



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE FÍSICA

Fios monoatômicos de doadores em Si

TESE DE DOUTORADO

Amintor Dusko

Tese apresentada ao programa de Pós-graduação do Instituto de Física (Universidade Federal do Rio de Janeiro), em cumprimento parcial dos pré-requisitos para a obtenção do título de doutor em Ciências com ênfase em Física.

Orientadora: Belita Koiller

Co-Orientador: André Saraiva

Rio de Janeiro

Julho/2017

Fios Monoatômicos de doadores em Si

Amintor Dusko do Amaral Oliveira

Belita Koiller
André Luiz Saraiva de Oliveira

Tese de Doutorado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Física, Instituto de Física, da Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Ciências (Física).

Aprovada por:



Prof. Belita Koiller
(Presidente e Orientadora)



Prof. André Luiz Saraiva de Oliveira
(Co-Orientador)



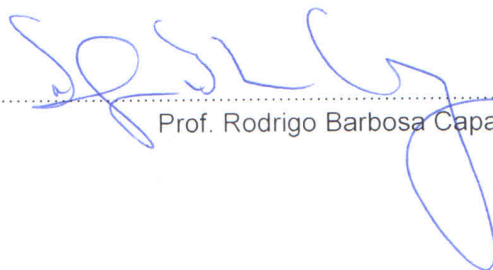
Prof. Helio Chacham



Prof. Caio Henrique Lewenkopf



Prof. Thereza Cristina de Lacerda Paiva



Prof. Rodrigo Barbosa Capaz

O48f

Oliveira, Amintor Dusko do Amaral.

Fios monoatômicos de doadores em Si / Amintor Dusko do Amaral Oliveira. – Rio de Janeiro, 2017.

114f.

Orientadora: Dra. Belita Koiller

Coorientador: Dr. André Saraiva

Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Física, Programa de Pós-graduação em Física, 2017.

1. Doadores rasos em silício. 2. Transporte eletrônico. 3. Correlações eletrônicas. 4. Técnica de matriz de transferência. 5. Interação de configurações. I. Koiller, Belita, orient. II. Saraiva, André, coorient. III. Fios monoatômicos de doadores em Si.

“The most exciting phrase to hear in science, the one that heralds new discoveries, is not ‘Eureka!’ (I’ve found it!), but ‘That’s funny...’”

– Isaac Asimov

Resumo

A miniaturização de estruturas e dispositivos em semicondutores está atualmente atingindo o limite de poucos átomos, requerendo o desenvolvimento de técnicas de dopagem atômicamente precisas. Tais técnicas tiveram seu uso estendido para produzir nanoestruturas de doadores sob demanda, como fios de impurezas se estendendo por micrômetros sobre uma matriz semicondutora. É possível fabricar estruturas com largura de poucos ou até mesmo um único átomo. Uma descrição teórica desses fios atômicos é desafiadora, pois o comportamento macroscópico dos mesmos é fortemente determinado pelo arranjo dos doadores na escala do parâmetro de rede cristalino. Tais sistemas requerem um método escalável para o cálculo das propriedades atômicas dos fios de impureza.

Nessa Tese, focamos em cadeias de doadores substitucionais do grupo V em Si. Nós desenvolvemos um modelo híbrido que descreve os estados eletrônicos relevantes como uma combinação linear de orbitais de dopante (LCDO, do inglês *Linear Combination of Dopant Orbitals*) obtidos por cálculos de massa efetiva multi-vale e corrigidos por um potencial central específico para cada espécie de doador. O caráter atômico dos estados do doador é preservado, enquanto que a matriz de Si é incluída pela aproximação de massa efetiva, reduzindo significativamente os custos computacionais. Essa aproximação nos permite explorar diversos aspectos de tais sistemas como:

i) inferir tendências de transporte em nanofios com comprimentos da ordem de centenas de nanômetros.

Surpreendentemente dados experimentais para tais sistemas indicam que a lei de Ohm sobrevive à escala atômica e transporte eletrônico permanece possível. Essa é uma indicação que a localização de Anderson não é forte o suficiente para interromper o transporte eletrônico em tais sistemas finitos. Um critério apropriado para localização é proposto e o impacto da desordem na posição de implantação aferido através dos expoentes de Lyapunov associados com a abordagem de matriz de transferência a esses sistemas. Apresentamos um Hamiltoniano modelo que inclui efeitos de interferência devidos a natureza multi-vale da banda de condução do silício. O

modelo permite uma análise quantitativa, da qual concluímos que cadeias de doadores podem ser tão longas quanto 100 nm antes do começo efetivo da localização de Anderson, desde que o erro na implantação seja menor que o parâmetro de rede do Si ($\delta R < 0.543$ nm).

ii) estudar o impacto da repulsão Coulombiana entre elétrons e correlações quânticas para cadeias pequenas (dezenas de nanômetros).

Arranjos de doadores de baixa dimensionalidade, em escala atômica, dão origem naturalmente a altas correlações eletrônicas. Comportamentos coletivos interessantes aparecem nesse regime, incluindo ondas de spin, carga e a elusiva onda de ordem de ligação. Como o acoplamento de tunelamento pode ser projetado para assumir diferentes valores dependendo da posição relativa entre impurezas, é possível simular tais fenômenos em laboratório mapeando diferentes valores de U/t . Exploramos essa proposta, utilizando nosso modelo para descrever quantitativamente esses regimes e prover um esquema para tais simuladores de Hubbard. Resolvemos o Hamiltoniano de Hubbard estendido dentro da abordagem de interação de configurações, adotando a base de elétron único oferecida pelo método LCDO. Todos os elementos de matriz do modelo são calculados a partir dos orbitais de doador e o Hamiltoniano diagonalizado de forma exata em busca do espectro completo. Mapeamos correlações de spin e carga e estudamos a dependência com a temperatura dessas correlações. Os termos de acoplamento calculados são significativamente maiores que o de outros sistemas utilizados em simulações do modelo de Hubbard, o que sugere que essa seja uma alternativa para simulações baseadas em átomos frios em redes óticas. Para as taxas de tunelamento obtidas aqui, a escala de acoplamento de spin é grande o suficiente para que correlações quânticas possam ser observadas próximo a 4K, enquanto que sistemas de redes óticas requerem temperaturas tão baixas quanto alguns nanoKelvin. Cadeias ordenadas passam por uma transição de Mott metal-isolante em uma distância característica (R_{Mott}) e para grandes distâncias entre doadores um gap de energia (Δ_{Mott}) é obtido. Ambas as quantidades são calculadas e mostram-se robustas frente a diferentes condições de contorno e posição relativa da cadeia com relação ao eixo cristalográfico.

Correlações quânticas constituem um dos aspectos menos compreendidos da física moderna. Elas dão origem a importantes efeitos coletivos em sistemas de estado sólido e podem ser utilizadas nas próximas gerações de dispositivos, incluindo computadores quânticos e circuitos em escala atômica. Esperamos que essa Tese contribua com tais esforços.

Abstract

Continuous miniaturization of semiconductor structures and devices is currently reaching the few atom limit, requiring the development of atomically precise doping techniques. This techniques had their use extended to design on demand dopant nanostructures, such as micrometer long dopant wires in host semiconductors. It is possible to fabricate chains with thicknesses as small as a few or even a single atom. A theoretical description of these atomic wires is challenging, since their macroscopic behavior is strongly determined by the arrangement of dopants at the scale of the crystal lattice parameter. Such systems require a scalable method for calculating atomistic properties of the impurity wires.

