_{LL} e g_{RR} são as funções de Green superficiais dos fios esquerdo e direito, respectivamente, antes de acoplá-los ao ponto quântico, dado por B.47. Substituindo 3.83 e 3.84 em 3.77, obtemos

$$G_{DD} = g_{DD} + g_{DD}H_{DL}g_{LL}H_{LD}G_{DD} + g_{DD}H_{DR}g_{RR}H_{RD}G_{DD} \quad (3.85)$$

$$= g_{DD} + g_{DD}\Sigma_L G_{DD} + g_{DD}\Sigma_R G_{DD} \quad (3.86)$$

onde $\Sigma_L = H_{DL}g_{LL}H_{LD}$ e $\Sigma_R = H_{DR}g_{RR}H_{RD}$ são os autoestados devido ao fio esquerdo e direito, respectivamente. Estes descrevem a influência dos contatos sobre a estrutura eletrônica do PQ. Deixando G_{DD} em evidência, obtém-se

$$G_{DD} = (g_{DD}^{-1} - \Sigma_L - \Sigma_R)^{-1} \quad (3.87)$$

Agora que obtivemos a FG do sistema total, podemos calcular a função de transmissão presente nas eqs. 3.26, 3.27, 3.52, 3.53 e 3.54, como sendo dada por [77]

$$\mathcal{T}(E) = [\Gamma_L G_{DD}^r(E) \Gamma_R G_{DD}^a(E)] \quad (3.88)$$

r (a) indica que é a Função de Green retardada (avançada), e

$$\Gamma_{L(R)}(E) = -Im\{\Sigma_{L(R)}^r(E) - (\Sigma_{L(R)}^r(E))^\dagger\} \quad (3.89)$$

contendo a informação representativa dos eletrodos semi-infinitos e descrevendo a intensidade do acoplamento do contato esquerdo (direito) com o PQ.

3.3.2 Densidade de estados

A densidade de estados (DOS), $\rho(E)$, é a medida do número de estados disponíveis com energia E . Qualquer mudança na DOS é refletida na medida da condutância [77].

A DOS está relacionada com a função espectral $A(E)$ da seguinte forma

$$\rho(E) = \frac{1}{2\pi} Tr[A(E)] \quad (3.90)$$

com

$$A(E) = -2Im\{G_{DD}(E)\} \quad (3.91)$$

Portanto, a DOS pode ser calculada a partir das funções de Green como

$$\rho(E) = -\frac{1}{\pi} \text{Im}\{\text{Tr}[G_{DD}(E)]\} \quad (3.92)$$

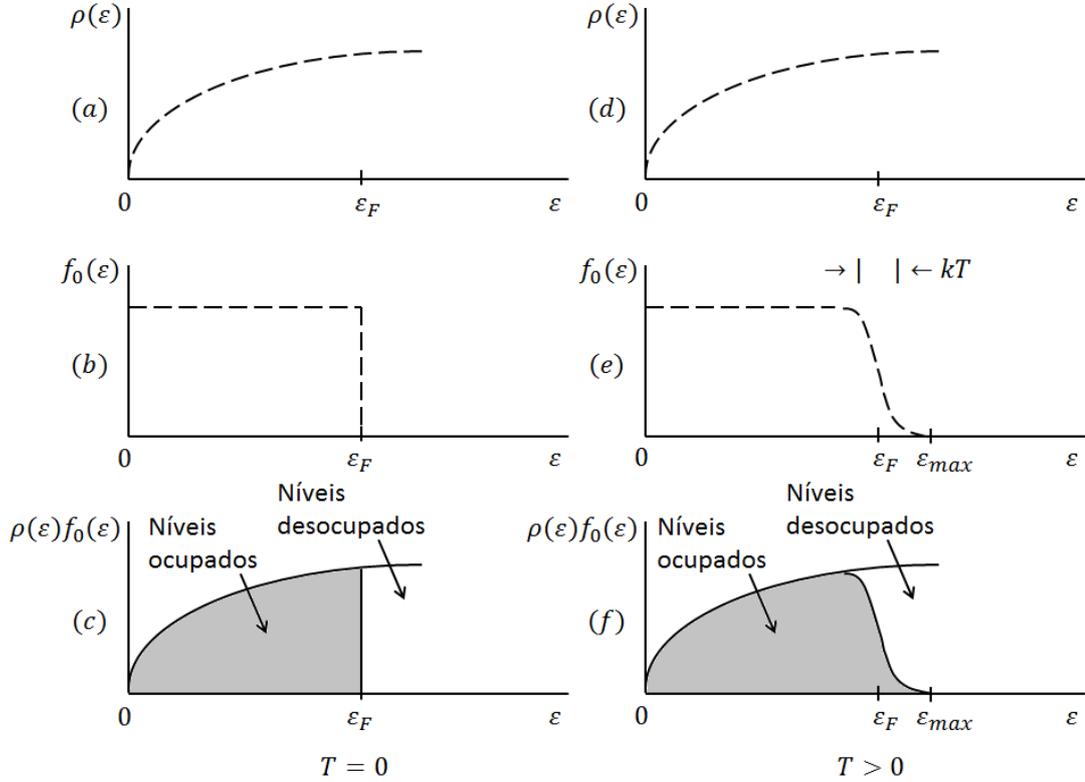


Figura 3.3: (a,d) Densidade de estados de um gás de elétrons livres em três dimensões, (b,e) a probabilidade de ocupação do estado e (c,f) a densidade de estados ocupados respectivo à energia. Para (a,b,c) $T = 0$ e (d,e,f) $T_F \gg T > 0$.
 Fonte: Kittel (2005) [1]

Conhecendo a DOS (Fig. 3.3a,d) de um sistema e considerando a probabilidade de ocupação dos estados (Fig. 3.3b,e) podemos calcular os estados ocupados desse sistema (Fig. 3.3c,f). A DOS é uma quantidade muito importante porque a partir dela podemos calcular muitas propriedades físicas, tais como, o número de elétrons N , obtido como

$$N = \int_{-\infty}^{\infty} \rho(E) f_0(E) dE \quad (3.93)$$

onde $f_0(E)$ é a função de distribuição de Fermi-Dirac (ver anexo A).

Para um certo estado eletrônico com spin σ a DOS e o número de elétrons são dados por

$$\rho_{\sigma}(E) = -\frac{1}{\pi} \text{Im}\{G_{D_{\sigma}D_{\sigma}}(E)\} \quad (3.94)$$

$$n_{\sigma} = \int_{-\infty}^{\infty} \rho_{\sigma}(E) f_0(E) dE, \quad (3.95)$$

respectivamente.

3.3.3 Auto-consistência

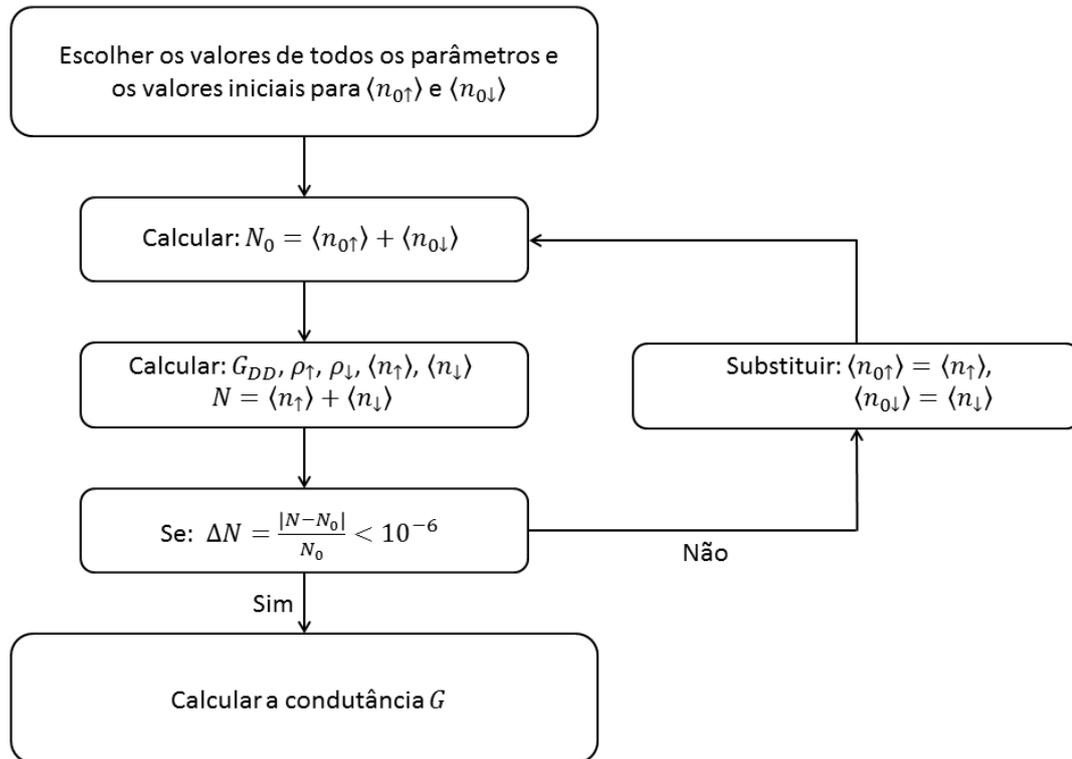


Figura 3.4: Fluxo para calcular o número de elétrons (com spin para cima e para abaixo) e a condutância.

Fonte: Autor

No caso em que os elétrons no ponto quântico interagem, precisamos conhecer o número de elétrons com spin para cima e para baixo. Para isso fixamos a intensidade da interação de Coulomb U e calculamos auto-consistentemente ditos números. Ver Figura 3.4

4 PROPRIEDADES TERMOELÉTRICAS DO SISTEMA FM-PQ-FM

Nos últimos tempos as propriedades termoelétricas de diversos nano-sistemas têm sido estudadas, devido às suas possíveis aplicações como geradores de energia, resfriadores para sistemas eletrônicos, entre outros. Alguns trabalhos reportaram melhoras na eficiência termoelétrica em casos de interferência [5] e de correlação eletrônica [6]. Com o fim de abordar este aspecto, neste capítulo estudamos os efeitos da interação spin-órbita (ISO) Rashba e da interação de Coulomb entre os elétrons, presentes em um ponto quântico semiconductor, nas propriedades termoelétricas de um sistema composto por esse PQ acoplado a dois fios ferromagnéticos, ver figura 4.1. O sistema é estudado na aproximação de tight-binding de primeiros vizinhos e as propriedades termoelétricas são calculadas com base no formalismo de Landauer-Büttiker [14, 16, 78], cujo cálculo é feito usando a função de transmissão, calculada mediante as funções de Green fora do equilíbrio, apresentada no capítulo 3. Utilizando a expansão de Sommerfeld são obtidas expressões analíticas para as condutâncias elétrica G e térmica K , *thermopower* S , assim como também para a taxa de Lorenz L e a figura de mérito adimensional ZT . Para estudar a interação entre os elétrons utilizaremos o modelo de Hubbard [13].

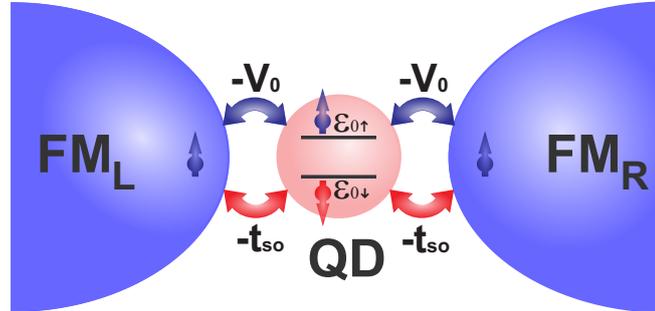


Figura 4.1: Representação gráfica do sistema em estudo.

Fonte: Autor

4.1 Modelo e formalismo

O Hamiltoniano do sistema total, \hat{H} , é modelado por um do tipo de Anderson [79],

$$\hat{H} = \sum_{C=L,R} \hat{H}_C + \hat{H}_D + \hat{H}_I \quad (4.1)$$

onde \hat{H}_C representa o Hamiltoniano dos fios FM, dado por

$$\hat{H}_{L(R)} = \sum_{i \neq 0} \sum_{\sigma} \varepsilon_{\sigma} c_{i\sigma}^{\dagger} c_{i\sigma} - v \sum_{\langle i \neq j \rangle} \sum_{\sigma} (c_{i\sigma}^{\dagger} c_{j\sigma} + c_{j\sigma}^{\dagger} c_{i\sigma}) \quad (4.2)$$

aqui $c_{i\sigma}^\dagger$ ($c_{i\sigma}$) é operador de criação (aniquilação), o qual cria (aniquila) um elétron no sítio i do contato FM com spin σ ($\sigma = \uparrow, \downarrow$). A energia em cada sítio é dada por $\varepsilon_\sigma = 2v - \Delta[\sigma_z]_{\sigma,\sigma}$ onde Δ é a energia ferromagnética e é considerada ser $\Delta/2v = 0, 1$. O hopping entre os primeiros vizinhos é $-v$. Por outro lado, $\langle i, j \neq 0 \rangle$ representa a soma de i e j tal que $i \neq j$ e ambos sejam diferente de zero e $j = i \pm 1$. Por outro lado, o Hamiltoniano do PQ, \hat{H}_D , é

$$\hat{H}_D = \sum_{\sigma} \varepsilon_{0\sigma} d_{\sigma}^{\dagger} d_{\sigma} + U d_{\uparrow}^{\dagger} d_{\uparrow} d_{\downarrow}^{\dagger} d_{\downarrow} \quad (4.3)$$

sendo d_{σ}^{\dagger} (d_{σ}) o operador de criação (aniquilação), o qual cria (aniquila) um elétron no ponto quântico com spin σ e com energia $\varepsilon_{0\sigma} = \varepsilon_0 + \mu B[\sigma_z]_{\sigma,\sigma}$, onde ε_0 é a energia de sítio no PQ, μB é a energia de Zeeman devido ao campo magnético B aplicado sobre o PQ e $[\sigma_z]_{\sigma,\sigma}$ é a representação de um elemento da matriz de Pauli σ_z . U descreve a interação de Coulomb entre os elétrons no PQ, a qual é considerada como interação de Hubbard tipo I [13]. Por último, o Hamiltoniano da interação entre o PQ e os contatos, \hat{H}_I , é

$$\begin{aligned} \hat{H}_I = & - \sum_{\sigma} V_0 (d_{\sigma}^{\dagger} c_{1\sigma} + c_{1\sigma}^{\dagger} d_{\sigma}) - \sum_{\sigma} V_0 (d_{\sigma}^{\dagger} c_{-1\sigma} + c_{-1\sigma}^{\dagger} d_{\sigma}) \\ & - \sum_{\sigma} t_{so} [\sigma_x]_{\sigma,\bar{\sigma}} (d_{\sigma}^{\dagger} c_{1\bar{\sigma}} + c_{1\bar{\sigma}}^{\dagger} d_{\sigma}) - \sum_{\sigma} t_{so} [\sigma_x]_{\sigma,\bar{\sigma}} (d_{\sigma}^{\dagger} c_{1\bar{\sigma}} + c_{1\bar{\sigma}}^{\dagger} d_{\sigma}) \end{aligned} \quad (4.4)$$

onde $-V_0$ e $-t_{so}$ descrevem o acoplamento entre o PQ e os fios FM's via tunelamento "direto" e "indireto", isto é, com conservação da polarização do spin e com inversão da polarização do spin (devido à ISO Rashba), respetivamente. $[\sigma_x]_{\sigma,\bar{\sigma}}$ é a representação de um elemento da matriz de Pauli σ_x .

As propriedades termoelétricas a estudar são a condutância elétrica G e térmica K , e a *thermopower* S , que são dadas pelas eqs. 3.58, 3.60, 3.62:

$$\begin{aligned} G &= e^2 \mathcal{L}_0 \\ S &= -\frac{1}{eT} \frac{\mathcal{L}_1}{\mathcal{L}_0} \\ K &= \frac{1}{T} \left(\mathcal{L}_2 - \frac{\mathcal{L}_1^2}{\mathcal{L}_0} \right) \end{aligned} \quad (4.5)$$

e as funções \mathcal{L} 's são dadas por:

$$\mathcal{L}_n(\mu, T) = \frac{1}{h} \int_{-\infty}^{+\infty} dE (E - \mu)^n \mathcal{T}(E) \left(-\frac{\partial f}{\partial E} \right) \quad (4.6)$$

onde $\mathcal{T}(E)$ é a função transmissão, que contém a informação a respeito das propriedades de transporte, calculada mediante o uso das funções de Green (eq. 3.88) e é dada por:

$$\mathcal{T}(E) = \frac{1}{1 + \left[\frac{\text{Re}\{g_{1\uparrow}\}}{\text{Im}\{g_{1\uparrow}\}} + \frac{N(E)}{2\text{Im}\{g_{1\uparrow}\}D(E)} \right]^2}, \quad (4.7)$$

com

$$N(E) = g_{d\uparrow}^{-1} g_{d\downarrow}^{-1} - 2g_{1\downarrow} [g_{d\downarrow}^{-1} t_{so}^2 + g_{d\uparrow}^{-1} V_0^2], \quad (4.8)$$

$$D(E) = 2g_{1\downarrow} (t_{so}^2 - V_0^2)^2 - g_{d\uparrow}^{-1} t_{so}^2 - g_{d\downarrow}^{-1} V_0^2 \quad (4.9)$$

e as funções g 's são as funções de Green dos sistemas isolados, dadas pelas eqs. B.47 e A.48:

$$\begin{aligned} g_{1\uparrow} &= \frac{1}{v} \left[\frac{(E - \varepsilon_{\uparrow})}{2v} - i \sqrt{1 - \left(\frac{E - \varepsilon_{\uparrow}}{2v} \right)^2} \right] \\ g_{1\downarrow} &= \frac{1}{v} \left[\frac{(E - \varepsilon_{\downarrow})}{2v} + \sqrt{\left(\frac{E - \varepsilon_{\downarrow}}{2v} \right)^2 - 1} \right] \end{aligned} \quad (4.10)$$

e

$$\begin{aligned} g_{d\uparrow}^{-1} &= \frac{(E - \varepsilon_{\uparrow}^I)(E - \varepsilon_{\uparrow}^{II})}{E - \varepsilon_{\uparrow}^{II} + \langle n_{\downarrow} \rangle U} \\ g_{d\downarrow}^{-1} &= \frac{(E - \varepsilon_{\downarrow}^I)(E - \varepsilon_{\downarrow}^{II})}{E - \varepsilon_{\downarrow}^{II} + \langle n_{\uparrow} \rangle U} \end{aligned} \quad (4.11)$$

com $\varepsilon_{\sigma}^I = \varepsilon_0 + [\sigma_z]_{\sigma,\sigma} \mu B$ e $\varepsilon_{\sigma}^{II} = \varepsilon_0 + [\sigma_z]_{\sigma,\sigma} \mu B + U$, $\langle n_{\uparrow} \rangle$ e $\langle n_{\downarrow} \rangle$ são os números de ocupação médio de elétrons com spin para cima e para baixo, respectivamente. Para o caso sem interação eletrônica, $U = 0$:

$$\begin{aligned}
g_{d\uparrow}^{-1} &= E - \varepsilon_{\uparrow}^I \\
g_{d\downarrow}^{-1} &= E - \varepsilon_{\downarrow}^I
\end{aligned} \tag{4.12}$$

Para avaliar as grandezas termoelétricas fazemos uso da expansão de Sommerfeld [80]:

$$\begin{aligned}
\int_{-\infty}^{\infty} \mathcal{F}(E) \left(-\frac{\partial f}{\partial E} \right) dE &\approx \mathcal{F}(\mu) + \frac{\pi^2 (k_B T)^2}{6} \frac{\partial^2 \mathcal{F}(E)}{\partial E^2} \Big|_{E=\mu} \\
&\quad + \frac{7\pi^4 (k_B T)^4}{360} \frac{\partial^4 \mathcal{F}(E)}{\partial E^4} \Big|_{E=\mu} + O(T^6)
\end{aligned} \tag{4.13}$$

para o cálculo das funções \mathcal{L} 's (eq. 4.6), obtendo:

$$\begin{aligned}
\mathcal{L}_0 &\approx \frac{1}{h} \left(\mathcal{T}(\mu) + \frac{\pi^2 (k_B T)^2}{6} \mathcal{T}''(\mu) + \frac{7\pi^4 (k_B T)^4}{360} \mathcal{T}^{(4)}(\mu) \right) \\
&\quad + O(T^6), \\
\mathcal{L}_1 &\approx \frac{\pi^2 k_B T}{3h} \left(k_B T \mathcal{T}'(\mu) + \frac{7\pi^2 (k_B T)^3}{30} \mathcal{T}'''(\mu) \right) + O(T^6), \\
\mathcal{L}_2 &\approx \frac{\pi^2 (k_B T)^2}{3h} \left(\mathcal{T}(\mu) + \frac{7\pi^2 (k_B T)^2}{10} \mathcal{T}''(\mu) \right) + O(T^6).
\end{aligned} \tag{4.14}$$

com $\mathcal{T}^{(n)}(\mu) \equiv \frac{\partial^n \mathcal{T}(E)}{\partial E^n} \Big|_{E=\mu}$ e μ sendo o potencial químico. A expansão de Sommerfeld é válida para baixas temperaturas $T \ll T_F$, T_F é a temperatura de Fermi.

A eficiência termoelétrica do sistema é dada pela figura de mérito adimensional ZT , eq. 3.64:

$$ZT = \frac{S^2 G T}{K} = \frac{S^2}{L} = \left(\frac{\mathcal{L}_1^2}{\mathcal{L}_2 \mathcal{L}_0 - \mathcal{L}_1^2} \right) \tag{4.15}$$

sendo L a taxa de Lorenz, dada pela eq. 3.68:

$$L = \frac{K}{G T} = \frac{1}{e^2 T^2} \left(\frac{\mathcal{L}_2}{\mathcal{L}_0} - \frac{\mathcal{L}_1^2}{\mathcal{L}_0^2} \right) \tag{4.16}$$

que em macroestruturas metálicas é chamado de número de Lorenz dado por

$$L_0 = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 \quad (4.17)$$

4.2 Resultados

Primeiramente, analisaremos a função de transmissão em função da ISO Rashba, do campo magnético e da interação de Coulomb entre os elétrons no PQ. Depois, analisaremos as propriedades termoelétricas para diferentes valores de ISO Rashba e interação de Coulomb. Para tal estudo consideramos que o acoplamento "direto" entre o PQ e os fios FM's é $-V_0/2v = -0,14$, a energia Zeeman é $\mu B/2v = 0,003$ e a energia térmica é $k_B T/2v = 4,3085 \times 10^{-5}$ [27, 63].

4.2.1 Análise da função de transmissão

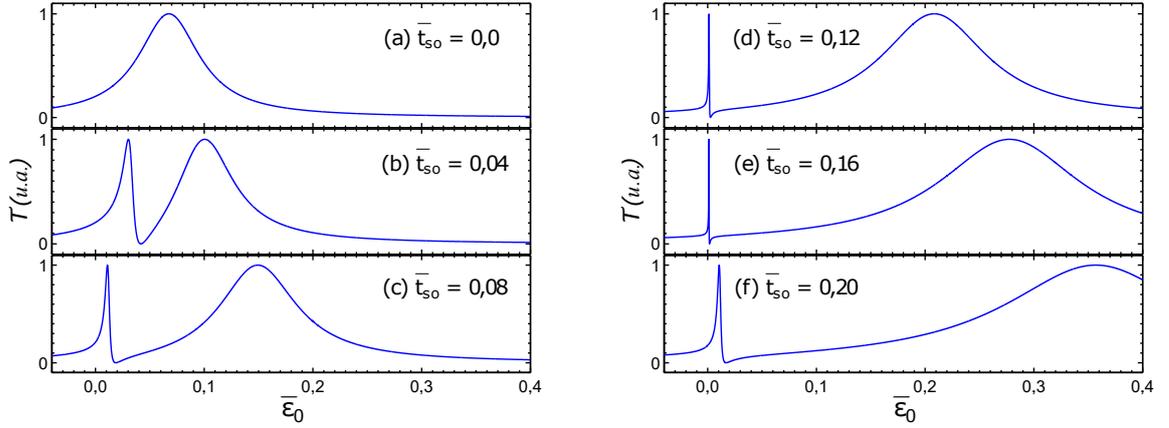


Figura 4.2: Função de transmissão em função da voltagem de porta normalizada $\bar{\varepsilon}_0 = \varepsilon_0/2v$ para diferentes valores do interação spin-órbita Rashba normalizada $\bar{t}_{so} = t_{so}/2v$ e $\bar{U} = U/2v = 0,0$.

Fonte: Autor

A Fig. 4.2 mostra a função de transmissão em função da voltagem de porta $\bar{\varepsilon}_0 = \varepsilon_0/2v$ para diferentes valores da interação spin-órbita Rashba normalizada (a) $\bar{t}_{so} = t_{so}/2v = 0,0$; (b) $\bar{t}_{so} = 0,04$; (c) $\bar{t}_{so} = 0,08$; (d) $\bar{t}_{so} = 0,12$; (e) $\bar{t}_{so} = 0,16$ e (f) $\bar{t}_{so} = 0,20$. Quando elétrons não interagem ($\bar{U} = U/2v = 0,0$) a função de transmissão não depende do número de ocupação médio dos elétrons no PQ (eq. 4.12), o campo magnético externo produz um efeito Zeeman, o qual quebra a degenerescência dos níveis de energia, no ponto quântico, separando os estados com spin para cima e spin para baixo. Na ausência da ISO Rashba, a função de transmissão apresenta um único pico assimétrico tipo Breit-Wigner [24], ver Fig. 4.2(a), o qual é devido à interferência dos estados dispersados

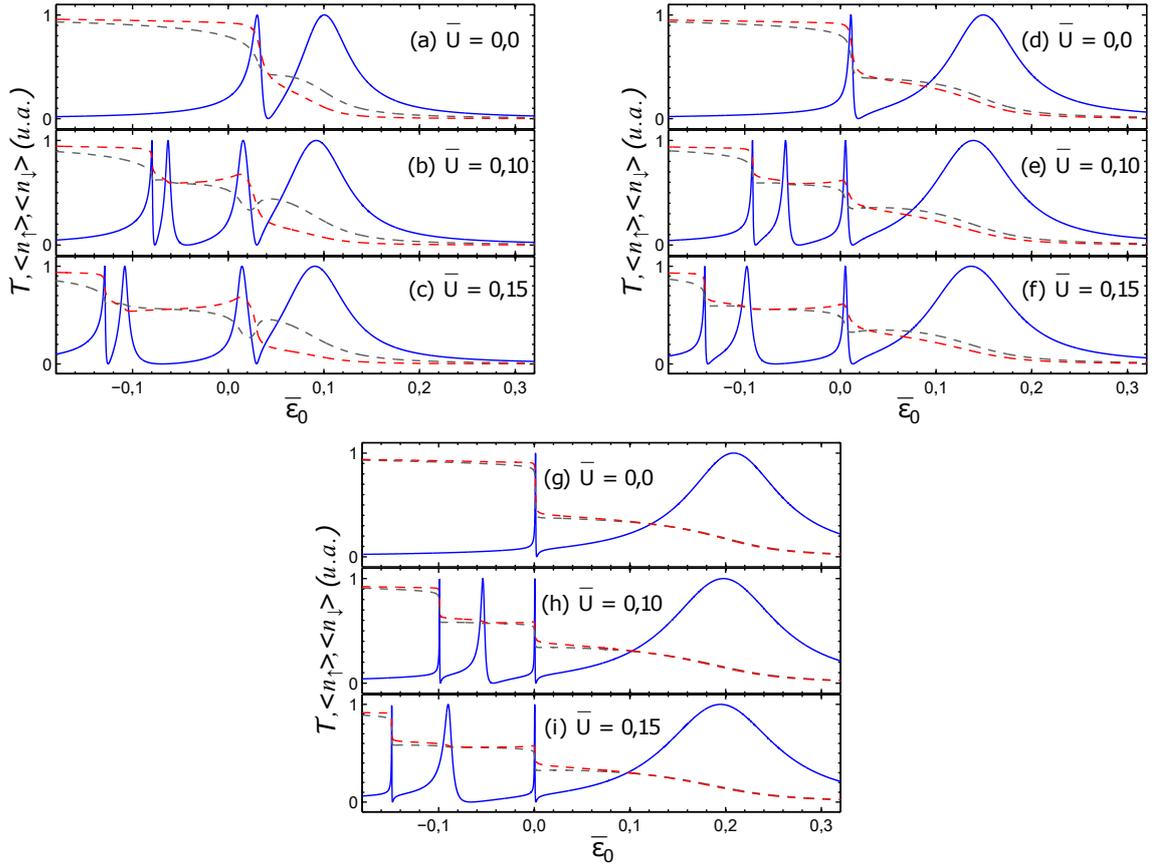


Figura 4.3: Função de transmissão (linhas azuis) em função da voltagem de porta normalizada $\bar{\epsilon}_0$ para diferentes valores de interação de Coulomb entre os elétrons no PQ. As linhas tracejadas cinzas e vermelhas representam o número de ocupação médio com spin para cima e com spin para baixo, respectivamente. Para (a,b,c) $\bar{t}_{so} = 0,04$; (d,e,f) $\bar{t}_{so} = 0,08$ e (g,h,i) $\bar{t}_{so} = 0,12$.

Fonte: Autor

pelo estado quase-ligado com spin para cima [27, 28]. Quando o ponto quântico apresenta interação spin-órbita Rashba [12], é criado um segundo caminho para a passagem dos elétrons através do PQ, no qual a orientação dos spins dos elétrons é invertida; neste caso, na função de transmissão surge um pico assimétrico tipo Fano [25], produto da interferência entre os estados contínuos com spin para cima e os estados discretos com polarização de spin oposta [27, 28, 63]. Este efeito é conhecido como efeito Fano-Rashba [26]. A medida que a intensidade da \bar{t}_{so} aumenta os picos se afastam e a largura do pico simétrico aumenta, mas a largura do pico assimétrico é reduzida até que a ISO Rashba atinge um valor igual ao do acoplamento "direto", isto é, $t_{so} = V_0$; a partir desse ponto a largura do pico Fano começa a incrementar com a \bar{t}_{so} e sua direção de deslocamento muda. Por outro lado, com o aumento da \bar{t}_{so} a posição da ressonância Breit-Wigner está sempre se deslocando à direita e aumentando a sua largura. Como observação, das eqs. 4.7, 4.8 e 4.9, a função de transmissão não depende dos sinais de t_{so} e V_0 .

A Fig. 4.3 mostra a função de transmissão (linhas azuis) e os números de ocupação

médio dos elétrons com spin para cima (linhas cinzas tracejadas) e para baixo (linhas tracejadas vermelhas) no PQ em função da voltagem de porta normalizada $\bar{\varepsilon}_0 = \varepsilon_0/2v$ para diferentes valores ISO Rashba normalizada ($\bar{t}_{so} = 0,04$; $\bar{t}_{so} = 0,08$ e $\bar{t}_{so} = 0,12$) e para diferentes valores da interação entre os elétrons no PQ ($\bar{U} = 0,0$; $\bar{U} = 0,10$ e $\bar{U} = 0,15$). Quando os elétrons interagem, a função de transmissão também depende de tal interação e dos números de ocupação médio dos elétrons (eq. 4.12), e por médio desses, a função de transmissão também depende dos efeitos da temperatura (eqs. 3.94 e 3.95), resultando em um pequeno deslocamento dos picos de transmissão sem interação e redução da largura do pico Fano. Além disso, é gerado mais um par de picos Fano e Breit-Wigner na função de transmissão à esquerda dos picos sem interação. A distância entre os pico Fano é de, aproximadamente, \bar{U} ((b,e,h) $\bar{U} = 0,10$ e (c,f,i) $\bar{U} = 0,15$). A distância entre os novos picos aumenta com o incremento da \bar{t}_{so} e da \bar{U} . Com relação às antirressonâncias Fano, a interação eletrônica ajuda fracamente a agudizar tais regiões.

4.2.2 Análise das propriedades termoelétricas

A Fig. 4.4 mostra a Condutância elétrica G e o valor absoluto da *thermopower* $|S|$ em função da voltagem de porta normalizada $\bar{\varepsilon}_0$ e da ISO Rashba normalizada \bar{t}_{so} em ausência de interação entre os elétrons $\bar{U} = 0,0$. A condutância segue o comportamento da função de transmissão exposto na seção anterior (ver Fig. 4.2). Por outro lado, a *thermopower* apresenta altos valores na região do pico Fano e valores desprezíveis na região do pico Breit-Wigner.

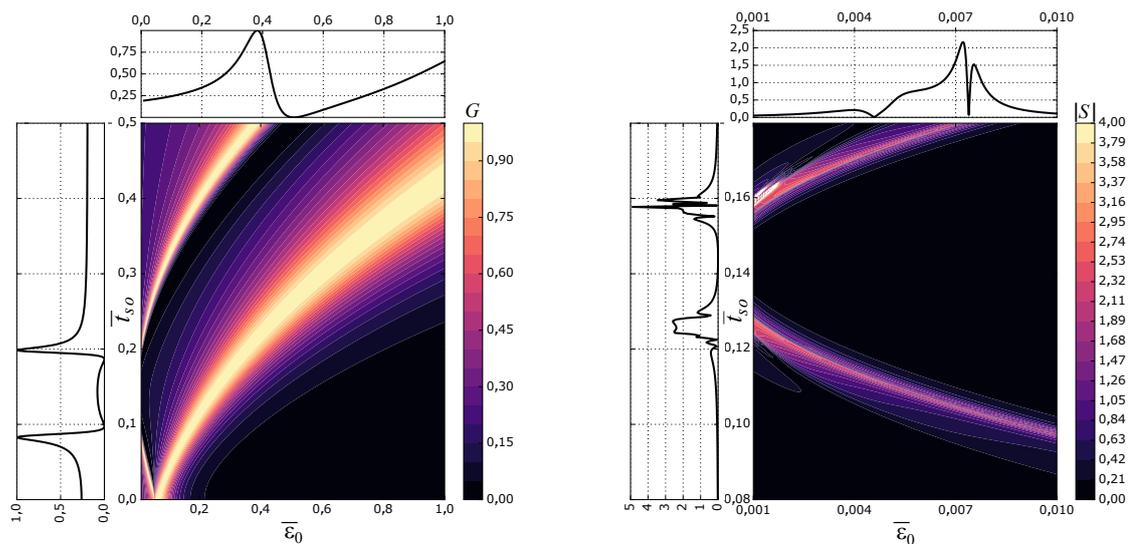


Figura 4.4: (Esquerda) Condutância elétrica G , (Direita) valor absoluto da *thermopower* $|S|$ em função da voltagem de porta normalizada $\bar{\varepsilon}_0$ e da interação SO Rashba normalizada \bar{t}_{so} . Quando os elétrons não interagem $\bar{U} = 0,0$.

Fonte: Autor

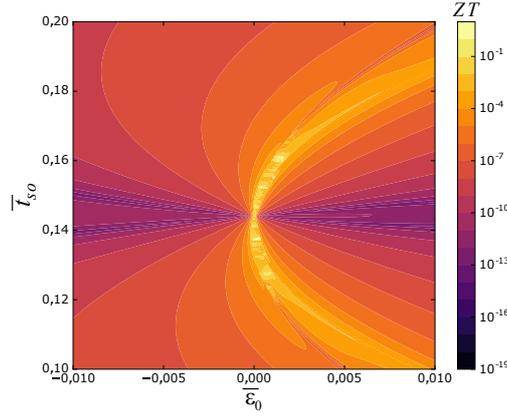


Figura 4.5: Logaritmo da figura de mérito adimensional ZT em função da voltagem de porta normalizada $\bar{\epsilon}_0$ e da interação SO Rashba normalizada \bar{t}_{so} . Quando os elétrons não interagem $\bar{U} = 0, 0$.
Fonte: Autor

A Fig. 4.5 mostra o logaritmo da figura de mérito adimensional em função da voltagem de porta normalizada $\bar{\epsilon}_0$ e da ISO Rashba normalizada \bar{t}_{so} , em ausência de interação entre os elétrons $\bar{U} = 0, 0$, mostrando claramente que para valores de \bar{t}_{so} próximos a $V_0/2v = 0, 14$ o sistema apresenta altos valores de eficiência térmica $ZT \approx 1$.