In this Thesis, we focus on group-V substitutional donor chains in Si. We devise a hybrid model that describes the relevant electronic states as a linear combination of dopant orbitals (LCDO) obtained from a multivalley effective mass calculation, with central cell corrections to the core potential identifying the donor species. The atomistic character is preserved for the donor states, while the Si matrix is included in an effective mass approach, reducing the computational cost significantly. This approach allows us to explore distinct aspects of such system as:

i) infer transport trends in nanowires as long as hundreds of nanometers.

Perhaps surprisingly, experimental data for these systems indicate that Ohm's law survives the atomic scale and electronic transport is still possible. This is an indication that Anderson localization is not strong enough to interrupt the electronic transport in these finite systems. A suitable criterion for localization is proposed, and the impact of disorder in the implantation position is assessed from the Lyapunov exponents associated with the transfer matrix approach to these systems. A unique model of disordered Hamiltonian results from the interference effects due to the multivalley nature of the silicon conduction band. This rich behavior is analyzed quantitatively, indicating that donor chains may be as long as 100 nm before the effective onset of Anderson localization, as long as the positioning error is under a lattice parameter ($\delta R < 0.543$ nm).

ii) study the impact of the Coulomb repulsion among electrons and quantum correlations for smaller chains (tens of nanometers).

These low dimensional atomic scale arrangements of donors naturally give rise to high electronic correlations. Interesting collective behavior appears in this regime, including spin and charge density waves and the elusive bond order wave. Since the tunnel coupling may be designed to assume different values depending on the relative position among impurities, it is possible to simulate these phenomena in the lab by mapping different U/t values. We provide some insight to this idea by applying our model to quantitatively describe these regimes and provide a blueprint for such Hubbard simulators. We solve the extended Hubbard Hamiltonian within a configuration interaction framework, adopting the single-electron basis set provided by the LCDO method. All matrix elements of the model are calculated from the donor orbitals and the Hamiltonian is diagonalized exactly for the full spectrum. We map spin and charge correlations and study the temperature dependence of these correlations. The relatively high scales for tunnel coupling suggest that this is an attractive alternative for the simulations based on cold atoms in optical lattices. At such high tunnel rates, the scale of spin coupling is large enough that quantum correlations may be observed near 4K, while optical lattice systems require temperatures as low as few nanoKelvin. Ordered chains undergo a metal-insulator Mott transition at a characteristic nearest-donors distance (R_{Mott}) and for larger inter-donor distances an energy gap (Δ_{Mott}) is obtained. Both quantities are calculated and found to be robust against different boundary conditions and chain position relative to the Si crystallographic axis.

Quantum correlations constitute some of the least understood aspects of modern physics. It gives rise to important collective behavior in solid state systems and may be harnessed for the next generation of devices, including quantum computers and atomic scale circuitry. We expect that this Thesis will contribute toward those efforts.

Agradecimentos

A jornada percorrida para se obter o título de doutor em física é difícil e transformadora e é através da ajuda daqueles que nos querem bem que é feita possível. Agradeço aos que me ajudaram, sua bondade foi notada e serei eternamente grato.

Primeiramente, gostaria de agradecer à minha mulher, Ana Carolina, e minha filha, Ana Clara, por me fornecerem o ambiente em casa para trabalhar, compreender que o caminho do doutorado não se limita ao tempo na universidade e por constantemente fornecerem maravilhosos e insubstituíveis momentos em família. Agradeço também a minha mãe e minha irmã, Helani e Yaçanã, por constantemente me estimularem e acreditarem em mim. O amor de vocês é o que me motiva a continuar.

Agradeço à minha orientadora Belita Koiller por ter me apoiado incondicionalmente. Belita sempre esteve disposta a ajudar e dedicou muito do seu tempo a me formar como físico. Belita é um grande exemplo profissional, na minha opinião um dos maiores nomes da física brasileira, e eu tenho muito orgulho de ter sido seu orientado. Que sejamos sempre amigos e colaboradores. Agradeço a André Saraiva por ter sido um excelente e sempre disponível co-orientador. André deu o melhor de si para me ajudar em meu doutorado. Espero que colaboremos em projetos futuros e que estejamos sempre em contato.

Agradeço aos amigos, professores e colegas pelas agradáveis conversas pois elas ajudaram nos momentos difíceis do processo de doutoramento. O maior recurso da comunidade de física da matéria condensada no Brasil é inegavelmente humano. Não listarei seus nomes, mas jamais esquecerei os papéis que desempenharam.

Concluindo, agradeço a Pawel Hawrylak e sua esposa, Iwona Hawrylak. Eles receberam a mim e minha família na cidade de Ottawa com carinho e cuidado. Pawel me recebeu em seu grupo (Quantum Theory Group) na universidade de Ottawa para um ano de doutorado sanduíche como se fosse seu próprio aluno de doutorado, me dedicando toda a atenção que eu solicitei e me ensinado tudo o que precisava para finalizar meu projeto de doutorado. Agradeço a Marek Korkusinski, por esclarecer dúvidas e especialmente ao amigo Alain Delgado por todo o suporte. Agradeço a todos do Quantum Theory Group, pelos excelentes momentos.

Acknowledgments

The journey taken to obtain a PhD degree in physics is difficult and transformative and it is through the help of those who love us that it is made possible. I thank those who have helped me, their kindness has been noticed, and I will be eternally grateful.

First of all, I would like to thank my wife, Ana Carolina, and my daughter, Ana Clara, for providing me the environment at home to work, understanding that the path to a PhD degree is not limited to the time in university and constantly providing wonderful and irreplaceable family moments. I also thank my mother and my sister, Helani and Yaçanã, for constantly encouraging and believing in me. Your love is what motivates me to continue.

I thank my advisor Belita Koiller for having supported me unconditionally. Belita was always willing to help and dedicated much of her time to train me as a physicist. Belita is a great professional example, in my opinion one of the greatest names in Brazilian physics, and I am very proud to have been advised by her. May we always be friends and collaborators. Thanks to André Saraiva, for having been an excellent and always available co-advisor. André did his best to help with my PhD project. I hope that we collaborate in future projects and that we keep in touch.

I thank my friends, teachers and colleagues for their pleasant conversations as it helped in the difficult moments of the PhD degree process. The greatest resource of the condensed matter physics community in Brazil is undeniably human. I will not list their names, but I will never forget the roles they played.

To conclude I would like to thank Pawel Hawrylak and his wife, Iwona Hawrylak. They welcomed me and my family in Ottawa city with kindness and care. Pawel welcomed me into his group (Quantum Theory Group) in university of Ottawa for a one-year exchange program as if I was his own doctoral student, devoting all the attention I asked for and teaching me everything I needed to finish my PhD project. I thank Marek Korkusinski for clarifying doubts and especially to my friend Alain Delgado for all support. Thanks to Quantum Theory Group for the excellent moments.

Sumário

Sumário	xi
1 Introdução	1
2 Doadores rasos em Si: Teoria de massa efetiva	3
2.1 Silício	3
2.2 Massa efetiva: Os níveis k degenerados	5
2.3 Acoplamento vale-órbita: Níveis de energia do doador	7
3 Pares de doadores e arranjos lineares	11
3.1 Dois e três doadores: Impactos sobre o raio de Bohr efetivo	11
3.2 Combinação linear de orbitais de dopante (LCDO)	13
3.3 Parâmetros do Hamiltoniano: Cálculo explícito	15
3.3.1 Energia onsite e termo de hopping	16
3.3.2 Repulsão eletrônica de Hubbard e direta	18
3.3.3 Nanofios: Modelos	20
4 Modelo de ligações fortes em regime diluído	21
4.1 Matriz de Transferência: Comprimento de decaimento e DOS	23
4.1.1 Técnica composta de matriz de transferência	25
4.1.2 Técnica de contagem de nós	27
4.2 Sítios ocupados pelos doadores e desordem configuracional	27
4.3 Limiar de mobilidade e de comprimento	29
4.4 DOS e fração de estados condutivos	34
4.5 Observações finais: Tendências de transporte	36
5 Interação de configurações e o modelo de muitos corpos	37
5.1 Interação de configurações (CI)	37
5.1.1 Dois doadores, dois elétrons	38
5.1.2 Caso geral	40

5.2	Doadores em Si	41
5.2.1	Espectro de excitações: Condições de contorno e direções cristalográficas	44
5.2.2	Cadeias fortemente correlacionadas	45
5.2.3	Correlações eletrônicas de spin e carga	47
5.2.4	Desordem e Correlações eletrônicas	50
5.3	Observações finais: Correlações eletrônicas	52
6	Conclusões	53
	Bibliografia	54
A	Aproximações	62
A.1	Raio de Bohr efetivo isotrópico constante	62
A.2	Restringindo a base aos orbitais A_1	63
A.3	Selecionando termos elétron-elétron dominantes	64
A.4	Constante de blindagem elétron-elétron	66
B	Integrais de Envelope	67
B.1	Integrais de um elétron	68
B.2	Integrais de dois elétrons	70
C	Contagem de Nós	75
C.1	Oscilador harmônico quântico	75
D	Funções de Green	77
D.1	Equações de Dyson generalizadas	77
D.2	Método de dizimação de matrizes de Green	79
D.2.1	Procedimento	79
D.3	Técnica de dobramento	80
E	Parâmetros e o espectro de energia	82

Capítulo 1

Introdução

A fabricação de estruturas de dopantes sob demanda passou por uma importante transição com o desenvolvimento recente da técnica de litografia por microscópio de varredura por tunelamento. Nanofios construídos por essa técnica obedecem a lei de Ohm desafiando aparentemente o teorema de localização de Anderson [1, 2]. Até mesmo em sistemas quase unidimensionais fabricados por implantação iônica de doadores, onde a desordem na posição dos mesmos é significativamente maior, observou-se transições isolante-metal com o aumento da densidade, ou diminuição da distância alvo entre doadores [3, 4, 5].

Férmions fortemente interagentes são definidos para grandes valores da razão entre a repulsão eletrônica em um mesmo doador e orbital (U) e o acoplamento por tunelamento (t), para o qual adotaremos a notação mais compacta e universal do inglês: hopping. Temos, por exemplo, $(U/t)_c \gtrsim 4$ como a razão crítica para o isolante de Mott. A forte correlação faz deles um importante ingrediente de fenômenos na vanguarda da física de matéria condensada, como supercondutividade em altas temperaturas e transições de fase topológicas [6, 7, 8]. Elétrons em estruturas de doadores em Si, apresentam uma grande variedade de valores para U/t podendo variar de 1 a 400 para distâncias entre átomos onde se possam apreciar efeitos quânticos em uma temperatura de 100mK¹ fazendo desses excelentes candidatos para o estudo da física de muitos corpos.

Em sistemas unidimensionais, correlações eletrônicas podem estar relacionadas com o comportamento eletrônico coletivo, como as ondas de densidade de carga (CDW do inglês *Charge-Density-Wave*), ondas de ordem de ligação (BOW do inglês *Bond-Order-Wave*) e ondas de densidade de spin (SDW do inglês *Spin-Density-Wave*) [9, 10]. A complexidade em descrever partículas interagentes levou à ideia de simular tais sistemas com arquiteturas artificiais mimetizando modelos de muitos

¹Temperatura típica de um refrigerador de diluição convencional

corpos, como o Hamiltoniano de Hubbard. Porém, o controle sobre os parâmetros do Hamiltoniano requer um refinamento na precisão experimental atingido apenas recentemente com átomos frios em redes óticas. Essa plataforma experimental apresenta baixa probabilidade de tunelamento eletrônico entre sítios vizinhos, limitando efeitos quânticos a baixas energias. Experimentos baseados em redes óticas observaram manifestações de correlação de spin e carga para redes 1D [10] e 2D [11, 12]. Observa-se que no caso 1D, relacionado ao presente estudo, a temperatura necessária para observação de tais correlações foi da ordem de nK enquanto que as mesmas em nosso modelo ainda são observadas em $T = 4\text{K}$.

No capítulo 2 apresentamos a teoria de massa efetiva para múltiplos vales (MV-EMT) aplicada aos orbitais de um doador. Em especial como o potencial do doador acopla os vales, antes degenerados, dando origem a orbitais correspondentes à representação irredutível do grupo T_d (simetria do Si): A_1 , T_2 , E .

No capítulo 3 exploramos a construção dos modelos de Hamiltoniano dos fios a partir de considerações entre um par de doadores. Definimos aqui uma teoria de combinação de orbitais de dopante (LCDO), incluindo correções devido à blindagem eletrostática, culminando com a LCDO- A_1 aplicável no regime de densidades considerado. Apresentamos também o detalhado cálculo dos parâmetros do Hamiltoniano, assim como a introdução dos efeitos de blindagem eletrostática. Efeitos dos múltiplos vales do Si estão sempre presentes em doadores rasos substitucionais, e a interferência entre esses vales impacta o hopping.

Nos capítulos 4 e 5, investigamos como os efeitos de interferência entre vales impactam o transporte e as correlações eletrônicas. Em especial, avaliamos como as propriedades eletrônicas de nanofios de doadores em Si podem ser controladas, sob demanda e por projeto, para favorecer o transporte e/ou emular sistemas de Férmions interagentes. Para tal, consideramos fios de doadores deliberadamente implantados em posições alvo de forma a controlar elementos do Hamiltoniano através da distância entre doadores. Nossos modelos incorporam a inevitável imprecisão na posição dos doadores e principalmente como isso afeta os parâmetros do Hamiltoniano. Analisamos a robustez de nossos resultados ao considerarmos tal desordem. Adicionalmente, como em cada realização de desordem parâmetros são afetados de forma distinta investigamos a possibilidade de ocorrência de efeitos interessantes em nosso modelo de muitos corpos.

Em valores numéricos apresentados nessa Tese a separação decimal é marcada por ponto, diferente da usual vírgula, mantendo a consistência com figuras e tabelas já publicadas em artigos.

Capítulo 2

Doadores rasos em Si: Teoria de massa efetiva

2.1 Silício

A estrutura cristalina do silício (Si) consiste em uma rede de Bravais cúbica face centrada (FCC), com parâmetro de rede convencional $a_{Si} = 0.5431\text{nm}$, e uma base de dois átomos de Si nas posições $(0, 0, 0)$ e $a_{Si}/4(1, 1, 1)$ [13]. Essa rede pode ser visualizada como duas subredes FCC, em preto e azul na Fig. 2.1(a), interpenetradas. A subrede em azul encontra-se deslocada $a_{Si}/4$ ao longo da diagonal principal da célula cúbica da subrede em preto, de modo que cada átomo tem quatro vizinhos equidistantes nos vértices de um tetraedro regular.

A rede recíproca da FCC é uma rede cúbica corpo centrada (BCC). Esse fato implica em que sua primeira zona de Brillouin consista em um octaedro truncado [veja Fig. 2.1(b)]. Nessa estrutura podemos observar oito faces hexagonais localizadas no centro da distância conectando o ponto Γ (centro da zona de Brillouin) e os vértices da célula BCC. Observamos também seis faces quadradas no meio do caminho entre o ponto Γ e as faces da célula BCC.