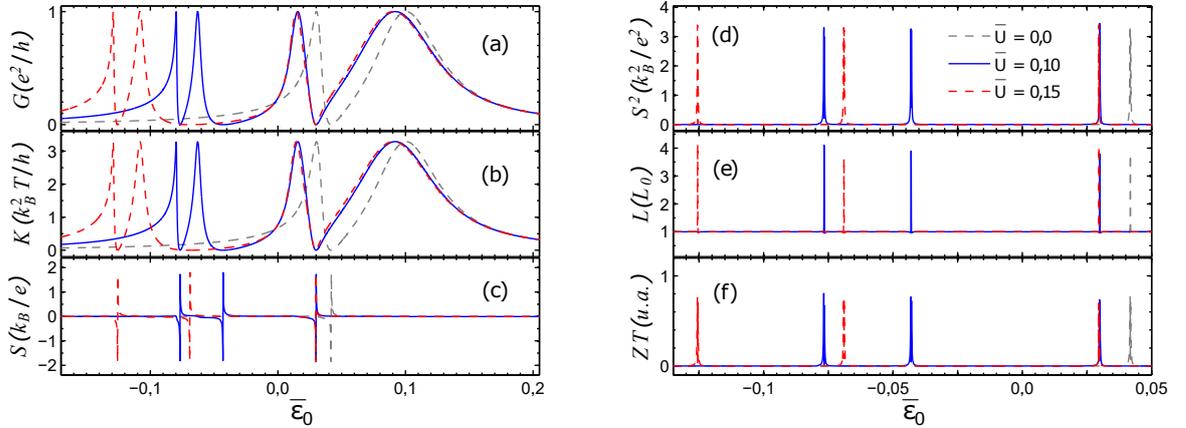


Figura 4.6: (a) Condutância elétrica G , (b) condutância térmica K , (c) *thermopower* S , (d) *thermopower* ao quadrado S^2 , (e) taxa de Lorenz L e (f) figura de mérito adimensional ZT em função da voltagem de porta normalizada $\bar{\epsilon}_0$. Para valores diferentes de interação de Coulomb entre os elétrons no PQ e $\bar{t}_{so} = 0, 04$.
Fonte: Autor

As Figs. 4.6, 4.7 e 4.8 mostram as propriedades termoelétricas (a) a condutância elétrica G , (b) a condutância térmica K e (c) a *thermopower* S para diferentes valores de interação de Coulomb: $\bar{U} = 0, 0$ (linhas tracejadas grises), $\bar{U} = 0, 10$ (linhas azuis) e $\bar{U} = 0, 15$ (linhas tracejadas vermelhas); e para diferentes valores de ISO Rashba: $\bar{t}_{so} = 0, 04$ (Fig. 4.6), $\bar{t}_{so} = 0, 08$ (Fig. 4.7) e $\bar{t}_{so} = 0, 12$ (Fig. 4.8). A *thermopower* apresenta valores altos entorno das regiões antirressonantes da função de transmissão, onde a fórmula de Mott [81] não é mais válida,

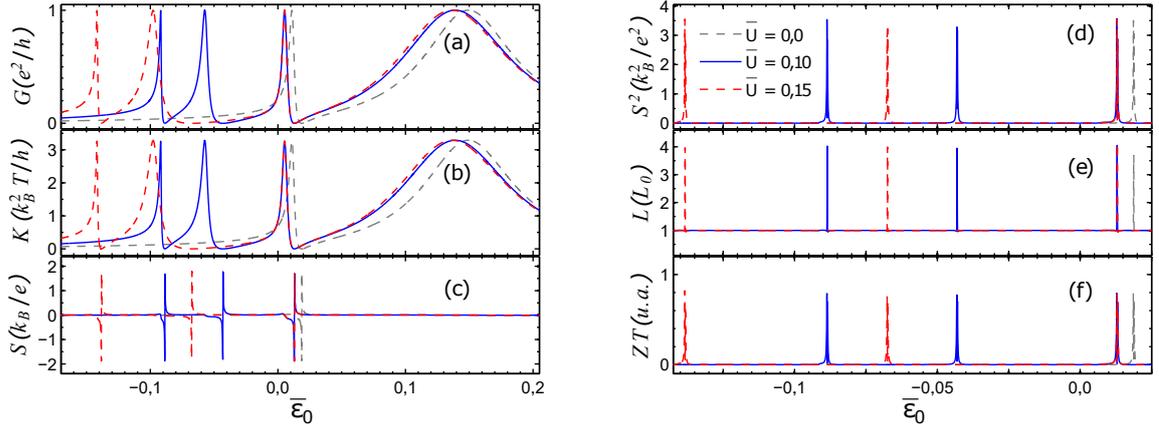


Figura 4.7: (a) Condutância elétrica G , (b) condutância térmica K , (c) *thermopower* S , (d) *thermopower* ao quadrado S^2 , (e) taxa de Lorenz L e (f) figura de mérito adimensional ZT em função da voltagem de porta normalizada $\bar{\epsilon}_0$. Para valores diferentes de interação de Coulomb entre os elétrons no PQ e $\bar{t}_{so} = 0,08$.

Fonte: Autor

$$S \neq \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3e} \left. \frac{\partial \ln \mathcal{T}(E)}{\partial E} \right|_{E=\mu},$$

porque $\mathcal{T}(\mu)$ desvanece em tal região, sendo necessário considerar termos de ordens maiores que o primeiro de $k_B T$ na eq. 4.14.

Ambas curvas de condutâncias apresentam comportamentos similares ao da função de transmissão exceto nas regiões de antirressonância, como pode se observar na taxa de Lorenz (Figs. 4.6(e), 4.7(e) e 4.8(e)) a qual é uma constante fora da região da antirressonância e viola a lei de Wiedemann-Franz dentro de tal região. Perto das antirressonâncias $\mathcal{L}_2/\mathcal{L}_0 \gg (\mathcal{L}_1/\mathcal{L}_0)^2$ e considerando até a segunda ordem na expansão de Sommerfeld, a eq. 4.16 resulta em:

$$\begin{aligned} L &\approx \frac{\pi^2 (k_B/e)^2 \mathcal{T}(\mu) + \frac{7\pi^2 (k_B T)^2}{10} \mathcal{T}''(\mu)}{3 \mathcal{T}(\mu) + \frac{\pi^2 (k_B T)^2}{6} \mathcal{T}''(\mu)} \\ &\approx L_0 \frac{21/5 + (T^*/T)^2}{1 + (T^*/T)^2} \end{aligned}$$

onde L_0 é o numero de Lorenz e $T^*/T = \sqrt{\mathcal{T}(\mu)/\mathcal{T}''(\mu)}\sqrt{6}/\pi k_B$. Quando $\mathcal{T}(\mu)$ e $\mathcal{T}'(\mu)$ desvanecem e $\mathcal{T}''(\mu) > 0$, a taxa de Lorenz L chega a atingir um valor máximo de $4,2L_0$ nas antirressonâncias. Além disso, violações à lei de Wiedemann-Franz repercutem na figura de mérito adimensional ZT , como se observa nas Figs. 4.6(f), 4.7(f) e 4.8(f). Da eq. 4.15 sabemos que altos valores da figura de mérito adimensional ZT estão relacionados a grandes valores da *thermopower* S e pequenos valores da taxa de Lorenz L . Para valores

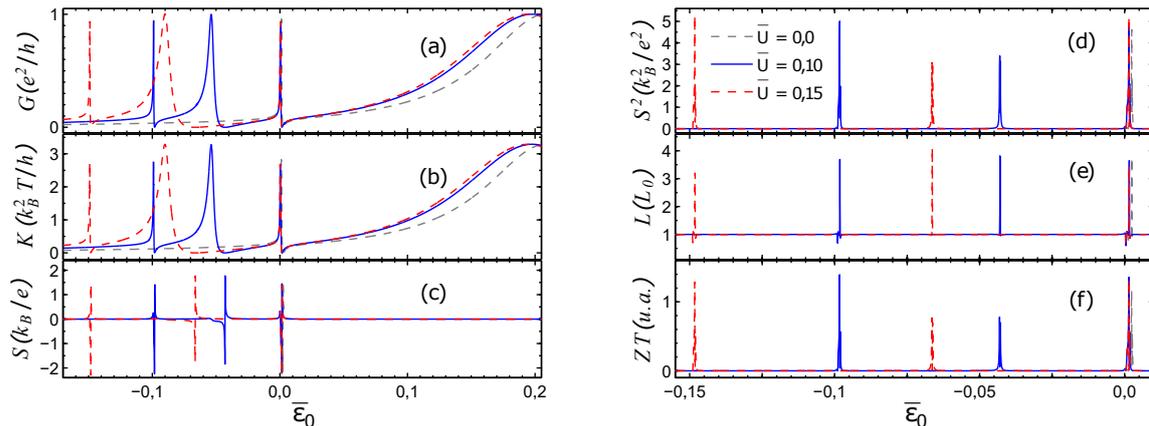


Figura 4.8: (a) Condutância elétrica G , (b) condutância térmica K , (c) *thermopower* S , (a) *thermopower* ao quadrado S^2 , (b) taxa de Lorenz L e (c) figura de mérito adimensional ZT em função da voltagem de porta $\bar{\epsilon}_0$. Para valores diferentes de interação de Coulomb entre os elétrons no PQ e $\bar{t}_{so} = 0,12$.

Fonte: Autor

de interação SO Rashba t_{so} próximos do valor do acoplamento direto V_0 , o sistema em estudo apresenta altos valores de *thermopower* e valores da taxa de Lorenz menores que o número de Lorenz o que resulta em altos valores da eficiência termoelétrica $ZT > 1$ (Fig. 4.8(f))

A interação entre os elétrons possibilita mais duas regiões com alta eficiência termoelétrica. O incremento dessa interação produz deslocamento dos picos nos espectros das condutâncias, da *thermopower*, da taxa de Lorenz e da eficiência térmica; já que estes estão relacionados ao espectro de transmissão. Levando em consideração a interação de Coulomb, observa-se um incremento de aproximadamente 10% no valor da *thermopower* e de 18% na eficiência térmica com relação ao caso sem interação, quando $\bar{t}_{so} = 0,12$ (Fig. 4.8(d,f)).

4.3 Conclusões

Tem-se analisado os efeitos de interferência quântica e interação eletrônica sobre as propriedades termoelétricas de um sistema composto por duas semi-cadeias ferromagnéticas acopladas a um ponto quântico com interação spin-órbita Rashba e interação eletrônica, na presença de um campo magnético externo e a baixas temperaturas.

Os elétrons têm a possibilidade de tunelar o ponto quântico de forma "direta", sem mudar a polarização de seus spins. A ISO Rashba acopla estados de spins opostos interbandas, o que cria um segundo caminho para a passagem dos elétrons através do ponto quântico, através do qual a polarização do spin dos elétrons é invertida. Na ausência de ISO Rashba, só os elétrons com spin para cima atravessam o PQ, os quais são dispersados pelo nível de energia do PQ produzindo assim ressonância tipo Breit-Wigner. Quando

o PQ possui ISO Rashba, a função de transmissão apresenta um segundo pico, uma ressonância tipo Fano, o qual é produzida pela interferência entre os estados contínuos de spin para cima e o estado quase-ligado com polarização oposta de spin, conhecido como efeito Fano-Rashba.

A interação de Coulomb entre os elétrons no PQ gera mais um par de picos simétrico e antissimétrico na função de transmissão, que se vê refletido nas propriedades termoelétricas; nas condutâncias elétrica G e térmica K , e na *thermopower* S , e, em consequência, na taxa de Lorenz L e na eficiência termoelétrica ZT . Incrementos na interação de Coulomb produzem afastamentos dos picos gerados por esta interação, em relação àqueles sem interação, e entre eles mesmos.

Nas regiões antirressonantes da função de transmissão se obtém grandes valores da *thermopower*, violação à lei de Wiedemann-Franz e altos valores da figura de mérito adimensional $ZT \approx 1$. Valores de ISO Rashba t_{so} próximos do acoplamento direto V_0 geram altos valores de *thermopower* e de eficiência térmica $ZT > 1$, os quais são melhorados entre um 10% e 18%, respectivamente, ao considerar a interação entre os elétrons.

Portanto, efeitos de interferências quânticas (neste trabalho devido ao efeito Fano-Rashba) e interações eletrônicas geram antirressonâncias no espectro da função de transmissão, as quais melhoram a *thermopower* e a eficiência termoelétrica do sistema.

Espera-se que este estudo possa ajudar na interpretação de dados experimentais de propriedades termoelétricas através de nanodispositivos semelhantes ao apresentado, onde interferência quântica e correlações de elétrons inevitavelmente surgem e coexistem.

5 ÓPTICA NÃO LINEAR

A óptica é o ramo da ciência física que estuda a interação da luz com a matéria. Quando a intensidade da luz é baixa as propriedades ópticas do material não dependem da intensidade da luz. Por outro lado, se a iluminação é suficientemente intensa, então, as propriedades ópticas começam a depender da intensidade e outras características da luz, e as ondas da luz podem interagir umas com as outras e com o meio. Este último é o campo da óptica não linear o qual dá uma visão mais profunda da estrutura da matéria e que tem crescido a cada dia devido ao interesse no desenvolvimento de dispositivos puramente ópticos.

5.1 Introdução a óptica não linear

A óptica não linear é um subcampo da óptica que estuda o comportamento da luz em materiais não lineares, que são materiais que exibem uma resposta não linear a um campo elétrico aplicado ou intensidade de luz. Assim, após o desenvolvimento do laser em 1960 por Maiman [82], foi possível a descoberta da geração do segundo harmônico por Franken *et al.* [83], em 1961. Tais acontecimentos marcaram o início da óptica não linear e desde então este ramo da ciência teve um rápido desenvolvimento pela sua beleza e interesses científico e tecnológico.

Entre os fenômenos da óptica não linear destacam-se os seguintes:

- Influência de alta intensidade (I) do campo eletromagnético de uma onda
 - no índice de refração (n) dos materiais,
 - no coeficiente de absorção (α) dos materiais e
 - na velocidade de fase (v_f) da própria onda.
- Geração de ondas eletromagnéticas cujas frequências são combinações lineares das frequências das ondas originais.
- Alteração das propriedades de propagação de uma onda eletromagnética pela influência de uma outra.

A luz é uma onda eletromagnética formada por um campo elétrico \mathbf{E} e um campo magnético \mathbf{H} , ambos variando rapidamente no tempo. Os campos estão relacionados entre si através das equações de Maxwell da teoria eletromagnética, o que significa que uma onda óptica pode ser caracterizada definindo-se apenas seu campo elétrico.

A equação de onda deduzida das equações de Maxwell, que descreve a propagação do vetor de onda de um campo elétrico em um meio dielétrico sem magnetização macroscópica

(meio sem dipolos magnéticos microscópicos), eletricamente neutro e não condutor (não existem cargas livres ou densidade de corrente), é escrita no Sistema Internacional de Unidades (SI) como [84, 85]:

$$\left[\nabla \times \nabla \times + \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \right] \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = -\mu_0 \frac{\partial^2}{\partial t^2} \mathbf{P}(\mathbf{r}, t), \quad (5.1)$$

onde $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$ é o campo elétrico, $\mathbf{P}(\mathbf{r}, t)$ é a polarização induzida, μ_0 é a permeabilidade magnética no vácuo e c é a velocidade da luz.

Para que a descrição esteja completa, é preciso conhecer a relação entre a polarização induzida $\mathbf{P}(\mathbf{r}, t)$ e o campo elétrico $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$. Em geral, $\mathbf{P}(\mathbf{r}, t)$ é uma função não linear complicada de $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$ que descreve totalmente a resposta do meio ao campo e, isto, é frequentemente conhecido como a equação constitutiva. No entanto, no caso linear \mathbf{P} toma uma forma simples linearizada

$$\mathbf{P} = \varepsilon_0 \chi^{(1)} \cdot \mathbf{E}, \quad (5.2)$$

onde $\chi^{(1)}$ é a susceptibilidade linear.

No caso não linear, \mathbf{P} pode ser expandido em uma série de potências da intensidade do campo \mathbf{E} [84, 86, 87].

$$\begin{aligned} \mathbf{P} &= \varepsilon_0 (\chi^{(1)} \cdot \mathbf{E} + \chi^{(2)} : \mathbf{E}_1 \mathbf{E}_2 + \chi^{(3)} : \mathbf{E}_1 \mathbf{E}_2 \mathbf{E}_3 + \dots) \\ &\equiv \mathbf{P}^{(1)} + \mathbf{P}^{(2)} + \mathbf{P}^{(3)} + \dots, \end{aligned} \quad (5.3)$$

onde as quantidades $\chi^{(2)}$ e $\chi^{(3)}$ são conhecidas como susceptibilidades ópticas não lineares de segunda e terceira ordem, respectivamente, e $\mathbf{P}^{(2)} = \varepsilon_0 \chi^{(2)} : \mathbf{E}_1 \mathbf{E}_2$ faz referência à polarização não linear de segunda ordem e $\mathbf{P}^{(3)} = \varepsilon_0 \chi^{(3)} : \mathbf{E}_1 \mathbf{E}_2 \mathbf{E}_3$ à polarização não linear de terceira ordem.

Os termos de ordens maiores e iguais aos dois da eq. 5.3 oscilam com frequências que são combinações lineares (soma, harmônicos e diferenças) dos campos envolvidos. Desta forma atuam como novas fontes de radiação na equação de onda 5.1.

Alguns fenômenos originados pelos diferentes termos da série da eq. 5.3 quando se aplicam campos ópticos intensos são:

1. **Primeiro termo:** fenômenos lineares ordinários como a reflexão e a absorção das ondas, etc.
2. **Segundo termo:** fenômenos de segunda ordem

- geração do segundo harmônico, da soma e da diferença de frequências através da mistura de duas ondas,
- amplificação paramétrica,
- efeito eletro-óptico ou efeito Pockels, envolve uma mudança no índice de refração proporcional ao campo elétrico aplicado, sendo este efeito imprescindível para a modulação da luz e comutação de sinais ópticos, amplamente empregados em sistemas de comunicação óptica, etc.

3. *Terceiro termo:* fenômenos de terceira ordem

- geração do terceiro harmônico e de outras combinações lineares através da mistura de três ondas,
- auto-modulação de fase da onda,
- autofocalização da onda quando esta provoca mudanças no índice de refração do material, fazendo o meio atuar como uma lente que focaliza a onda,
- amplificação óptica,
- conjugação de fase da onda,
- propagação de pulsos sem deformações (sólitons), etc.

Os fenômenos mencionados nesta seção ilustram que a óptica não linear oferece amplas áreas de pesquisa e de aplicações tecnológicas na construção de dispositivos.

Neste trabalho serão estudados fenômenos de terceira ordem, mais especificamente a geração de terceiro harmônico, o coeficiente de absorção não linear e o índice de refração não linear.

Para um melhor entendimento do surgimento da polarização não linear na próxima seção explicaremos isto através de uma abordagem quântica, considerando um ensemble de moléculas independentes e faremos uso do formalismo da matriz densidade e o método de expansão de perturbação.

5.2 Polarização não linear: abordagem quântica

Consideramos nosso sistema como um ensemble de M moléculas distinguíveis, independentes e similarmente orientadas. As moléculas estão bem diluídas em um pequeno volume V , experimentando cada uma delas o mesmo campo elétrico, o qual é igual ao campo macroscópico $\mathbf{E}(t)$ (onde a interação entre os dipolos moleculares tem sido desconsiderada). Sendo o Hamiltoniano do sistema

$$H = H_0 + H_I(t), \quad (5.4)$$

onde H_0 é o Hamiltoniano no estado de equilíbrio de todo o ensemble na ausência do campo elétrico e é dado por $H_0 = \sum_j H_j$, onde H_j é o Hamiltoniano não perturbado da j -ésima molécula; entretanto, $H_I(t)$ representa a perturbação introduzida pelo campo elétrico e é dado por $H_I(t) = -\mathbf{Q} \cdot \mathbf{E}(t)$, onde $\mathbf{Q} = \sum_j e\mathbf{r}_j$ é o momento de dipolo de todo o ensemble, onde $e\mathbf{r}_j$ é o momento de dipolo da j -ésima molécula.

Por outro lado, definimos $|\psi(t)\rangle$ como a representação do estado do sistema dependente do tempo o qual descreve a evolução temporal de nosso sistema mecânico quântico, quer dizer, sua dinâmica. A função de onda normalizada representa o estado na representação de coordenadas e dado por $\psi(\mathbf{x}, t) \equiv \langle \mathbf{x} | \psi \rangle$, onde \mathbf{x} é um conjunto completo de coordenadas, e por normalizada entendemos que

$$\langle \psi(t) | \psi(t) \rangle = \int \psi^*(\mathbf{x}, t) \psi(\mathbf{x}, t) dx = 1 \quad (5.5)$$

Todas as propriedades físicas do estado podem ser derivadas da função de onda, mas esta não pode ser calculada diretamente. Portanto, as variáveis dinâmicas do sistema (quantidades físicas como coordenadas de posição, momento, energia, etc) são representadas por um operador linear. Em nosso problema, \mathbf{Q} representa o operador momento de dipolo. O processo de fazer uma medição corresponde a operar o operador momento de dipolo \mathbf{Q} sobre a função de onda $|\psi(t)\rangle$, e para extrair a informação específica que precisamos temos que fazer muitas medidas, por conseguinte, calculamos o valor médio de \mathbf{Q} como

$$\langle \mathbf{Q} \rangle = \langle \psi(t) | \mathbf{Q} | \psi(t) \rangle \quad (5.6)$$

Assim, a polarização macroscópica é dada por

$$\mathbf{P}(t) = V^{-1} \langle \mathbf{Q} \rangle, \quad (5.7)$$

onde as flutuações da densidade do momento de dipolo são negligenciadas considerando que o volume V tem partículas suficientes para garantir isto. Como temos só informação estatística do estado do sistema então [88–90]

$$\langle \mathbf{Q} \rangle = Tr[\rho(t)\mathbf{Q}], \quad (5.8)$$

onde $\rho(t)$ é operador densidade, ou operador matriz densidade, e fornece uma descrição física do sistema determinando completamente à resposta linear e não linear do sistema sob forças externas. Para saber como o operador densidade muda como função do tempo vamos

usar a equação de Liouville [88–90], a qual governa a dinâmica do operador densidade, assim, temos

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d\rho(t)}{dt} &= [H, \rho(t)] \\ &= [H_0 + H_I(t), \rho(t)] \\ &= [H_0, \rho(t)] + [H_I(t), \rho(t)]. \end{aligned} \quad (5.9)$$

Supondo que no passado remoto ($t \rightarrow -\infty$) não há forças externas e, portanto, o sistema está em equilíbrio a uma temperatura T . Assim, $H_I(-\infty) = 0$ e $\rho(-\infty) = \rho_0$, onde $\rho_0 = \exp(-H_0/kT)/Z$ é o operador densidade em equilíbrio térmico, k é a constante de Boltzmann, e $Z = \text{Tr}[\exp(-H_0/kT)]$ é a função de partição. Na eq. 5.9, observamos que quando $H_I(t) = 0$, ρ_0 satisfaz esta equação, o que pode ser demonstrado notando que ρ_0 é independente do tempo t , e que pode ser expressa em séries de potência de H_0 , permitindo, assim, a comutação entre ρ_0 e H_0 . Agora, para resolver a eq. 5.9 quando $H_I(t) \neq 0$ e cumprindo com a condição de contorno ($\rho(-\infty) = \rho_0$), vamos expressar $\rho(t)$ na forma de uma série de perturbações (ou seja, uma série de potências de $H_I(t)$):

$$\rho(t) = \rho^{(0)} + \rho^{(1)}(t) + \rho^{(2)}(t) + \dots + \rho^{(n)}(t) + \dots, \quad (5.10)$$

onde $\rho^{(0)} = \rho_0$, $\rho^{(1)}(t)$ é linear em $H_I(t)$, $\rho^{(2)}(t)$ é quadrático em $H_I(t)$, e assim por diante. Também, observamos que a eq. 5.10 deve cumprir com a condição de contorno em $t \rightarrow -\infty$, portanto, os termos diferentes de ρ_0 na equação devem sumir no passado remoto, isto é, $\rho^{(r)}(-\infty) = 0$ para $\forall r \neq 0$. Em seguida, substituindo a eq. 5.10 na eq. 5.9 e igualando os termos que envolvem a mesma potência de $H_I(t)$, obtém-se:

$$i\hbar \frac{d\rho_0}{dt} = [H_0, \rho_0] = 0 \quad (5.11)$$

$$i\hbar \frac{d\rho^{(1)}(t)}{dt} = [H_0, \rho^{(1)}(t)] + [H_I(t), \rho_0(t)] \quad (5.12)$$

$$i\hbar \frac{d\rho^{(2)}(t)}{dt} = [H_0, \rho^{(2)}(t)] + [H_I(t), \rho^{(1)}(t)] \quad (5.13)$$

$$\begin{aligned} &\dots \\ i\hbar \frac{d\rho^{(n)}(t)}{dt} &= [H_0, \rho^{(n)}(t)] + [H_I(t), \rho^{(n-1)}(t)] \\ &\dots \end{aligned} \quad (5.14)$$

Se ρ_0 for conhecida, podemos resolver o problema em primeira ordem, sujeito à condição de contorno $\rho^{(1)}(-\infty) = 0$ e encontrar $\rho^{(1)}(t)$. Assim, procedendo iterativamente,

qualquer ordem pode ser encontrada.

Para resolver a eq. 5.14 vamos introduzir o operador evolução temporal não perturbado definido como $|\psi(t)\rangle \equiv U(t)|\psi\rangle$, onde o operador $U_0(t)$ faz evoluir o estado $|\psi\rangle$ no tempo, e é dado por [88–90] $U_0(t) = \exp(-iH_0t/\hbar)$. Em seguida, fazemos uso de uma técnica empregada em equações diferenciais ordinárias, assim, multiplicando a eq. 5.14 por $U_0(t)$ pela direita e $U_0^*(t) = U_0(-t)$ pela esquerda, e sabendo que $i\hbar \frac{dU(t)}{dt} = H_0U(t)$ e $i\hbar \frac{dU(-t)}{dt} = -U(-t)H_0$, obtemos:

$$i\hbar \frac{d}{dt} \{U_0(-t)\rho^{(n)}(t)U_0(t)\} = U_0(-t)[H_I(t), \rho^{(n-1)}(t)]U_0(t) \quad (5.15)$$

Seguidamente, integrando a eq. 5.15,

$$i\hbar U_0(-t)\rho^{(n)}(t)U_0(t) = \int_{-\infty}^t d\tau U_0(-\tau)[H_I(\tau), \rho^{(n-1)}(\tau)]U_0(\tau), \quad (5.16)$$

onde os limites de integração têm sido fixados de acordo com a condição de contorno $\rho_0(-\infty) = 0$. A eq. 5.16 especifica $\rho^{(n)}(t)$ quando $\rho^{(n-1)}(t)$ é conhecido. Para simplificar o resultado, definimos $H'_I(t) = U_0(-t)H_I(t)U_0(t)$. Também, fazemos uso das propriedades do operador evolução temporal: da comutação $[U_0(t), U_0(-t)] = 0$ e de $U_0(t)U_0(t') = U_0(t+t')$; onde, se $t' = -t$, $U_0(t)U_0(-t) = 1$. Assim, obtemos

$$U_0(-t)\rho^{(n)}(t)U_0(t) = (i\hbar)^{(-1)} \int_{-\infty}^t d\tau [H'_I(t), U_0(-\tau)\rho^{(n-1)}(\tau)U_0(\tau)] \quad (5.17)$$

Resolvendo a eq. 5.17 para $n = 1$, calculamos $U_0(-t)\rho^{(1)}(t)U_0(t)$ em função de ρ_0 ;

$$U_0(-t)\rho^{(1)}(t)U_0(t) = (i\hbar)^{(-1)} \int_{-\infty}^t d\tau_1 [H'_I(\tau_1), \rho_0], \quad (5.18)$$

depois, resolvendo para $n = 2$ e pegando o resultado da eq. 5.18 obtemos $U_0(-t)\rho^{(2)}(t)U_0(t)$ em função de ρ_0

$$U_0(-t)\rho^{(2)}(t)U_0(t) = (i\hbar)^{(-2)} \int_{-\infty}^t d\tau_1 \int_{-\infty}^{\tau_1} d\tau_2 [H'_I(\tau_1), [H'_I(\tau_2), \rho_0]], \quad (5.19)$$

e assim em diante até encontrar $U_0(-t)\rho^{(n)}(t)U_0(t)$ em função de ρ_0 , obtemos

$$\begin{aligned} \rho^{(n)}(t) &= (i\hbar)^{(-n)}U_0(t) \int_{-\infty}^t d\tau_1 \int_{-\infty}^{\tau_1} d\tau_2 \cdots \int_{-\infty}^{\tau_{n-1}} d\tau_n \\ &\quad \times [H'_I(\tau_1), [H'_I(\tau_2), \cdots [H'_I(\tau_n), \rho_0] \cdots]]U_0(-t), \end{aligned} \quad (5.20)$$

onde os fatores ao lado de $\rho^{(n)}(t)$ têm sido removidos multiplicando ambos lados da equação por $U_0(-t)$ pela direita e $U_0(t)$ pela esquerda. De $H_I = -\mathbf{Q} \cdot \mathbf{E}(t)$, $H'_I = U_0(-t)H_I(t)U_0(t)$ e sendo que $\mathbf{E}(t)$ é um vetor clássico (e portanto comuta com $U_0(t)$), temos que $H'_I(t) = \mathbf{Q}(t) \cdot \mathbf{E}(t)$, onde $\mathbf{Q}(t) = \sum_j \mathbf{e}r_j(t)$ é o momento de dipolo de todo o ensemble na representação de interação, e $\mathbf{r}_j(t)$ é o operador momento de dipolo da j -ésima molécula no quadro de interação, portanto, temos que

$$H'_I(t) = - \sum_j \mathbf{e}r_j(t) \cdot \mathbf{E}(t) \quad (5.21)$$

Voltando à eq. 5.7 e tendo em conta as equações 5.8 e 5.10, tem-se:

$$\mathbf{P}(t) = \frac{Tr[\rho^{(0)}\mathbf{Q}]}{V} + \frac{Tr[\rho^{(1)}\mathbf{Q}]}{V} + \frac{Tr[\rho^{(2)}\mathbf{Q}]}{V} + \cdots + \frac{Tr[\rho^{(n)}\mathbf{Q}]}{V} + \cdots \quad (5.22)$$

$$\equiv \mathbf{P}^{(0)}(t) + \mathbf{P}^{(1)}(t) + \mathbf{P}^{(2)}(t) + \cdots + \mathbf{P}^{(n)}(t) + \cdots, \quad (5.23)$$

onde $\mathbf{P}^{(0)}(t) = Tr[\rho^{(0)}\mathbf{Q}]/V = Tr[\rho_0\mathbf{Q}]/V$ é um termo independente do campo $\mathbf{E}(t)$ e pode representar a polarização estática no sistema; $\mathbf{P}^{(1)}(t) = Tr[\rho^{(1)}\mathbf{Q}]/V$ é a polarização linear, dependendo linearmente do campo; $\mathbf{P}^{(2)}(t) = Tr[\rho^{(2)}\mathbf{Q}]/V$ é a polarização não linear de segunda ordem, dependendo quadraticamente do campo; e, $\mathbf{P}^{(n)}(t) = Tr[\rho^{(n)}\mathbf{Q}]/V$ é a polarização não-linear de n -ésima ordem e depende da n -ésima potência do campo elétrico.

Lembrando que nosso ensemble está constituído de M moléculas distinguíveis e independentes, e que o momento de dipolo é dado por $\mathbf{Q} = \sum_j \mathbf{e}r_j$, então, temos que $\mathbf{P}^{(n)}(t) = \sum_j Tr[\rho_j^{(n)}\mathbf{e}r_j]/V$, onde $\rho_j^{(n)}$ é o operador densidade de n -ésima ordem da j -ésima molécula. Também, consideramos que as moléculas estiveram orientadas de modo semelhante, no caso que foram consideradas idênticas temos que $\mathbf{P}^{(n)}(t) = MTr[\rho_1^{(n)}\mathbf{e}r_1]/V$, onde o traço está em termos dos operadores da molécula 1 escolhida arbitrariamente. Portanto, simplificando os resultados anteriores temos que

$$\mathbf{P}^{(n)}(t) = NTr[\rho^{(n)}\mathbf{e}r] = NeTr[\rho^{(n)}\mathbf{r}], \quad (5.24)$$

onde $N = M/V$ é a densidade do número de moléculas e os operadores no traço agora são moleculares. Finalmente da eq. 5.21 e eq. 5.20 na eq. 5.24, obtemos

$$\begin{aligned} \mathbf{P}^{(n)}(t) = & N e^{n+1} (i\hbar)^{(-n)} \int_{-\infty}^t d\tau_1 \int_{-\infty}^{\tau_1} d\tau_2 \cdots \int_{-\infty}^{\tau_{n-1}} d\tau_n \text{Tr} \{ U_0(t) \\ & \times [\mathbf{r}(\tau_1) \cdot \mathbf{E}(\tau_1), [\mathbf{r}(\tau_2) \cdot \mathbf{E}(\tau_2), \cdots [\mathbf{r}(\tau_n) \cdot \mathbf{E}(\tau_n), \rho_0] \cdots]] U_0(-t) \mathbf{r} \} \end{aligned} \quad (5.25)$$

5.3 Susceptibilidade óptica não linear.

Nesta seção descreveremos a resposta do meio ao campo elétrico nos domínios temporal e de frequência. Partindo da relação constitutiva baseada na função resposta no domínio temporal (na seção 5.3.1), descrevendo as propriedades e restrições do sistema, para depois encontrar na seção 5.3.2 a susceptibilidade óptica não linear com suas propriedades e restrições. No entanto, a função resposta e a susceptibilidade, ou a combinação de ambas, são utilizadas em diferentes circunstâncias, a escolha depende dos fatores como a largura de banda ou duração do pulso da luz aplicada e a rapidez de resposta do meio não linear.

5.3.1 Função resposta: domínio do tempo.

A polarização $\mathbf{P}(t)$ é usualmente uma função não linear complicada de $\mathbf{E}(t)$. No caso linear, porém, $\mathbf{P}(t)$ toma uma forma simples linearizada. A polarização de primeiro ordem é dada por

$$\mathbf{P}^{(1)}(t) = \varepsilon_0 \int_{-\infty}^{\infty} d\tau \mathbf{T}^{(1)}(t; \tau) \cdot \mathbf{E}(\tau), \quad (5.26)$$

onde $\mathbf{T}^{(1)}(t; \tau)$ é a um tensor de segunda ordem o qual é função de dois tempos t e τ . No caso não linear, a polarização de n -ésima ordem $\mathbf{P}^{(n)}(t)$ é proporcional à potência n -ésima do $\mathbf{E}(t)$, mas antes $\mathbf{P}(t)$ é expressado em termos do tensor $\mathbf{T}^{(n)}(t; \tau_1, \dots, \tau_n)$ de $n + 1$ -ésima ordem como

$$\mathbf{P}^{(n)}(t) = \varepsilon_0 \int_{-\infty}^{\infty} d\tau_1 \cdots \int_{-\infty}^{\infty} d\tau_n \mathbf{T}^{(n)}(t; \tau_1, \dots, \tau_n) | \mathbf{E}(\tau_1) \cdots \mathbf{E}(\tau_n), \quad (5.27)$$

onde $\mathbf{P}^{(n)}(t)$ é invariante no tempo, qualquer deslocamento temporal da condução do campo elétrico simplesmente resulta em um correspondente deslocamento temporal da polarização induzida. Se trocamos t por $t + t_0$ na eq. 5.27, onde t_0 é um tempo arbitrário, obtém-se

$$\mathbf{P}^{(n)}(t + t_0) = \varepsilon_0 \int_{-\infty}^{\infty} d\tau_1 \dots \int_{-\infty}^{\infty} d\tau_n \mathbf{T}^{(n)}(t + t_0; \tau_1, \dots, \tau_n) | \mathbf{E}(\tau_1) \dots \mathbf{E}(\tau_n), \quad (5.28)$$

pelo princípio de invariância temporal, $\mathbf{P}^{(n)}$ deve ser idêntico à polarização induzida por campos elétricos deslocados temporalmente $\mathbf{E}(\tau_1 + t_0), \dots, \mathbf{E}(\tau_n + t_0)$:

$$\mathbf{P}^{(n)}(t + t_0) = \varepsilon_0 \int_{-\infty}^{\infty} d\tau_1 \dots \int_{-\infty}^{\infty} d\tau_n \mathbf{T}^{(n)}(t; \tau_1, \dots, \tau_n) | \mathbf{E}(\tau_1 + t_0) \dots \mathbf{E}(\tau_n + t_0) \quad (5.29)$$

Fazendo $\tau_1 \rightarrow \tau'_1 - t_0, \dots, \tau_n \rightarrow \tau'_n - t_0$; obtemos

$$\mathbf{P}^{(n)}(t + t_0) = \varepsilon_0 \int_{-\infty}^{\infty} d\tau_1 \dots \int_{-\infty}^{\infty} d\tau_n \mathbf{T}^{(n)}(t; \tau'_1 - t_0, \dots, \tau'_n - t_0) | \mathbf{E}(\tau'_1) \dots \mathbf{E}(\tau'_n) \quad (5.30)$$

Trocando $\tau'_1 \rightarrow \tau_1, \dots, \tau'_n \rightarrow \tau_n$; obtem-se

$$\mathbf{P}^{(n)}(t + t_0) = \varepsilon_0 \int_{-\infty}^{\infty} d\tau_1 \dots \int_{-\infty}^{\infty} d\tau_n \mathbf{T}^{(n)}(t; \tau_1 - t, \dots, \tau_n - t) | \mathbf{E}(\tau_1) \dots \mathbf{E}(\tau_n) \quad (5.31)$$

Comparando as eqs. 5.28 e 5.31, observa-se que:

$$\mathbf{T}^{(n)}(t + t_0; \tau_1, \dots, \tau_n) = \mathbf{T}^{(n)}(t; \tau_1 - t, \dots, \tau_n - t) \quad (5.32)$$

Agora, trocamos $t \rightarrow 0$ e $t_0 \rightarrow t$ na eq. 5.31 e obtemos

$$\mathbf{P}^{(n)}(t) = \varepsilon_0 \int_{-\infty}^{\infty} d\tau_1 \dots \int_{-\infty}^{\infty} d\tau_n \mathbf{T}^{(n)}(0; \tau_1 - t, \dots, \tau_n - t) | \mathbf{E}(\tau_1) \dots \mathbf{E}(\tau_n) \quad (5.33)$$

Deste processo, concluímos que

$$\mathbf{T}^{(n)}(t; \tau_1, \dots, \tau_n) = \mathbf{T}^{(n)}(0; \tau_1 - t, \dots, \tau_n - t) \equiv \mathbf{R}^{(n)}(t - \tau_1, \dots, t - \tau_n), \quad (5.34)$$

onde $\mathbf{R}^{(n)}$ é a função resposta da polarização n -ésima ordem do meio, o qual, só tem dependência da diferença dos tempos $\tau - t$, onde τ é o tempo do campo elétrico \mathbf{E} e t é o

tempo da polarização $\mathbf{P}^{(n)}$.

Das equações 5.27 e 5.34, obtemos

$$\mathbf{P}^{(n)}(\mathbf{t}) = \varepsilon_0 \int_{-\infty}^{\infty} d\tau_1 \dots \int_{-\infty}^{\infty} d\tau_n \mathbf{R}^{(n)}(\mathbf{t} - \tau_1, \dots, \mathbf{t} - \tau_n) | \mathbf{E}(\tau_1) \dots \mathbf{E}(\tau_n), \quad (5.35)$$

o qual é equivalente a

$$\mathbf{P}^{(n)}(\mathbf{t}) = \varepsilon_0 \int_{-\infty}^{\infty} d\tau_1 \dots \int_{-\infty}^{\infty} d\tau_n \mathbf{R}^{(n)}(\tau_1, \dots, \tau_n) | \mathbf{E}(\mathbf{t} - \tau_1) \dots \mathbf{E}(\mathbf{t} - \tau_n) \quad (5.36)$$

Restrições sobre $\mathbf{R}^{(n)}$:

1. **Condição de causalidade.** Implica que, se algum tempo τ_i é menor que zero ($\tau_i < 0$, para $i = 1, \dots, n$) então $\mathbf{R}^{(n)}(\tau_1, \dots, \tau_n) \rightarrow 0$, para garantir que $\mathbf{P}^{(n)}(t)$ dependa só dos valores do campo depois do tempo t .
2. **Condição de realidade.** Desde que, tanto os campos elétricos ($\mathbf{E}(\tau_i)$, $i = 1, \dots, n$) e a polarização ($\mathbf{P}^{(n)}(t)$) são reais, então, a função de resposta ($\mathbf{R}^{(n)}(\tau_1, \dots, \tau_n)$) também deve ser real.

Por outro lado, a propriedade de *simetria de perturbação intrínseca* nos diz que a função resposta não muda quando permutamos tanto a direção e o tempo de um campo elétrico com a direção e o tempo de outro campo.

5.3.2 Domínio da frequência: tensor susceptibilidade.

Na seção anterior as relações entre a polarização e o campo foram descritas como funções do tempo. Mas fazendo uso da transformada de Fourier é possível descrever esta relação no domínio das frequências. Portanto, o tensor susceptibilidade surge quando o campo elétrico $\mathbf{E}(t)$ é expressa em termos de sua transformada de Fourier $\mathbf{E}(\omega)$ através da integral de identidade de Fourier:

$$\mathbf{E}(t) = \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \mathbf{E}(\omega) \exp(-i\omega t), \quad (5.37)$$

onde

$$\mathbf{E}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\tau \mathbf{E}(\tau) \exp(i\omega\tau) \quad (5.38)$$

considerando isto, na eq. 5.36 obtemos a polarização não linear de n -ésima ordem $\mathbf{P}^{(n)}(t)$ da forma

$$\mathbf{P}^{(n)}(t) = \varepsilon_0 \int_{-\infty}^{\infty} d\omega_1 \dots \int_{-\infty}^{\infty} d\omega_n \chi^{(n)}(-\omega_\sigma; \omega_1, \dots, \omega_n) | \mathbf{E}(\omega_1) \dots \mathbf{E}(\omega_n) \exp(-i\omega_\sigma t), \quad (5.39)$$

onde

$$\chi^{(n)}(-\omega_\sigma; \omega_1, \dots, \omega_n) = \int_{-\infty}^{\infty} d\tau_1 \dots \int_{-\infty}^{\infty} d\tau_n \mathbf{R}^{(n)}(\tau_1, \dots, \tau_n) \exp(i \sum_j \omega_j \tau_j) \quad (5.40)$$

é a susceptibilidade óptica não linear de n -ésima ordem e $\omega_\sigma = \omega_1 + \dots + \omega_n$.

A susceptibilidade $\chi^{(n)}$ está sujeito às restrições de:

1. **Condição de causalidade.** Implicando que $\chi^{(n)}(-\omega_\sigma; \omega_1, \dots, \omega_n)$ é analítica quando todas as frequências se encontram no semi-plano superior.
2. **Condição de realidade.** Esta condição é generalizada para

$$[\chi^{(n)}(-\omega_\sigma; \omega_1, \dots, \omega_n)]^* = \chi^{(n)}(\omega_\sigma^*; -\omega_1^*, \dots, -\omega_n^*) \quad (5.41)$$

A propriedade de simetria de perturbação implica que $\chi_{\mu\alpha_1\dots\alpha_n}^{(n)}(-\omega_\sigma; \omega_1, \dots, \omega_n)$ é invariante para todas as $n!$ permutações dos n pares $(\alpha_i; \omega_i), \dots, (\alpha_n; \omega_n)$; onde α_i indica a direção do campo $\mathbf{E}(\omega_i)$ para $i = 1, \dots, n$, e μ indica a direção da polarização $\mathbf{P}^{(n)}$.

5.4 Susceptibilidade não linear de terceira ordem

A partir da polarização não linear de terceira ordem podemos calcular a susceptibilidade não linear de terceira. Para isso fazemos $n = 3$ na eq. 5.25 e obtemos:

$$\mathbf{P}^{(3)}(t) = V^{-1} Tr[\rho_3(t)\mathbf{Q}], \quad (5.42)$$

com

$$\rho_3(t) = (i\hbar)^{-3} U_0(t) \int_{-\infty}^t d\tau_1 \int_{-\infty}^{\tau_1} d\tau_2 \int_{-\infty}^{\tau_2} d\tau_3 [H'_I(\tau_1), [H'_I(\tau_2), [H'_I(\tau_3), \rho_0]]] U_0(-t) \quad (5.43)$$

Substituindo $\rho_3(t)$ em $\mathbf{P}^{(3)}(t)$ e analisando só a direção μ da polarização, temos:

$$P_{\mu}^{(3)}(t) = V^{-1}Tr\{(i\hbar)^{-3}U_0(t) \int_{-\infty}^t d\tau_1 \int_{-\infty}^{\tau_1} d\tau_2 \int_{-\infty}^{\tau_2} d\tau_3 \times [H'_I(\tau_1), [H'_I(\tau_2), [H'_I(\tau_3), \rho_0]]]U_0(-t)Q_{\mu}\} \quad (5.44)$$

onde:

$$H'_I(t) = U_0(-t)H_I(t)U_0(t) \quad e \quad (5.45)$$

$$H_I(t) = -\mathbf{Q} \cdot \mathbf{E}(t) = -Q_{\alpha}E_{\alpha}(t) \quad (5.46)$$

Sendo $\mathbf{E}(t)$ um vetor clássico que, portanto, comuta com $U_0(t)$ e definindo o operador momento de dipolo como:

$$\mathbf{Q}(t) = U_0(-t)\mathbf{Q}U_0(t) \quad (5.47)$$

assim:

$$H'_I(t) = -\mathbf{Q}(t) \cdot \mathbf{E}(t) = -Q_{\alpha}(t)E_{\alpha}(t) \quad (5.48)$$

Por consequência:

$$[H'_I(\tau_1), [H'_I(\tau_2), [H'_I(\tau_3), \rho_0]]] = [-Q_{\alpha}(\tau_1)E_{\alpha}(\tau_1), [-Q_{\beta}(\tau_2)E_{\beta}(\tau_2), [-Q_{\gamma}(\tau_3)E_{\gamma}(\tau_3), \rho_0]]] \quad (5.49)$$

$$= -E_{\alpha}(\tau_1)E_{\beta}(\tau_2)E_{\gamma}(\tau_3)[Q_{\alpha}(\tau_1), [Q_{\beta}(\tau_2), [Q_{\gamma}(\tau_3), \rho_0]]] \quad (5.50)$$

Substituindo este resultado em $P_{\mu}^{(3)}(t)$ e puxando fora do símbolo do traço o fator $(i\hbar)^{-3}$ e o sinal de menos, temos que:

$$P_{\mu}^{(3)}(t) = -V^{-1}(i\hbar)^{-3}Tr\{U_0(t) \int_{-\infty}^t d\tau_1 \int_{-\infty}^{\tau_1} d\tau_2 \int_{-\infty}^{\tau_2} d\tau_3 E_{\alpha}(\tau_1)E_{\beta}(\tau_2)E_{\gamma}(\tau_3) \times [Q_{\alpha}(\tau_1), [Q_{\beta}(\tau_2), [Q_{\gamma}(\tau_3), \rho_0]]]U_0(-t)Q_{\mu}\} \quad (5.51)$$

Lembrando que, $\mathbf{E}(t)$ e $U_0(t)$ comutam, deste modo, o operador $U_0(t)$ pode ser puxado através da direita dos campos elétricos. Também, a integração e os campos elétricos podem sair do símbolo do traço produzindo, assim:

$$P_\mu^{(3)}(t) = -V^{-1}(i\hbar)^{-3} \int_{-\infty}^t d\tau_1 \int_{-\infty}^{\tau_1} d\tau_2 \int_{-\infty}^{\tau_2} d\tau_3 E_\alpha(\tau_1) E_\beta(\tau_2) E_\gamma(\tau_3) \times \\ Tr\{U_0(t)[Q_\alpha(\tau_1), [Q_\beta(\tau_2), [Q_\gamma(\tau_3), \rho_0]]]U_0(-t)Q_\mu\} \quad (5.52)$$

Expressando os campos elétricos em termos de sua transformada de Fourier,

$$E_\alpha(\tau_1) = \int_{-\infty}^{\infty} d\omega_1 E_\alpha(\omega_1) \exp(-i\omega_1\tau_1) \quad (5.53)$$

$$E_\beta(\tau_2) = \int_{-\infty}^{\infty} d\omega_2 E_\beta(\omega_2) \exp(-i\omega_2\tau_2) \quad (5.54)$$

$$E_\gamma(\tau_3) = \int_{-\infty}^{\infty} d\omega_3 E_\gamma(\omega_3) \exp(-i\omega_3\tau_3) \quad (5.55)$$

e escrevendo:

$$\exp(-i\omega_1\tau_1)\exp(-i\omega_2\tau_2)\exp(-i\omega_3\tau_3) = \exp[-i\omega_1(\tau_1 - t) - i\omega_2(\tau_2 - t) - i\omega_3(\tau_3 - t)] \times \\ \exp(-i\omega_\sigma t), \quad (5.56)$$

onde

$$\omega_\sigma = \omega_1 + \omega_2 + \omega_3 \quad (5.57)$$

Depois, trocando a ordem da integração do tempo e frequência, se encontra que $P_\mu^{(3)}(t)$ aparece como:

$$P_\mu^{(3)}(t) = \varepsilon_0 \int_{-\infty}^{\infty} d\omega_1 \int_{-\infty}^{\infty} d\omega_2 \int_{-\infty}^{\infty} d\omega_3 \chi_{\mu\alpha\beta\gamma}^{(3)}(-\omega_\sigma; \omega_1, \omega_2, \omega_3) \times \\ E_\alpha(\omega_1) E_\beta(\omega_2) E_\gamma(\omega_3) \exp(-i\omega_\sigma t) \quad (5.58)$$

onde

$$\chi_{\mu\alpha\beta\gamma}^{(3)}(-\omega_\sigma; \omega_1, \omega_2, \omega_3) = -(\varepsilon_0 V)^{-1} (i\hbar)^{-3} \int_{-\infty}^t d\tau_1 \int_{-\infty}^{\tau_1} d\tau_2 \int_{-\infty}^{\tau_2} d\tau_3 \text{Tr}\{U_0(t) \times [Q_\alpha(\tau_1), [Q_\beta(\tau_2), [Q_\gamma(\tau_3), \rho_0]]] U_0(-t) Q_\mu\} \exp[-i\omega_1(\tau_1 - t) - i\omega_2(\tau_2 - t) - i\omega_3(\tau_3 - t)] \quad (5.59)$$

é a susceptibilidade de terceira ordem, que resulta em [88, 91]

$$\chi_{\mu\alpha\beta\gamma}^{(3)}(-\omega_\sigma; \omega_1, \omega_2, \omega_3) = \frac{N}{\varepsilon_0} \frac{e^4}{(\hbar)^3} \frac{S_T}{3!} \sum_a \rho_0(a) \sum_{b,c,d} \left[\frac{r_{ab}^\mu r_{bc}^\alpha r_{cd}^\beta r_{da}^\gamma}{(\Omega_{da} - \omega_3 - i\Gamma_{da})(\Omega_{ca} - \omega_2 - \omega_3 - i\Gamma_{ca})(\Omega_{ba} - \omega_\sigma - i\Gamma_{ba})} + \frac{r_{ab}^\alpha r_{bc}^\mu r_{cd}^\beta r_{da}^\gamma}{(\Omega_{da} - \omega_3 - i\Gamma_{da})(\Omega_{ca} - \omega_2 - \omega_3 - i\Gamma_{ca})(\Omega_{ba} + \omega_1 + i\Gamma_{ba})} + \frac{r_{ab}^\alpha r_{bc}^\beta r_{cd}^\mu r_{da}^\gamma}{(\Omega_{da} - \omega_3 - i\Gamma_{da})(\Omega_{ba} + \omega_1 + i\Gamma_{ba})(\Omega_{ca} + \omega_1 + \omega_2 + i\Gamma_{ca})} + \frac{r_{ab}^\alpha r_{bc}^\beta r_{cd}^\gamma r_{da}^\mu}{(\Omega_{ba} + \omega_1 + i\Gamma_{ba})(\Omega_{ca} + \omega_1 + \omega_2 + i\Gamma_{ca})(\Omega_{da} + \omega_\sigma + i\Gamma_{da})} \right] \quad (5.60)$$

com $\Omega_{ij} = (E_i - E_j)/\hbar$ ($i, j = a, b, c, d$) e S_T indica a soma sobre todas as possíveis permutações dos pares (μ, ω_σ) , (α, ω_1) , (β, ω_2) e (γ, ω_3) .

5.4.1 Geração de terceiro harmônico

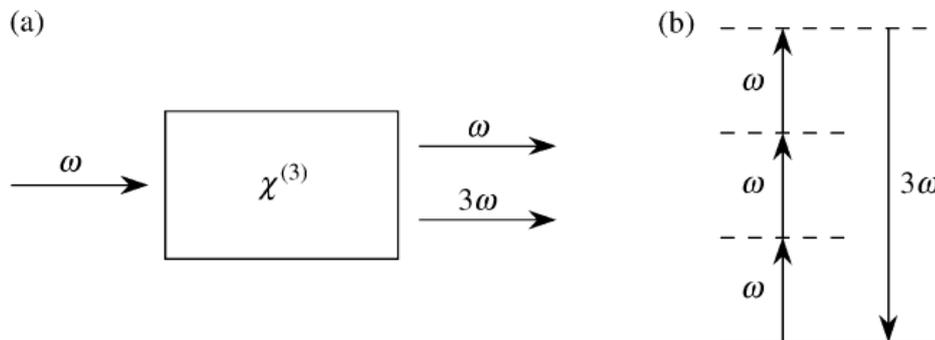


Figura 5.1: (a) Geometria da interação da geração de terceiro harmônico. (b) Diagrama de energia mostrando o processo de geração de terceiro harmônico.

Fonte: Autor [86]

A geração de terceiro harmônico (em inglês Third Harmonic Generation, THG) consiste da absorção simultânea de três fótons com a mesma frequência de radiação

($\omega_1, \omega_2, \omega_3 = \omega$) pelo meio e a emissão de um fóton com tripla frequência (3ω) por parte deste, dada por

$$\chi_{\mu\alpha\beta\gamma}^{(3)}(-3\omega; \omega, \omega, \omega) = \frac{N e^4}{\varepsilon_0 (\hbar)^3} \left[\begin{aligned} & \frac{r_{03}^\mu r_{32}^\alpha r_{21}^\beta r_{10}^\gamma}{(\Omega_{10} - 3\omega - i\Gamma_{10})(\Omega_{20} - 2\omega - i\Gamma_{20})(\Omega_{30} - 3\omega - i\Gamma_{30})} \\ & + \frac{r_{03}^\alpha r_{32}^\mu r_{21}^\beta r_{10}^\gamma}{(\Omega_{10} - \omega - i\Gamma_{10})(\Omega_{20} - 2\omega - i\Gamma_{20})(\Omega_{30} + \omega + i\Gamma_{30})} \\ & + \frac{r_{03}^\alpha r_{32}^\beta r_{21}^\mu r_{10}^\gamma}{(\Omega_{10} - \omega - i\Gamma_{10})(\Omega_{30} + \omega + i\Gamma_{30})(\Omega_{20} + 2\omega + i\Gamma_{20})} \\ & + \frac{r_{03}^\alpha r_{32}^\beta r_{21}^\gamma r_{10}^\mu}{(\Omega_{30} + \omega + i\Gamma_{30})(\Omega_{20} + 2\omega + i\Gamma_{20})(\Omega_{10} + 3\omega + i\Gamma_{10})} \end{aligned} \right] \quad (5.61)$$

onde consideramos inicialmente que o sistema estava no estado fundamental $E_a = E_0$, quer dizer que $\rho_0(a) = \delta_{a0}$, e se consideraram os três primeiros estados excitados. Também se considerou a soma de todas as possíveis permutações, dando 24 termos, isto é, os 4 termos na eq. 5.61 se repetiam 6 vezes.

As ressonâncias podem acontecer quando as frequências ópticas e/ou combinações delas coincidem ou estão perto das transições moleculares apropriadas.

A Fig. 5.1a descreve de forma simples, com níveis virtuais, a geração de terceiro harmônico.

5.4.2 Índice de refração não linear

A mudança do índice de refração devido à polarização eletrônica ocorre quando a frequência da luz incidente está longe de uma ressonância do material, mas a amplitude do campo elétrico é grande o suficiente para produzir uma distorção na nuvem eletrônica. Neste caso a origem da refração não linear está na redistribuição espacial da nuvem eletrônica que produz uma contribuição não linear na polarização elétrica do meio. Em meios dielétricos que possuam simetria de inversão, é o termo relacionado com a parte real da susceptibilidade não linear que oscila na frequência do campo incidente, o responsável pelo fenômeno da refração não linear.

Considerando uma onda monocromática incidindo sobre um meio centrossimétrico, com não linearidade de terceira ordem. A polarização não linear induzida neste material pode ser expressa como:

$$\mathbf{P}^{(NL)}(\omega) = 3\epsilon_0\chi_{1111}^{(3)}|\mathbf{E}(\omega)|^2\mathbf{E}(\omega), \quad (5.62)$$

onde o fator 3 corresponde à soma de três comutações da onda incidente e $\chi^{(3)}$ toma a forma de uma constante devido ao meio ser isotrópico.

A polarização total pode ser expressa como a soma dos termos da polarização linear mais o da polarização não linear, de forma que

$$\mathbf{P}(\omega) = \epsilon_0\chi^{(1)}\mathbf{E}(\omega) + 3\epsilon_0\chi^{(3)}(\omega)|\mathbf{E}(\omega)|^2\mathbf{E}(\omega) = \epsilon_0\chi_{ef}\mathbf{E}(\omega), \quad (5.63)$$

onde a susceptibilidade efetiva do meio, χ_{ef} , pode ser expressa como função do campo elétrico. Substituindo a eq. 5.63 na expressão que associa a polarização ao vetor de deslocamento $D = \epsilon_0E + P$, observa-se que a constante dielétrica do meio pode ser dada portanto

$$\varepsilon(\omega) = \epsilon_0(1 + \chi^{(1)}(\omega) + 3\epsilon_0\chi^{(3)}(\omega)|\mathbf{E}(\omega)|^2). \quad (5.64)$$

Por outro lado, sabemos que a constante elétrica de um material também pode ser dada por:

$$\varepsilon(\omega) = \left(n + i\frac{\alpha c}{2\omega}\right)^2, \quad (5.65)$$

onde α representa o coeficiente de absorção e c a velocidade da luz. Para o caso em que a absorção do material é muito menor que o índice de refração, de forma que esta possa ser desprezada, e considerando somente a parte real desta equação, obtém-se que o índice de refração pode ser dado por

$$n = n_0 \left(1 + \frac{3\text{Re}\{\chi^{(3)}(\omega)\}|\mathbf{E}(\omega)|^2}{n_0^2}\right)^{1/2} \approx n_0 + \frac{3}{2} \frac{\text{Re}\{\chi^{(3)}(\omega)\}|\mathbf{E}(\omega)|^2}{n_0} \quad (5.66)$$

Para um grande número de materiais, podemos modelar o índice de refração como uma função linear da intensidade do campo incidente, ou seja,

$$n = n_0 + n_2I, \quad (5.67)$$

onde $I = 2n_0\epsilon_0c|\mathbf{E}(\omega)|^2$ é a intensidade do campo incidente e n_2 é definido como o índice de refração não linear de terceira ordem do material. Com as duas eqs. anteriores podemos relacionar o índice de refração não linear à parte real do tensor susceptibilidade não linear

de terceira ordem.

$$n_2 = \frac{3 \operatorname{Re}\{\chi^{(3)}(\omega)\}}{4 n_0^2 \varepsilon_0 c}. \quad (5.68)$$

5.4.3 Coeficiente de absorção não linear

Outro processo não linear, associado com a interação de um feixe laser com um meio não linear, é a absorção não linear. Mecanismos físicos de diferentes naturezas podem contribuir para a absorção não linear, por exemplo, pode estar associada com a absorção de dois fótons, absorção do estado excitado, absorção multifotônica em geral.

Aqui estudaremos a absorção simultânea de três fótons entre três estados sem que exista uma ressonância real para uma transição intermediária de um fóton. Este processo ocorre envolvendo estados virtuais. Para que o processo de absorção de três fótons seja eficiente, os fótons devem ser fornecidos numa taxa suficientemente alta para que exista uma probabilidade razoável de que os três fótons estejam presentes simultaneamente, o que torna o processo de absorção de três fótons dependente da intensidade do feixe do laser incidente.

Este processo óptico não linear está relacionado com a parte imaginária da susceptibilidade não linear. Conforme o procedimento seguido para o índice de refração não linear, deduzimos a expressão para o coeficiente de absorção de três fótons. Para isso, igualamos as partes imaginárias das eqs. 5.64 e 5.65, e obtemos:

$$\alpha = \frac{\omega}{nc} \operatorname{Im}\{\chi^{(1)}(\omega)\} + \frac{3\omega}{nc} \operatorname{Im}\{\chi^{(3)}(\omega)\} |\mathbf{E}(\omega)|^2. \quad (5.69)$$

Considerando o termo da refração não linear ($n = n_0$) e a intensidade do feixe óptico proporcional à amplitude do campo elétrico, temos:

$$\alpha = \frac{\omega}{n_0 c} \operatorname{Im}\{\chi^{(1)}(\omega)\} + \frac{3\omega}{2n_0^2 c^2 \varepsilon_0} \operatorname{Im}\{\chi^{(3)}(\omega)\} I. \quad (5.70)$$

Também podemos modelar o coeficiente de absorção como uma função linear da intensidade do campo incidente,

$$\alpha = \alpha_0 + \alpha_2 I, \quad (5.71)$$

onde $\alpha_0 = \frac{\omega}{n_0 c} \operatorname{Im}\{\chi^{(1)}(\omega)\}$ é o coeficiente de absorção linear, e α_2 é o coeficiente de absorção não linear que está relacionado com a parte imaginária da susceptibilidade de terceira ordem mediante:

$$\alpha_2 = \frac{3\omega}{2m_0^2 c^2 \varepsilon_0} \text{Im}\{\chi^{(3)}(\omega)\} \quad (5.72)$$

6 PROPRIEDADES ÓPTICAS NÃO LINEARES DE PQ's SEMICONDUCTORES

Neste capítulo estudamos as propriedades ópticas não lineares de terceira ordem de um ponto quântico semiconductor unidimensional com confinamento semi-parabólico na aproximação de massa efetiva e através do formalismo da matriz da densidade. Trabalhos anteriores [21, 22] mostram que as propriedades ópticas não lineares melhoram muito quando éxcitons estão presentes no PQ semiconductor no lugar de só elétrons, isso no regime de confinamento forte onde os níveis de energia encontram-se igualmente espaçados; mas quando o confinamento torna-se fraco a energia produto da interação de Coulomb entre as partículas que conformam o éxciton (um elétron e um buraco) fica mais intensa que a energia potencial de confinamento causando mudanças no espectro de energia, o que resulta na redução da intensidade do terceiro harmônico e no surgimento de múltiplos picos no espectro da $\chi^{(3)}$, como também mudanças no índice de refração e no coeficiente de absorção não lineares [23]. Neste capítulo estudamos como as propriedades ópticas não lineares de terceira ordem de um PQ semiconductor unidimensional são afetadas pelo efeito *screening* sobre as partículas do éxciton.

6.1 Modelo e formalismo

Na aproximação de massa efetiva, o *screening* sobre as partículas do éxciton (o elétron e o buraco) pode ser incluído no Hamiltoniano excitônico de um ponto quântico unidimensional confinado por um potencial semi-parabólico [21, 22, 92] como

$$H = \frac{p_e^2}{2m_e^*} + \frac{p_h^2}{2m_h^*} + V_0^e(x_e) + V_0^h(x_h) - \frac{q^2 e^{-k_s|x_e-x_h|}}{4\pi\varepsilon|x_e-x_h|}, \quad (6.1)$$

onde o subíndice e e h referem-se ao elétron e ao buraco, respectivamente. m_e^* e m_h^* representam as massas efetivas e ε é a permissividade do material semiconductor. O decaimento exponencial atenua a interação de Coulomb elétron-buraco original devido ao efeito *screening*, onde $1/k_s$ é o comprimento de *screening*. O potencial de confinamento V_0 é considerado um potencial semi-parabólico com a mesma frequência de oscilação para o elétron e buraco, dado por

$$V_0^i(x_i) = \begin{cases} \frac{1}{2}m_i^*\omega_0^2x_i^2, & x_i > 0, \\ \infty, & x_i \leq 0. \end{cases} \quad (6.2)$$

O Hamiltoniano da eq. 6.1 pode ser reescrito usando as coordenadas do centro de

massa $X = (m_e^* x_e + m_h^* x_h)/(m_e^* + m_h^*)$ e as coordenadas relativas $x = x_e - x_h$ como

$$H = H_X + H_x, \quad (6.3)$$

onde

$$H_X = \frac{P^2}{2M} + \frac{M\omega_0^2 X^2}{2}, \quad (6.4)$$

e

$$H_x = \frac{p^2}{2\mu} + \frac{\mu\omega_0^2 x^2}{2} - \frac{q^2 e^{-k_s|x|}}{4\pi\varepsilon|x|}, \quad (6.5)$$

com $M = m_e^* + m_h^*$, $1/\mu = 1/m_e^* + 1/m_h^*$ (μ é a massa reduzida do par elétron-buraco). P e p são o momento do centro de massa e movimento relativo, respectivamente. Portanto, da eq. 6.3 a função de onda que representa todo o sistema é definida como

$$\Psi(x_e, x_h) = \Phi(X)\Phi(x). \quad (6.6)$$

e a energia total do sistema é

$$E = E_X + E_x \quad (6.7)$$

O Hamiltoniano associado com o movimento do centro de massa é o de um oscilador harmônico restringido para $X > 0$, para os quais as autofunções como as autoenergias associadas são analiticamente conhecidas [23, 92–95]

$$\Phi(X) = N_l \exp(-a^2 X^2/2) H_{2l+1}(aX), \quad (6.8)$$

$$E_X = \left(2l + \frac{3}{2}\right) \hbar\omega_0, \quad (l = 0, 1, 2, \dots), \quad (6.9)$$

onde $a = \sqrt{M\omega_0/\hbar}$, $N_l = [\sqrt{\pi}2^{2l}(2l+1)!/a]^{-1/2}$ e H_{2l+1} são os polinômios de Hermite da ordem $2l+1$, isto é soluções ímpares do oscilador harmônico.

Em relação ao movimento relativo elétron-buraco, suas autofunções e autoenergias são dadas pela equação

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\mu\omega_0^2 x^2}{2} - \frac{q^2 e^{-k_s|x|}}{4\pi\varepsilon|x|} \right] \Phi(x) = E_x \Phi(x), \quad (6.10)$$

a qual é uma equação de Schrödinger independente do tempo e não tem solução analítica para todo o Hamiltoniano. Reescrevendo esta eq. 6.10 em termos do comprimento de escala típica das oscilações $L = \sqrt{\hbar/\mu\omega_0}$ (usado como comprimento de confinamento caraterístico), do parâmetro *screening* adimensional $\lambda = k_s a_0$ e do raio de Bohr excitônico do par elétron-buraco ($a_0 = 4\pi\epsilon\hbar^2/\mu q^2$), obtem-se

$$\left[-\frac{\partial^2}{\partial u^2} + u^2 - \frac{2\beta e^{-\lambda\beta|u|}}{|u|} \right] \Phi(u) = \frac{2E}{\hbar\omega_0} \Phi(u), \quad (6.11)$$

onde $u = x/L$, e $\beta = L/a_0$ é o parâmetro de confinamento. Esta eq. 6.11 pode ser resolvida discretizando a coordenada adimensional u em um número muito grande de pontos. Na prática, consideramos um valor máximo x_{max} muito maior do que o comprimento de confinamento caraterístico e dividimos este segmento em um grande número N de pontos igualmente espaçados. Usando uma aproximação padrão de diferenças finitas, chegamos à seguinte relação discretizada

$$-\Phi_{j+1} - \Phi_{j-1} + \left[2 + j^2 S^4 - \frac{2\beta S e^{-\lambda\beta j S}}{j} \right] \Phi_j = \frac{2ES^2}{\hbar\omega_0} \Phi_j, \quad (6.12)$$

onde $j = 1, 2, \dots, N$ e $S = u_{max}/N$ é o tamanho do passo unidimensional ($u_{max} = x_{max}/L$). A diagonalização direta de uma matriz numérica fornece a solução discretizada para suas autofunções e suas respectivas autoenergias. Tem sido mostrado que este procedimento dá resultados muito precisos para os estados de nível mais baixos sempre que o passo de discretização x_{max}/N seja muito menor do que o comprimento das escalas L e a_0 [96, 97].

Aqui estamos interessados em estudar como o *screening* sobre a interação elétron-buraco afeta na contribuição das transições excitônicas na resposta não linear do meio a um campo de radiação óptica de frequência ω . Em particular, considera-se o processo de geração de terceiro harmônico onde o sistema absorve três fótons do campo de radiação e emite um único fóton de frequência 3ω . Usando o formalismo da matriz densidade e considerando os primeiros quatros níveis, a susceptibilidade óptica não linear de terceira ordem, mais precisamente a geração de terceiro harmônico, é dada por $\chi^{(3)}(3\omega) = A\tilde{\chi}^{(3)}$, onde $A = q^4 N L^4 / \epsilon_0 (\hbar\omega_0)^3$ e $\tilde{\chi}^{(3)}(3\omega)$ é uma susceptibilidade adimensional, dada por [84, 86, 87, 91]

$$\begin{aligned} \tilde{\chi}^{(3)}(3\omega) = & M_{01}M_{12}M_{23}M_{30} \times [f_1^-(\omega)f_2^-(\omega)f_3^-(\omega) + f_1^-(\omega)f_2^-(\omega)g_3(\omega) \\ & + f_1^-(\omega)f_2^+(\omega)g_3(\omega) + g_1(\omega)f_2^+(\omega)g_3(\omega)] \end{aligned} \quad (6.13)$$

com

$$M_{nm} = \langle \Phi_m | u | \Phi_n \rangle \quad (6.14)$$

$$f_n^\pm(\omega) = \omega_0 \pm n\omega - i\Gamma_{n0} \quad (6.15)$$

$$g_n(\omega) = \omega_0 + 3\omega/n - i\Gamma_{n0}. \quad (6.16)$$

onde $|\Phi_n\rangle = \sum_j \Phi_j^n |j\rangle$ é o autovetor correspondente ao n -ésimo autoestado. Γ_{n0} é a largura da linha associado com a transição entre os estados n -ésimo e fundamental, e $\omega_{n0} = (E_n - E_0)/\hbar$. O primeiro termo da Eq. 6.13 predomina sob uma condição de tripla ressonância. Neste modelo, esta condição é atingida no regime confinamento forte. Os outros três termos tornam-se relevantes quando o confinamento se torna fraco, para o qual não se prevê ressonância tripla.

A contribuição da geração de terceiro harmônico ao índice de refração não linear e ao coeficiente de absorção não linear podem ser obtidos facilmente a partir da susceptibilidade não linear como [84, 86, 87]

$$n_2(\omega) = \frac{3\Re\chi^{(3)}(3\omega)}{4\varepsilon_0 n_0^2 c}, \quad (6.17)$$

e

$$\alpha_2(\omega) = \frac{3\omega\Im\chi^{(3)}(3\omega)}{2\varepsilon_0 n_0^2 c^2}, \quad (6.18)$$

onde ε_0 é a permissividade no vácuo, n_0 é o índice de refração linear do material, e c é a velocidade da luz no vácuo. Estas grandezas não lineares também podem ser escritas em termos de quantidades adimensionais como $n_2(\omega) = (A/\varepsilon_0 n_0^2 c)\tilde{n}_2$ e $\alpha_2(\omega) = (A\omega_0/\varepsilon_0 n_0^2 c^2)\tilde{\alpha}_2$.

6.2 Resultados

Nesta seção mostraremos os resultados numéricos que foram tomados através da diagonalização direta do Hamiltoniano adimensional com $0 < u = x/L < 10$ discretizado em 10^3 segmentos. Os valores obtidos das autoenergias e suas correspondentes autofunções no limite de confinamento extremo $\beta = 0$ estão em excelente acordo com os resultados exatos para um oscilador harmônico puro, pelo menos para os primeiros autoestados necessários para avaliar a susceptibilidade de terceiro harmônico. Considera-se um valor típico para a largura de linha das transições $\Gamma_{n0} = \Gamma_0 = 0, 1\omega_0$. A continuação se estudará

a influência do *screening* sobre a interação das partículas que conformam o éxciton na geração de terceiro harmônico e as correspondentes mudanças no índice de refração e coeficiente de absorção não lineares, cujos resultados já foram publicados [98].

6.2.1 Autoenergias mais baixas

As propriedades ópticas não lineares dependem fortemente da distribuição dos níveis de energia e em processos de geração de terceiro harmônico, ressonâncias aparecem nas frequências de radiação perto de $\omega_1 = E_{10}/\hbar$, $\omega_2 = E_{20}/2\hbar$, e $\omega_3 = E_{30}/3\hbar$. Na Fig. 6.1(a) se mostra as frequências de ressonância normalizadas (ω_n/ω_0) como função do coeficiente de confinamento $\beta = L/a_0$ para $\lambda = k_s a_0 = 1$ para os primeiros três estados excitados, no regime de confinamento forte, $\beta \ll 1$, onde a interação de Coulomb entre elétron-buraco é desconsiderada, a uniformidade entre os níveis de energia resultante do potencial de confinamento semi-parabólico leva a múltiplas ressonâncias e a grandes não linearidades. Quando o efeito do confinamento torna-se fraco, a uniformidade dos espaçamentos entre os níveis de energia se quebra devido a que a interação de Coulomb entra em jogo. Este efeito é amortecido quando o *screening* sobre a interação elétron-buraco é considerado, ver Fig. 6.1(b). Esta figura mostra as frequências de ressonância normalizadas (ω_n/ω_0) como função do parâmetro *screening* $\lambda = k_s a_0$ quando $\beta = 3$ para os primeiros três estados excitados. Quando o efeito *screening* aumenta, as curvas colapsam recuperando a uniformidade do espaçamento entre os níveis de energia, apresentando um espectro similar ao caso do regime de confinamento forte.