O silício é um material de gap indireto, com máximo da banda de valência no ponto Γ e mínimo da banda de condução ao longo das linhas Δ [o caminho conectando o ponto Γ aos centros das faces quadradas (pontos X)]. Na dispersão de energia, $E(k)$, chamamos vales os seis mínimos da banda de condução, ao longo das linhas Δ , em $k_0 = 0.85 \left(\frac{2\pi}{a_{Si}} \right)$. Um desses mínimos (k_x -valley) se encontra representado na Fig. 2.2 por um círculo laranja. A degenerescência sêxtupla da banda de condução está diretamente ligada à simetria cúbica do silício e ao teorema de Bloch.

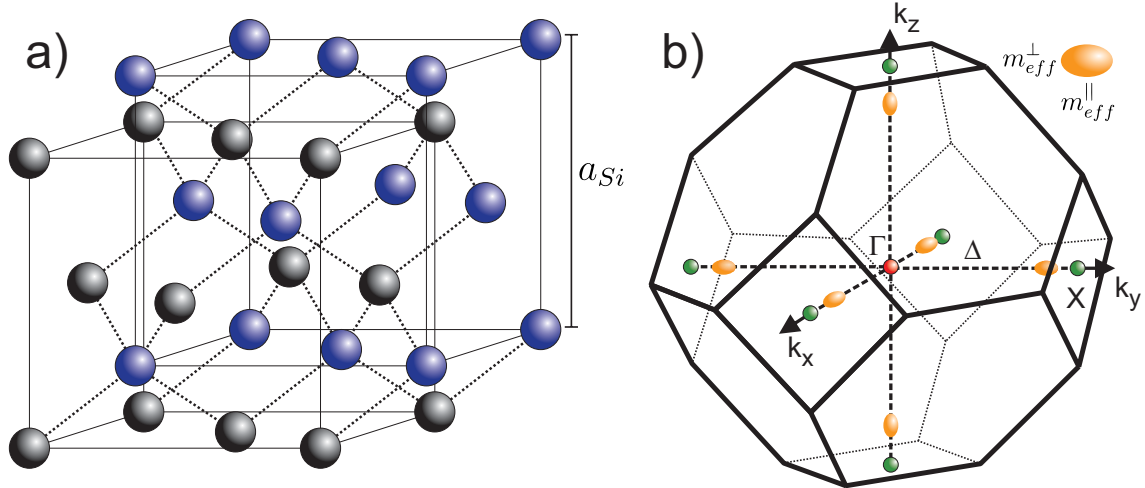


Figura 2.1: a) Estrutura cristalina do Si, com a constante de rede convencional (a_{Si}) indicada. b) 1ª zona de Brillouin do Si. As linhas- Δ foram marcadas com linhas pretas tracejadas, o ponto- Γ por uma esfera vermelha, pontos- X por esferas verdes e superfícies de energia constante nas proximidades do fundo da banda de condução como elipsóides laranjas.

É usual, e justificado na teoria de massa efetiva, considerar os efeitos do cristal sobre os elétrons como se os mesmos tivessem uma massa diferente da massa do elétron livre e corrigir a sua interação coulombiana com os caroços atômicos que fica enfraquecida pela constante dielétrica do material. Estando na vizinhança de um mínimo da banda de condução e tomando as direções cartesianas do Si, em uma direção u ,¹

$$m_{eff}^u = \hbar^2 \left[\frac{\partial^2 E}{\partial k_u^2} \right]_{k_u=k_0}^{-1}, \quad (2.1)$$

relacionamos assim a massa efetiva com a curvatura (2ª derivada) da dispersão de energia (E) na vizinhança de um mínimo ($k_u = k_0$).

Em Si, vales são anisotrópicos, i.e., observamos na estrutura da banda de condução diferentes curvaturas nas direções transversa e longitudinal (ver Fig. 2.2). Temos portanto duas diferentes massas efetivas. De fato, em cada vale, a massa efetiva longitudinal (m_{eff}^{\parallel}) é cerca de cinco vezes maior que a massa efetiva transversal (m_{eff}^{\perp}),

$$m_{eff}^{\parallel} = 0.916m_0, \quad (2.2a)$$

$$m_{eff}^{\perp} = 0.191m_0, \quad (2.2b)$$

onde m_0 é a massa de repouso do elétron.

¹Caso contrário, o tensor de massa efetiva não é diagonal e aparecem termos cruzados de primeira derivada como por exemplo, $\frac{\partial^2 E}{\partial k_a \partial k_b}$, para direções a e b .

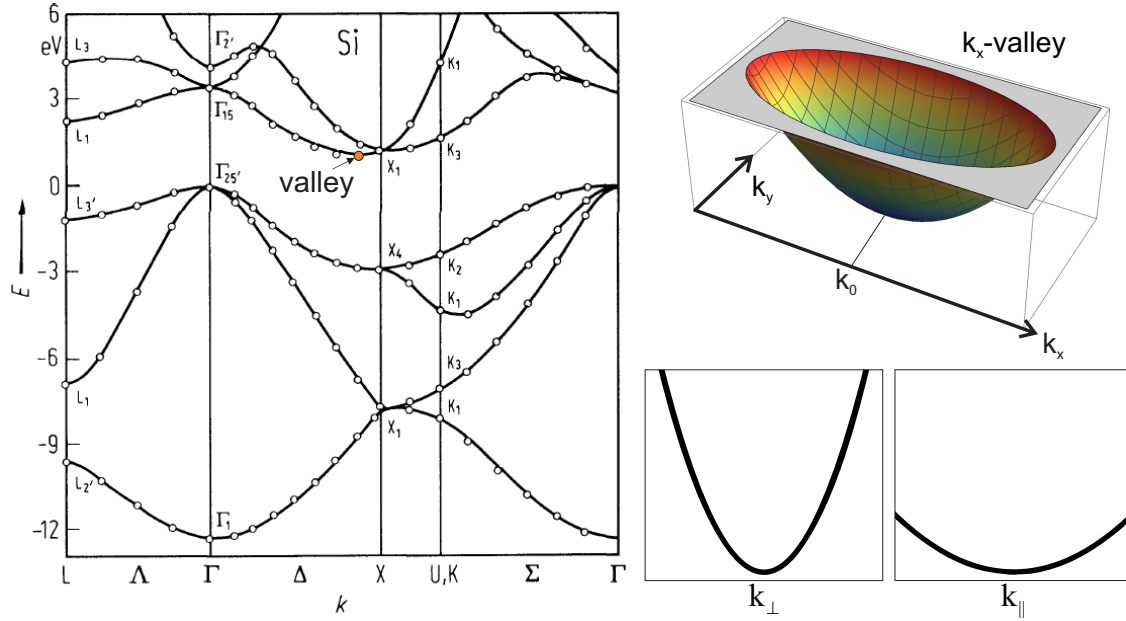


Figura 2.2: No lado esquerdo a dispersão de energia calculada de duas formas. Linhas sólidas: Pseudopotenciais não locais dependentes de energia [14]. Círculos: Orbitais atômicos localizados [15]. Onde se observa um dos vales (círculo laranja). No lado direito, como exemplo, aproximação esferoideal do fundo da banda de condução nas proximidades do vale k_x , tomando k_z constante. Para ressaltar a anisotropia dos vales, plotamos logo abaixo as curvas de energia, tomadas no fundo da banda de condução, nas direções perpendiculares (k_{\perp}) e longitudinal (k_{\parallel}). A banda de condução é seis vezes degenerada.

Na Fig. 2.3, podemos observar a disposição de átomos na rede do Si ao longo de três direções cristalográficas tipicamente consideradas em implantação de doadores: [100], [110] e [111]. Como esperado, distâncias interatômicas ao longo dessas direções serão bem distintas, implicando em uma marcante diferença nas possíveis distâncias entre doadores substitucionais implantados. Mais a frente, veremos que essa diferença terá um impacto importante nos parâmetros do Hamiltoniano quando parametrizarmos doadores rasos (substitucionais) em Si.

2.2 Massa efetiva: Os níveis k degenerados

A teoria de massa efetiva foi proposta por Kohn e Luttinger [16, 17] para o tratamento do problema de doadores rasos (grupo V) em Si. Um doador do grupo V pode ser visto como um caroço² [Si] mais um elétron pouco ligado. Nesse caso as

²Formalmente chama-se caroço a parte mais interna (ou fortemente ligada) do átomo. Desse modo o átomo de P, seria definido como um caroço [Ne] mais cinco elétrons de valência. No tratamento de massa efetiva, chamaremos o [Si] de caroço do doador.

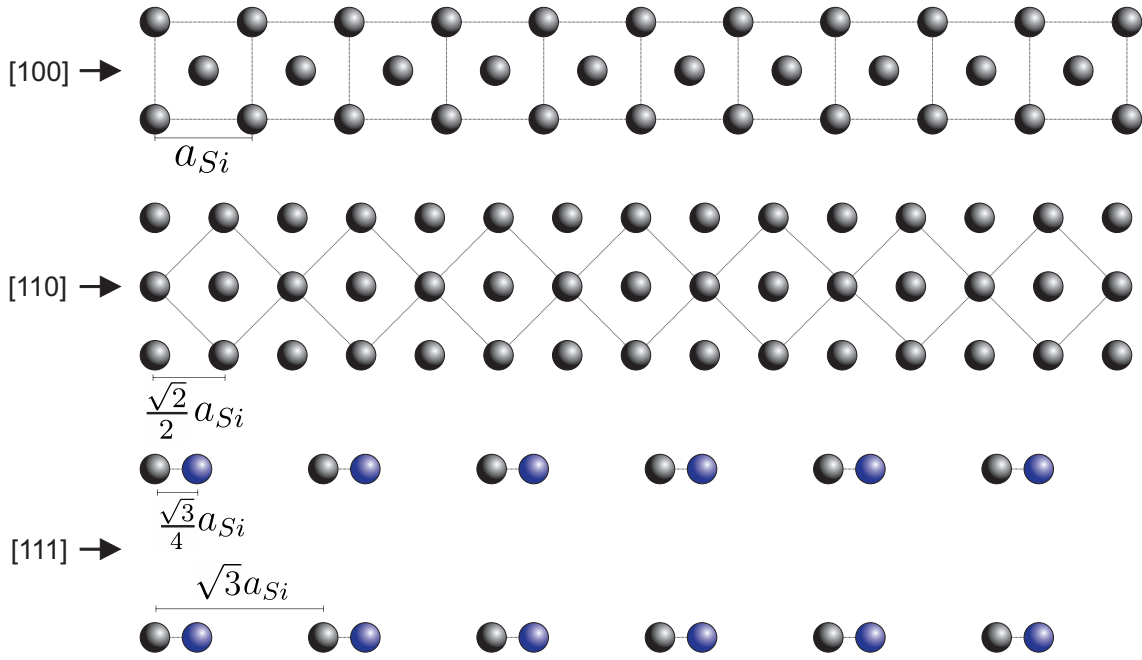


Figura 2.3: Faixa de átomos na rede do silício ao longo de três direções cristalográficas, como indicado. Em cada caso, distâncias entre átomos são mostradas em função do parâmetro de rede do Si, a_{Si} . Apenas ao longo da direção $\langle 111 \rangle$ observamos mudança de subrede.

principais premissas da abordagem de massa efetiva são preservadas: (i) O doador substitucional apresenta um potencial que varia muito lentamente em comparação com o parâmetro de rede do Si. (ii) Funções envelope de estados ligados do doador se estendem ao longo de distâncias muito grandes em comparação com a rede do Si, de modo que são compostos no espaço recíproco de uma distribuição de estados de Bloch muito próximos do mínimo da banda.

Seguindo as premissas estabelecidas, temos um potencial suave (i) agindo sobre um conjunto de seis Hamiltonianos desacoplados (ii), correspondendo à aproximação parabólica para a banda de condução em torno de cada um dos mínimos. Para o par de vales na direção z , por exemplo,

$$\mathcal{H}_z = -\frac{\hbar^2}{2m_{eff}^\perp} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) - \frac{\hbar^2}{2m_{eff}^\parallel} \left(\frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + V(r). \quad (2.3)$$

Esse conjunto de equações leva a um estado fundamental seis vezes degenerado. Kohn e Luttinger (KL) propuseram uma função de onda consistindo de um envelope hidrogenóide $[F_\mu(\mathbf{r})]$ adaptado à anisotropia do Si e um estado de Bloch não

perturbado [$e^{i\mathbf{k}_\mu \cdot \mathbf{r}} u_\mu(\mathbf{r})$]. Para os vales z ,

$$\phi_z(\mathbf{r}) = F_z(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}_z \cdot \mathbf{r}} u_z(\mathbf{r}), \quad (2.4a)$$

$$F_z(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\pi a^2 b}} e^{-\sqrt{\frac{(x^2+y^2)}{a^2} + \frac{z^2}{b^2}}}, \quad (2.4b)$$

onde $|\mathbf{k}_z| = k_0 = 0.85 \left(\frac{2\pi}{a_{Si}} \right)$, e o sítio do doador foi tomado em $r = 0$. Substituindo de acordo z por $\mu = \{x, -x, y, -y, z, -z\}$, ϕ_μ e \mathcal{H}_μ podem ser obtidos para todos os vales. Tomando $F_z(\mathbf{r})$ como proposta à função envelope, KL ajustaram variacionalmente os parâmetros livres e encontraram, $a = 2.50\text{nm}$ e $b = 1.42\text{nm}$. Esses parâmetros foram escolhidos de forma a minimizar o valor esperado para $\langle F_\mu | \mathcal{H}_\mu | F_\mu \rangle$. Considerando um potencial hidrogenóide, $V(r) = -e^2/4\pi\epsilon_{Si}r$, onde $\epsilon_{Si} = 11.68\epsilon_0$ é a constante dielétrica estática do Si e $\epsilon_0 = 8.85418 \times 10^{-12}\text{F/m}$ a susceptibilidade elétrica do vácuo, KL encontraram um estado fundamental seis vezes degenerado, independente da espécie do doador, e composto de vales puros, com energia $E_{KL} = -31.2\text{meV}$.

2.3 Acoplamento vale-órbita: Níveis de energia do doador

Para materiais de gap direto, a aproximação em Sec. 2.2 é razoável. Para doadores em Si, porém, experimentos mostram uma forte dependência da energia de ligação com o tipo de doador e um estado fundamental não degenerado. Fica evidente que as premissas da aproximação de massa efetiva desconsideram algum aspecto importante do potencial coulombiano do doador, singular em $r = 0$. O potencial do doador acopla estados de Bloch de vales diferentes se propagando na sua vizinhança. Esse acoplamento entre vales é chamado interação (ou acoplamento) vale-órbita e levanta parcialmente a degenerescência entre os estados do doador.

Uma boa simplificação para o problema de um doador é a chamada aproximação isotrópica. Ela consiste em tomar os vales elipsoidais como esferas. Essa é uma aproximação muito utilizada, e testada, cuja plausibilidade foi explorada na Ref. [18]. Nela consideramos, $\mathcal{H}_\mu = \mathcal{H}$, e $F_z(\mathbf{r}) = F(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi a^3}} e^{-r/a}$.