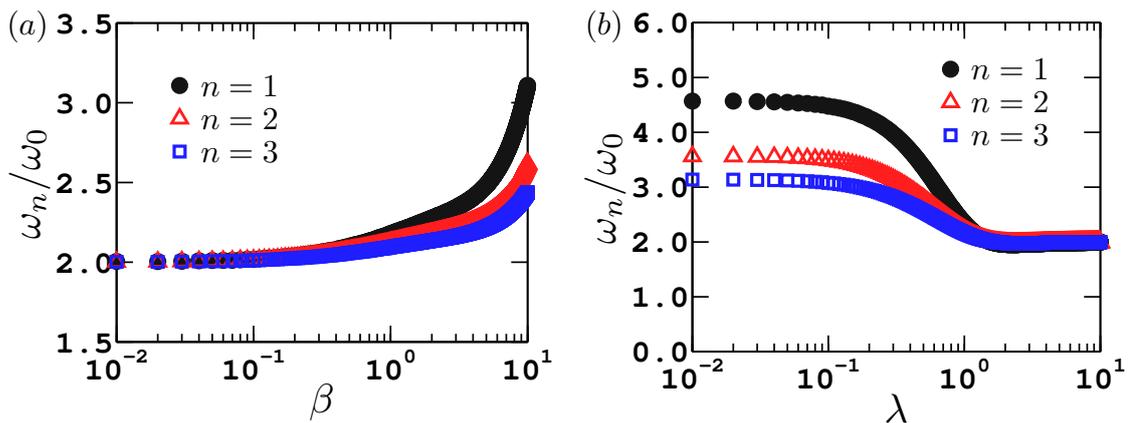


Figura 6.1: Frequências de ressonância normalizadas (ω_n/ω_0) como função do coeficiente de confinamento (a) $\beta = L/a_0$ e (b) $\lambda = k_s a_0$ para os primeiros três estados excitados, quando (a) $\lambda = 1$ e (b) $\beta = 3$.

Fonte: Autor [98]

6.2.2 Susceptibilidade de terceiro harmônico

A geração de terceiro harmônico $\chi^{(3)}$ foi determinada calculando os correspondentes elementos da matriz dipolo das autofunções obtidas numericamente do Hamiltoniano discretizado. A Fig. 6.2(a) mostra a geração de terceira ordem adimensional ($\tilde{\chi}^{(3)}$) em função da frequência normalizada ω/ω_0 e do parâmetro *screening* λ quando o parâmetro de confinamento é $\beta = 3$. No regime de *screening* fraco $\lambda \ll 1$ o espectro da susceptibilidade apresenta três picos devido às diferentes frequências de ressonâncias. No regime de *screening* forte, o espaçamento uniforme entre níveis é recuperado o que conduz a uma condição de tripla ressonância com uma não linearidade muito grande como pode ser observado perto da frequência de radiação $\omega/\omega_0 = 2$.

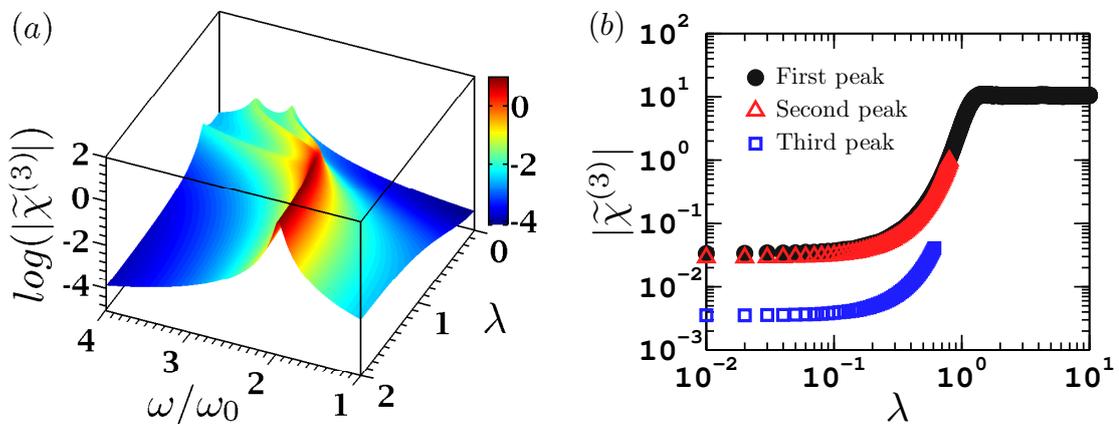


Figura 6.2: Se motra (a) espectro da susceptibilidade de terceiro harmônico ($|\tilde{\chi}^{(3)}(3\omega)|$) como função da frequência de radiação ω/ω_0 e do parâmetro *screening* λ e (b) os valores dos picos da susceptibilidade de terceira ordem adimensional como função do parâmetro λ . Para o parâmetro de confinamento $\beta = 3$ em ambos casos.

Fonte: Autor [98]

A Fig. 6.2(b) Mostra os valores dos picos da susceptibilidade de terceira ordem como função do parâmetro λ para o parâmetro de confinamento $\beta = 3$. Com o aumento do parâmetro λ os três picos colapsam devido a que o espaçamento uniforme entre níveis de energia é recuperado, o que conduz a uma condição de tripla ressonância. Nesse caso o primeiro termo da eq. 6.13 é o que predomina sobre os outros e $|\tilde{\chi}^{(3)}(3\omega)|$ apresenta um incremento na magnitude de duas ordens mais do que no regime de *screening* fraco.

6.2.3 Índice de refração e coeficiente de absorção não lineares

A parte real e imaginária da susceptibilidade de terceira ordem complexa traz informações em relação aos correspondentes índice de refração e coeficiente de absorção óptica não lineares. Na Fig. 6.3 apresentamos o espectro destes dois coeficientes adimensionais, (a) \tilde{n}_2 e (b) $\tilde{\alpha}_2$, em função da frequência de radiação ω/ω_0 e o parâmetro de *screening*

$\lambda = k_s a_0$ quando o parâmetro de confinamento é $\beta = 3$. Sob essas condições, como mostrado na Fig. 6.1(b), com o aumento do parâmetro de *screening* se vá recuperando a condição de múltipla ressonância devido ao fato que a frequência de ressonância se vá deslocando até recuperar a uniformidade dos espaçamentos entre os níveis de energia, onde se cumpre a condição de tripla ressonância com $\omega/\omega_0 = 2$.

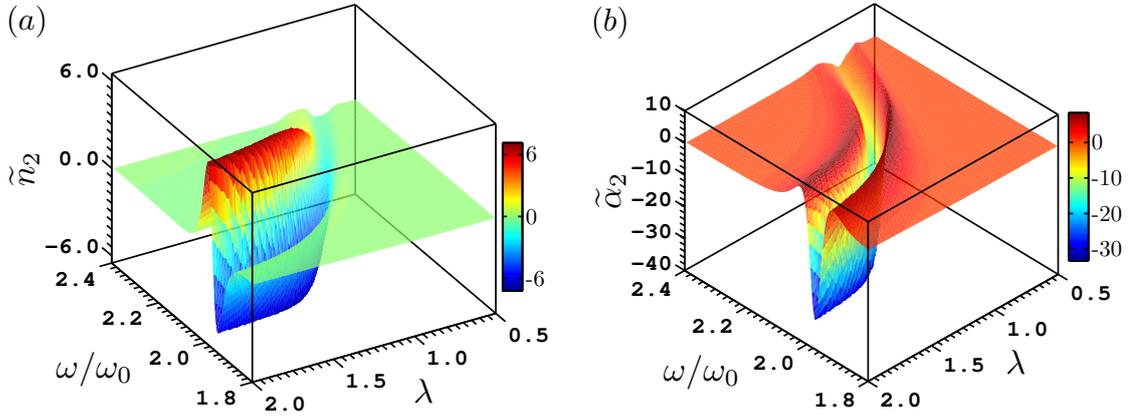


Figura 6.3: Espectro (a) do índice de refração não linear adimensional \tilde{n}_2 e (b) do coeficiente de absorção óptica não linear adimensional $\tilde{\alpha}_2$ como função da frequência de radiação ω/ω_0 e do parâmetro *screening* quando o parâmetro de confinamento é $\beta = 3$.

Fonte: Autor [98]

6.3 Conclusões

Aqui se estudou o efeito *screening* sobre o éxciton nas propriedades ópticas não lineares de terceira ordem em um ponto quântico semiconductor unidimensional com confinamento semi-parabólico no formalismo da matriz de densidade. No regime de confinamento fraco, quando a energia da interação de Coulomb é maior que a energia potencial de confinamento, produz-se mudanças no espectro de energia, o que resulta em uma diminuição da intensidade do terceiro harmônico e no surgimento de múltiplos picos no espectro de $\chi^{(3)}$, como também em grandes mudanças no índice de refração e coeficiente de absorção não lineares [23]. Quando o efeito *screening* sobre as partículas do éxciton é considerado e o comprimento *screening* torna-se muito menor que o comprimento de confinamento ($k_s^{-1} \ll L$ ou, expressado de outra forma, $\beta\lambda \gg 1$), o sistema volta a ter um espectro de energia similar ao do regime de confinamento forte, isto é, se recupera a uniformidade entre os níveis de energia tendo igual espaçamento entre eles, o que leva ao melhoramento da condição de ressonância múltipla e por consequência ao colapso dos picos no espectro da susceptibilidade de terceira ordem $\chi^{(3)}$ e melhoramento da geração do terceiro harmônico, vendo-se refletido no índice de refração e no coeficiente de absorção não lineares. Portanto, os comprimentos característicos, comprimento de confinamento e de *screening* nos pontos quânticos semicondutores, em relação ao raio de Bohr excitônico

devem ser cuidadosamente estimados para identificar os mecanismos associados com a contribuição excitônica aos processos ópticos não lineares de terceira ordem.

Esperamos que este resultado ajude na interpretação de resultados experimentais, como também na aplicação de dispositivos optoeletrônicos e fotônicos.

7 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Nesta tese estudamos as propriedades termoelétricas e ópticas não lineares de um ponto quântico semiconductor, cujas conclusões e perspectivas seguem a continuação:

- No primeiro trabalho, capítulo 4, foi estudado os efeitos de interferência quântica e interação eletrônica sobre as propriedades termoelétricas de um sistema composto por duas semi-cadeias ferromagnéticas acopladas a um ponto quântico com interação spin-órbita Rashba e interação eletrônica, na presença de um campo magnético externo e a baixas temperaturas.

Os elétrons têm a possibilidade de tunelar o ponto quântico de forma "direta", sem mudar a polarização de seus spins. A ISO Rashba acopla estados de spins opostos inter-bandas, o que cria um segundo caminho para a passagem dos elétrons através do ponto quântico, através do qual a polarização do spin dos elétrons é invertida. Na ausência de ISO Rashba, só os elétrons com spin para cima atravessam o PQ, os quais são dispersados pelo nível de energia do PQ produzindo assim ressonância tipo Breit-Wigner. Quando o PQ possui ISO Rashba, a função de transmissão apresenta um segundo pico, uma ressonância tipo Fano, o qual é produzida pela interferência entre os estados contínuos de spin para cima e o estado quase-ligado com polarização oposta de spin, conhecido como efeito Fano-Rashba.

A interação de Coulomb entre os elétrons no PQ gera mais um par de picos simétrico e antissimétrico na função de transmissão, que se vê refletido nas propriedades termoelétricas; nas condutâncias elétrica G e térmica K , e na *thermopower* S , e, em consequência, na taxa de Lorenz L e na eficiência termoelétrica ZT . Incrementos na interação de Coulomb produzem afastamentos dos picos gerados por esta interação, em relação àqueles sem interação, e entre eles mesmos.

Nas regiões antirressonantes da função de transmissão se obtém grandes valores da *thermopower*, violação à lei de Wiedemann-Franz e altos valores da figura de mérito adimensional $ZT \approx 1$. Valores de ISO Rashba t_{so} próximos do acoplamento direto V_0 geram altos valores de *thermopower* e de eficiência térmica $ZT > 1$, os quais são melhorados em 10% e 18%, respectivamente, ao considerar a interação entre os elétrons.

Portanto, efeitos de interferências quânticas (neste trabalho devido ao efeito Fano-Rashba) e interações eletrônicas geram antirressonâncias no espectro da função de transmissão, as quais melhoram a *thermopower* e a eficiência termoelétrica do sistema.

Espera-se que este estudo possa ajudar na interpretação de dados experimentais de propriedades termoelétricas através de nanodispositivos semelhantes ao apresentado,

onde interferência quântica e correlações de elétrons inevitavelmente surgem e coexistem.

Perspectivas:

Espera-se estudar os efeitos da temperatura, campo magnético sobre as propriedades termoelétricas, assim como, considerar mais pontos quânticos em paralelo e com as mesmas características ao estudado no presente trabalho.

- No segundo trabalho, capítulo 6, se estudou o efeito *screening* sobre o éxciton nas propriedades ópticas não lineares de terceira ordem em um ponto quântico semiconductor unidimensional com confinamento semi-parabólico no formalismo da matriz de densidade. No regime de confinamento fraco, quando a energia da interação de Coulomb é maior que a energia potencial de confinamento, produz-se mudanças no espectro de energia, o que resulta em uma diminuição da intensidade do terceiro harmônico e no surgimento de múltiplos picos no espectro de $\chi^{(3)}$, como também em grandes mudanças no índice de refração e coeficiente de absorção não lineares [23]. Quando o efeito *screening* sobre as partículas do éxciton é considerado e o comprimento *screening* torna-se muito menor que o comprimento de confinamento ($k_s^{-1} \ll L$ ou, expressado de outra forma, $\beta\lambda \gg 1$), o sistema volta a ter um espectro de energia similar ao do regime de confinamento forte, isto é, se recupera a uniformidade entre os níveis de energia tendo igual espaçamento entre eles, o que leva ao melhoramento da condição de ressonância múltipla e por consequência ao colapso dos picos no espectro da susceptibilidade de terceira ordem $\chi^{(3)}$ e melhoramento da geração do terceiro harmônico, vendo-se refletido no índice de refração e no coeficiente de absorção não lineares. Portanto, os comprimentos característicos, comprimento de confinamento e de *screening* nos pontos quânticos semicondutores, em relação ao raio de Bohr excitônico devem ser cuidadosamente estimados para identificar os mecanismos associados com a contribuição excitônica aos processos ópticos não lineares de terceira ordem.

Esperamos que este resultado ajude na interpretação de resultados experimentais, como também na aplicação de dispositivos optoeletrônicos e fotônicos.

Perspectivas:

Espera-se estudar o efeito de campos elétricos sobre os sistema, assim como considerar a existências de biéxcitons, e comparar os resultados utilizando o método $\mathbf{k.p}$ no lugar da aproximação da massa efetiva.

REFERÊNCIAS

- [1] C. Kittel, *Introduction to solid state physics*. Wiley, 2005.
- [2] S. Datta and B. Das, “Electronic analog of the electro-optic modulator,” *Applied Physics Letters*, vol. 56, no. 7, pp. 665–667, 1990.
- [3] A. F. Ioffe, L. S. Stil’bans, E. K. Iordanishvili, T. S. Stavitskaya, A. Gelbtuch, and G. Vineyard, *Semiconductor Thermoelements and Thermoelectric Cooling*. Infosearch Ltd., 1 ed., 1957.
- [4] R. Kim, S. Datta, and M. S. Lundstrom, “Influence of dimensionality on thermoelectric device performance,” *Journal of Applied Physics*, vol. 105, no. 3, p. 034506, 2009.
- [5] Z. P. Niu, “Thermoelectric effects in a double-dot Aharonov-Bohm interferometer with Rashba spin-orbit interaction,” *The European Physical Journal B*, vol. 82, no. 2, pp. 153–158, 2011.
- [6] Y.-S. Liu, D.-B. Zhang, X.-F. Yang, and J.-F. Feng, “The role of Coulomb interaction in thermoelectric effects of an Aharonov–Bohm interferometer,” *Nanotechnology*, vol. 22, no. 22, p. 225201, 2011.
- [7] G. Wiedemann and R. Franz, “Ueber die Wärme-Leitungsfähigkeit der Metalle,” *Annalen der Physik und Chemie*, vol. 165, no. 8, pp. 497–531, 1853.
- [8] L. Lorenz, “Bestimmung der Wärmegrade in absolutem Maasse,” *Annalen der Physik und Chemie*, vol. 223, no. 11, pp. 429–452, 1872.
- [9] E. A. Hoffmann, N. Nakpathomkun, A. I. Persson, H. Linke, H. A. Nilsson, and L. Samuelson, “Quantum-dot thermometry,” *Applied Physics Letters*, vol. 91, no. 25, p. 252114, 2007.
- [10] E. A. Hoffmann, H. A. Nilsson, J. E. Matthews, N. Nakpathomkun, A. I. Persson, L. Samuelson, and H. Linke, “Measuring Temperature Gradients over Nanometer Length Scales,” *Nano Letters*, vol. 9, no. 2, pp. 779–783, 2009.
- [11] B. Sothmann, R. Sánchez, and A. N. Jordan, “Thermoelectric energy harvesting with quantum dots,” *Nanotechnology*, vol. 26, no. 3, p. 032001, 2015.
- [12] Y. A. Bychkov and E. I. Rashba, “Properties of a 2D electron gas with lifted spectral degeneracy,” *Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters*, vol. 39, no. 2, pp. 78–81, 1984.

- [13] J. Hubbard, “Electron Correlations in Narrow Energy Bands,” *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, vol. 276, no. 1365, pp. 238–257, 1963.
- [14] R. Landauer, “Electrical resistance of disordered one-dimensional lattices,” *Philosophical Magazine*, vol. 21, no. 172, pp. 863–867, 1970.
- [15] M. Büttiker, “Four-Terminal Phase-Coherent Conductance,” *Physical Review Letters*, vol. 57, no. 14, pp. 1761–1764, 1986.
- [16] U. Sivan and Y. Imry, “Multichannel Landauer formula for thermoelectric transport with application to thermopower near the mobility edge,” *Physical Review B*, vol. 33, no. 1, pp. 551–558, 1986.
- [17] S.-F. Tang, S.-Y. Lin, and S.-C. Lee, “Near-room-temperature operation of an InAs/GaAs quantum-dot infrared photodetector,” *Applied Physics Letters*, vol. 78, no. 17, pp. 2428–2430, 2001.
- [18] H. C. Liu, M. Gao, J. McCaffrey, Z. R. Wasilewski, and S. Fafard, “Quantum dot infrared photodetectors,” *Applied Physics Letters*, vol. 78, no. 1, pp. 79–81, 2001.
- [19] U. Keller, “Recent developments in compact ultrafast lasers,” *Nature*, vol. 424, no. 6950, pp. 831–838, 2003.
- [20] A. Lee, M. Tang, Q. Jiang, J. Wu, A. Seeds, and H. Liu, “InAs/GaAs quantum-dot lasers and detectors on silicon substrates for silicon photonics,” in *2013 IEEE Photonics Conference*, pp. 474–475, IEEE, 2013.
- [21] I. Karabulut, H. Şafak, and M. Tomak, “Excitonic effects on the nonlinear optical properties of small quantum dots,” *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 41, no. 15, p. 155104, 2008.
- [22] C.-J. Zhang, K.-X. Guo, and Z.-E. Lu, “Exciton effects on the optical absorptions in one-dimensional quantum dots,” *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, vol. 36, no. 1, pp. 92–97, 2007.
- [23] J. E. Bautista, M. L. Lyra, and R. Lima, “Crossover from strong to weak exciton confinement and third-harmonic generation on one-dimensional quantum dots,” *Photonics and Nanostructures - Fundamentals and Applications*, vol. 11, no. 1, pp. 8–14, 2013.
- [24] G. Breit and E. Wigner, “Capture of Slow Neutrons,” *Physical Review*, vol. 49, no. 7, pp. 519–531, 1936.

- [25] U. Fano, “Effects of Configuration Interaction on Intensities and Phase Shifts,” *Physical Review*, vol. 124, no. 6, pp. 1866–1878, 1961.
- [26] D. Sánchez and L. Serra, “Fano-Rashba effect in a quantum wire,” *Physical Review B*, vol. 74, no. 15, p. 5, 2006.
- [27] P. A. Orellana, M. Amado, and F. Domínguez-Adame, “Fano-Rashba effect in quantum dots,” *Nanotechnology*, vol. 19, no. 19, p. 195401, 2008.
- [28] G. Wolf and Y. Chuburin, “Ballistic electron transport in a ferromagnetic quantum wire with Rashba interaction at the quantum dot,” *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, vol. 44, no. 10, pp. 2063–2068, 2012.
- [29] L. H. Thomas, “The calculation of atomic fields,” *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, vol. 23, no. 05, p. 542, 1927.
- [30] E. Fermi, “Eine statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente,” *Zeitschrift für Physik*, vol. 48, no. 1-2, pp. 73–79, 1928.
- [31] R. Resta, “Thomas-Fermi dielectric screening in semiconductors,” *Physical Review B*, vol. 16, no. 6, pp. 2717–2722, 1977.
- [32] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid state physics*. Harcourt, Inc., 1976.
- [33] R. M. Eisberg and R. Resnick, *Física quântica: átomos, moléculas, sólidos, núcleos e partículas*. Rio de Janeiro: Campus, 9 ed., 1994.
- [34] J. H. Davies, *The physics of low-dimensional semiconductors: an introduction*. New York: Cambridge University Press, 1 ed., 1998.
- [35] M. Grundmann, *Nano-Optoelectronics: Concepts, Physics and Devices*. Berlin: Springer, 2002.
- [36] L. Jacak, A. Wójs, and P. Hawrylak, *Quantum Dots*. Berlin, Heidelberg: Springer, 1998.
- [37] T. Ihn, *Semiconductor nanostructures: quantum states and electronic transport*. Oxford University Press, 2010.
- [38] E. Borovitskaya and M. S. Shur, *Quantum Dots*, vol. 25 of *Selected Topics in Electronics and Systems*. World Scientific, 2002.
- [39] F. Heinrichsdorff, A. Krost, M. Grundmann, D. Bimberg, A. Kosogov, and P. Werner, “Self-organization processes of InGaAs/GaAs quantum dots grown by metalorganic chemical vapor deposition,” *Applied Physics Letters*, 1998.

- [40] M. A. Reed, “Quantum Dots,” *Scientific American*, vol. 268, no. 1, pp. 118–123, 1993.
- [41] A. Svilans, A. M. Burke, S. F. Svensson, M. Leijnse, and H. Linke, “Nonlinear thermoelectric response due to energy-dependent transport properties of a quantum dot,” *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, vol. 82, pp. 34–38, 2016.
- [42] M. A. Sierra and D. Sánchez, “Strongly nonlinear thermovoltage and heat dissipation in interacting quantum dots,” *Physical Review B*, vol. 90, no. 11, p. 115313, 2014.
- [43] R. Scheibner, M. König, D. Reuter, A. D. Wieck, C. Gould, H. Buhmann, and L. W. Molenkamp, “Quantum dot as thermal rectifier,” *New Journal of Physics*, vol. 10, no. 8, p. 083016, 2008.
- [44] D. Stein, K. v. Klitzing, and G. Weimann, “Electron Spin Resonance on $GaAs - Al_xGa(1-x)_As$ Heterostructures,” *Physical Review Letters*, vol. 51, no. 2, pp. 130–133, 1983.
- [45] H. L. Stormer, Z. Schlesinger, A. Chang, D. C. Tsui, A. C. Gossard, and W. Wegmann, “Energy Structure and Quantized Hall Effect of Two-Dimensional Holes,” *Physical Review Letters*, vol. 51, no. 2, pp. 126–129, 1983.
- [46] Q. Wang, H. Xie, Y.-H. Nie, and W. Ren, “Enhancement of thermoelectric efficiency in triple quantum dots by the Dicke effect,” *Physical Review B*, vol. 87, no. 7, p. 075102, 2013.
- [47] L. Su, Y. Zhang, J.-O. Klein, Y. Zhang, A. Bournel, A. Fert, and W. Zhao, “Current-limiting challenges for all-spin logic devices,” *Scientific reports*, vol. 5, p. 14905, 2015.
- [48] S. Bandyopadhyay and M. Cahay, “Proposal for a spintronic femto-Tesla magnetic field sensor,” *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, vol. 27, no. 1, pp. 98–103, 2005.
- [49] J. Wan, M. Cahay, and S. Bandyopadhyay, “Digital switch and femtotesla magnetic field sensor based on Fano resonance in a spin field effect transistor,” *Journal of Applied Physics*, vol. 102, no. 3, p. 034301, 2007.
- [50] Y.-S. Liu, F. Chi, X.-F. Yang, and J.-F. Feng, “Pure spin thermoelectric generator based on a rashba quantum dot molecule,” *Journal of Applied Physics*, vol. 109, no. 5, p. 053712, 2011.

- [51] G. Papadimitriou, C. Papazoglou, and A. Pomportsis, “Optical switching: switch fabrics, techniques, and architectures,” *Journal of Lightwave Technology*, vol. 21, no. 2, pp. 384–405, 2003.
- [52] P. M. Lam, J. Wu, S. Hatch, D. Kim, M. Tang, H. Liu, J. Wilson, and R. Allison, “Effect of rapid thermal annealing on InAs/GaAs quantum dot solar cells,” *IET Optoelectronics*, vol. 9, no. 2, pp. 65–68, 2015.
- [53] G. Moore, “Cramming More Components Onto Integrated Circuits,” *Proceedings of the IEEE*, vol. 86, no. 1, pp. 82–85, 1965.
- [54] J. Wang, H. B. Sun, and D. Y. Xing, “Rashba spin precession in a magnetic field,” *Physical Review B*, vol. 69, no. 8, p. 085304, 2004.
- [55] P. Chuang, S.-C. Ho, L. W. Smith, F. Sfigakis, M. Pepper, C.-H. Chen, J.-C. Fan, J. P. Griffiths, I. Farrer, H. E. Beere, G. A. C. Jones, D. A. Ritchie, and T.-M. Chen, “All-electric all-semiconductor spin field-effect transistors,” *Nature nanotechnology*, vol. 10, no. 1, pp. 35–9, 2015.
- [56] P. Wójcik and J. Adamowski, “Electrically controlled spin-transistor operation in a helical magnetic field,” *Semiconductor Science and Technology*, vol. 31, no. 3, p. 035021, 2016.
- [57] A. Dzurak, C. Smith, C. Barnes, M. Pepper, L. Martín-Moreno, C. Liang, D. Ritchie, and G. Jones, “Thermopower measurements of semiconductor quantum dots,” *Physica B: Condensed Matter*, vol. 249, pp. 281–285, 1998.
- [58] B. J. van Wees, H. van Houten, C. W. J. Beenakker, J. G. Williamson, L. P. Kouwenhoven, D. van der Marel, and C. T. Foxon, “Quantized conductance of point contacts in a two-dimensional electron gas,” *Physical Review Letters*, vol. 60, no. 9, pp. 848–850, 1988.
- [59] D. A. Wharam, T. J. Thornton, R. Newbury, M. Pepper, H. Ahmed, J. E. F. Frost, D. G. Hasko, D. C. Peacock, D. A. Ritchie, and G. A. C. Jones, “One-dimensional transport and the quantisation of the ballistic resistance,” *Journal of Physics C: Solid State Physics*, vol. 21, no. 8, pp. L209–L214, 1988.
- [60] A. S. Dzurak, C. G. Smith, C. H. W. Barnes, M. Pepper, L. Martín-Moreno, C. T. Liang, D. A. Ritchie, and G. A. C. Jones, “Thermoelectric signature of the excitation spectrum of a quantum dot,” *Physical Review B*, vol. 55, no. 16, pp. R10197–R10200, 1997.
- [61] T. A. Costi and V. Zlatić, “Thermoelectric transport through strongly correlated quantum dots,” *Physical Review B*, vol. 81, no. 23, p. 235127, 2010.

- [62] I. A. Shelykh and N. G. Galkin, “Fano and Breit-Wigner resonances in carrier transport through Datta and Das spin modulators,” *Physical Review B*, vol. 70, no. 20, p. 205328, 2004.
- [63] R. P. A. Lima and P. A. Orellana, “Conductance and Thermopower of a Quantum Dot with Fano-Rashba Effect,” *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, vol. 26, no. 6, pp. 2209–2212, 2013.
- [64] S. Datta, *Electronic transport in mesoscopic systems*. Cambridge University Press, 1995.
- [65] G. Grosso and G. Pastori Parravicini, *Solid state physics*. California: Academic Press, 2000.
- [66] M. Di Ventra, *Electrical transport in nanoscale systems*. Cambridge University Press, 2008.
- [67] A. Szafer and A. D. Stone, “Theory of Quantum Conduction through a Constriction,” *Physical Review Letters*, vol. 62, no. 3, pp. 300–303, 1989.
- [68] D. S. Fisher and P. A. Lee, “Relation between conductivity and transmission matrix,” *Physical Review B*, vol. 23, no. 12, pp. 6851–6854, 1981.
- [69] L. E. Bell, “Cooling, Heating, Generating Power, and Recovering Waste Heat with Thermoelectric Systems,” *Science*, vol. 321, no. 5895, pp. 1457–1461, 2008.
- [70] Y. Wang, N. S. Rogado, R. J. Cava, and N. P. Ong, “Spin entropy as the likely source of enhanced thermopower in $Na_xCo_2O_4$,” *Nature*, vol. 423, no. 6938, pp. 425–428, 2003.
- [71] A. I. Hochbaum, R. Chen, R. D. Delgado, W. Liang, E. C. Garnett, M. Najarian, A. Majumdar, and P. Yang, “Enhanced thermoelectric performance of rough silicon nanowires,” *Nature*, vol. 451, no. 7175, pp. 163–167, 2008.
- [72] H. J. Goldsmid, *Introduction to thermoelectricity*. Springer, 2010.
- [73] V. Zlatić and R. Monnier, *Modern theory of thermoelectricity*. Oxford University Press, 2014.
- [74] F. J. DiSalvo, “Thermoelectric cooling and power generation,” *Science*, vol. 285, no. 5428, pp. 703–706, 1999.
- [75] S. Datta, *Lessons from nanoelectronics: a new perspective on transport*. World Scientific Publishing Co, 2012.

- [76] G. S. Kumar, G. Prasad, and R. O. Pohl, “Experimental determinations of the Lorenz number,” *Journal of Materials Science*, vol. 28, no. 16, pp. 4261–4272, 1993.
- [77] S. Datta, *Quantum transport : atom to transistor*. Cambridge University Press, 2005.
- [78] M. Büttiker, “Role of quantum coherence in series resistors,” *Physical Review B*, vol. 33, no. 5, pp. 3020–3026, 1986.
- [79] P. W. Anderson, “Localized Magnetic States in Metals,” *Physical Review*, vol. 124, no. 1, pp. 41–53, 1961.
- [80] G. Grosso and G. Pastori Parravicini, *Solid state physics*. Elsevier, 2014.
- [81] N. F. Mott, “The Resistance and Thermoelectric Properties of the Transition Metals on JSTOR,” *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, vol. 156, no. 888, pp. 368–382, 1936.
- [82] T. H. Maiman, “Stimulated Optical Radiation in Ruby,” *Nature*, vol. 187, no. 4736, pp. 493–494, 1960.
- [83] P. A. Franken, A. E. Hill, C. W. Peters, and G. Weinreich, “Generation of Optical Harmonics,” *Physical Review Letters*, vol. 7, no. 4, pp. 118–119, 1961.
- [84] Y.-R. Shen, *Principles of nonlinear optics*. New York: John Wiley & Sons, 1984.
- [85] G. C. Baldwin, *An Introduction to Nonlinear Optics*. Boston, MA: Springer US, 1969.
- [86] R. W. Boyd, *Nonlinear optics*. Academic Press, 3 ed., 2008.
- [87] P. N. Butcher and D. . Cotter, *The elements of nonlinear optics*. Cambridge University Press, 1991.
- [88] P. N. Butcher, “Thermal and electrical transport formalism for electronic microstructures with many terminals,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 2, no. 22, pp. 4869–4878, 1990.
- [89] J. J. Sakurai and S. F. Tuan, *Modern quantum mechanics*. Addison-Wesley Pub. Co, 1994.
- [90] S. S. Mukamel, *Principles of nonlinear optical spectroscopy*. Oxford University Press, 1995.
- [91] J. E. Q. Bautista, *Estudo das propriedades ópticas não lineares de éxcitons em pontos quânticos*. Dissertação, UFAL, 2013.

- [92] S. Baskoutas, E. Paspalakis, and A. F. Terzis, “Effects of excitons in nonlinear optical rectification in semiparabolic quantum dots,” *Physical Review B*, vol. 74, no. 15, p. 153306, 2006.
- [93] I. Karabulut, H. Şafak, and M. Tomak, “Nonlinear optical rectification in asymmetrical semiparabolic quantum wells,” *Solid State Communications*, vol. 135, no. 11, pp. 735–738, 2005.
- [94] Y.-B. Yu, S.-N. Zhu, and K.-X. Guo, “Exciton effects on the nonlinear optical rectification in one-dimensional quantum dots,” *Physics Letters A*, vol. 335, no. 2, pp. 175–181, 2005.
- [95] S. Baskoutas, E. Paspalakis, and A. F. Terzis, “Excitonic effects in nonlinear optical rectification in small semi-parabolic quantum dots,” *physica status solidi (c)*, vol. 4, no. 2, pp. 292–294, 2007.
- [96] R. Lima and M. Amado, “Electronic states of on- and off-center donors in quantum rings of finite width,” *Journal of Luminescence*, vol. 128, no. 5, pp. 858–861, 2008.
- [97] M. Amado, R. P. A. Lima, C. González-Santander, and F. Domínguez-Adame, “Donor-bound electrons in quantum rings under magnetic fields,” *Physical Review B*, vol. 76, no. 7, p. 073312, 2007.
- [98] J. E. Q. Bautista, M. L. Lyra, and R. P. A. Lima, “Screening effect on the exciton mediated nonlinear optical susceptibility of semiconductor quantum dots,” *Optics Express*, vol. 22, no. 23, p. 28270, 2014.
- [99] W. Greiner, *Relativistic quantum mechanics: wave equations*. Springer, 3 ed., 2000.
- [100] L. de la Peña, *Introducción a la mecánica cuaántica*. México: FEC, UNAM, 3^a ed., 2006.
- [101] J. J. Sakurai, *Advanced quantum mechanics*. Addison-Wesley Pub. Co, 1967.
- [102] C. R. Ast, J. Henk, A. Ernst, L. Moreschini, M. C. Falub, D. Pacilé, P. Bruno, K. Kern, and M. Grioni, “Giant spin splitting through surface alloying,” *Physical review letters*, vol. 98, no. 18, p. 186807, 2007.
- [103] J. Nitta, T. Akazaki, H. Takayanagi, and T. Enoki, “Gate Control of Spin-Orbit Interaction in an Inverted $In_{0.53}Ga_{0.47}As/In_{0.52}Al_{0.48}As$ Heterostructure,” *Physical Review Letters*, vol. 78, no. 7, pp. 1335–1338, 1997.
- [104] A. Manchon, H. C. Koo, J. Nitta, S. M. Frolov, and R. A. Duine, “New perspectives for Rashba spin–orbit coupling,” *Nature Materials*, vol. 14, no. 9, pp. 871–882, 2015.

- [105] E. H. Hasdeo, A. R. T. Nugraha, M. S. Dresselhaus, and R. Saito, “Breit-Wigner-Fano line shapes in Raman spectra of graphene,” *Physical Review B*, vol. 90, no. 24, p. 245140, 2014.
- [106] F. W. Wise, “Lead salt quantum dots: the limit of strong quantum confinement,” *Accounts of Chemical Research*, vol. 33, no. 11, pp. 773–780, 2000.
- [107] A. L. Efros and A. L. Efros, “Interband absorption of light in a semiconductor sphere,” *Soviet Physics Semiconductors-Ussr*, vol. 16, no. 7, pp. 772–775, 1982.
- [108] A. D. Yoffe, “Low-dimensional systems: quantum size effects and electronic properties of semiconductor microcrystallites (zero-dimensional systems) and some quasi-two-dimensional systems,” *Advances in Physics*, vol. 42, no. 2, pp. 173–262, 1993.