Essa mudança de simetria, sozinha, poderia comprometer a descrição oferecida pelos envelopes agora isotrópicos. No entanto, a qualidade da descrição pode ser recuperada por um potencial, incorporando efeitos de blindagem eletrostática, ajustado a cada espécie de doador. A blindagem é tratada considerando uma forma funcional para o potencial coulombiano que mimetiza os comportamentos assintóticos, interpolando analiticamente a região difícil de modelar entre eles [18]. Para o

potencial elétron-caroço,

$$V(r) = -\frac{e^2}{4\pi r} \left(\frac{1}{\epsilon_{Si}} + \frac{1}{\epsilon_{sc}} e^{-r/r_{sc}} \right), \quad (2.5)$$

onde $1/\epsilon_{sc} = (1/\epsilon_0 - 1/\epsilon_{Si})$. A constante de blindagem, r_{sc} , determina fenomenologicamente a transição entre o potencial de uma carga pontual pura (ou nua) e uma blindada. Observe que, nos limites assintóticos: $V(r \rightarrow 0) = -e^2/4\pi\epsilon_0 r$ e $V(r \rightarrow \infty) = -e^2/4\pi\epsilon_{Si} r$. Tomando esse potencial e envelopes, ambos dependentes da espécie do doador,

$$F(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_{sc}^3}} e^{-r/a_{sc}}, \quad (2.6)$$

os parâmetros r_{sc} e a_{sc} são ajustados para reproduzir as experimentalmente bem conhecidas[19, 20] energias do estado fundamental. O sub-índice sc se refere a variáveis cujo cálculo considera efeitos de blindagem eletrostática (*screening*).

O acoplamento vale-órbita, misturando estados de vales puros, será introduzido por teoria de perturbação padrão de 1ª ordem para estados degenerados [21, 18]. Consideremos, inicialmente, um Hamiltoniano $\mathcal{H} = H + H'$, onde H é o Hamiltoniano de vales isotrópicos e não acoplados, e H' uma perturbação à descrição oferecida por KL, dando conta do potencial singular do doador, o acoplamento vale órbita.

Obteremos para cada um dos termos de H e H' ,

$$\langle \phi_\mu | H | \phi_\mu \rangle = E_{KL} \quad (2.7a)$$

$$\langle \phi_\mu | H' | \phi_\mu \rangle = \mathcal{E} \quad (2.7b)$$

$$\langle \phi_\mu | H' | \phi_\nu \rangle = \Delta_\perp, \quad (\mu \perp \nu) \quad (2.7c)$$

$$\langle \phi_\mu | H' | \phi_{-\mu} \rangle = \Delta_\parallel \quad (2.7d)$$

e conseqüentemente para o Hamiltoniano completo,

$$\mathcal{H} = \begin{pmatrix} E_{KL} + \mathcal{E} & \Delta_\parallel & \Delta_\perp & \Delta_\perp & \Delta_\perp & \Delta_\perp \\ \Delta_\parallel & E_{KL} + \mathcal{E} & \Delta_\perp & \Delta_\perp & \Delta_\perp & \Delta_\perp \\ \Delta_\perp & \Delta_\perp & E_{KL} + \mathcal{E} & \Delta_\parallel & \Delta_\perp & \Delta_\perp \\ \Delta_\perp & \Delta_\perp & \Delta_\parallel & E_{KL} + \mathcal{E} & \Delta_\perp & \Delta_\perp \\ \Delta_\perp & \Delta_\perp & \Delta_\perp & \Delta_\perp & E_{KL} + \mathcal{E} & \Delta_\parallel \\ \Delta_\perp & \Delta_\perp & \Delta_\perp & \Delta_\perp & \Delta_\parallel & E_{KL} + \mathcal{E} \end{pmatrix}, \quad (2.8)$$

Ao diagonalizar o Hamiltoniano \mathcal{H} obtemos um conjunto de estados compostos por uma mistura de vales, para cada estado l ,

$$\Psi_l(\mathbf{r}) = \frac{1}{N_l} \sum_{\mu=1}^6 a_\mu^l \phi_\mu(\mathbf{r}) \quad (2.9)$$

onde a_μ^l são constantes representando a população de vales (ou a simetria do estado) e N_l uma constante de normalização ($\sum a_\mu^2 = N_l^2$) (Veja Tab. 2.1). Cujas autoenergias são dadas por,

$$E_1 = E_{KL} + \mathcal{E} + \Delta_\perp + 4\Delta_\parallel, \quad (2.10a)$$

$$E_2 = E_{KL} + \mathcal{E} - \Delta_\perp, \quad (2.10b)$$

$$E_3 = E_{KL} + \mathcal{E} + \Delta_\perp - 2\Delta_\parallel, \quad (2.10c)$$

com degenerescências, respectivamente 1, 3 e 2, como mostrado na Tab. 2.1. Esses três níveis de energia são associados com os valores experimentais [19, 20] e dessa forma as constantes Δ_\perp , Δ_\parallel e \mathcal{E} são ajustadas. Energias experimentais e parâmetros ajustados, para P, As, Sb, e Bi, encontram-se na Tab. 2.2. Em P, por exemplo, o maior parâmetro obtido (\mathcal{E}) equivale a cerca de 13% de E_{KL} , o que justifica a abordagem perturbativa.

l	E	a_x^l	a_{-x}^l	a_y^l	a_{-y}^l	a_z^l	a_{-z}^l	N_l
A_1	E_1	1	1	1	1	1	1	$\sqrt{6}$
T_2^z	E_2	0	0	0	0	1	-1	$\sqrt{2}$
T_2^y	E_2	0	0	1	-1	0	0	$\sqrt{2}$
T_2^x	E_2	1	-1	0	0	0	0	$\sqrt{2}$
E^{xy}	E_3	1	1	-1	-1	0	0	2
E^z	E_3	1	1	1	1	-2	-2	$\sqrt{12}$

Tabela 2.1: Energias, coeficientes de população de vales (a_μ^l) e constantes de normalização (N_l) para cada um dos estados l .

Através da teoria de perturbação, recuperamos um dos mais importantes traços de doadores substitucionais em Si, o potencial do doador [invariante sobre o grupo tetraédrico (T_d)] acopla os vales e levanta parcialmente a degenerescência dando origem à camadas de energia A_1 , T_2 e E com simetrias determinadas pela representação irreduzível do grupo T_d [ver Fig. 2.4][16, 17].

Mesmo na aproximação isotrópica, reproduzimos exatamente os níveis de energia e simetria dos estados do doador. A energia Δ_1 , identificada como o gap para o primeiro estado excitado, e parâmetros do ajuste variacional (a_{sc} , r_{sc}) como apresentados na referência [18], para doadores do grupo-V, podem ser apreciados na Tab. 2.2. Nesse trabalho estaremos particularmente interessados no estado fundamental (A_1), esse estado é bem separado em energia do primeiro estado excitado por Δ_1 e consiste em uma ocupação simétrica de todos os vales, como mostrado na Tab. 2.1.