APÊNDICE A - FUNÇÃO DE GREEN: PONTO QUÂNTICO ISOLADO

Para calcular a função de Green do ponto quântico isolado, vamos fazer uso do modelo de Hubbard no limite atômico. Neste caso, não são consideradas as iterações do ponto quântico com os fios ferromagnéticos. Dessa forma, o Hamiltoniano do ponto quântico, \hat{H}_D , é dado por

$$\hat{H}_D = \sum_{\sigma} \varepsilon_{0\sigma} d_{\sigma}^{\dagger} d_{\sigma} + U d_{\uparrow}^{\dagger} d_{\uparrow} d_{\downarrow}^{\dagger} d_{\downarrow} \quad (\text{A.1})$$

onde d_{σ}^{\dagger} (d_{σ}) é o operador de criação (aniquilação), o qual cria (aniquila) um elétron no ponto quântico com spin σ ($\sigma = \uparrow, \downarrow$) e onde a energia é $\varepsilon_{0\sigma}$. U é a interação entre as partículas, a qual é considerada ser como interação de Hubbard tipo I.

A função de Green do ponto quântico no estado com spin σ é definida (como uma função de Green retardada) da seguinte forma

$$g_{d_{\sigma}d_{\sigma}}(t) = -i\Theta(t)\langle\{d_{\sigma}(t), d_{\sigma}^{\dagger}(0)\}\rangle \quad (\text{A.2})$$

onde $d_{\sigma}(t)$ é um operador de Heisenberg. Fazendo uso da equação de movimento para calcular a função de Green:

$$i\frac{\partial}{\partial t}g_{d_{\sigma}d_{\sigma}}(t) = i\frac{\partial}{\partial t}(-i\Theta(t)\langle\{d_{\sigma}(t), d_{\sigma}^{\dagger}(0)\}\rangle) \quad (\text{A.3})$$

$$= \frac{\partial}{\partial t}\Theta(t)\langle\{d_{\sigma}(t), d_{\sigma}^{\dagger}(0)\}\rangle - i\Theta(t)\langle\{i\frac{d}{dt}d_{\sigma}(t), d_{\sigma}^{\dagger}(0)\}\rangle \quad (\text{A.4})$$

onde $\frac{\partial}{\partial t}\Theta(t) = \delta(t)$ e $i\frac{d}{dt}d_{\sigma}(t) = [d_{\sigma}(t), \hat{H}_D(t)]$. Lembrando que estamos considerando $\hbar = 1$. Assim, temos que

$$i\frac{\partial}{\partial t}g_{d_{\sigma}d_{\sigma}}(t) = \delta(t)\langle\{d_{\sigma}(t), d_{\sigma}^{\dagger}(0)\}\rangle - i\Theta(t)\langle\{[d_{\sigma}(t), \hat{H}_D(t)], d_{\sigma}^{\dagger}(0)\}\rangle \quad (\text{A.5})$$

como o primeiro termo é diferente de zero só quando $t = 0$, devido à função delta, então só nos interessa calcular $\langle\{d_{\sigma}(t), d_{\sigma}^{\dagger}(0)\}\rangle$ para $t = 0$, assim temos

$$i\frac{\partial}{\partial t}g_{d_{\sigma}d_{\sigma}}(t) = \delta(t)\langle\{d_{\sigma}(0), d_{\sigma}^{\dagger}(0)\}\rangle - i\Theta(t)\langle\{[d_{\sigma}(t), \hat{H}_D(t)], d_{\sigma}^{\dagger}(0)\}\rangle \quad (\text{A.6})$$

das equações A.53 e A.54, temos que $\langle \{d_\sigma(0), d_\sigma^\dagger(0)\} \rangle = \langle 1 \rangle = 1$ e $[d_\sigma(t), \hat{H}_D(t)] = \varepsilon_{0\sigma} d_\sigma(t) + U d_{\bar{\sigma}}^\dagger(t) d_{\bar{\sigma}}(t) d_\sigma(t)$. Assim,

$$i \frac{\partial}{\partial t} g_{d_\sigma d_\sigma}(t) = \delta(t) - i\Theta(t) \langle \{ \varepsilon_{0\sigma} d_\sigma(t) + U d_{\bar{\sigma}}^\dagger(t) d_{\bar{\sigma}}(t) d_\sigma(t), d_\sigma^\dagger(0) \} \rangle \quad (\text{A.7})$$

$$= \delta(t) - \varepsilon_{0\sigma} i\Theta(t) \langle \{ d_\sigma(t), d_\sigma^\dagger(0) \} \rangle - U i\Theta(t) \langle \{ d_{\bar{\sigma}}^\dagger(t) d_{\bar{\sigma}}(t) d_\sigma(t), d_\sigma^\dagger(0) \} \rangle \quad (\text{A.8})$$

$$= \delta(t) + \varepsilon_{0\sigma} g_{d_\sigma d_\sigma}(t) + U g_{d_{\bar{\sigma}}^\dagger d_{\bar{\sigma}} d_\sigma d_\sigma}(t) \quad (\text{A.9})$$

onde fizemos uso da definição de função de Green A.2 e consideramos

$$g_{d_{\bar{\sigma}}^\dagger d_{\bar{\sigma}} d_\sigma d_\sigma}(t) = -i\Theta(t) \langle \{ d_{\bar{\sigma}}^\dagger(t) d_{\bar{\sigma}}(t) d_\sigma(t), d_\sigma^\dagger(0) \} \rangle \quad (\text{A.10})$$

Lembrando que a transformada de Fourier da função de Green e a sua transformada inversa são dadas por:

$$G(E) = \int_{-\infty}^{\infty} G(t) e^{iEt} dt \quad (\text{A.11})$$

e

$$G(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} G(E) e^{-iEt} dE, \quad (\text{A.12})$$

respectivamente. Trabalharemos com a definição de transformada inversa de Fourier das funções de Green na eq. A.9, assim

$$i \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} g_{d_\sigma d_\sigma}(E) e^{-iEt} dE \right) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-iEt} dE + \varepsilon_{0\sigma} \left(\frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} g_{d_\sigma d_\sigma}(E) e^{-iEt} dE \right) + U \left(\frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} g_{d_{\bar{\sigma}}^\dagger d_{\bar{\sigma}} d_\sigma d_\sigma}(E) e^{-iEt} dE \right) \quad (\text{A.13})$$

$$\frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} i(-iE) g_{d_\sigma d_\sigma}(E) e^{-iEt} dE = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-iEt} dE + \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \varepsilon_{0\sigma} g_{d_\sigma d_\sigma}(E) e^{-iEt} dE + \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} U g_{d_{\bar{\sigma}}^\dagger d_{\bar{\sigma}} d_\sigma d_\sigma}(E) e^{-iEt} dE \quad (\text{A.14})$$

$$\frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} E g_{d_\sigma d_\sigma}(E) e^{-iEt} dE = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} [1 + \varepsilon_{0\sigma} g_{d_\sigma d_\sigma}(E) + U g_{d_{\bar{\sigma}}^\dagger d_{\bar{\sigma}} d_\sigma d_\sigma}(E)] e^{-iEt} dE \quad (\text{A.15})$$

onde a transformada inversa de Fourier da função delta de t , $\delta(t)$, é igual à unidade. Comparando os integrandos, temos

$$Eg_{d_\sigma d_\sigma}(E) = 1 + \varepsilon_{0\sigma}g_{d_\sigma d_\sigma}(E) + Ug_{d_\sigma^\dagger d_{\bar{\sigma}} d_\sigma d_\sigma}(E) \quad (\text{A.16})$$

Após alguns cálculos algébricos, obtemos

$$g_{d_\sigma d_\sigma}(E) = \frac{1}{E - \varepsilon_{0\sigma}} + \frac{1}{E - \varepsilon_{0\sigma}} Ug_{d_\sigma^\dagger d_{\bar{\sigma}} d_\sigma d_\sigma}(E) \quad (\text{A.17})$$

Para calcular $g_{d_\sigma^\dagger d_{\bar{\sigma}} d_\sigma d_\sigma}(E)$ trabalharemos com a equação de movimento da eq. [A.10](#),

$$\begin{aligned} i\frac{\partial}{\partial t}g_{d_\sigma^\dagger d_{\bar{\sigma}} d_\sigma d_\sigma}(t) &= \delta(t)\langle\{d_\sigma^\dagger(t)d_{\bar{\sigma}}(t)d_\sigma(t), d_\sigma^\dagger(0)\}\rangle \\ &\quad -i\Theta(t)\langle\{[d_\sigma^\dagger(t)d_{\bar{\sigma}}(t)d_\sigma(t), \hat{H}(t)], d_\sigma^\dagger(0)\}\rangle \\ &= \delta(t)\langle\{d_\sigma^\dagger(0)d_{\bar{\sigma}}(0)d_\sigma(0), d_\sigma^\dagger(0)\}\rangle \\ &\quad -i\Theta(t)\langle\{[d_\sigma^\dagger(t)d_{\bar{\sigma}}(t)d_\sigma(t), \hat{H}(t)], d_\sigma^\dagger(0)\}\rangle \end{aligned} \quad (\text{A.18})$$

onde $\{d_\sigma^\dagger(0)d_{\bar{\sigma}}(0)d_\sigma(0), d_\sigma^\dagger(0)\} = d_\sigma^\dagger(0)d_{\bar{\sigma}}(0)$ (eq. [A.55](#)) e $[d_\sigma^\dagger(t)d_{\bar{\sigma}}(t)d_\sigma(t), \hat{H}_D(t)] = (\varepsilon_{0\sigma} + U)d_\sigma^\dagger(t)d_{\bar{\sigma}}(t)d_\sigma(t)$ (eq. [A.56](#)). Assim, temos

$$\begin{aligned} i\frac{\partial}{\partial t}g_{d_\sigma^\dagger d_{\bar{\sigma}} d_\sigma d_\sigma}(t) &= \delta(t)\langle d_\sigma^\dagger(0)d_{\bar{\sigma}}(0)\rangle - i\Theta(t)\langle\{(\varepsilon_{0\sigma} + U)d_\sigma^\dagger(t)d_{\bar{\sigma}}(t)d_\sigma(t), d_\sigma^\dagger(0)\}\rangle \\ &= \delta(t)\langle n_{0\bar{\sigma}}\rangle - (\varepsilon_{0\sigma} + U)i\Theta(t)\langle\{d_\sigma^\dagger(t)d_{\bar{\sigma}}(t)d_\sigma(t), d_\sigma^\dagger(0)\}\rangle \\ &= \delta(t)\langle n_{0\bar{\sigma}}\rangle + (\varepsilon_{0\sigma} + U)g_{d_\sigma^\dagger d_{\bar{\sigma}} d_\sigma d_\sigma}(t) \end{aligned} \quad (\text{A.19})$$

onde temos considerado [A.10](#). Trabalhando com a definição transformada da inversa de Fourier na eq. [A.19](#), temos

$$\begin{aligned}
i \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} g_{d_{\bar{\sigma}}^{\dagger} d_{\bar{\sigma}} d_{\sigma} d_{\sigma}}(E) e^{-iEt} dE \right) &= \left(\frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-iEt} dE \right) \langle n_{0\bar{\sigma}} \rangle \\
&+ (\varepsilon_{0\sigma} + U) \left(\frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} g_{d_{\bar{\sigma}}^{\dagger} d_{\bar{\sigma}} d_{\sigma} d_{\sigma}}(E) e^{-iEt} dE \right)
\end{aligned} \tag{A.20}$$

$$\begin{aligned}
\frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} i(-iE) g_{d_{\bar{\sigma}}^{\dagger} d_{\bar{\sigma}} d_{\sigma} d_{\sigma}}(E) e^{-iEt} dE &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \langle n_{0\bar{\sigma}} \rangle e^{-iEt} dE \\
&+ \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} (\varepsilon_{0\sigma} + U) g_{d_{\bar{\sigma}}^{\dagger} d_{\bar{\sigma}} d_{\sigma} d_{\sigma}}(E) e^{-iEt} dE
\end{aligned} \tag{A.21}$$

$$\frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} E g_{d_{\bar{\sigma}}^{\dagger} d_{\bar{\sigma}} d_{\sigma} d_{\sigma}}(E) e^{-iEt} dE = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} [\langle n_{0\bar{\sigma}} \rangle + (\varepsilon_{0\sigma} + U) g_{d_{\bar{\sigma}}^{\dagger} d_{\bar{\sigma}} d_{\sigma} d_{\sigma}}(E)] e^{-iEt} dE \tag{A.22}$$

Comparando os integrandos temos que

$$E g_{d_{\bar{\sigma}}^{\dagger} d_{\bar{\sigma}} d_{\sigma} d_{\sigma}}(E) = \langle n_{0\bar{\sigma}} \rangle + (\varepsilon_{0\sigma} + U) g_{d_{\bar{\sigma}}^{\dagger} d_{\bar{\sigma}} d_{\sigma} d_{\sigma}}(E) \tag{A.23}$$

Assim, após uns processos algébricos obtemos

$$g_{d_{\bar{\sigma}}^{\dagger} d_{\bar{\sigma}} d_{\sigma} d_{\sigma}}(E) = \frac{\langle n_{0\bar{\sigma}} \rangle}{E - (\varepsilon_{0\sigma} + U)} \tag{A.24}$$

Substituindo este resultado na equação [A.17](#) temos que

$$\begin{aligned}
g_{d_{\sigma} d_{\sigma}}(E) &= \frac{1}{E - \varepsilon_{0\sigma}} + \frac{1}{E - \varepsilon_{0\sigma}} U \frac{\langle n_{0\bar{\sigma}} \rangle}{E - (\varepsilon_{0\sigma} + U)} \\
&= \frac{E - (\varepsilon_{0\sigma} + U) + U \langle n_{0\bar{\sigma}} \rangle}{(E - \varepsilon_{0\sigma})(E - (\varepsilon_{0\sigma} + U))} \\
&= \frac{(E - \varepsilon_{0\sigma} - U) - (E - \varepsilon_{0\sigma} - U) \langle n_{0\bar{\sigma}} \rangle + (E - \varepsilon_{0\sigma}) \langle n_{0\bar{\sigma}} \rangle}{(E - \varepsilon_{0\sigma})(E - (\varepsilon_{0\sigma} + U))} \\
&= \frac{(E - \varepsilon_{0\sigma} - U)(1 - \langle n_{0\bar{\sigma}} \rangle) + (E - \varepsilon_{0\sigma}) \langle n_{0\bar{\sigma}} \rangle}{(E - \varepsilon_{0\sigma})(E - (\varepsilon_{0\sigma} + U))}
\end{aligned} \tag{A.25}$$

Assim, obtemos que

$$g_{d_{\sigma} d_{\sigma}}(E) = \frac{1 - \langle n_{0\bar{\sigma}} \rangle}{E - \varepsilon_{0\sigma}} + \frac{\langle n_{0\bar{\sigma}} \rangle}{E - (\varepsilon_{0\sigma} + U)} \tag{A.26}$$

Por outro lado, a função de Green da interação entre os estados com spin para cima e spin para baixo, é

$$g_{d_\sigma d_{\bar{\sigma}}}(t) = -i\Theta(t)\langle\{d_\sigma(t), d_{\bar{\sigma}}^\dagger(0)\}\rangle \quad (\text{A.27})$$

Fazendo uso da equação de movimento, chegamos a

$$i\frac{\partial}{\partial t}g_{d_\sigma d_{\bar{\sigma}}}(t) = \delta(t)\langle\{d_\sigma(0), d_{\bar{\sigma}}^\dagger(0)\}\rangle - i\Theta(t)\langle\{[d_\sigma(t), \hat{H}_D(t)], d_{\bar{\sigma}}^\dagger(0)\}\rangle \quad (\text{A.28})$$

onde, dos resultados A.53 e A.54, tem-se que $\langle\{d_\sigma(0), d_{\bar{\sigma}}^\dagger(0)\}\rangle = 0$ e $[d_\sigma(t), \hat{H}_D(t)] = \varepsilon_{0\sigma}d_\sigma(t) + Ud_{\bar{\sigma}}^\dagger(t)d_{\bar{\sigma}}(t)d_\sigma(t)$, respectivamente. Assim, temos

$$i\frac{\partial}{\partial t}g_{d_\sigma d_{\bar{\sigma}}}(t) = -i\Theta(t)\langle\{\varepsilon_{0\sigma}d_\sigma(t) + Ud_{\bar{\sigma}}^\dagger(t)d_{\bar{\sigma}}(t)d_\sigma(t), d_{\bar{\sigma}}^\dagger(0)\}\rangle \quad (\text{A.29})$$

$$= -\varepsilon_{0\sigma}i\Theta(t)\langle\{d_\sigma(t), d_{\bar{\sigma}}^\dagger(0)\}\rangle - U i\Theta(t)\langle\{d_{\bar{\sigma}}^\dagger(t)d_{\bar{\sigma}}(t)d_\sigma(t), d_{\bar{\sigma}}^\dagger(0)\}\rangle \quad (\text{A.30})$$

$$= \varepsilon_{0\sigma}g_{d_\sigma d_{\bar{\sigma}}}(t) + Ug_{d_{\bar{\sigma}}^\dagger d_{\bar{\sigma}} d_\sigma d_{\bar{\sigma}}}(t) \quad (\text{A.31})$$

onde temos considerado

$$g_{d_{\bar{\sigma}}^\dagger d_{\bar{\sigma}} d_\sigma d_{\bar{\sigma}}}(t) = -i\Theta(t)\langle\{d_{\bar{\sigma}}^\dagger(t)d_{\bar{\sigma}}(t)d_\sigma(t), d_{\bar{\sigma}}^\dagger(0)\}\rangle \quad (\text{A.32})$$

Fazendo uso da definição da transformada inversa de Fourier, temos

$$i\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty}g_{d_\sigma d_{\bar{\sigma}}}(E)e^{-iEt}dE\right) = \varepsilon_{0\sigma}\left(\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty}g_{d_\sigma d_{\bar{\sigma}}}(E)e^{-iEt}dE\right) + U\left(\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty}g_{d_{\bar{\sigma}}^\dagger d_{\bar{\sigma}} d_\sigma d_{\bar{\sigma}}}(E)e^{-iEt}dE\right) \quad (\text{A.33})$$

$$\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty}i(-iE)g_{d_\sigma d_{\bar{\sigma}}}(E)e^{-iEt}dE = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\varepsilon_{0\sigma}g_{d_\sigma d_{\bar{\sigma}}}(E)e^{-iEt}dE + \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty}Ug_{d_{\bar{\sigma}}^\dagger d_{\bar{\sigma}} d_\sigma d_{\bar{\sigma}}}(E)e^{-iEt}dE \quad (\text{A.34})$$

$$\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty}Eg_{d_\sigma d_{\bar{\sigma}}}(E)e^{-iEt}dE = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty}[\varepsilon_{0\sigma}g_{d_\sigma d_{\bar{\sigma}}}(E) + Ug_{d_{\bar{\sigma}}^\dagger d_{\bar{\sigma}} d_\sigma d_{\bar{\sigma}}}(E)]e^{-iEt}dE \quad (\text{A.35})$$

Comparando os integrandos temos

$$Eg_{d_\sigma d_{\bar{\sigma}}}(E) = \varepsilon_{0\sigma}g_{d_\sigma d_{\bar{\sigma}}}(E) + Ug_{d_\sigma^\dagger d_{\bar{\sigma}} d_\sigma d_{\bar{\sigma}}}(E) \quad (\text{A.36})$$

Assim, após uns cálculos algébricos, temos

$$g_{d_\sigma d_{\bar{\sigma}}}(E) = \frac{1}{E - \varepsilon_{0\sigma}} Ug_{d_\sigma^\dagger d_{\bar{\sigma}} d_\sigma d_{\bar{\sigma}}}(E) \quad (\text{A.37})$$

Para calcular $g_{d_\sigma^\dagger d_{\bar{\sigma}} d_\sigma d_{\bar{\sigma}}}(E)$ trabalharemos com a equação de movimento de [A.32](#):

$$\begin{aligned} i\frac{\partial}{\partial t}g_{d_\sigma^\dagger d_{\bar{\sigma}} d_\sigma d_{\bar{\sigma}}}(t) &= \delta(t)\langle\{d_\sigma^\dagger(0)d_{\bar{\sigma}}(0)d_\sigma(0), d_\sigma^\dagger(0)\}\rangle \\ &\quad -i\Theta(t)\langle\{[d_\sigma^\dagger(t)d_{\bar{\sigma}}(t)d_\sigma(t), \hat{H}_D(t)], d_\sigma^\dagger(0)\}\rangle \end{aligned} \quad (\text{A.38})$$

fazendo uso de [A.57](#) e [A.56](#) temos que $\{d_\sigma^\dagger(0)d_{\bar{\sigma}}(0)d_\sigma(0), d_\sigma^\dagger(0)\} = -d_\sigma^\dagger(0)d_\sigma(0)$ e $[d_\sigma^\dagger(t)d_{\bar{\sigma}}(t)d_\sigma(t), \hat{H}_D(t)] = (\varepsilon_{0\sigma} + U)d_\sigma^\dagger(t)d_{\bar{\sigma}}(t)d_\sigma(t)$, assim

$$i\frac{\partial}{\partial t}g_{d_\sigma^\dagger d_{\bar{\sigma}} d_\sigma d_{\bar{\sigma}}}(t) = -\delta(t)\langle d_\sigma^\dagger(0)d_\sigma(0)\rangle - i\Theta(t)\langle\{(\varepsilon_{0\sigma} + U)d_\sigma^\dagger d_{\bar{\sigma}} d_\sigma, d_\sigma^\dagger(0)\}\rangle \quad (\text{A.39})$$

$$= -\delta(t)\langle d_\sigma^\dagger(0)d_\sigma(0)\rangle - i(\varepsilon_{0\sigma} + U)\Theta(t)\langle\{d_\sigma^\dagger d_{\bar{\sigma}} d_\sigma, d_\sigma^\dagger(0)\}\rangle \quad (\text{A.40})$$

$$= -\delta(t)\langle d_\sigma^\dagger(0)d_\sigma(0)\rangle + (\varepsilon_{0\sigma} + U)g_{d_\sigma^\dagger d_{\bar{\sigma}} d_\sigma d_{\bar{\sigma}}}(t) \quad (\text{A.41})$$

Da definição da transformada inversa de Fourier em [A.41](#), obtemos

$$\begin{aligned} i\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty}g_{d_\sigma^\dagger d_{\bar{\sigma}} d_\sigma d_{\bar{\sigma}}}(E)e^{-iEt}dE\right) &= -\left(\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty}e^{-iEt}dE\right)\langle d_\sigma^\dagger(0)d_\sigma(0)\rangle \\ &\quad +(\varepsilon_{0\sigma} + U)\left(\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty}g_{d_\sigma^\dagger d_{\bar{\sigma}} d_\sigma d_{\bar{\sigma}}}(E)e^{-iEt}dE\right) \end{aligned} \quad (\text{A.42})$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty}Eg_{d_\sigma^\dagger d_{\bar{\sigma}} d_\sigma d_{\bar{\sigma}}}(E)e^{-iEt}dE &= \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty}[\langle d_\sigma^\dagger(0)d_\sigma(0)\rangle \\ &\quad +(\varepsilon_{0\sigma} + U)g_{d_\sigma^\dagger d_{\bar{\sigma}} d_\sigma d_{\bar{\sigma}}}(E)]e^{-iEt}dE \end{aligned} \quad (\text{A.43})$$

Comparando os integrandos se tem que

$$Eg_{d_{\bar{\sigma}}^{\dagger}d_{\sigma}d_{\bar{\sigma}}}(E) = \langle d_{\bar{\sigma}}^{\dagger}(0)d_{\sigma}(0) \rangle + (\varepsilon_{0\sigma} + U)g_{d_{\bar{\sigma}}^{\dagger}d_{\sigma}d_{\bar{\sigma}}}(E) \quad (\text{A.44})$$

Após alguns processos algébricos, obtemos

$$g_{d_{\bar{\sigma}}^{\dagger}d_{\sigma}d_{\bar{\sigma}}}(E) = \frac{\langle d_{\bar{\sigma}}^{\dagger}(0)d_{\sigma}(0) \rangle}{E - (\varepsilon_{0\sigma} + U)} \quad (\text{A.45})$$

Substituindo A.45 em A.37

$$g_{d_{\sigma}d_{\bar{\sigma}}}(E) = \frac{1}{E - \varepsilon_{0\sigma}} U \frac{\langle d_{\bar{\sigma}}^{\dagger}(0)d_{\sigma}(0) \rangle}{E - (\varepsilon_{0\sigma} + U)} \quad (\text{A.46})$$

no equilíbrio, em média podemos encontrar elétrons no estado com spin up ou com spin down; mas não em um estado intermediário. Portanto, $\langle d_{\bar{\sigma}}^{\dagger}(0)d_{\sigma}(0) \rangle = 0$ e

$$g_{d_{\sigma}d_{\bar{\sigma}}}(E) = 0 \quad (\text{A.47})$$

Assim,

$$g_{DD}(E) = \begin{pmatrix} \frac{1-\langle n_{0\bar{\sigma}} \rangle}{E-\varepsilon_{0\sigma}} + \frac{\langle n_{0\bar{\sigma}} \rangle}{E-(\varepsilon_{0\sigma}+U)} & 0 \\ 0 & \frac{1-\langle n_{0\sigma} \rangle}{E-\varepsilon_{0\bar{\sigma}}} + \frac{\langle n_{0\sigma} \rangle}{E-(\varepsilon_{0\bar{\sigma}}+U)} \end{pmatrix} \quad (\text{A.48})$$

CÁLCULOS COMPLEMENTÁRES

Primeiramente, o anti-comutador de dois operadores A e B , é $\{A, B\}$, dado por

$$\{A, B\} = AB + BA \quad (\text{A.49})$$

e o seu comutador é $[A, B]$, com

$$[A, B] = AB - BA \quad (\text{A.50})$$

Agora, seja c_i^\dagger o operador de criação de uma partícula no estado i e c_j o operador de aniquilação de uma partícula no estado j . Para partículas fermiônicas se valem as seguintes relações de anti-comutação:

$$\{c_i, c_j\} = 0 \quad (\text{A.51})$$

$$\{c_i^\dagger, c_j^\dagger\} = 0 \quad (\text{A.52})$$

$$\{c_i^\dagger, c_j\} = \delta_{ij} \quad (\text{A.53})$$

A seguir calcularemos a comutação e anti-comutação de alguns operadores.

Calculando $[d_\sigma, \hat{H}_D]$:

$$\begin{aligned} [d_\sigma, \hat{H}_D] &= [d_\sigma, \sum_{\sigma'} \varepsilon_{0\sigma'} d_{\sigma'}^\dagger d_{\sigma'} + U d_{\bar{\sigma}}^\dagger d_{\bar{\sigma}} d_\sigma^\dagger d_\sigma] \\ &= \sum_{\sigma'} \varepsilon_{0\sigma'} [d_\sigma, d_{\sigma'}^\dagger d_{\sigma'}] + U [d_\sigma, d_{\bar{\sigma}}^\dagger d_{\bar{\sigma}} d_\sigma^\dagger d_\sigma] \\ &= \sum_{\sigma'} \varepsilon_{0\sigma'} (d_\sigma d_{\sigma'}^\dagger d_{\sigma'} - d_{\sigma'}^\dagger d_{\sigma'} d_\sigma) + U (d_\sigma d_{\bar{\sigma}}^\dagger d_{\bar{\sigma}} d_\sigma^\dagger d_\sigma - d_{\bar{\sigma}}^\dagger d_{\bar{\sigma}} d_\sigma^\dagger d_\sigma) \\ &= \sum_{\sigma'} \varepsilon_{0\sigma'} ((\delta_{\sigma',\sigma} - d_{\sigma'}^\dagger d_{\sigma'}) d_{\sigma'} - d_{\sigma'}^\dagger d_{\sigma'} d_\sigma) + U (-d_{\bar{\sigma}}^\dagger d_\sigma d_{\bar{\sigma}} d_\sigma^\dagger d_\sigma) \\ &= \sum_{\sigma'} \varepsilon_{0\sigma'} (\delta_{\sigma',\sigma} d_{\sigma'} - d_{\sigma'}^\dagger (d_\sigma d_{\sigma'} + d_{\sigma'} d_\sigma)) + U (d_{\bar{\sigma}}^\dagger d_{\bar{\sigma}} d_\sigma d_\sigma^\dagger d_\sigma) \\ &= \sum_{\sigma'} \varepsilon_{0\sigma'} (\delta_{\sigma',\sigma} d_{\sigma'} - d_{\sigma'}^\dagger \{d_\sigma, d_{\sigma'}\}) + U (d_{\bar{\sigma}}^\dagger d_{\bar{\sigma}} (1 - d_\sigma^\dagger d_\sigma) d_\sigma) \\ &= \sum_{\sigma'} \varepsilon_{0\sigma'} \delta_{\sigma',\sigma} d_{\sigma'} + U (d_{\bar{\sigma}}^\dagger d_{\bar{\sigma}} d_\sigma - d_{\bar{\sigma}}^\dagger d_{\bar{\sigma}} d_\sigma^\dagger d_\sigma) \\ &= \varepsilon_{0\sigma} d_\sigma + U d_{\bar{\sigma}}^\dagger d_{\bar{\sigma}} d_\sigma \end{aligned} \quad (\text{A.54})$$

Calculando $\{d_{\bar{\sigma}}^\dagger d_{\bar{\sigma}} d_\sigma, d_\sigma^\dagger\}$:

$$\begin{aligned} \{d_{\bar{\sigma}}^\dagger d_{\bar{\sigma}} d_\sigma, d_\sigma^\dagger\} &= d_{\bar{\sigma}}^\dagger d_{\bar{\sigma}} d_\sigma d_\sigma^\dagger + d_{\bar{\sigma}}^\dagger d_{\bar{\sigma}}^\dagger d_{\bar{\sigma}} d_\sigma \\ &= d_{\bar{\sigma}}^\dagger d_{\bar{\sigma}} d_\sigma d_\sigma^\dagger + d_{\bar{\sigma}}^\dagger d_{\bar{\sigma}} d_\sigma^\dagger d_\sigma \\ &= d_{\bar{\sigma}}^\dagger d_{\bar{\sigma}} (d_{\bar{\sigma}} d_\sigma^\dagger + d_\sigma^\dagger d_{\bar{\sigma}}) \\ &= d_{\bar{\sigma}}^\dagger d_{\bar{\sigma}} \{d_\sigma^\dagger, d_\sigma\} \\ &= d_{\bar{\sigma}}^\dagger d_{\bar{\sigma}} \end{aligned} \quad (\text{A.55})$$

Calculando $[d_{\bar{\sigma}}^{\dagger}d_{\bar{\sigma}}d_{\sigma}, \hat{H}_D]$:

$$\begin{aligned}
[d_{\bar{\sigma}}^{\dagger}d_{\bar{\sigma}}d_{\sigma}, \hat{H}_D] &= [d_{\bar{\sigma}}^{\dagger}d_{\bar{\sigma}}d_{\sigma}, \sum_{\sigma'} \varepsilon_{0\sigma'} d_{\sigma'}^{\dagger}d_{\sigma'} + U d_{\bar{\sigma}}^{\dagger}d_{\bar{\sigma}}d_{\sigma}^{\dagger}d_{\sigma}] \\
&= \sum_{\sigma'} \varepsilon_{0\sigma'} [d_{\bar{\sigma}}^{\dagger}d_{\bar{\sigma}}d_{\sigma}, d_{\sigma'}^{\dagger}d_{\sigma'}] + U [d_{\bar{\sigma}}^{\dagger}d_{\bar{\sigma}}d_{\sigma}, d_{\bar{\sigma}}^{\dagger}d_{\bar{\sigma}}d_{\sigma}^{\dagger}d_{\sigma}] \\
&= \sum_{\sigma'} \varepsilon_{0\sigma'} (d_{\bar{\sigma}}^{\dagger}d_{\bar{\sigma}}d_{\sigma}d_{\sigma'}^{\dagger}d_{\sigma'} - d_{\sigma'}^{\dagger}d_{\sigma'}d_{\bar{\sigma}}^{\dagger}d_{\bar{\sigma}}d_{\sigma}) + U (d_{\bar{\sigma}}^{\dagger}d_{\bar{\sigma}}d_{\sigma}d_{\bar{\sigma}}^{\dagger}d_{\bar{\sigma}}d_{\sigma}^{\dagger}d_{\sigma} \\
&\quad - d_{\bar{\sigma}}^{\dagger}d_{\bar{\sigma}}d_{\sigma}^{\dagger}d_{\sigma}d_{\bar{\sigma}}^{\dagger}d_{\bar{\sigma}}d_{\sigma}) \\
&= \varepsilon_{0\sigma} (d_{\bar{\sigma}}^{\dagger}d_{\bar{\sigma}}d_{\sigma}d_{\sigma}^{\dagger}d_{\sigma} - d_{\sigma}^{\dagger}d_{\sigma}d_{\bar{\sigma}}^{\dagger}d_{\bar{\sigma}}d_{\sigma}) + \varepsilon_{0\bar{\sigma}} (d_{\bar{\sigma}}^{\dagger}d_{\bar{\sigma}}d_{\sigma}d_{\bar{\sigma}}^{\dagger}d_{\bar{\sigma}} - d_{\bar{\sigma}}^{\dagger}d_{\bar{\sigma}}d_{\sigma}^{\dagger}d_{\sigma}d_{\bar{\sigma}}) \\
&\quad + U (d_{\bar{\sigma}}^{\dagger}d_{\bar{\sigma}}d_{\bar{\sigma}}^{\dagger}d_{\bar{\sigma}}d_{\sigma}d_{\sigma}^{\dagger}d_{\sigma} - d_{\bar{\sigma}}^{\dagger}d_{\bar{\sigma}}d_{\bar{\sigma}}^{\dagger}d_{\bar{\sigma}}d_{\sigma}^{\dagger}d_{\sigma}d_{\sigma}) \\
&= \varepsilon_{0\sigma} (d_{\bar{\sigma}}^{\dagger}d_{\bar{\sigma}}(1 - d_{\sigma}^{\dagger}d_{\sigma})d_{\sigma} - d_{\bar{\sigma}}^{\dagger}d_{\bar{\sigma}}d_{\sigma}^{\dagger}d_{\sigma}d_{\sigma}) + \varepsilon_{0\bar{\sigma}} (d_{\bar{\sigma}}^{\dagger}d_{\bar{\sigma}}d_{\bar{\sigma}}^{\dagger}d_{\bar{\sigma}}d_{\sigma} - d_{\bar{\sigma}}^{\dagger}d_{\bar{\sigma}}d_{\sigma}^{\dagger}d_{\sigma}d_{\bar{\sigma}}) \\
&\quad + U (d_{\bar{\sigma}}^{\dagger}d_{\bar{\sigma}}d_{\bar{\sigma}}^{\dagger}d_{\bar{\sigma}}(1 - d_{\sigma}^{\dagger}d_{\sigma})d_{\sigma} - d_{\bar{\sigma}}^{\dagger}d_{\bar{\sigma}}d_{\bar{\sigma}}^{\dagger}d_{\bar{\sigma}}d_{\sigma}^{\dagger}d_{\sigma}d_{\sigma}) \\
&= \varepsilon_{0\sigma} (d_{\bar{\sigma}}^{\dagger}d_{\bar{\sigma}}d_{\sigma} - d_{\bar{\sigma}}^{\dagger}d_{\bar{\sigma}}d_{\sigma}^{\dagger}d_{\sigma}d_{\sigma}) + U (d_{\bar{\sigma}}^{\dagger}d_{\bar{\sigma}}d_{\bar{\sigma}}^{\dagger}d_{\bar{\sigma}}d_{\sigma} - d_{\bar{\sigma}}^{\dagger}d_{\bar{\sigma}}d_{\bar{\sigma}}^{\dagger}d_{\bar{\sigma}}d_{\sigma}^{\dagger}d_{\sigma}d_{\sigma}) \\
&= \varepsilon_{0\sigma} d_{\bar{\sigma}}^{\dagger}d_{\bar{\sigma}}d_{\sigma} + U d_{\bar{\sigma}}^{\dagger}d_{\bar{\sigma}}d_{\bar{\sigma}}^{\dagger}d_{\bar{\sigma}}d_{\sigma} \\
&= \varepsilon_{0\sigma} d_{\bar{\sigma}}^{\dagger}d_{\bar{\sigma}}d_{\sigma} + U d_{\bar{\sigma}}^{\dagger}d_{\bar{\sigma}}d_{\sigma} \tag{A.56}
\end{aligned}$$

onde se tem considerado $(d_{\bar{\sigma}}^{\dagger}d_{\bar{\sigma}})^2 = d_{\bar{\sigma}}^{\dagger}d_{\bar{\sigma}}$.

Calculando $\{d_{\bar{\sigma}}^{\dagger}d_{\bar{\sigma}}d_{\sigma}, d_{\bar{\sigma}}^{\dagger}\}$:

$$\begin{aligned}
\{d_{\bar{\sigma}}^{\dagger}d_{\bar{\sigma}}d_{\sigma}, d_{\bar{\sigma}}^{\dagger}\} &= d_{\bar{\sigma}}^{\dagger}d_{\bar{\sigma}}d_{\sigma}d_{\bar{\sigma}}^{\dagger} + d_{\bar{\sigma}}^{\dagger}d_{\bar{\sigma}}^{\dagger}d_{\bar{\sigma}}d_{\sigma} \\
&= (1 - d_{\bar{\sigma}}d_{\bar{\sigma}}^{\dagger})d_{\sigma}d_{\bar{\sigma}}^{\dagger} + d_{\bar{\sigma}}^{\dagger}(1 - d_{\bar{\sigma}}d_{\bar{\sigma}}^{\dagger})d_{\sigma} \\
&= d_{\sigma}d_{\bar{\sigma}}^{\dagger} - d_{\bar{\sigma}}d_{\bar{\sigma}}^{\dagger}d_{\sigma}d_{\bar{\sigma}}^{\dagger} + d_{\bar{\sigma}}^{\dagger}d_{\sigma} - d_{\bar{\sigma}}^{\dagger}d_{\bar{\sigma}}d_{\bar{\sigma}}^{\dagger}d_{\sigma} \\
&= \{d_{\bar{\sigma}}^{\dagger}, d_{\sigma}\} + d_{\bar{\sigma}}d_{\sigma}d_{\bar{\sigma}}^{\dagger}d_{\bar{\sigma}}^{\dagger} - (1 - d_{\bar{\sigma}}d_{\bar{\sigma}}^{\dagger})d_{\bar{\sigma}}^{\dagger}d_{\sigma} \\
&= -d_{\bar{\sigma}}^{\dagger}d_{\sigma} - d_{\bar{\sigma}}d_{\bar{\sigma}}^{\dagger}d_{\bar{\sigma}}^{\dagger}d_{\sigma} \\
&= -d_{\bar{\sigma}}^{\dagger}d_{\sigma} - d_{\bar{\sigma}}d_{\sigma}d_{\bar{\sigma}}^{\dagger}d_{\bar{\sigma}}^{\dagger} \\
&= -d_{\bar{\sigma}}^{\dagger}d_{\sigma} \tag{A.57}
\end{aligned}$$

APÊNDICE B - FUNÇÃO DE GREEN: SEMI-CADEIA FERROMAGNÉTICA

Neste caso estamos interessados no cálculo da função de Green de uma semi-cadeia ferromagnética em ausência de qualquer interação com outros sistemas. Cujo Hamiltoniano, \hat{H} , é dado por

$$\hat{H} = \sum_i \sum_{\sigma} \varepsilon_{\sigma} c_{i\sigma}^{\dagger} c_{i\sigma} - v \sum_{\langle i,j \rangle} \sum_{\sigma} (c_{i\sigma}^{\dagger} c_{j\sigma} + c_{j\sigma}^{\dagger} c_{i\sigma}) \quad (\text{B.1})$$

onde $c_{i\sigma}^{\dagger}$ ($c_{i\sigma}$) é operador de criação (aniquilação), o qual cria (aniquila) uma partícula no sítio i com spin σ ($\sigma = \uparrow, \downarrow$). A energia em cada sítio é dada por ε_{σ} e se tem considerado interação entre os primeiros vizinhos com hopping igual a $-v$. $\langle i, j \rangle$ representa a soma de i e j tal que $i \neq j$ e $j = i \pm 1$. Para este caso temos considerado um fio que começa no sítio 1 e vá até o infinito, portanto, i e $j \geq 1$.

Por outro lado, a função de Green do fio é definida como sendo

$$\hat{g}(E) = \frac{1}{EI - \hat{H}} \quad (\text{B.2})$$

com E sendo a energia da partícula e I a matriz identidade. Escrevendo o Hamiltoniano B.1 na sua forma matricial, temos

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{\sigma} & 0 & -v & 0 & 0 & 0 & \cdots \\ 0 & \varepsilon_{\bar{\sigma}} & 0 & -v & 0 & 0 & \cdots \\ -v & 0 & \varepsilon_{\sigma} & 0 & -v & 0 & \cdots \\ 0 & -v & 0 & \varepsilon_{\bar{\sigma}} & 0 & -v & \cdots \\ 0 & 0 & -v & 0 & \varepsilon_{\sigma} & 0 & \cdots \\ 0 & 0 & 0 & -v & 0 & \varepsilon_{\bar{\sigma}} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \quad (\text{B.3})$$

Assim, de B.2 e B.3, a representação matricial da função de Green do fio é

$$\hat{g}(E) = \begin{pmatrix} E - \varepsilon_\sigma & 0 & v & 0 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & E - \varepsilon_{\bar{\sigma}} & 0 & v & 0 & 0 & \dots \\ v & 0 & E - \varepsilon_\sigma & 0 & v & 0 & \dots \\ 0 & v & 0 & E - \varepsilon_{\bar{\sigma}} & 0 & v & \dots \\ 0 & 0 & v & 0 & E - \varepsilon_\sigma & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 0 & v & 0 & E - \varepsilon_{\bar{\sigma}} & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}^{-1} \quad (\text{B.4})$$

Agrupando em blocos de 2x2, temos

$$\hat{g}(E) = \begin{pmatrix} \tilde{E} & \tilde{v} & 0 & 0 & 0 \dots & \dots \\ \tilde{v} & \tilde{E} & \tilde{v} & 0 & 0 & \dots \\ 0 & \tilde{v} & \tilde{E} & \tilde{v} & 0 & \dots \\ 0 & 0 & \tilde{v} & \tilde{E} & \tilde{v} & \dots \\ 0 & 0 & 0 & \tilde{v} & \tilde{E} & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}^{-1} \quad (\text{B.5})$$

com

$$\tilde{E} = \begin{pmatrix} E - \varepsilon_\sigma & 0 \\ 0 & E - \varepsilon_{\bar{\sigma}} \end{pmatrix} \quad (\text{B.6})$$

e

$$\tilde{v} = \begin{pmatrix} v & 0 \\ 0 & v \end{pmatrix} \quad (\text{B.7})$$

Neste caso $EI - \hat{H}$ é uma matriz finita mas muito grande. Nós só estamos interessados em calcular o primeiro termo superior da sua inversa, isto é \hat{g}_{11} . Com esse fim vamos definir D_0 como sendo o determinante de $EI - \hat{H}$, D_1 como o determinante de \hat{g}^{-1} suprimindo a primeira fila e coluna, similarmente, D_2 como o determinante de $EI - \hat{H}$ suprimindo a sucessiva fila e coluna, e assim por diante. O determinante D_0 é desenvolvido usando os elementos da primeira fila, assim

$$D_0 = \tilde{E}D_1 - \tilde{v}^2D_2 \quad (\text{B.8})$$

Considerando que

$$\hat{g}_{11} = ((EI - \hat{H})^{-1})_{11} = (D_0 D_1^{-1})^{-1} \quad (\text{B.9})$$

de B.8 se tem que

$$D_0 D_1^{-1} = \tilde{E} - \tilde{v}^2 D_2 D_1^{-1} \quad (\text{B.10})$$

$$D_0 D_1^{-1} = \tilde{E} - \tilde{v}^2 (D_1 D_2^{-1})^{-1} \quad (\text{B.11})$$

a sua vez

$$D_1 = \tilde{E} D_2 - \tilde{v}^2 D_3 \quad (\text{B.12})$$

$$D_1 D_2^{-1} = \tilde{E} D_2 D_2^{-1} - \tilde{v}^2 D_3 D_2^{-1} \quad (\text{B.13})$$

$$D_1 D_2^{-1} = \tilde{E} - \tilde{v}^2 (D_2 D_3^{-1})^{-1} \quad (\text{B.14})$$

com

$$D_2 = \tilde{E} D_3 - \tilde{v}^2 D_4 \quad (\text{B.15})$$

$$D_2 D_3^{-1} = \tilde{E} D_3 D_3^{-1} - \tilde{v}^2 D_4 D_3^{-1} \quad (\text{B.16})$$

$$D_2 D_3^{-1} = \tilde{E} - \tilde{v}^2 (D_3 D_4^{-1})^{-1} \quad (\text{B.17})$$

Assim sucessivamente,

$$D_n = \tilde{E} D_{n+1} - \tilde{v}^2 D_{n+2} \quad (\text{B.18})$$

$$D_n D_{n+1}^{-1} = \tilde{E} D_{n+1} D_{n+1}^{-1} - \tilde{v}^2 D_{n+2} D_{n+1}^{-1} \quad (\text{B.19})$$

$$D_n D_{n+1}^{-1} = \tilde{E} - \tilde{v}^2 (D_{n+1} D_{n+2}^{-1})^{-1} \quad (\text{B.20})$$

Portanto, de B.14, B.17 e B.20 em B.11 obtemos

$$D_0 D_1^{-1} = \tilde{E} - \tilde{v}^2 (\tilde{E} - \tilde{v}^2 (\tilde{E} - \tilde{v}^2 (\tilde{E} - \tilde{v}^2 (\dots)^{-1})^{-1})^{-1})^{-1} \quad (\text{B.21})$$

Substituindo B.21 em B.9, tem se

$$\hat{g}_{11} = (\tilde{E} - \tilde{v}^2(\tilde{E} - \tilde{v}^2(\tilde{E} - \tilde{v}^2(\tilde{E} - \tilde{v}^2(\dots)^{-1})^{-1})^{-1})^{-1})^{-1} \quad (\text{B.22})$$

$$\hat{g}_{11} = (\tilde{E} - \tilde{v}^2\hat{g}_{11})^{-1} \quad (\text{B.23})$$

Fazendo alguns cálculos obtemos

$$(\tilde{E} - \tilde{v}^2\hat{g}_{11})\hat{g}_{11} = (\tilde{E} - \tilde{v}^2\hat{g}_{11})(\tilde{E} - \tilde{v}^2\hat{g}_{11})^{-1} \quad (\text{B.24})$$

$$\tilde{E}\hat{g}_{11} - \tilde{v}^2\hat{g}_{11}\hat{g}_{11} = I \quad (\text{B.25})$$

$$\tilde{v}^2\hat{g}_{11}\hat{g}_{11} - \tilde{E}\hat{g}_{11} + I = 0 \quad (\text{B.26})$$

Lembrar que \hat{g}_{11} é uma matriz 2x2, dada por

$$\hat{g}_{11} = \begin{pmatrix} \hat{g}_{1\sigma 1\sigma} & \hat{g}_{1\sigma 1\bar{\sigma}} \\ \hat{g}_{1\bar{\sigma} 1\sigma} & \hat{g}_{1\bar{\sigma} 1\bar{\sigma}} \end{pmatrix} \quad (\text{B.27})$$

Considerando B.6, B.7 e B.27 em B.26, obtemos

$$v^2(\hat{g}_{1\sigma 1\sigma}\hat{g}_{1\sigma 1\sigma} + \hat{g}_{1\sigma 1\bar{\sigma}}\hat{g}_{1\bar{\sigma} 1\sigma}) - (E - \varepsilon_\sigma)\hat{g}_{1\sigma 1\sigma} + 1 = 0 \quad (\text{B.28})$$

$$v^2(\hat{g}_{1\sigma 1\sigma}\hat{g}_{1\sigma 1\bar{\sigma}} + \hat{g}_{1\sigma 1\bar{\sigma}}\hat{g}_{1\bar{\sigma} 1\bar{\sigma}}) - (E - \varepsilon_\sigma)\hat{g}_{1\sigma 1\bar{\sigma}} = 0 \quad (\text{B.29})$$

$$v^2(\hat{g}_{1\bar{\sigma} 1\sigma}\hat{g}_{1\sigma 1\sigma} + \hat{g}_{1\bar{\sigma} 1\bar{\sigma}}\hat{g}_{1\bar{\sigma} 1\sigma}) - (E - \varepsilon_{\bar{\sigma}})\hat{g}_{1\bar{\sigma} 1\sigma} = 0 \quad (\text{B.30})$$

$$v^2(\hat{g}_{1\bar{\sigma} 1\sigma}\hat{g}_{1\sigma 1\bar{\sigma}} + \hat{g}_{1\bar{\sigma} 1\bar{\sigma}}\hat{g}_{1\bar{\sigma} 1\bar{\sigma}}) - (E - \varepsilon_{\bar{\sigma}})\hat{g}_{1\bar{\sigma} 1\bar{\sigma}} + 1 = 0 \quad (\text{B.31})$$

De B.29 e B.30, temos que

$$[v^2(\hat{g}_{1\sigma 1\sigma} + \hat{g}_{1\bar{\sigma} 1\bar{\sigma}}) - (E - \varepsilon_\sigma)]\hat{g}_{1\sigma 1\bar{\sigma}} = 0 \quad (\text{B.32})$$

$$[v^2(\hat{g}_{1\sigma 1\sigma} + \hat{g}_{1\bar{\sigma} 1\bar{\sigma}}) - (E - \varepsilon_{\bar{\sigma}})]\hat{g}_{1\bar{\sigma} 1\sigma} = 0 \quad (\text{B.33})$$

Como estas condições devem se cumprir para qualquer E , então

$$\hat{g}_{1\sigma 1\bar{\sigma}} = 0 \quad (\text{B.34})$$

$$\hat{g}_{1\bar{\sigma} 1\sigma} = 0 \quad (\text{B.35})$$

Substituindo estes resultados em B.28 e B.31, obtemos

$$v^2 \hat{g}_{1\sigma 1\sigma} \hat{g}_{1\sigma 1\sigma} - (E - \varepsilon_\sigma) \hat{g}_{1\sigma 1\sigma} + 1 = 0 \quad (\text{B.36})$$

$$v^2 \hat{g}_{1\bar{\sigma} 1\sigma} \hat{g}_{1\sigma 1\bar{\sigma}} - (E - \varepsilon_{\bar{\sigma}}) \hat{g}_{1\bar{\sigma} 1\sigma} + 1 = 0 \quad (\text{B.37})$$

Estas são equações de segundo grau. Vamos resolver a equação B.36

$$\hat{g}_{1\sigma 1\sigma} = \frac{(E - \varepsilon_\sigma) \pm \sqrt{(E - \varepsilon_\sigma)^2 - 4v^2}}{2v^2} \quad (\text{B.38})$$

Para escolher o sinal no resultado B.38 devemos lembrar que a densidade de estados projetada sobre um estado, neste caso 1σ , pode ser calculada através da função de Green como sendo

$$n_{1\sigma}(E) = -\frac{1}{\pi} \lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} \text{Im} G_{1\sigma 1\sigma}(E + i\varepsilon) \quad (\text{B.39})$$

onde $\varepsilon \rightarrow 0^+$. Substituindo B.38 em B.39, temos

$$n_{1\sigma}(E) = -\frac{1}{\pi} \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \text{Im} \left\{ \frac{(E + i\eta - \varepsilon_\sigma) \pm \sqrt{(E + i\eta - \varepsilon_\sigma)^2 - 4v^2}}{2v^2} \right\} \quad (\text{B.40})$$

Seja o caso em que $|E - \varepsilon_\sigma| < 2v^2$

$$n_{1\sigma}(E) = -\frac{1}{\pi} \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \text{Im} \left\{ \frac{(E + i\eta - \varepsilon_\sigma) \pm i\sqrt{4v^2 - (E + i\eta - \varepsilon_\sigma)^2}}{2v^2} \right\} \quad (\text{B.41})$$

Tomando o limite, obtemos

$$n_{1\sigma}(E) = \mp \frac{1}{\pi} \frac{\sqrt{4v^2 - (E - \varepsilon_\sigma)^2}}{2v^2} \quad (\text{B.42})$$

Como a densidade de estados não pode ser negativa, então, para o caso em que $|E - \varepsilon_\sigma| < 2v^2$, o sinal a escolher em B.38 é o negativo. Assim,

$$\hat{g}_{1\sigma 1\sigma}(E) = \frac{(E - \varepsilon_\sigma) - i\sqrt{4v^2 - (E - \varepsilon_\sigma)^2}}{2v^2} \quad (\text{B.43})$$

Se $|E - \varepsilon_\sigma| > 2v^2$, temos que

$$\hat{g}_{1\sigma 1\sigma}(E) = \frac{(E - \varepsilon_\sigma) - ii\sqrt{(E - \varepsilon_\sigma)^2 - 4v^2}}{2v^2} \quad (\text{B.44})$$

$$= \frac{(E - \varepsilon_\sigma) + \sqrt{(E - \varepsilon_\sigma)^2 - 4v^2}}{2v^2} \quad (\text{B.45})$$

De forma similar encontramos a solução para $\hat{g}_{1\bar{\sigma} 1\bar{\sigma}}$

$$\hat{g}_{1\bar{\sigma} 1\bar{\sigma}}(E) = \begin{cases} \frac{(E - \varepsilon_{\bar{\sigma}}) - i\sqrt{4v^2 - (E - \varepsilon_{\bar{\sigma}})^2}}{2v^2}, & \text{se } |E - \varepsilon_{\bar{\sigma}}| < 2v^2 \\ \frac{(E - \varepsilon_{\bar{\sigma}}) + \sqrt{(E - \varepsilon_{\bar{\sigma}})^2 - 4v^2}}{2v^2}, & \text{se } |E - \varepsilon_{\bar{\sigma}}| > 2v^2 \end{cases} \quad (\text{B.46})$$

Para $|E - \varepsilon_\sigma| < 2v^2$ e $|E - \varepsilon_{\bar{\sigma}}| > 2v^2$, a função de Green superficial (FG do extremo do fio):

$$\hat{g}_{11}(E) = \begin{pmatrix} \frac{(E - \varepsilon_\sigma) - i\sqrt{4v^2 - (E - \varepsilon_\sigma)^2}}{2v^2} & 0 \\ 0 & \frac{(E - \varepsilon_{\bar{\sigma}}) + \sqrt{(E - \varepsilon_{\bar{\sigma}})^2 - 4v^2}}{2v^2} \end{pmatrix} \quad (\text{B.47})$$

ANEXO A - ESTATÍSTICA DE FERMI-DIRAC

Os elétrons são partículas fermiônicas que obedecem ao princípio de exclusão de Pauli e a probabilidade de ocupação de um orbital é dado pela função de distribuição de Fermi-Dirac $f(\varepsilon)$

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{\exp \beta(\varepsilon - \mu) + 1} \quad (\text{a.1})$$

onde μ é potencial químico e $\beta = 1/K_B T$, k_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura. Logo, para $T = 0$ a função de Fermi-Dirac se torna uma função passo com altura igual à unidade

$$f(\varepsilon) = \Theta(\mu - \varepsilon) = \begin{cases} 1, & \text{se } \mu - \varepsilon < 0 \\ 0, & \text{se } \mu - \varepsilon > 0 \end{cases} \quad (\text{a.2})$$

onde $\Theta(\mu - \varepsilon)$ é a função degrau Heaviside, ver Fig. a.1(a). Estados abaixo do potencial químico são totalmente preenchidos, e os estados acima do potencial químico são totalmente vácuos, enquanto que para temperaturas finitas $T > 0$ a função de distribuição se alarga devido a que os elétrons são excitados a estados acima do potencial químico, com largura de ordem de $k_B T$, ver Fig. a.1(c).

Na Fig. a.1(b, d) podemos observar a derivada da função de distribuição de Fermi-Dirac, apresentando um pico pronunciado em $\varepsilon = \mu$ com uma largura aproximada de $K_B T$, descrito por

$$-\frac{d}{d\varepsilon} f(\varepsilon) = \begin{cases} \delta(\varepsilon - \mu), & \text{se } T \approx 0 \\ \frac{1}{4kT} \frac{1}{\cosh^2(\beta(\varepsilon - \mu)/2)}, & \text{se } T > 0 \end{cases} \quad (\text{a.3})$$

Energia de Fermi

A energia de Fermi, ε_F , também chamado de nível de Fermi, é o estado ocupado mais energético a temperatura $T = 0$, e nesse caso é igual ao potencial químico, $\varepsilon_F = \mu$. Se define a temperatura de Fermi como $T_F = \varepsilon_F/k_B$, e o vetor de onda de Fermi k_F é definido via

$$\varepsilon_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} \quad (\text{a.4})$$

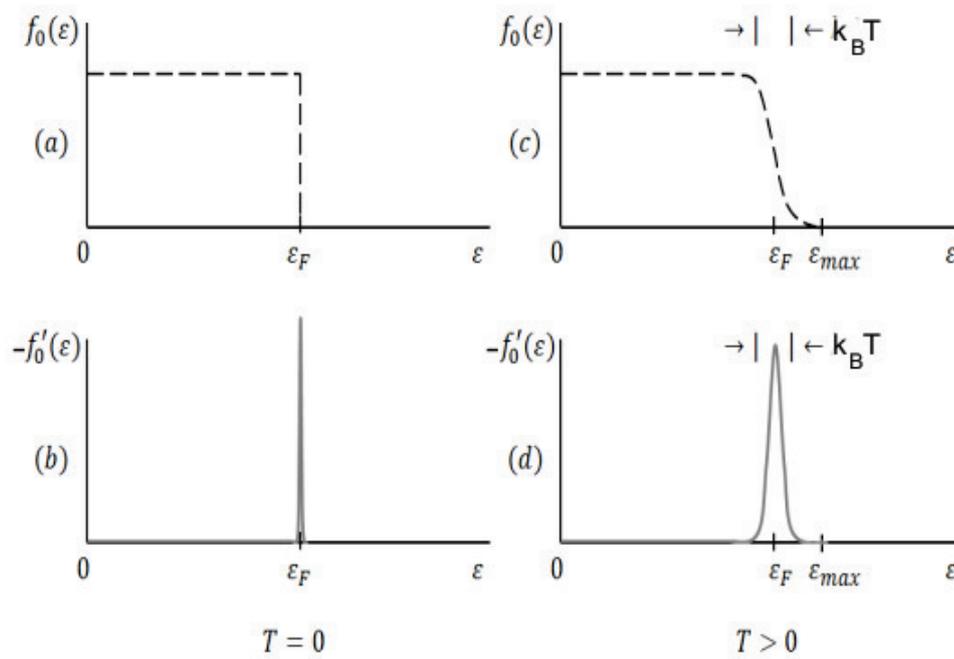


Figura a.1: (a,c) Função de Fermi-Dirac para diferentes valores de temperatura e (b,d) a sua derivada.

Fonte: Grosso *et al.* (2000) [65], adaptada pelo autor.

e correspondentemente se define o momento de Fermi $p_F = \hbar k_F$ e a velocidade de Fermi $v_F = \hbar k_F / m$.

ANEXO B - INTERAÇÃO SPIN-ÓRBITA RASHBA

Primeiramente, a interação spin-órbita (ISO) é um fenômeno relativístico [99], que entra como um termo de correção na energia cinética na equação de Schrödinger [100]. Pode ser interpretada como o acoplamento do spin do elétron com o seu movimento orbital devido ao fato do elétron se deslocar numa região do espaço permeada por um campo elétrico. Esta interação é responsável pela divisão dos estados com o mesmo momento angular orbital l , mas com diferente momento angular total j .

Uma maneira de calcular a ISO é derivar a equação de Pauli até o ordem $(v/c)^2$ a partir da equação relativista de Dirac, da seguinte forma

$$\hat{H}' = \sqrt{m^2c^4 + \hat{\mathbf{p}}^2c^4} + e\Phi - mc^2 \approx \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} - \frac{\hat{\mathbf{p}}^4}{8m^3c^2} + e\Phi \dots \quad (\text{b.1})$$

Temos que incorporar o grau de liberdade do spin do elétron, substituímos $\hat{\mathbf{p}}^4$ por $2m(\hat{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{p}})(\hat{H} - e\Phi)(\hat{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{p}})$, onde também se substituiu $\hat{\mathbf{p}}^2$ por $2m(\hat{H} - e\Phi)$ do hamiltoniano não relativístico

$$\hat{H} = \hat{\mathbf{p}}^2/2m + e\Phi. \quad (\text{b.2})$$

$\hat{\sigma}$ está relacionado com as matrizes de Pauli. Após alguns cálculos, obtemos a seguinte equação de Schrödinger corrigida:

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi = \left(\frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + e\Phi - \frac{\hat{\mathbf{p}}^4}{8m^3c^2} + \frac{e\hbar^2}{8m^2c^2} (\nabla^2 \Phi) + \frac{e\hbar}{4m^2c^2} \hat{\sigma} \cdot \nabla \Phi \times \hat{\mathbf{p}} \right) \Psi \quad (\text{b.3})$$

$$= \left(\frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + e\Phi - \frac{\hat{\mathbf{p}}^4}{8m^3c^2} - \frac{e\hbar^2}{8m^2c^2} (\nabla \cdot \mathbf{E}) - \frac{e\hbar}{4m^2c^2} \hat{\sigma} \cdot \mathbf{E} \times \hat{\mathbf{p}} \right) \Psi \quad (\text{b.4})$$

onde $\mathbf{E} = -\nabla\Phi$. Podemos observar 5 termos no lado direito desta última equação, os primeiros dois termos são os pertencentes ao Hamiltoniano não relativístico, eq. b.2, o terceiro termo é a correção puramente relativista à energia cinética, sem considerar o spin do elétron. O quarto é chamado de termo de Darwin (em homenagem ao neto do naturalista Charles Darwin, quem estudo este termo), o qual é devido ao movimento azarado do elétron ao redor de sua trajetória média. O último termo representa a interação do spin do elétron em movimento com o campo elétrico. Isso pode ser entendido como que o elétron em movimento “vê” um campo magnético efetivo dado por $(\mathbf{E} \times \mathbf{p})/2mc^2$ devido ao efeito relativístico. Reescrevendo o termo de ISO para um potencial central $e\Phi = \hat{V}(r)$, com $\nabla \hat{V} = \frac{\hat{\mathbf{r}}}{r} \frac{dV}{dr}$ temos:

$$\frac{\hbar}{4m^2c^2} \hat{\sigma} \cdot \nabla \hat{V} \times \hat{\mathbf{p}} = \frac{\hbar}{4m^2c^2} \left(\frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \right) \hat{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{p}} = \frac{1}{2m^2c^2} \left(\frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \right) \hat{\mathbf{S}} \cdot \hat{\mathbf{L}} \quad (\text{b.5})$$

onde $\hat{\mathbf{L}} = \hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{p}}$ é o operador do momento orbital. Essa eq. b.5 representa a interação spin-órbita em física atômica, a qual é uma consequência da teoria de Dirac [101].

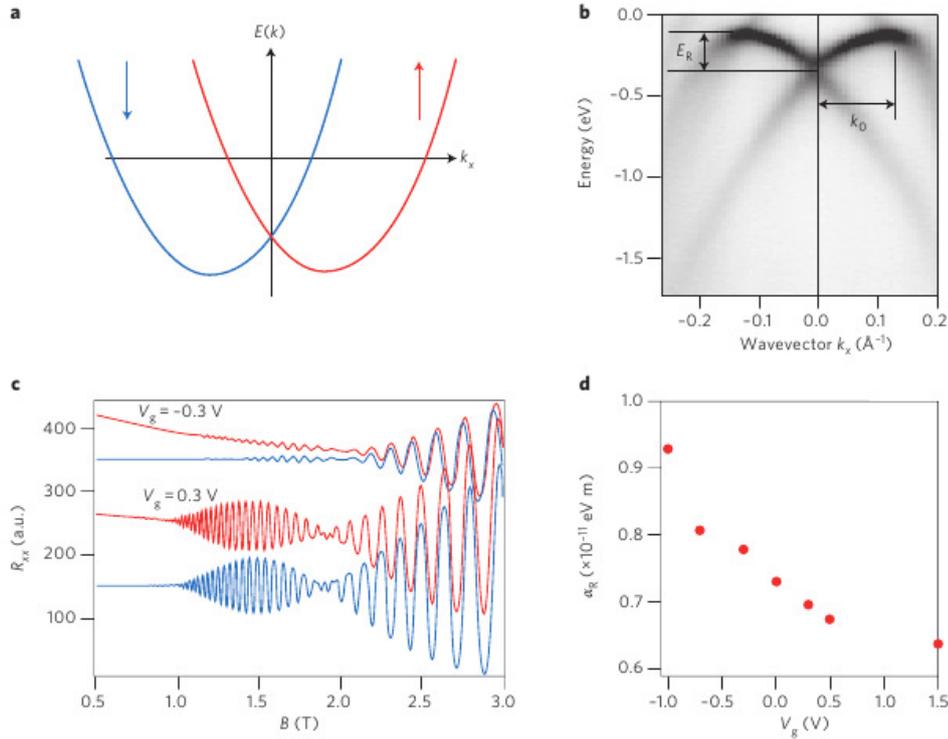


Figura b.2: (a) Representação esquemática da energia de dispersão de um GE1D das duas sub-bandas de spin para acima (linha vermelha) e para abaixo (linha azul) separadas devido ao acoplamento SO Rashba. (b) Relação de dispersão na superfície da aleação *BiAg*(111), medida por espectroscopia de fotoemissão resolvida em ângulo (EFRA) [102]; com mudança na energia de E_R e momento deslocado k_0 , sendo um claro indicador de efeito Rashba. (c) Mostra as oscilações de Shubnikov-de Haas num poço quântico [103], do qual o parâmetro Rashba pode ser extraído. A resistência longitudinal R_{xx} é representada como função do campo magnético externo B e para diferentes voltagens de porta V_g . As linhas vermelhas são dados experimentais e as linhas azuis são simulações. (d) Mostra a intensidade do parâmetro Rashba α_R extraído das oscilações SdH de (c) em função da voltagem de porta V_g .

Fonte: Manchon *et al.* (2015) [104]

Nós estamos interessados na ISO Rashba, a qual depende da assimetria do material, presente em materiais com assimetria superficial induzida.

Para explicar a quebra da degenerescência encontrada em diferentes heteroestruturas semicondutoras reportadas, separadamente, por Stein *et al.* (1983) [44] e por Stormer *et al.*

(1983) [45], Bychkov e Rashba, em 1984, [12] propuseram que o campo elétrico interfacial $\mathbf{E} = E_z \mathbf{z}$ sobre um gás de elétrons bidimensional (GE2D) resulta em um acoplamento spin-órbita da forma

$$\hat{H}_R = \alpha_R (\mathbf{z} \times \mathbf{k}) \cdot \hat{\sigma} \quad (\text{b.6})$$

onde α_R é o parâmetro de Rashba, cujo valor pode ser calculado através da ressonância do spin do elétron (RES) [44] ou através de experimentos de Shubnikov-de Haas (SdH) e ressonância do ciclotron [45]. Por outro lado, $\mathbf{k} = \mathbf{p}/\hbar = \mathbf{k}_x + \mathbf{k}_y$ é o quase-momento do elétron.

Como resultado do acoplamento SO Rashba as subbandas eletrônicas com diferentes spin se separam, quebrando desse modo a degenerescência no GE2D para $k > 0$, de acordo a

$$E_{\pm} = E_z^{sub} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \pm \alpha_R k \quad (\text{b.7})$$

$$= E_z^{sub} + \frac{\hbar^2}{2m^*} \left(k \pm \frac{m^*}{\hbar^2} \alpha_R \right)^2 - \frac{m^*}{2\hbar^2} \alpha_R^2, \quad (\text{b.8})$$

onde E_z^{sub} é a energia da subbanda de GE2D, m^* é a massa efetiva do elétron e $k = |\mathbf{k}|$. Há uma separação das subbandas igual a $2\frac{m^*}{\hbar^2}\alpha_R$ e com estado degenerado em $k = 0$. A intensidade do efeito Rashba é expressa pela constante de acoplamento α_R . Na Fig. b.2(a) se mostra a relação de dispersão para um gás de elétrons unidimensional (GE1D) no eixo x .

Devido à natureza da interação spin-órbita Rashba, a intensidade do acoplamento SO Rashba pode ser manipulável através da aplicação de um campo elétrico externo [103]. Tornando aos nanomateriais semicondutores com ISO Rashba bons candidatos para aplicações em spintrônica.

ANEXO C - RESSONÂNCIA FANO

Em 1961, Fano analisou os picos assimétricos do espectro do Hélio, ver Fig. c.3, concluindo que eram produto da interferência do estado auto-ionizado discreto com o estado contínuo [25], cujas curvas são representadas por

$$\sigma = \frac{(q + \epsilon)^2}{1 + \epsilon^2} \quad (\text{c.1})$$

onde o parâmetro q modula a assimetria da curva de dispersão, ϵ é a energia reduzida, definida por

$$\epsilon \equiv \frac{2(\varepsilon - \varepsilon_r)}{\Gamma}, \quad (\text{c.2})$$

onde ε é a energia do espectro em questão. No caso de um processo de espalhamento, ε é a energia de incidência. ε_r é a energia de ressonância e Γ é a largura da ressonância. Podemos relacionar a largura de ressonância como os máximos e mínimos do perfil de Fano. σ é mínimo e igual a zero, quando $\epsilon = -q$, então:

$$\sigma_{min} = 0 \Rightarrow \varepsilon = \varepsilon_r - \frac{q\Gamma}{2}. \quad (\text{c.3})$$

De forma similar, σ é máximo e igual a $1 + q^2$, quando $\epsilon = \frac{1}{q}$:

$$\sigma_{max} = 1 + q^2 \Rightarrow \varepsilon = \varepsilon_r + \frac{\Gamma}{2q}. \quad (\text{c.4})$$

A ressonância Fano normalizada é

$$\sigma = \frac{1}{q^2 + 1} \frac{(q + \epsilon)^2}{1 + \epsilon^2} \quad (\text{c.5})$$

Na Fig. c.3 vemos que o parâmetro q nos dá uma medida da assimetria da ressonância, por isso seu nome. $q = 0$ e $q \rightarrow +\infty$ correspondem a perfis perfeitamente simétricos. Já $q = 1$ é o caso assimétrico para o qual o máximo e o mínimo estão distantes de $\Gamma/2$ da energia de ressonância ε_r , de acordo com as eqs. c.3 e c.4. O perfil simétrico da ressonância aparece em problemas de espalhamento como um efeito de interferência entre a

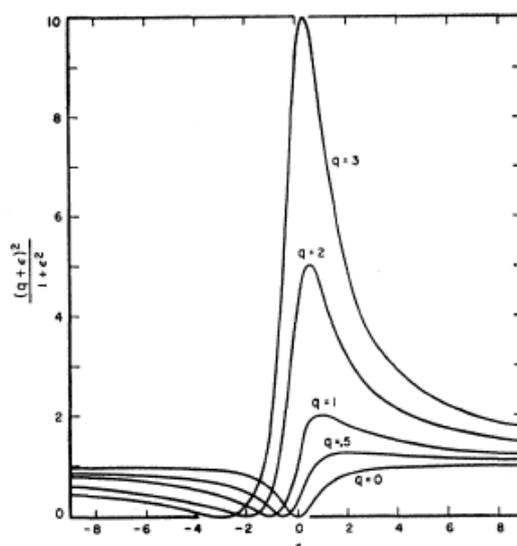


Figura c.3: Formas de linhas naturais para diferentes valores de q . (Para $q < 0$, só se inverte o eixo da abscisa).

Fonte: Fano [25]

amplitude de um espectro contínuo com a de um espectro discreto. A fase entre estas muda bruscamente de π na região de ressonância, fazendo a interferência passar de destrutiva, no mínimo do perfil de Fano, para construtiva, em seu máximo.

Esses picos assimétricos também estão presentes nos espectros de transmissão em diversos trabalhos de transporte eletrônico [27, 62, 63, 105] produto da interferência entre estados contínuos e discretos, pelo que é chamado de efeito Fano.

A forma da curva de ressonância torna ao sistema altamente sensível ao seu ambiente, podendo ter aplicações como chave digital [49].

ANEXO D - ÉXCITONS

Os éxcitons são quase partículas formadas por um elétron e um buraco, presentes em materiais semicondutores, os quais podem ser criados excitando a mostra com energia menor que a do *gap* a baixas temperaturas (embora não se esperaria nenhuma excitação). Seu comportamento é parecido com o átomo de hidrogênio, pelo que apresenta estados semelhantes e possui espacialmente uma dimensão característica semelhante ao raio de Bohr. Estas propriedades dependem do semicondutor, já que o confinamento difere de um material para outro.

Os dois tipos de éxcitons mais conhecidos são os propostos por Frenkel e Mott-Wannier [1]:

- **Os éxcitons de Frenkel**, conhecidos também como éxcitons fortemente ligados, estão localizados nas proximidades de um átomo, em geral o elétron e o buraco pertencem a um mesmo átomo. Este tipo de éxciton pode ser considerado como se estivesse em um único átomo, mas a excitação pode passar de um átomo para outro a causa do acoplamento entre átomos vizinhos.
- **Os éxcitons de Mott-Wannier**, também conhecidos como éxcitons fracamente ligados, apresentam uma distância grande entre seus elétron e buraco, em comparação com a constante de rede, e uma pequena energia de ligação entre as duas partículas.