	P ⁰	As ⁰	Sb ⁰	Bi ⁰
E_{exp} (mev)	-32.60 (E)	-31.40 (E)	-30.60 (E)	-31.38 (E)
	-33.90 (T ₂)	-32.65 (T ₂)	-33.00 (T ₂)	-32.48 (T ₂)
	-45.58 (A ₁)	-53.77 (A ₁)	-42.71 (A ₁)	-70.88 (A ₁)
Δ_1 (mev)	11.68	21.12	9.71	38.4
a_{sc} (nm)	1.106	0.815	1.241	0.580
r_{sc} (nm)	0.115	0.126	0.108	0.144
\mathcal{E} (mev)	-4.21	-4.46	-2.61	-7.31
$\Delta_{ }$ (mev)	-1.51	-3.73	-0.81	-6.58
Δ_{\perp} (mev)	-2.16	-3.18	-2.01	-6.03

Tabela 2.2: Níveis de energia medidos de um doador neutro E_{exp} [19, 20], gap calculado para o primeiro estado excitado (Δ_1 , ver Fig. 2.4), raio de Bohr isotrópico efetivo (a_{sc}) ajustado sobre um potencial incluindo efeitos de blindagem eletrostática (*screening*), e constante de blindagem (r_{sc}) [18]. Também são apresentados parâmetros de ajuste obtidos na inclusão do acoplamento entre vales pela abordagem perturbativa (\mathcal{E} , $\Delta_{||}$ e Δ_{\perp}). São apresentados parâmetros para doadores do grupo-V.

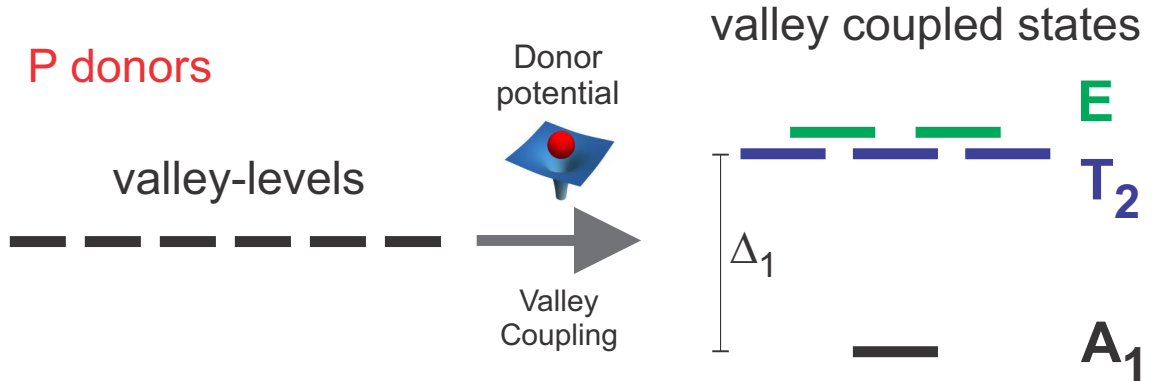


Figura 2.4: O potencial singular do doador acopla os vales dando origem a estados que misturam vales puros, ou níveis k (*valley-levels*). Esses níveis que surgem com a mistura de vales correspondem à representação irreduzível do grupo T_d . Valores de Δ_1 podem ser observados na Tab. 2.2. Os gaps de energia apresentados são consistentes com doadores do tipo P.

Capítulo 3

Pares de doadores e arranjos lineares

3.1 Dois e três doadores: Impactos sobre o raio de Bohr efetivo

Consideramos nessa seção o problema de um elétron e dois ou três doadores e como a presença de outros caroços impacta o raio de Bohr efetivo isotrópico (a_{sc}) (definido na Eq. 2.6).¹ Para tal, estendemos o procedimento para um doador descrito na Ref. [18], para incorporar um e dois potenciais de caroços vizinhos, como na Fig. 3.1. Ao incorporar outros caroços, não esperamos afetar fortemente o parâmetro r_{sc} , desde que os outros caroços não afetem significativamente a rede do Si ou a blindagem devida aos seus elétrons de valência, i.e., para distâncias muito maiores que r_{sc} ($\approx 0.1\text{nm}$). Dito isso, consideramos r_{sc} como aquele obtido no caso de um doador (ver Tab. 2.2).

No caso de um único doador, consideramos $H_1 = K_e + V(r)$, onde K_e é a energia cinética do elétron e $V(r)$ o potencial do caroço. Tomamos desse modo, nos dois casos considerados, respectivamente para dois e três caroços,

$$H_2 = H_1 + V(r_1), \quad (3.1a)$$

$$H_3 = H_1 + V(r_1) + V(r_2). \quad (3.1b)$$

onde $r_1 = |\mathbf{r} - \mathbf{R}_1|$ e $r_2 = |\mathbf{r} - \mathbf{R}_2|$. Comparamos, desse modo, resultados numéricos obtidos variacionalmente, para dois ($a_{sc,2}$) e três ($a_{sc,3}$) doadores. No método variacional tomamos funções de onda como as utilizadas na descrição de um doador (Eq. 2.4) com envelope isotrópico dado na Eq. 2.6.

¹Em a_{sc} e r_{sc} , o sub-índice sc se refere ao potencial blindado (ou *screened*), incorporado no ajuste dos parâmetros.

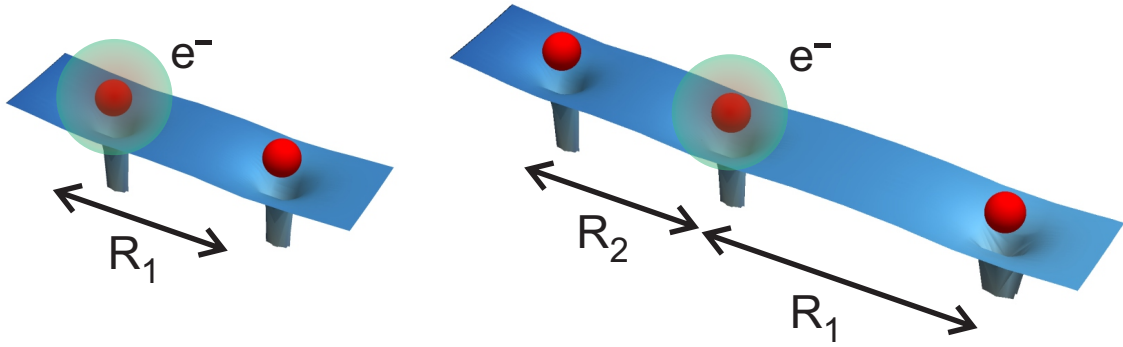


Figura 3.1: Dois e três doadores como considerados no método variacional, com distância entre doadores indicadas.