D.1 - Raio excitônico de Bohr

Em 1913, Bohr (baseado nos trabalhos de Planck, Einstein e Rutherford) propôs um modelo para o átomo de Hidrogênio, o qual reproduziu com sucesso o espectro observado experimentalmente deste átomo. Bohr considerou que: (1) o elétron no átomo de Hidrogênio se movimenta em órbitas circulares estacionárias entorno do seu núcleo positivo sem emitir radiação, qualquer mudança em seu movimento deve estar acompanhada de uma transição completa de um estado estacionário para outro; (2) qualquer transição do elétron entre os estados estacionários produz ou absorve radiação eletromagnética. Além disso, a frequência de tal radiação está relacionada à energia das órbitas através da teoria de Planck; e (3) o momento angular do elétron está quantizado. Essas considerações são conhecidas como os postulados de Bohr.

Considerando o modelo de Bohr para um átomo Hidrogenoide (um núcleo de carga $+Ze$ e um elétron de carga $-e$ onde Z é o número atômico e e é a carga elementária): o elétron está movendo-se em órbitas circulares estacionárias sob a influência de um potencial de Coulomb $V = -Ze^2/4\pi\epsilon_0 r$, isto é, a força de Coulomb atua como força centrípeta sobre o elétron,

$$\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} = \frac{m_0\nu^2}{r} \quad (\text{d.1})$$

onde r é a distância do elétron em relação do núcleo, ν é a velocidade do elétron, m_0 é a massa do elétron livre e ϵ_0 é a permissividade no vácuo. Além disso, as órbitas permitidas são aquelas onde o momento angular é quantizado, isto é:

$$L = m_0\nu r = \frac{nh}{2\pi}, \quad (\text{d.2})$$

onde h é a constante de Planck e n é um número inteiro positivo. Das eqs. d.1 e d.2 se obtém:

$$r = \frac{4\pi n^2 \epsilon_0 \hbar^2}{m_0 Z e^2} = n^2 a_B. \quad (\text{d.3})$$

onde $a_B = 4\pi\epsilon_0\hbar^2/m_0Ze^2$ é o raio de Bohr.

Agora, adotando o modelo de Bohr para o éxciton, enquanto o elétron se desloca orbitando em torno do buraco, os dois se transladam na estrutura cristalina da rede semicondutora, formando assim um átomo Hidrogenoide. O éxciton é análogo a um átomo de Hidrogênio e pode ser comparado ao estado eletrônico menos excitado de um sólido [106]. A distância média entre os dois portadores de carga, durante o movimento dos mesmos na rede cristalina, é denominada raio de Bohr do éxciton (a_{Bexc}),

$$a_{Bexc} = \frac{4\pi n^2 \epsilon \hbar^2}{e^2} \left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_b} \right) = \frac{4\pi \epsilon \hbar^2}{\mu e^2} \quad (\text{d.4})$$

onde ϵ é a permissividade do meio, $\mu = m_e m_b / (m_e + m_b)$ é a massa efetiva, sendo m_e e m_b as massas efetivas do elétron e o buraco, respetivamente.

O raio de Bohr excitônico pode ser dividido no raio de Bohr do elétron (a_{Be}) e no raio de Bohr do buraco (a_{Bb}), dados por:

$$a_{Be} = \frac{4\pi \epsilon \hbar^2}{m_e e^2} \quad (\text{d.5})$$

e

$$a_{Bb} = \frac{4\pi \epsilon \hbar^2}{m_b e^2} \quad (\text{d.6})$$

D.2 - Confinamento quântico

O confinamento quântico altera de forma significativa as propriedades ópticas dos materiais, pois os leva a ter uma estrutura eletrônica que consiste em estados discretos, assemelhando-se aos estados eletrônicos de átomos e moléculas. Os portadores confinados por terem seu movimento limitado ao interior de uma região reduzida geram um aumento da própria energia cinética, o que faz com que os estados permitidos de energia sofram deslocamentos entre si, o que determina o aumento do *gap*. Quanto menor seja o raio do material (R), maior será o afastamento entre os níveis de energia.

Efros e Efros [107] apresentaram o primeiro modelo de confinamento quântico tridimensional, assumindo um modelo de bandas parabólicas com massas m_e e m_b , e uma simetria esférica, para um ponto quântico de raio R , utilizando a aproximação de função envelope. Este modelo apresenta três casos de confinamento quântico, comparando-se o raio de Bohr (a_B) do material semiconductor *bulk* com o tamanho do ponto quântico [108], sendo:

- **Confinamento fraco**, quando o tamanho do ponto quântico é bem maior que o raio de Bohr do elétron e o buraco ($R \gg a_{Be}, R \gg a_{Bb}$).
- **Confinamento médio**, quando o tamanho do ponto quântico é bem maior que o raio de Bohr do elétron e bem menor que do buraco ($a_{Be} \ll R \ll a_{Bb}$).
- **Confinamento forte**, quando o tamanho do ponto quântico é bem menor que o raio de Bohr do elétron e o buraco ($R \ll a_{Be}, R \ll a_{Bb}$).

ANEXO E - *SCREENING*: TEORIA DE THOMAS-FERMI

O fenômeno de *screening* é um das manifestações mais simples e mais importante das interações elétron-elétron. Consideraremos primeiro somente o *screening* em um gás de elétrons.

Supomos que uma partícula carregada positivamente está posta em uma posição dada em um gás de elétrons e mantida ali rigidamente. Portanto, ela atrairá elétrons, criando um excedente de carga negativa na vizinhança, o que reduz (ou screens) seu campo. No tratamento desse *screening* é conveniente introduzir dois potenciais eletrostáticos. O primeiro, ϕ^{ext} , o qual surge somente da mesma partícula carregada positivamente, e portanto satisfaz a equação de Poisson na forma:

$$-\nabla^2 \phi^{ext}(\mathbf{r}) = 4\pi \rho^{ext}(\mathbf{r}), \quad (e.1)$$

onde $\rho^{ext}(\mathbf{r})$ é a densidade de carga da partícula. O segundo, ϕ , é o potencial físico total, produzido pela partícula carregada positivamente e a nuvem de elétrons *screening* que esta induz. Portanto, isso satisfaz

$$-\nabla^2 \phi(\mathbf{r}) = 4\pi \rho(\mathbf{r}), \quad (e.2)$$

onde $\rho(\mathbf{r})$ é a densidade de carga total.

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho^{ext}(\mathbf{r}) + \rho^{ind}(\mathbf{r}), \quad (e.3)$$

e $\rho^{ind}(\mathbf{r})$ é a densidade de carga induzida no gás de elétrons pela presença da partícula externa.

Por analogia com a teoria de meios dielétricos, assumimos que ϕ e ϕ^{ext} estão relacionados linearmente por uma equação da forma

$$\phi^{ext}(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' \epsilon(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \phi(\mathbf{r}'). \quad (e.4)$$

Em um gás de elétrons espacialmente uniforme ϵ pode depender somente da separação entre os pontos \mathbf{r} e \mathbf{r}' mas não de sua posição absoluta:

$$\epsilon(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \epsilon(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \quad (e.5)$$

Assim a eq. e.4 assume a forma

$$\phi^{ext}(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' \epsilon(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \phi(\mathbf{r}'), \quad (\text{e.6})$$

o que implica que as transformadas de Fourier satisfazem

$$\phi^{ext}(\mathbf{q}) = \epsilon(\mathbf{q}) \phi(\mathbf{q}), \quad (\text{e.7})$$

onde as transformadas de Fourier são definidas por

$$\epsilon(\mathbf{q}) = \int d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \epsilon(\mathbf{r}), \quad (\text{e.8})$$

$$\epsilon(\mathbf{r}) = \int \frac{d\mathbf{q}}{(2\pi)^3} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \epsilon(\mathbf{q}), \quad (\text{e.9})$$

com equações similares para ϕ e ϕ^{ext} .

A grandeza $\epsilon(\mathbf{q})$ é chamada de constante dielétrica (dependente do vetor de onda) do metal. Quando é escrito na forma

$$\phi(\mathbf{q}) = \frac{1}{\epsilon(\mathbf{q})} \phi^{ext}(\mathbf{q}) \quad (\text{e.10})$$

vemos que a \mathbf{q} -ésima componente de Fourier do potencial total presente no gás de elétrons não é mais do que a \mathbf{q} -ésima componente de Fourier do potencial externo reduzido pelo fator $1/\epsilon(\mathbf{q})$.

A grandeza a ser calculada não é a constante dielétrica $\epsilon(\mathbf{q})$ e sim a densidade de carga induzida $\rho^{ind}(\mathbf{r})$ no gás eletrônico através do potencial total $\phi(\mathbf{r})$. Logo, examinaremos como isso pode ser calculado. Quando a ρ^{ind} e ϕ estão relacionados linearmente (quando ϕ é suficientemente fraco), então suas transformadas de Fourier satisfazem a relação da forma

$$\rho^{ind}(\mathbf{q}) = \chi(\mathbf{q}) \phi(\mathbf{q}). \quad (\text{e.11})$$

Podemos relacionar ϵ (a grandeza de interesse físico direto) a χ (a grandeza que surge naturalmente de um cálculo) como segue:

$$q^2 \phi^{ext}(\mathbf{q}) = 4\pi \rho^{ext}(\mathbf{q}), \quad (\text{e.12})$$

$$q^2 \phi(\mathbf{q}) = 4\pi \rho(\mathbf{q}). \quad (\text{e.13})$$

Junto com as eqs. e.3 e e.11

$$\frac{q^2}{2\pi}(\phi(\mathbf{q}) - \phi^{ext}(\mathbf{q})) = \chi(\mathbf{q})\phi(\mathbf{q}), \quad (\text{e.14})$$

ou

$$\phi(\mathbf{q}) = \phi^{ext}(\mathbf{q}) / \left(1 - \frac{4\pi}{q^2}\chi(\mathbf{q})\right). \quad (\text{e.15})$$

Comparando este resultado com a eq. e.10, obtém-se a seguinte relação

$$\epsilon(\mathbf{q}) = 1 - \frac{4\pi}{q^2}\chi(\mathbf{q}) = 1 - \frac{4\pi}{q^2} \frac{\rho^{ind}(\mathbf{q})}{\phi(\mathbf{q})} \quad (\text{e.16})$$

Quando se quer calcular χ é preciso fazer algumas aproximações. Uma das teorias relevantes nesse sentido é o método de Thomas-Fermi [32], que veremos a seguir.

Para calcular a densidade de carga na presença do potencial total $\phi = \phi^{ext} + \phi^{ind}$ devemos resolver a eq. de Schrödinger para um elétron

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(\mathbf{r}) - e\phi(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}) = \epsilon\psi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{e.17})$$

A aproximação de Thomas-Fermi está baseada na simplificação desse procedimento que pode ser feito quando o potencial total $\phi(\mathbf{r})$ é uma função de \mathbf{r} que muda suavemente, isto é, podemos assumir que a relação de dispersão de um elétron na posição \mathbf{r} é

$$\epsilon(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - e\phi(\mathbf{r}), \quad (\text{e.18})$$

a energia é modificada de seu valor de elétron livre pelo do potencial local total.

A eq. e.18 faz sentido somente em termos de pacotes de onda, os quais terão uma dispersão típica na posição no mínimo de ordem $1/k_F$. Portanto, deve-se requerer que $\phi(\mathbf{r})$ varia suavemente na escala do comprimento de Fermi. Em termos da componente de Fourier isto significa que o cálculo será válida só para valores de $\chi(\mathbf{q})$ com $q \ll k_F$.

Assumimos que as soluções da eq. e.17 descrevem um conjunto de elétrons com energias da forma da eq. e.18. Para calcular a densidade de carga produzida por esses elétrons primeiro calculamos a densidade do número de elétrons,

$$n(\mathbf{r}) = \int \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} \frac{1}{\exp[\beta(\hbar^2 k^2/2m - e\phi(\mathbf{r}) - \mu)] + 1} \quad (\text{e.19})$$

com $\beta = 1/k_B T$, T é a temperatura, k_B é a constante de Boltzmann e μ é o potencial químico.

A densidade da carga induzida é $-en(\mathbf{r}) + en_0$, onde o segundo termo é a densidade de carga na ausência de qualquer potencial,

$$n_0(\mu) = \int \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} \frac{1}{\exp[\beta(\hbar^2 k^2/2m - \mu)] + 1} \quad (\text{e.20})$$

Combinando as eqs. e.19 e e.20

$$\rho^{ind}(\mathbf{k}) = -e[n_0(\mu + e\phi(\mathbf{r})) - n_0(\mu)] \quad (\text{e.21})$$

Esta é a equação básica da teoria Thomas-Fermi não linear.

No presente caso assumimos que ϕ é pequeno o suficiente para que a eq. e.21 seja expandida

$$\rho^{ind}(\mathbf{k}) = -e^2 \frac{\partial n_0}{\partial \mu} \phi(\mathbf{r}). \quad (\text{e.22})$$

Comparando as eqs. e.22 e e.11 obtemos que $\chi(\mathbf{q})$ é dada pela constante

$$\chi(\mathbf{q}) = -e^2 \frac{\partial n_0}{\partial \mu}, \quad (\text{e.23})$$

a qual é independente de \mathbf{q} . Substituindo este resultado na eq. e.16, obtemos a constante dielétrica de Thomas-Fermi dada por

$$\epsilon(\mathbf{q}) = 1 + \frac{4\pi e^2}{q^2} \frac{\partial n_0}{\partial \mu}. \quad (\text{e.24})$$

Definimos o vetor de onda de Thomas-Fermi como

$$k_0^2 = 4\pi e^2 \frac{\partial n_0}{\partial \mu}, \quad (\text{e.25})$$

assim,

$$\epsilon(\mathbf{q}) = 1 + \frac{k_0^2}{q^2}. \quad (\text{e.26})$$

Se o potencial externo for produto de uma carga pontual

$$\phi^{ext}(\mathbf{r}) = \frac{Q}{r}, \quad \phi^{ext}(\mathbf{q}) = \frac{4\pi Q}{q^2}. \quad (\text{e.27})$$

Então o potencial total no metal será

$$\phi(\mathbf{q}) = \frac{1}{\epsilon(\mathbf{q})} \phi^{ext}(\mathbf{q}) = \frac{4\pi Q}{q^2 + k_0^2}. \quad (\text{e.28})$$

Cuja transformada inversa de Fourier resulta em

$$\phi(\mathbf{r}) = \int \frac{d\mathbf{q}}{(2\pi)^3} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \frac{4\pi Q}{q^2 + k_0^2} = \frac{Q}{r} e^{-k_0 r} \quad (\text{e.29})$$

Portanto, o potencial total é da forma de Coulomb vezes um fator exponencial de amortecimento que o reduz até que o valor seja desprezível em distâncias muito maiores que $1/k_0$. Esta forma é conhecida como potencial de Coulomb screened ou potencial de Yukawa.

ANEXO F - PUBLICAÇÕES

Screening effect on the exciton mediated nonlinear optical susceptibility of semiconductor quantum dots

Jessica E. Q. Bautista,¹ Marcelo L. Lyra,² and R. P. A. Lima^{1,2,*}

¹GISC and ²GFTC, Instituto de Física, Universidade Federal de Alagoas 57072-970 Maceió-AL, Brazil

*rodrigo@fis.ufal.br

Abstract: We study the exciton contribution to the third-order optical susceptibility of one-dimensional semiconductor quantum dots and show that the screening of the electron-hole interaction has a strong influence on the nonlinear optical properties in the weak confinement regime. Based on a density matrix formulation, we estimate the spectrum of the third-order optical susceptibility and its contribution to the refraction index and absorption coefficient. In particular, we show that the multi-peaked spectrum of the nonlinear susceptibility, which results from the hydrogenoid character of the exciton eigenstates for a purely Coulombian electron-hole coupling, is reverted towards a single peaked structure as the interaction becomes strongly screened, thus leading to a substantial enhancement of the nonlinear optical properties of semiconductor quantum dots.

© 2014 Optical Society of America

OCIS codes: (190.4720) Optical nonlinearities of condensed matter; (190.4160) Multiharmonic generation

References

1. C. Sirtori, F. Capasso, D. Sivco, and A. Cho, "Giant, triply resonant, third-order nonlinear susceptibility $\chi_{3\omega}^{(3)}$ in coupled quantum wells," *Phys. Rev. Lett.* **68**, 1010–1013 (1992).
2. T. Stievater, X. Li, D. Steel, D. Gammon, D. Katzer, D. Park, C. Piermarocchi, and L. Sham, "Rabi oscillations of excitons in single quantum dots," *Phys. Rev. Lett.* **87**, 133603 (2001).
3. E. H. Sargent, "Infrared quantum dots," *Adv. Mater.* **17**, 515–522 (2005).
4. S. Chakrabarti, A. D. Stiff-Roberts, X. H. Su, P. Bhattacharya, G. Ariyawansa, and A. G. U. Perera, "High-performance mid-infrared quantum dot infrared photodetectors," *J. Phys. D: Appl. Phys.* **38**, 2135–2141 (2005).
5. S. A. McDonald, G. Konstantatos, S. Zhang, P. W. Cyr, E. J. D. Klem, L. Levina, and E. H. Sargent, "Solution-processed Pbs quantum dot infrared photodetectors and photovoltaics," *Nat. Mater.* **4**, 138–142 (2005).
6. S.-F. Tang, S.-Y. Lin, and S.-C. Lee, "Near-room-temperature operation of an InAs/GaAs quantum-dot infrared photodetector," *Appl. Phys. Lett.* **78**, 2428 (2001).
7. T. Takagahara, "Excitonic optical nonlinearity and exciton dynamics in semiconductor quantum dots," *Phys. Rev. B* **36**, 9293–9296 (1987).
8. L. Banyai, Y. Hu, M. Lindberg, and S. Koch, "Third-order optical nonlinearities in semiconductor microstructures," *Phys. Rev. B* **38**, 8142–8153 (1988).
9. S. V. Nair and T. Takagahara, "Theory of exciton pair states and their nonlinear optical properties in semiconductor quantum dots," *Phys. Rev. B* **55**, 5153–5170 (1997).
10. G. Wang and K. Guo, "Excitonic effects on the third-order nonlinear optical susceptibility in parabolic quantum dots," *Physica B* **315**, 234–239 (2002).
11. S. Ünü, I. Karabulut, and H. Şafak, "Linear and nonlinear intersubband optical absorption coefficients and refractive index changes in a quantum box with finite confining potential," *Physica E* **33**, 319–324 (2006).
12. S. Baskoutas, E. Paspalakis, and A. Terzis, "Effects of excitons in nonlinear optical rectification in semiparabolic quantum dots," *Phys. Rev. B* **74**, 153306 (2006).

13. C.-J. Zhang, K.-X. Guo, and Z.-E. Lu, "Exciton effects on the optical absorptions in one-dimensional quantum dots," *Physica E* **36**, 92–97 (2007).
14. I. Karabulut, H. Şafak, and M. Tomak, "Excitonic effects on the nonlinear optical properties of small quantum dots," *J. Phys. D: Appl. Phys.* **41**, 155104 (2008).
15. J. Flórez and A. Camacho, "Excitonic effects on the second-order nonlinear optical properties of semi-spherical quantum dots," *Nanoscale Res. Lett.* **6**, 268 (2011).
16. N. Q. Huong, "Exciton hybridization states in organicsemiconductor heterostructures containing quantum dots," *Adv. Nat. Sci: Nanosci. Nanotechnol.* **2**, 013001 (2011).
17. S. Sauvage, P. Boucaud, F. Glotin, R. Prazeres, J.-M. Ortega, A. Lemaître, J.-M. Gérard, and V. Thierry-Mieg, "Third-harmonic generation in InAs/GaAs self-assembled quantum dots," *Phys. Rev. B* **59**, 9830–9833 (1999).
18. E. Kasapoglu, F. Ungan, H. Sari, I. Skmen, M. Mora-Ramos, and C. Duque, "Donor impurity states and related optical responses in triangular quantum dots under applied electric field," *Superlattice. Microst.* **73**, 171 (2014).
19. A. Tiutiunyk, V. Tulupenko, M. Mora-Ramos, E. Kasapoglu, F. Ungan, H. Sari, I. Sökmen, and C. Duque, "Electron-related optical responses in triangular quantum dots," *Physica E* **60**, 127–132 (2014).
20. J. E. Bautista, M. L. Lyra, and R. P. A. Lima, "Crossover from strong to weak exciton confinement and third-harmonic generation on one-dimensional quantum dots," *Photonic Nanostruct.* **11**, 8–14 (2013).
21. R. P. A. Lima and M. Amado, "Electronic states of on- and off-center donors in quantum rings of finite width," *J. Lumin.* **128**, 858–861 (2008).
22. M. Amado, R. P. A. Lima, C. González-Santander, and F. Domínguez-Adame, "Donor-bound electrons in quantum rings under magnetic fields," *Phys. Rev. B* **76**, 073312 (2007).
23. R. Boyd, *Nonlinear Optics* (Academic Press, 2008).
24. Y. Shen, *The Principles of Nonlinear Optics* (John Wiley & Sons, Inc., 2003).

1. Introduction

New devices operating in the optical and infrared regions have been recently proposed based on the unique properties of semiconductor quantum wells and quantum dots [1–6]. These structures present enhanced nonlinear optical susceptibilities as compared with those of bulk semiconductors, due to the electron confinement potential, which is particularly strong in quantum dots [7–17]. The optical response has been shown to be enhanced in the presence of a DC field in two dimensional triangular quantum dots [18, 19]. In particular, semiconductor quantum well and quantum dots with a semiparabolic confinement potential present very large nonlinear susceptibilities which results from a multiple resonance due to the uniform spacement of the sub-bands [12–14]. Excitonic transitions are expected to play a significant role in the low-temperature nonlinear optical properties of these semiconductor systems, such as the optical rectification, second and third-order harmonic generation and their corresponding contributions to the refraction index and absorption coefficient [7–15].

In the regime of weak exciton confinement, the electron-hole Coulombian interaction predominates over the confinement potential. Recently, a density matrix perturbation theory was used to compute the nonlinear optical susceptibilities due to third-harmonic generation and the corresponding nonlinear corrections to the refractive index and absorption coefficient resulting from the transitions of an electron-hole pair confined by a semi-parabolic potential and interacting with each other via a Coulomb potential [20]. These quantities were analyzed as a function of ratio between the confinement length L and the exciton Bohr radius a_0 . It was shown that, associated with the degradation of the energy level separation caused by the Coulomb potential, there emerges multiple resonance peaks in the third-harmonic generation spectrum. Further, the third-order susceptibility was shown to decay as $1/\beta^8$ in the weak confinement regime of $\beta = L/a_0 \gg 1$ due to the prevalence of the hydrogenoid character of the exciton eigenstates. However, the screening of the Coulombian electron-hole interaction shall be relevant in the weak confinement regime. It introduces a third length scale, namely the screening length ℓ , whose impact on the nonlinear optical response has to be properly evaluated.

Here, we will provide a detailed study of the exciton contribution to the nonlinear susceptibility of a one-dimensional quantum dot by incorporating the screening of the electron-hole coupling. We will compute the eigenenergies of the lowest levels as a function of the ratio be-

tween the screening length and the characteristic Bohr radius. We will show that the screening of the Coulomb potential acts by restoring the uniformity of the energy levels separation. In addition, a perturbative density matrix formulation will be used to estimate the screening effect on the third-order susceptibility and its corresponding contribution to the refraction index and absorption coefficient. In particular, we will show that the nonlinear optical susceptibility increases while recovering a single peaked spectrum when the screening length decreases.

2. Model and formalism

In nano-sized quantum wires, the electron motion is mainly parallel to the wire length. The presence of walls can confine the electron in a finite segment, characterizing a 1D quantum dot. Within the effective-mass approximation, the screening of the electron-hole interaction can be incorporated in the excitonic Hamiltonian of a one-dimensional quantum dot as [12–14]

$$\mathcal{H} = \frac{p_e^2}{2m_e^*} + \frac{p_h^2}{2m_h^*} + V_0^e(x_e) + V_0^h(x_h) - \frac{q^2 e^{-|x_e - x_h|/\ell}}{4\pi\epsilon|x_e - x_h|}, \quad (1)$$

where the subindices e and h refer to the electron and to the hole, respectively. The above model captures the essential exciton contribution to the nonlinear optical properties of quantum dots and can be extended to 2D and 3D systems. m_e^* and m_h^* stand for the effective masses and ϵ is the permittivity of the semiconductor material. The exponential decay of the electron-hole interaction accounts for the screening of the Coulomb interaction with typical length ℓ . Such screening is caused by the presence of quasifree carriers in semiconductors that shield the free charges thus resulting in an effective short-range electrostatic coupling. The potential V_0 will be considered to be a semi-parabolic one with the same oscillation frequency for both electron and hole. Therefore, the electron-hole pair is restricted to the $x > 0$ region and are harmonically trapped. The eigenstates have all the same parity for such potential, which opens the possibility of achieving large dipole matrix elements. The above Hamiltonian can be rewritten using the center of mass $X = (m_e^*x_e + m_h^*x_h)/(m_e^* + m_h^*)$ and relative $x = x_e - x_h$ coordinates. While the eigenfunctions and eigenstates of the center of mass Hamiltonian \mathcal{H}_X are analytically known, those associated with the relative electron-hole coordinate Hamiltonian \mathcal{H}_x have to be determined numerically. In terms of the typical length scale of the oscillations $L = \sqrt{\hbar/m\omega_0}$ (used as the characteristic confinement length), the adimensional screening parameter $\lambda = a_0/\ell$, and the effective Bohr radius of the electron-hole pair $a_0 = 4\pi\epsilon\hbar^2/(\mu q^2)$, the time-independent Schrodinger equation obeyed by the stationary states of \mathcal{H}_x can be written as

$$\left[-\frac{\partial^2}{\partial u^2} + u^2 - \frac{2\beta e^{-\lambda\beta|u|}}{|u|} \right] \Phi(u) = \frac{2E}{\hbar\omega_0} \Phi(u) \quad (2)$$

where $u = x/L$, and $\beta = L/a_0$ is the confinement parameter. The above equation can be solved numerically by employing a standard discretization procedure followed by a finite-difference approach which gives very accurate results for the lowest energy states [20–22].

In the following, we will investigate how the screening of the electron-hole coupling affects the contribution of the excitonic transitions to the nonlinear response to an optical radiation field of frequency ω . We will focus on the third-harmonic generation process on which the system absorbs three photons from the radiation field and emits a single photon of frequency 3ω . Within a density matrix perturbation formalism and considering the first four energy levels, the third-harmonic generation nonlinear susceptibility is given by $\chi^{(3)}(3\omega) = A\tilde{\chi}^{(3)}(3\omega)$, where $A = \frac{q^4 NL^4}{\epsilon_0(\hbar\omega_0)^3}$ and $\tilde{\chi}^{(3)}(3\omega)$ is a dimensionless susceptibility given by [23, 24]

$$\begin{aligned} \tilde{\chi}^{(3)}(3\omega) = & M_{01}M_{12}M_{23}M_{30} [f_1^-(\omega)f_2^-(\omega)f_3^-(\omega) + f_1^-(\omega)f_2^-(\omega)g_3(\omega) \\ & + f_1^-(\omega)f_2^+(\omega)g_3(\omega) + g_1(\omega)f_2^+(\omega)g_3(\omega)] \end{aligned} \quad (3)$$

with $M_{nm} = \langle \Phi_m | u | \Phi_n \rangle$, $f_n^\pm(\omega) = \omega_0 / (\omega_{n0} \pm n\omega - i\Gamma_{n0})$, and $g_n(\omega) = \omega_0 / (\omega_{n0} + 3\omega/n - i\Gamma_{n0})$. Here $|\Phi_n\rangle = \sum_j \Phi_j^n |j\rangle$ is the eigenvector corresponding to the n -th eigenstate. Γ_{n0} is the line width associated with the transition between the n -th and the ground states and $\omega_{n0} = E_n/\hbar = (E_n - E_0)/\hbar$. The third-harmonic generation contribution to the nonlinear refractive index and absorption coefficient can be readily obtained from the nonlinear susceptibility as [23, 24]

$$n_2(\omega) = \frac{3\mathcal{R}e\chi^{(3)}(3\omega)}{4\epsilon_0 n_0^2 c} \quad , \quad \alpha_2(\omega) = \frac{3\omega \mathcal{I}m\chi^{(3)}(3\omega)}{2\epsilon_0 n_0^2 c^2} \quad (4)$$

Here ϵ_0 is the vacuum permittivity, n_0 is the linear refraction index of the material, and c is the light velocity in vacuum. These nonlinear coefficients can also be written in terms of dimensionless quantities as $n_2(\omega) = \frac{A}{\epsilon_0 n_0^2 c} \tilde{n}_2$ and $\alpha_2(\omega) = \frac{A\omega_0}{\epsilon_0 n_0^2 c^2} \tilde{\alpha}_2$.

3. Results

The numerical results were taken through the direct diagonalization of \mathcal{H}_x with $0 < u = x/L < 10$ discretized on 10^3 segments. The singularity of the Coulomb potential at $x = 0$ is avoided in the discretization with no compromise to the accuracy due to the vanishing of the wavefunctions at the origin. The obtained values of the eigen-energies and corresponding eigenfunctions for the first few eigenstates in the extreme confinement limit $\beta = 0$ were verified to agree with the exact results for the pure harmonic oscillator. In the following, we will unveil the influence of the screening of the electron-hole coupling on the third-order nonlinear response. We will consider a typical value for the line width of the transitions $\Gamma_{n0} = \Gamma_0 = 0.1\omega_0$.

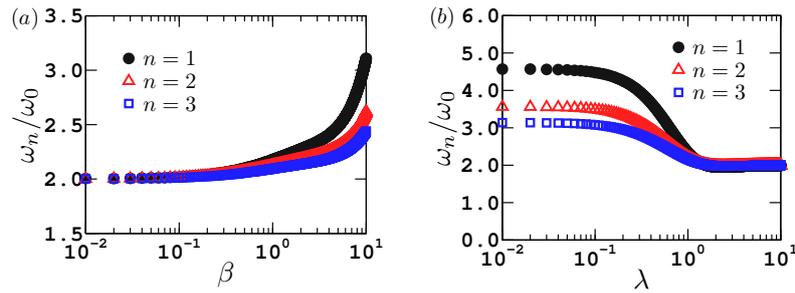


Fig. 1: (a) Normalized resonance frequencies $\omega_n/(n\omega_0)$ versus the confinement coefficient $\beta = L/a_0$ for the first three excited states and $\lambda = 1.0$. The collapse of the curves for $\beta \ll 1$ indicates the uniformity of the level spacing distribution in the strong confinement regime. The splitting of the curves as β increases signals the non-uniformity of the level spacings. (b) $\omega_n/(n\omega_0)$ versus the screening parameter $\lambda = a_0/\ell$ and $\beta = 3.0$. The uniformity of the energy levels separation is recovered in the strong screening regime $\lambda \gg 1$.

In third-harmonic generation processes, resonances appear at radiation frequencies near $\omega_1 = E_{10}/\hbar$, $\omega_2 = E_{20}/(2\hbar)$, and $\omega_3 = E_{30}/(3\hbar)$. In Fig. 1(a), we plot ω_n as a function of the confinement parameter β for a fixed value of the screening parameter $\lambda = a_0/\ell = 1.0$. In the regime of strong confinement ($\beta \ll 1$), the electron-hole coupling plays no major role and the level spacing is uniform, as expected due to the semiparabolic form of the confinement potential. As the confinement potential weakens (increasing values of β) the uniformity of the level spacings is lost and multiple resonance frequencies appear. Due to the short range of the screened Coulomb potential, these frequencies depict a growth with the confinement parameter β slower than the quadratic one expected for hydrogenoid-like energy levels. In Fig.

1(b) we show the corresponding dependence of the resonance frequencies on the screening parameter λ for a specific value of the confinement length $\beta = L/a_0 = 3.0$. In the regime of weak screening on which the typical screening length is much larger than the confinement length, the resonance frequencies retain the character of those resulting for a purely Coulombian electron-hole coupling. For the specific value of the confinement length illustrated, these resonance frequencies are split. The decrease of the screening length (increasing λ) effectively turns off the electron-hole coupling thus recovering the physical scenario of multiple resonances. This feature potentializes the emergence of a very intense third-order nonlinear susceptibility.

The non-linear susceptibility $\chi^{(3)}$ was determined by computing the corresponding dipole matrix elements from the numerically obtained eigenfunctions of the discretized Hamiltonian \mathcal{H}_x . In Fig. 2(a) we show the dimensionless third-harmonic generation susceptibility $|\tilde{\chi}^{(3)}|$ versus the normalized frequency ω/ω_0 and the screening parameter λ for the representative case of a confinement parameter $\beta = L/a_0 = 3.0$. One clearly notice the presence of three peaks in the weak screening regime which result from the lack of uniformity of the energy levels spacement promoted by the Coulomb coupling of the electron-hole pair. As the screening effect increases, these three peaks are displaced to lower frequencies and ultimately coalesce signaling the recovery of the multiple resonance condition. Further, the susceptibility is substantially enhanced at resonance. To better quantify the enhancement of the susceptibility peak at resonance, we plot in Fig. 2(b) the peak values of $|\tilde{\chi}^{(3)}|$ as a function of the screening parameter λ . Notice that there is a strong crossover when the peaks start to coalesce. After the triple resonance condition is achieved, the susceptibility at resonance is over two orders of magnitude larger than in the non-screened regime.

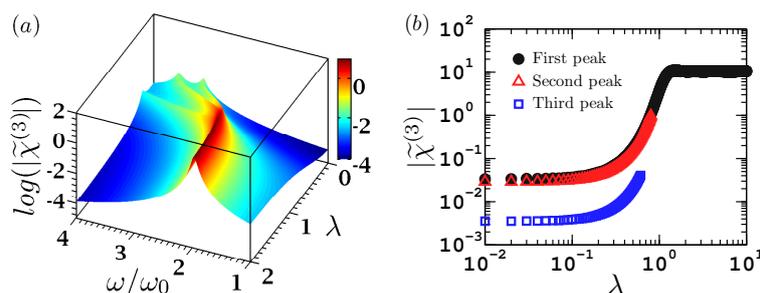


Fig. 2: (a) Dimensionless third-order susceptibility ($|\tilde{\chi}^{(3)}(3\omega)|$) as a function of the radiation frequency ω/ω_0 and screening parameter λ for a confinement parameter $\beta = L/a_0 = 3.0$. In the weak screening regime $\lambda \ll 1$ the susceptibility spectrum depicts three peaks signaling distinct resonance frequencies. In the extreme confinement regime, the uniform level spacing leads to a triple resonance condition with very large nonlinearity. (b) Peak values of the susceptibility as a function of the screening strength parameter λ . The three peaks coalesce as λ increases. The susceptibility is enhanced by over two orders of magnitude as compared to the non-screened regime.

Finally, the corresponding contributions of the third-harmonic generation process to the non-linear refractive index and optical absorption coefficient are shown in Figs. 3(a) and 3(b), respectively, as a function of the normalized frequency and screening strength. Both quantities depict the main trends exhibited by the non-linear susceptibility. Their values at resonance are substantially larger in the presence of a strong screening of the electron-hole interaction with the resonance frequency being displaced to a lower value (redshift) in the strong screening regime. We stress that the above reported enhancement of the exciton contribution to the non-

linear absorption and refractive index shall be particularly important in 3D quantum dots where the screening of the electron-hole coupling is substantially stronger.

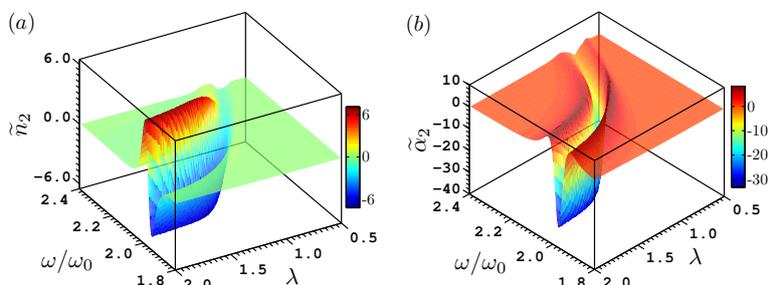


Fig. 3: (a) The nonlinear refractive index \tilde{n}_2 and (b) the nonlinear optical absorption coefficient $\tilde{\chi}_2$ as a function of the radiation frequency ω/ω_0 and screening parameter λ for a confinement parameter $\beta = L/a_0 = 3.0$. As the screening becomes stronger, the resonance is enhanced and displaced to lower frequencies.

4. Summary and conclusions

We showed that the screening of the electron-hole interaction has a strong impact on the exciton contribution to the third-harmonic generation optical properties of a one-dimensional semiconductor quantum dot with a semi-parabolic confining potential. Within a density matrix approach, we computed the third-order nonlinear susceptibility and its corresponding contribution to the refractive index and optical absorption coefficient. A non-screened electron-hole Coulomb interaction breaks down the uniformity of the energy levels spacing thus leading to multiple peaks in the susceptibility spectrum. Taking into account the screening length of the electron-hole coupling, the uniformity of the energy level distribution is recovered when the screening length becomes much smaller than the size of the confinement region. As a consequence, the distinct peaks in the susceptibility spectrum coalesce as the screening becomes stronger and ultimately leads to a multiple resonance condition. The peak value of the susceptibility thus exhibits a crossover as a function of the screening strength being over two orders of magnitude larger in the regime of strong screening as compared to the resonance values in the non-screened regime. Also, the resonance frequency is displaced to a lower value in the presence of screening. The crossover between these regimes takes place when the screening length $\ell \simeq a_0 = 17.26\text{nm}$ for GaAs. Using the Thomas-Fermi theory for a one-dimensional electron gas, we estimate that such crossover will take place at an electron linear density of the order of $3 \times 10^5\text{cm}^{-1}$. The reported effects shall be more evident in 3D quantum dots on which the screening of the electron-hole pair is stronger. These features are reflected in the spectra of the nonlinear refractive index and optical absorption coefficient. Therefore, all three length scales associated with the effective Bohr radius, the confinement length, and the screening length have to be carefully estimated to identify the relevant mechanisms associated with the excitonic contribution to the nonlinear third-order optical processes in semiconductor quantum dots.

Acknowledgments

We thank CAPES via project PPCP-Mercosul, CNPq, and FINEP (Brazilian Research Agencies) as well as FAPEAL (Alagoas State Research Agency) for partial financial support.



Contents lists available at ScienceDirect

Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures

journal homepage: www.elsevier.com/locate/physe

Fano-Rashba effect and enhancement of figure of merit and violation of Wiedemann-Franz law

R.P.A. Lima^{a,b,*}, J.E.Q. Bautista^{b,c}, P.A. Orellana^d^a GISC, Instituto de Física, Universidade Federal de Alagoas, Maceió, AL, 57072-970, Brazil^b GFTC, Instituto de Física, Universidade Federal de Alagoas, Maceió, AL, 57072-970, Brazil^c Departamento de Física, Universidade Federal de Pernambuco, 50670-901, Recife, PE, Brazil^d Departamento de Física, Universidad Técnica Federico Santa María, Vicuña Mackenna, 3939, Santiago, Chile

ABSTRACT

In the present article, we study the spin-dependent thermoelectric properties of a quantum dot connected to two ferromagnetic contacts. We obtain results for the conductance, thermopower, thermal conductance, Lorentz ratio and figure of merit. The transmission probability shows antiresonances as a function of the energy due to the quantum interference effects. It results in a violation of the Wiedemann-Franz law which produces an improvement of the spin-dependent thermopower and the merit figure of the system. This set up can be used to design new spin-dependent thermoelectric devices with high efficiencies.

1. Introduction

Recently, it has been much interest in the thermoelectric properties of nano-materials [1–12]. Thermoelectric devices allow to transform thermal energy into electric energy and vice versa and have potential applications related to heat recovery, cooling and power generation [13,14]. In open systems, to achieve the above goals, Seebeck effect is an essential ingredient, where a voltage is producing when a temperature gradient is applied. This effect is using for temperature sensing in thermocouples, electricity production in thermoelectric generators, and for solid-state refrigerators [15] (Peltier effect). However, the biggest obstacle to using thermoelectric devices in practical applications is their low efficiency. The thermoelectric efficiency is measuring by the dimensionless figure of merit parameter, $ZT = S^2GT/\kappa$, where S is the thermopower, G is the electronic conductance and κ is thermal conductance. In bulk materials typically $ZT \ll 1$, although, some author have predicted that for nano-materials may have enhancement of the ZT due to several factors [16,17], for instance, low dimensionality [18], interference effects [19] and electron correlation [10]. Albeit, in macroscopic systems, the Wiedemann-Franz law has proved remarkably robust [20–22], i.e., κ/GT is a constant. The above represents a significant limiting to achieve a high thermoelectric efficiency. However, a possible violation of the Wiedemann-Franz law in nanoscopic systems is a viable way to obtain high values of the figure of merit [23].

On the other hand, in the last decade, the field of spintronics has had a great growing [24–30]. The primary challenge in spintronics in semiconductor physics is to carry out the input, control, and sensing of

electron spin in nanometer-scale structures. In the early 1990s, Datta and Das [24] showed the possibility to obtain a spin transistor by controlling with an external electric field through a spin-orbit coupling the precession of electron spin. In this setup, the spin-polarized source and detector are ferromagnetic contacts. Besides, inversion asymmetry resulting from the asymmetry of the in-plane confining potential in semiconductor give rise to the Rashba spin-orbit interaction in heterostructures [31,32].

Quantum dot (QDs) are very interesting nano-devices due to their physical properties and application as electronic devices. These nanostructures can be made from semiconductors or metals, in a very controlled way (e.g. single electron transistor SET) or in an uncontrolled way (self-assembled) [33]. One of the main characteristics of the QDs is that the electrons are confined in all three dimensions, and are therefore characterized by the quantization of the energy and charge, as in natural atoms. In this sense, the QDs are also known as artificial atoms. Besides, interference phenomena as Fano [34] and Dicke effects [35] have been observed in QD configurations. On the other hand, Song et al. [25] reported the design of an efficient spin filter exploiting Fano resonances that occur in their transmission spectrum in QD systems coupled to contacts. These authors showed that an effective way to generate spin polarization of transmitted electrons, by breaking the spin degeneracy of the carriers and using the Fano effect, where the maximum of the transmission for one spin can be tuned with the minimum for the other one. Then a resulting spin-polarization is created and thus can be detected by electrical measurements. The interference between a localized state and the continuum states gives rise to

* Corresponding author. GFTC & GISC, Instituto de Física, Universidade Federal de Alagoas, Maceió, AL, 57072-970, Brazil.

E-mail addresses: rodrigo@fis.ufal.br, rodrigodelima@gmail.com (R.P.A. Lima), jessicaquib@gmail.com (J.E.Q. Bautista), pedro.orellana@usm.cl (P.A. Orellana).

<https://doi.org/10.1016/j.physe.2019.113618>

Received 29 March 2019; Received in revised form 12 June 2019; Accepted 22 June 2019

Available online 26 June 2019

1386-9477/ © 2019 Elsevier B.V. All rights reserved.

the Fano effect. In general, the necessary condition for this effect is the existence of at least two transmission channels: the discrete level and continuum band. In electronic transport through a single-electron transistor, the Fano effect permits modifying the interference between the two paths by changing the gate voltages. Experimentally, the first tunable Fano measurements in QDs were realized by Kobayashi et al. [34] in an Aharonov-Bohm ring with a QD embedded in one of its arms. Furthermore, some authors have found [36–39] Fano like effects arise from the interaction of electron states with opposite spin orientation. In quantum dots with a strong Rashba interaction, the quantum interference of localized electronic states with spin σ with the continuum of electronic states with an opposite spin, leads to the appearance of the Fano-Rashba effect. For instance, while in the model used in the article of Sanchez. et al. [37], the region with spin-orbit interaction supporting two state levels, with one of them a bound state and another one a scattering state and both states interacting via spin-orbit interaction. In our work, we use a model with an effective spin-flip coupling between the leads and the quantum dot, with one level which a magnetic field lifts spin-degeneracy.

In the present article, we investigate the thermoelectric properties of a QD coupled to ferromagnetic leads. The fundamental goal of our work is to determine the relevance of the Fano-Rashba effect on the thermoelectric properties of the QD system. We calculate the electronic and thermal conductance, thermopower, Lorentz ratio and figure of merits. Our results show a violation of the Wiedemann-Franz law due to the quantum interference phenomena, and as a consequence, a substantial enhancement of figure of merit and thermopower is reached.

2. Model

Fig. 1 shows a scheme with a quantum dot connected to two ferromagnetic contacts. The system is modeled by a non-interacting one impurity Anderson Hamiltonian, namely each constituent as $H = H_L + H_D + H_T + H_R$, with

$$\begin{aligned} H_L &= \sum_{i,\sigma=\uparrow\downarrow} \epsilon_{i\sigma} c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma} - v \sum_{\sigma=\uparrow\downarrow} \sum_{i \neq j} (c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + H. c.), \\ H_D &= \sum_{\sigma=\uparrow\downarrow} (\epsilon_0 + \mu B [\sigma_z]_{\sigma\sigma}) d_\sigma^\dagger d_\sigma, \\ H_T &= -V_0 \sum_{\sigma=\uparrow\downarrow} (d_\sigma^\dagger c_{1\sigma} + d_\sigma^\dagger c_{-1\sigma} + H. c.) \\ H_R &= -t_{so} \sum_{\sigma,\sigma'=\uparrow\downarrow} [d_\sigma^\dagger [\sigma_x]_{\sigma\sigma'} (c_{1\sigma'} + c_{-1\sigma'}) + H. c.], \end{aligned} \quad (1)$$

$c_{i\sigma}^\dagger$ ($c_{i\sigma}$) is the electron creation (annihilation) operator at site i with spin σ in the ferromagnetic contacts ($\sigma = \uparrow, \downarrow$), d_σ^\dagger (d_σ) is the corresponding electron operator in the QD with spin σ , and $n_{d\sigma}$ is the number operator, $n_{d\sigma} = d_\sigma^\dagger d_\sigma$. Besides, V_0 and t_{so} are the QD-lead couplings via normal and Rashba tunneling, i.e., with conserved spin and spin-flip, respectively, and v is the hopping coefficient in the contacts. H_R is tight-binding analog of continuum Rashba spin-orbit interaction, that arises due to the inversion asymmetry of the confinement potential, given by Eq. (1) in the article of Shelykh et al., [36]. Additionally, $\epsilon_\sigma = 2v - \Delta[\sigma_z]_{\sigma\sigma}$, where Δ is the ferromagnetic energy, μB is the Zeeman energy due to the magnetic field B in the QD, ϵ_0 is the energy level in the QD without a magnetic field and Pauli matrix vector

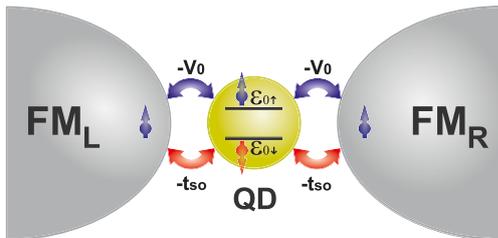


Fig. 1. Scheme of the system with a quantum dot coupled to two ferromagnetic contacts.

$$\vec{\sigma} = (\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z).$$

3. Linear response regime

We consider a bias voltage ΔV and a temperature gradient ΔT between the left and right ferromagnetic leads. Charge current (J) and heat current (Q) through the system can be expressed as [1],

$$J = \frac{e}{h} \int \mathcal{T}(\epsilon) f_{LR}(\epsilon) d\epsilon, \quad (2a)$$

$$Q = \frac{1}{h} \int (\epsilon - \mu) \mathcal{T}(\epsilon) f_{LR}(\epsilon) d\epsilon, \quad (2b)$$

with e being the elementary charge, h the Planck constant, $\mathcal{T}(\epsilon)$ the transmission probability through the device, μ the chemical potential at thermodynamic equilibrium, $f_{LR}(\epsilon) = f_L(\epsilon, T_L) - f_R(\epsilon, T_R)$, $f_{L(R)}(E - \mu_{L(R)}) = [\exp \beta(E - \mu_{L(R)}) + 1]^{-1}$ the Fermi distribution, and $\beta = 1/k_B T$, where k_B is the Boltzmann constant and T the temperature.

In the linear response regime, the Fermi distribution in the lead can be written as,

$$f_{LR}(\epsilon) = \left(\frac{f}{\mu} \right)_T \Delta\mu + \left(\frac{f}{T} \right)_\mu \Delta T. \quad (3)$$

where $\Delta\mu = e\Delta V$. Inserting the above equation in Eqs. (2a) and (2b), then the charge current and the heat current through the system are given by Refs. [1,40].

$$J = e \mathcal{L}_0 e\Delta V + e \frac{\mathcal{L}_1}{T} \Delta T, \quad (4a)$$

$$Q = \mathcal{L}_1 e\Delta V + \frac{\mathcal{L}_2}{T} \Delta T, \quad (4b)$$

where the \mathcal{L}_S are the thermal integrals given by,

$$\begin{aligned} \mathcal{L}_0(\mu, T) &= \frac{1}{h} \int_{-\infty}^{\infty} \left(-\frac{f}{\epsilon} \right) \mathcal{T}(\epsilon) d\epsilon, \\ \mathcal{L}_1(\mu, T) &= \frac{1}{h} \int_{-\infty}^{\infty} \left(-\frac{f}{\epsilon} \right) (\epsilon - \mu) \mathcal{T}(\epsilon) d\epsilon, \\ \mathcal{L}_2(\mu, T) &= \frac{1}{h} \int_{-\infty}^{\infty} \left(-\frac{f}{\epsilon} \right) (\epsilon - \mu)^2 \mathcal{T}(\epsilon) d\epsilon. \end{aligned}$$

The thermoelectric quantities, electronic conductance G , thermopower S and thermal conductance κ can be written in terms of the thermal integrals,

$$\begin{aligned} G &= e^2 \mathcal{L}_0, \\ S &= -\frac{1}{eT} \frac{\mathcal{L}_1}{\mathcal{L}_0}, \\ \kappa &= \frac{Q}{\Delta T} = \frac{1}{T} \left(\mathcal{L}_2 - \frac{\mathcal{L}_1^2}{\mathcal{L}_0} \right). \end{aligned} \quad (6)$$

Besides, we can write the Lorentz ratio $L = \frac{\kappa}{TG}$ regarding the thermal integrals.

$$L = \frac{1}{e^2 T^2} \left(\frac{\mathcal{L}_2}{\mathcal{L}_0} - \frac{\mathcal{L}_1^2}{\mathcal{L}_0^2} \right) \quad (7)$$

The thermoelectric efficiency of the system is described by the dimensionless figure of merit,

$$ZT = \frac{S^2 G T}{\kappa} \quad (8)$$

defined in terms of measurable quantities S , G , and κ .

To calculate the above quantities, we need to know the transmission probability. The transmission probability, $\mathcal{T}(\epsilon)$ for a QD attached to ferromagnetic leads is given by Refs. [39,41],

$$\mathcal{T}(\epsilon) = \frac{\sin^2 k(\epsilon)}{\sin^2 k(\epsilon) + \left[\cos k(\epsilon) + \frac{N(\epsilon)}{4D(\epsilon)} \right]^2}, \quad (9)$$

here

$$N(\varepsilon) = t_{so}^2 \varepsilon_1 + V_0^2 \varepsilon_1 + \frac{e^k}{4} \varepsilon_1 \varepsilon_1 \quad (10)$$

$$D(\omega) = \frac{e^k}{4} [t_{so}^2 \varepsilon_1 + V_0^2 \varepsilon_1] + (t_{so}^2 - V_0^2)^2 \quad (11)$$

with $\varepsilon_1 = \varepsilon - \varepsilon_{0\uparrow}$ and $\varepsilon_1 = \varepsilon - \varepsilon_{0\downarrow}$.

To evaluate the thermoelectric quantities, we use the Sommerfeld expansion [23,40]:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \mathcal{F}(\varepsilon) \left(-\frac{f}{\varepsilon} \right) d\varepsilon \approx \mathcal{F}(\mu) + \frac{\pi^2}{6\beta^2} \frac{2\mathcal{F}'(\varepsilon)}{\varepsilon^2} \Big|_{\varepsilon=\mu} + \frac{7\pi^4}{360\beta^4} \frac{4\mathcal{F}''(\varepsilon)}{\varepsilon^4} \Big|_{\varepsilon=\mu} + O(T^6). \quad (12)$$

$$\begin{aligned} \mathcal{L}_0 &\approx \frac{1}{h} \left(\mathcal{T}(\mu) + \frac{\pi^2 (k_B T)^2}{6} \mathcal{T}''(\mu) + \frac{7\pi^4 (k_B T)^4}{360} \mathcal{T}^{(4)}(\mu) \right) + O(T^6), \\ \mathcal{L}_1 &\approx \frac{\pi^2 k_B T}{3h} \left(k_B T \mathcal{T}'(\mu) + \frac{7\pi^2 (k_B T)^3}{30} \mathcal{T}'''(\mu) \right) + O(T^6), \\ \mathcal{L}_2 &\approx \frac{\pi^2 (k_B T)^2}{3h} \left(\mathcal{T}(\mu) + \frac{7\pi^2 (k_B T)^2}{10} \mathcal{T}''(\mu) \right) + O(T^6). \end{aligned} \quad (13)$$

Once the thermal integrals are known, we can calculate the thermoelectric quantities.

4. Result

In what follows we choose v as the energy scale. Fig. 2 displays the spin-dependent conductance versus the normalized energy $\bar{\varepsilon} = \varepsilon_0/2v$ and the normalized spin-orbit coupling $\bar{t}_{so} = t_{so}/2v$ at fixed magnetic field and gate potential. As we expected, the conductance shows two resonances and a Fano antiresonance as a function of the energy. For small values of the magnetic field ($\mu B/v \ll 1$) the transmission of the system can be written approximately as a convolution of a Fano line-shape and a Breit-Wigner line-shape, as

$$\mathcal{T}_\uparrow \approx \left[\frac{(\varepsilon_- + q)^2}{\varepsilon_-^2 + 1} \cdot \frac{1}{\varepsilon_+^2 + 1} \right], \quad (14)$$

where q is the Fano parameter characterizing line shape asymmetry q

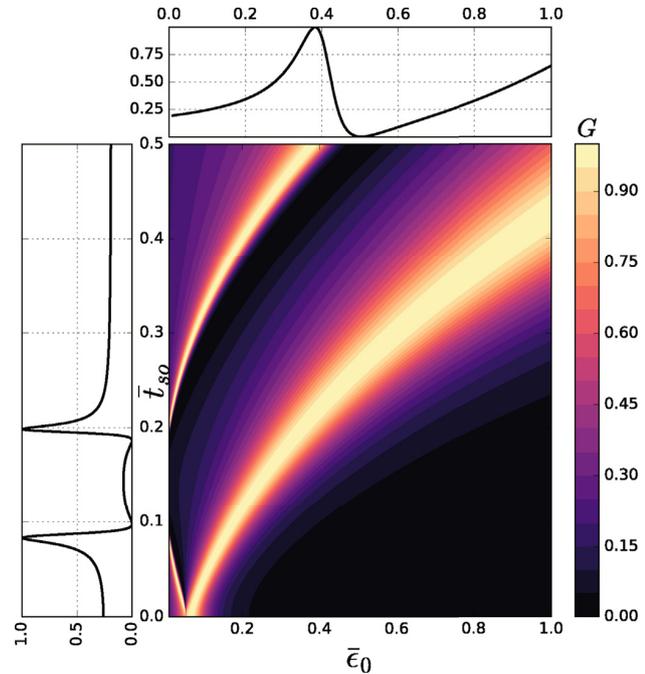


Fig. 2. Spin-dependent conductance as a function of the normalized gate voltage $\bar{\varepsilon}_0 = \varepsilon_0/2v$ and of the normalized spin-orbit coupling $\bar{t}_{so} = t_{so}/2v$, when $\mu B/2v = 0.003$ and $k_B T/2v = 4.3085 \times 10^{-5}$.

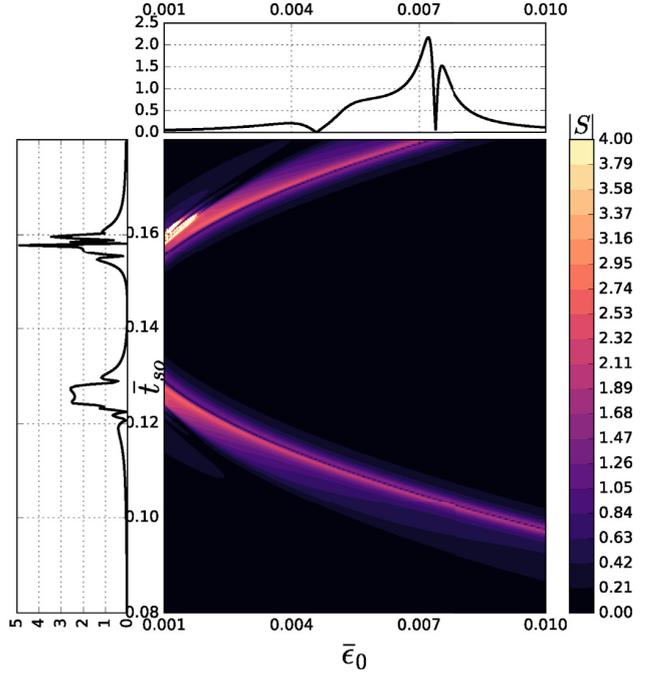


Fig. 3. Spin-dependent thermopower as a function of the normalized gate voltage $\bar{\varepsilon}_0$ and of the normalized spin-orbit coupling \bar{t}_{so} , when $\mu B/2v = 0.003$ and $k_B T/2v = 4.3085 \times 10^{-5}$.

and ε_{\pm} are the detuning parameters measuring the energy ε_0 from the center of the resonance and normalized by the resonance half-width.

The interference between localized states and resonant states in the QD produce to the appearing of the Fano-Rashba effect. This effect arises as a result of the quantum interference between a bound state in the QD with a specific spin with the continuum of electronic states with opposite spin. In the absence of spin-orbit coupling the Fano line-shaped disappears, and only the Breit-Wigner line-shaped hold from the contribution of the direct path of the electron through the system.

The thermopower of the system is strongly affected by the Fano-Rashba effect. Fig. 3 displays the contour plot of the spin-dependent thermopower as a function of the gate voltage ε_0 and spin-orbit coupling (t_{so}) for the same parameters of Fig. 2. We note that large absolute values of thermopower are obtained in the Fano-line-shape regime, and small values in the Breit-Wigner-shape regime. We note that close the Fano antiresonances the Mott formula [42] is not valid, i.e., $S \neq -\frac{\pi^2 k_B^2 T}{3e} \frac{L n \mathcal{T}'(\varepsilon)}{\varepsilon} \Big|_{\varepsilon=\mu}$, because of $\mathcal{T}'(\mu)$ and $\mathcal{T}''(\mu)$ vanish simultaneously at the antiresonances and it is necessary to go beyond the first order in $k_B T$ in the Sommerfeld expansion.

Fig. 4 displays the Lorentz ratio as a function of the gate potential ε_0 for various values of t_{so} . We can see that the Lorentz ratio is a constant for values far from the antiresonances; however, close the Fano antiresonances, there is a big violation of the Wiedemann-Franz law. The Lorentz ratio deviates from the Lorentz number and reaches its maximum value ($4.2 L_0$). In fact, close the Fano antiresonances $\mathcal{L}_2/\mathcal{L}_0 \gg (\mathcal{L}_1/\mathcal{L}_0)^2$ and from the second order in the Sommerfeld expansion,

$$\begin{aligned} L &\approx \frac{\pi^2 (k_B/e)^2 \mathcal{T}(\mu) + \frac{7\pi^2 (k_B T)^2}{10} \mathcal{T}''(\mu)}{3 \mathcal{T}(\mu) + \frac{\pi^2 (k_B T)^2}{6} \mathcal{T}''(\mu)} \\ L &\approx L_0 \frac{21/5 + (T^*/T)^2}{1 + (T^*/T)^2} \end{aligned} \quad (15)$$

where $L_0 = \frac{\pi^2 (k_B/e)^2}{3}$ is the Lorentz number and $T^* = \sqrt{\mathcal{T}(\mu)/\mathcal{T}''(\mu)} \sqrt{6}/\pi k_B$. From the above equation, the Lorentz ratio reaches its maximum value just at the antiresonance position. Note that

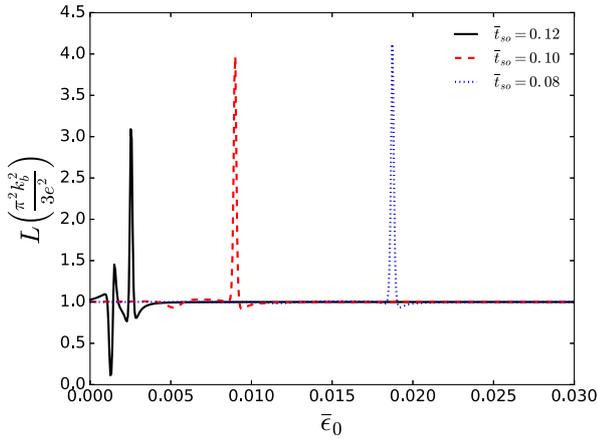


Fig. 4. Spin-dependent Lorentz factor as a function of the gate voltage $\bar{\epsilon}_0$ for different values of the spin-orbit coupling, $\bar{t}_{so} = 0.12$ (solid line), $\bar{t}_{so} = 0.10$ (dashed line) and $\bar{t}_{so} = 0.08$ (dot line) when $\mu B/2\nu = 0.003$ and $k_B T/2\nu = 4.3085 \times 10^{-5}$.

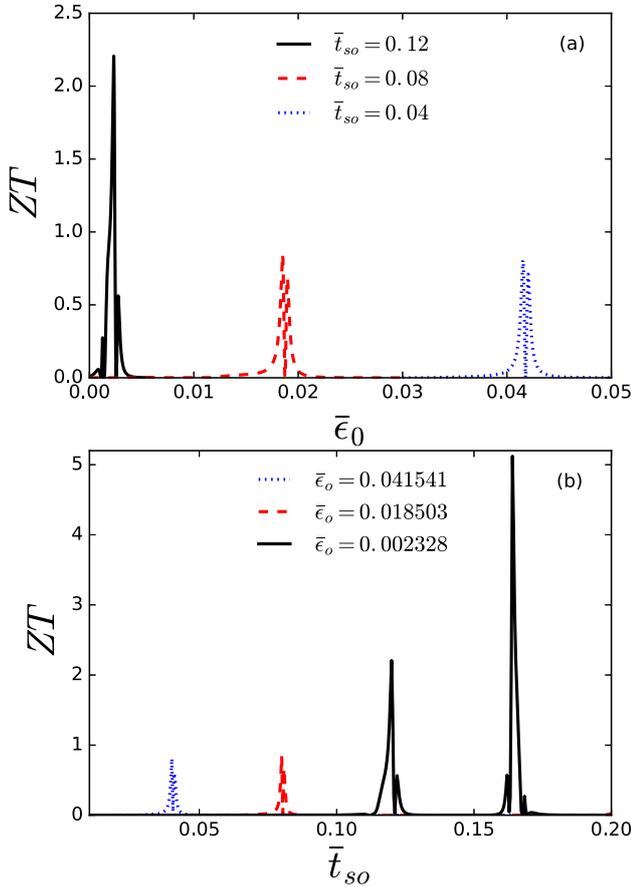


Fig. 5. Spin-dependent figure of merit (a) as a function of the normalized gate voltage $\bar{\epsilon}_0$ for different values of the normalized spin-orbit coupling, $\bar{t}_{so} = 0.12$ (solid line), $\bar{t}_{so} = 0.08$ (dashed line) and $\bar{t}_{so} = 0.04$ (dot line) and (b) as function of the normalized spin-orbit coupling \bar{t}_{so} for different values of the normalized gate voltage (peak values of Lorentz factor). When $\mu B/2\nu = 0.003$ and $k_B T/2\nu = 4.3085 \times 10^{-5}$.

to derive the above result, we only assumed that $\mathcal{T}(\mu)$ and $\mathcal{T}'(\mu)$ vanish together with $\mathcal{T}''(\mu) > 0$ at the antiresonance. In general, the above result is general and valid for any transmission profile satisfying the

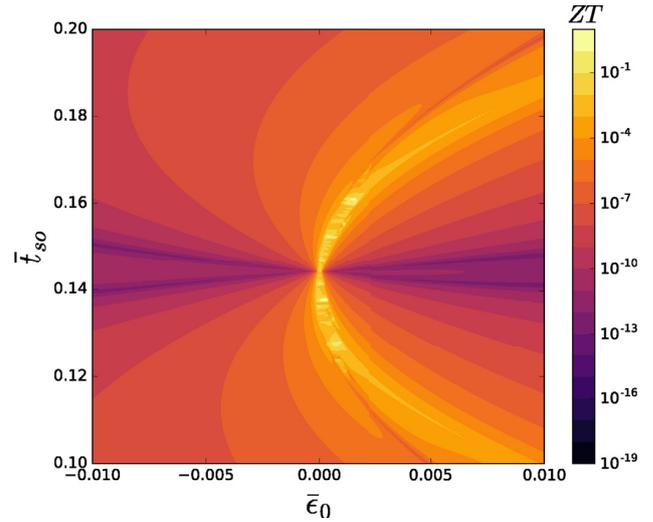


Fig. 6. Spin-dependent figure of merit in log scale as a function of the gate voltage $\bar{\epsilon}_0$ and spin-orbit coupling, $\bar{t}_{so} \mu B/2\nu = 0.003$ and $k_B T/2\nu = 4.3085 \times 10^{-5}$.

above conditions. A similar result was found in Ref. [43] in single-molecule heterojunctions, where they assume a quadratic dependence of the transmission function around the antiresonances. The violation of the Wiedemann-Franz law has consequences in the figure of merit of the system. Fig. 5(a) displays ZT as a function of the gate potential for various values of the spin-orbit coupling. We can see that ZT shows an enhancement in comparison with the case in the absence of spin-orbit coupling. Additionally, Fig. 5(b) displays the behavior of ZT as a function of \bar{t}_{so} for different values of gate potential $\bar{\epsilon}_0$. We can see that in all cases, the figure of merit reaches high values. The above behavior can see more clearly in a contour plot in Fig. 6 of ZT (in logarithmic scale) as a function of \bar{t}_{so} and $\bar{\epsilon}_0$.

Various authors have reported that the interference phenomena produce an enhancement of the thermoelectric properties of the in nanoscopic systems [19,44]. In the present work, quantum interference is due to the Fano-Rashba effect, which produces antiresonances in the transmission probability. In the Fano-Rashba effect, the spin-orbit coupling opens a new channel to the conduction that interferes with the direct one. The electron with spin up has the probability of tunneling directly through the level $\bar{\epsilon}_{01}$ or also can tunnel indirectly through the level $\bar{\epsilon}_{01}$ with two spin-flip processes. The interference between the two tunneling spin channels gives rise to the Fano-Rashba effect. On the other hand, unlike to charge transport, where destructive quantum interference may completely block the electric current, the heat transport is less sensitive to quantum interference effects due that the heat current involves incoherence that cannot be entirely suppressed by interference phenomena [43]. As a consequence of this fact, the Wiedemann-Franz law is violated, and then the thermopower and the figure of merit of the system are enhanced. With this setup, it is possible to obtain an improvement of the spin-dependent thermoelectric properties of the system.

5. Summary

In this work, we study the spin-dependent thermoelectric properties of a quantum dot coupled to ferromagnetic leads by considering Rashba tunneling. The transmission probability shows antiresonances as a function of the energy due to the Fano-Rashba effect. This effect has a consequence a violation of the Wiedemann-Franz law that produces an enhancement of the spin-dependent thermopower and figure of merit of the system. We believe that this setup can be used to design new spin-

dependent thermoelectric devices with high efficiencies.

Acknowledgements

R. P. A. L. acknowledges financial support by Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), CAPES via project PVE-A121, FAPEAL and the hospitality of Departamento de Física, Universidad Técnica Federico Santa María during his visit. P.A.O acknowledge to Fondecyt grant number 1180914 and DGIIP USM and the hospitality of Instituto de Física, Universidade Federal de Alagoas during his visit. Most of the figures for this article were produced using matplotlib [45].

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.physe.2019.113618>.

References

- [1] U. Sivan, Y. Imry, *Phys. Rev. B* 33 (1986) 551.
- [2] P.N. Butcher, *J. Phys. Condens. Matter* 2 (1990) 4869.
- [3] H. van Houten, L.W. Molenkamp, C.W.J. Beenakker, C.T. Foxon, *Semicond. Sci. Technol.* 7 (1992) B215.
- [4] A. Dzurak, C. Smith, C. Barnes, M. Pepper, L. Martín-Moreno, C. Liang, D. Ritchie, G. Jones, *Phys. B Condens. Matter* 249 (1998) 281.
- [5] R. Scheibner, H. Buhmann, D. Reuter, M.N. Kiselev, L.W. Molenkamp, *Phys. Rev. Lett.* 95 (2005) 176602.
- [6] R. Scheibner, M. König, D. Reuter, A.D. Wieck, C. Gould, H. Buhmann, L.W. Molenkamp, *New J. Phys.* 10 (2008) 083016.
- [7] M. Yoshida, L. Oliveira, *Phys. B Condens. Matter* 404 (2009) 3312.
- [8] R. Świrkowicz, M. Wierzbicki, J. Barnaś, *Phys. Rev. B* 80 (2009) 195409.
- [9] E.A. Hoffmann, H.A. Nilsson, J.E. Matthews, N. Nakpathomkun, A.I. Persson, L. Samuelson, H. Linke, *Nano Lett.* 9 (2009) 771 arXiv:0901.2383.
- [10] T.A. Costi, V. Zlatić, *Phys. Rev. B* 81 (2010) 235127.
- [11] A. Svilans, M. Leijnse, H. Linke, *Compt. Rendus Phys.* 17 (2016) 1096 arXiv:1611.04632.
- [12] P. Trocha, J. Barnaś, *Phys. Rev. B* 95 (2017) 165439.
- [13] L.E. Bell, *Science* 321 (2008) 1457.
- [14] B. Sothmann, R. Sánchez, A.N. Jordan, *Nanotechnology* 26 (2015) 032001.
- [15] M.A. Sierra, D. Sánchez, *Phys. Rev. B* 90 (2014) 115313.
- [16] A.I. Hochbaum, R. Chen, R.D. Delgado, W. Liang, E.C. Garnett, M. Najarian, A. Majumdar, P. Yang, *Nature* 451 (2008) 163.
- [17] Q. Wang, H. Xie, Y.-H. Nie, W. Ren, *Phys. Rev. B* 87 (2013) 075102.
- [18] R. Kim, S. Datta, M. Lundstrom, *J. Appl. Phys.* 105 (2009) 034506.
- [19] Z. Niu, *Eur. Phys. J. B* 82 (2011) 153.
- [20] G. Wiedemann, R. Franz, *Annalen der Physik und Chemie* 165 (1853) 497.
- [21] Lorenz, *Annalen der Physik und Chemie* 223 (1872) 429.
- [22] G. Kumar, G. Prasad, R. Pohl, *J. Mater. Sci.* 28 (1993) 4261.
- [23] G. Gómez-Silva, O. Ávalos-Ovando, M.L. Ladrón de Guevara, P.A. Orellana, *J. Appl. Phys.* 111 (2012) 053704.
- [24] S. Datta, B. Das, *Appl. Phys. Lett.* 56 (1990) 665.
- [25] J.F. Song, Y. Ochiai, J.P. Bird, *Appl. Phys. Lett.* 82 (2003) 4561.
- [26] J.A. Folk, R.M. Potok, C.M. Marcus, V. Umansky, *Science* 299 (2003) 679.
- [27] I. Žutić, J. Fabian, S. Das Sarma, *Rev. Mod. Phys.* 76 (2004) 323.
- [28] R.-N. Wang, G.-Y. Dong, S.-F. Wang, G.-S. Fu, J.-L. Wang, *J. Appl. Phys.* 120 (2016) 184303.
- [29] D.H. Park, H. Kim, Y. Park, N. Kim, *AIP Adv.* 8 (2018) 125124.
- [30] I.A. Nechaev, E.E. Krasovskii, *Phys. Rev. B* 97 (2018) 041407.
- [31] E. Rashba, *Sov. Phys. Solid State* 2 (1960) 1109.
- [32] Y.A. Bychkov, E.I. Rashba, *J. Exp. Theor. Phys. Lett.* 39 (1984) 78.
- [33] L. Jacak, A. Wójs, P. Hawrylak, *Quantum Dots*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1998.
- [34] K. Kobayashi, H. Aikawa, A. Sano, S. Katsumoto, Y. Iye, *Phys. Rev. B* 70 (2004) 035319.
- [35] T. Brandes, *Phys. Rep.* 408 (2005) 315.
- [36] I.A. Shelykh, N.G. Galkin, *Phys. Rev. B* 70 (2004) 205328.
- [37] D. Sánchez, L. m. c. Serra, *Phys. Rev. B* 74 (2006) 153313.
- [38] R. López, D. Sánchez, L. Serra, *Phys. Rev. B* 76 (2007) 035307.
- [39] P.A. Orellana, M. Amado, F. Domínguez-Adame, *Nanotechnology* 19 (2008) 195401.
- [40] G. Grosso, G. Pastori Parravicini, *Solid State Physics*, Academic Press, 2003, p. 857.
- [41] R.P.A. Lima, P.A. Orellana, *J. Supercond. Nov. Magnetism* 26 (2013) 2209.
- [42] N.F. Mott, H. Jones, *The Theory of the Properties of Metals and Alloys*, Clarendon Press, 1936, p. 326.
- [43] J.P. Bergfield, C.A. Stafford, *Nano Lett.* 9 (2009) 3072.
- [44] J. Zheng, F. Chi, Y. Guo, *J. Phys. Condens. Matter* 24 (2012) 265301.
- [45] J.D. Hunter, *Comput. Sci. Eng.* 9 (2007) 90.