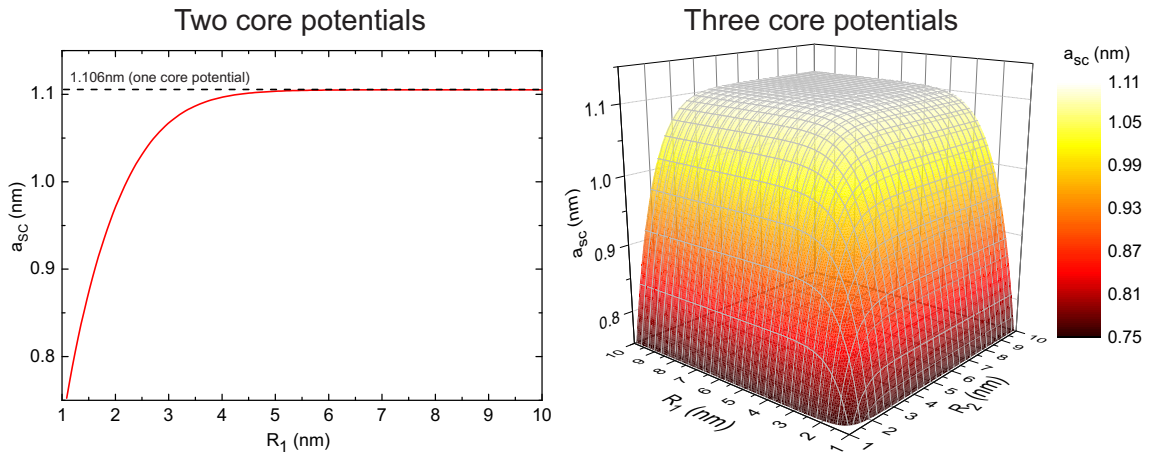


Figura 3.2: Resultado numérico para a_{sc} tomando átomos de P como doadores. No lado esquerdo, mostramos a variação de $a_{sc,2}$, como uma função da distância entre doadores R_1 . Esse parâmetro é afetado por dois potenciais de caroço. A linha tracejada marca $a_{sc}(R \rightarrow \infty) = a_{sc,1} = 1.106\text{nm}$ o valor de um doador que é recuperado no regime assintótico. Na parte direita, consideramos a presença de três potenciais de caroço ao todo e apresentamos os resultados em termos das duas distâncias entre doadores (R_1 e R_2). Note que a maior parte do espaço de parâmetro corresponde a valores bem próximos de $a_{sc,1}$. As distâncias envolvidas aqui estão representadas esquematicamente na Fig. 3.1.

Analisando os dados numéricos, é possível observar que, no trecho considerado nesse trabalho $R \gtrsim 3\text{nm}$, o parâmetro a_{sc} para átomos de P pode ser tomado em boa aproximação como o valor obtido no caso de um doador somente. De fato, no pior dos cenários para ambos os arranjos, $a_{sc}^{2d}(R_1 = 3\text{nm}) \approx 1.07\text{nm}$ e $a_{sc}^{3d}(R_1 = R_2 = 3\text{nm}) \approx 1.05\text{nm}$. Esses dois casos apresentam uma mudança relativa muito pequena, $(a_{sc} - a_{sc}^{1d})/a_{sc}^{1d}$, igual a -3% e -5% , respectivamente. Uma análise mais completa de como essa aproximação impacta os parâmetros do Hamiltoniano é apresentada

no apêndice A.1.

3.2 Combinação linear de orbitais de dopante (LCDO)

Em analogia com o esquema de combinação linear de orbitais atômicos [em inglês *linear combination of atomic orbitals* (LCAO)], escrevemos a função de onda de dois ou mais doadores como uma combinação linear de orbitais de dopante [em inglês *linear combination of dopant orbitals* (LCDO)][22]. De forma semelhante ao esquema LCAO a função de onda de um par de doadores substitucionais [localizados em \mathbf{R}_1 e \mathbf{R}_2 (ver Fig. 3.3)] é escrita na base de orbitais A_1 (Ψ_{A_1}) como,

$$\Psi_{mol}(\mathbf{r}) = \alpha_1 \Psi_{A_1}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_1) + \alpha_2 \Psi_{A_1}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_2) \quad (3.2)$$

com coeficientes α_1 e α_2 determinados variacionalmente sob o vínculo de normalização $\langle \Psi_{mol}(\mathbf{r}) | \Psi_{mol}(\mathbf{r}) \rangle = 1$ (minimização de Langrange). Esse procedimento leva a um conjunto de equações de Rothaan, i.e., uma representação das equações de Hartree-Fock em uma base não-ortonormal com uma matriz de sobreposição \mathbf{S} não desprezível [23].

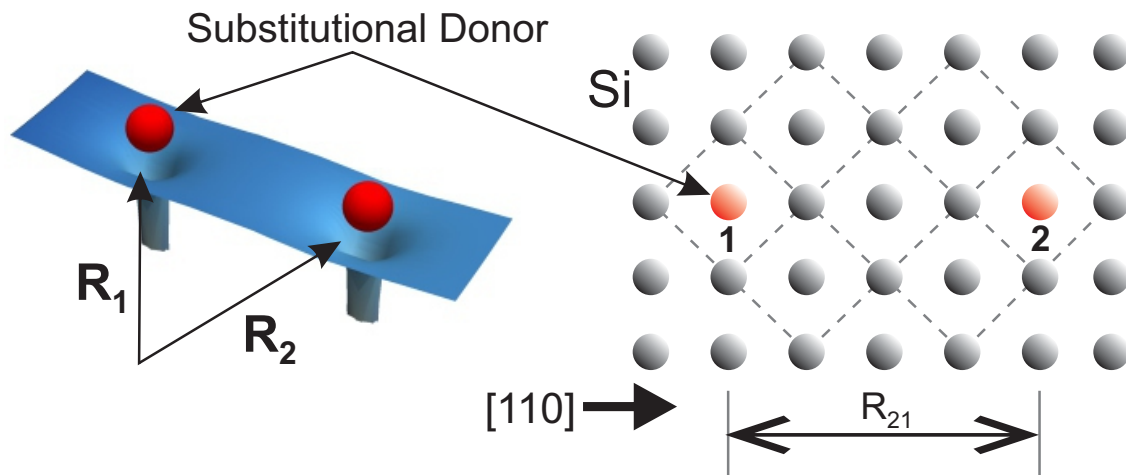


Figura 3.3: Dois doadores (em vermelho) ao longo da direção cristalina $[110]$, substituindo o Si em sua rede nas posições \mathbf{R}_1 e \mathbf{R}_2 .

Como proposto, o esquema LCDO restrito aos orbitais A_1 , referido aqui como LCDO- A_1 , permanece válido para (a) distâncias entre doadores razoavelmente grandes ($R_{21} = |\mathbf{R}_2 - \mathbf{R}_1| \gg a_{sc}$) de modo que a aproximação de contínuo (premissa da teoria de massa efetiva) permaneça válida e (b) a função de onda do estado fundamental molecular seja ainda principalmente composta de orbitais A_1 . Dentre essas

restrições a mais forte é a apresentada em (b), então vamos focar nela. Abaixo de uma dada distância R_{21} a molécula mostra uma mudança de função de onda do estado fundamental de majoritariamente do tipo A_1 para do tipo T_2 . Se observarmos a descrição do espectro de energias como função de R_{21} , a abordagem LCDO- A_1 não é confiável para $R_{21} \lesssim 3\text{nm}$. Pela análise da função de onda, na referência [24], foi mostrado que acima de $R_{21} \approx 5.4\text{nm}$ a descrição de baixas energias oferecida somente por orbitais do tipo A_1 é bem acurada, esse fato está de acordo com a nossa análise do espectro de energia. No apêndice A.2, apresentamos resultados numéricos confirmando a influência de R_{21} na descrição dos espectros de energia.

Tomando orbitais $|1\rangle$ e $|2\rangle$ fixos nos doadores 1 e 2, respectivamente, temos um Hamiltoniano em uma descrição LCDO- A_1 de um elétron,

$$\hat{H}_{D_2^+} = \varepsilon \{ |1\rangle\langle 1| + |2\rangle\langle 2| \} + t \{ |1\rangle\langle 2| + |2\rangle\langle 1| \}, \quad (3.3)$$

com energia onsite (ε) e termo de hopping (t). Adotaremos, para tais parâmetros, ao longo desse texto a notação mais compacta e universal do inglês: hopping (t) e energia onsite (ε). É razoável estender esse Hamiltoniano para arranjos maiores de doadores considerando apenas interações entre pares de primeiros vizinhos.

Seguindo a Eq. 3.3, o Hamiltoniano LCDO- A_1 de um elétron, na aproximação de primeiros vizinhos, de uma arranjo linear de doadores rasos, pode ser escrito em segunda quantização como,

$$\hat{H} = \sum_{i,\sigma} \varepsilon_i n_{i,\sigma} + \sum_{\langle i,j \rangle, \sigma} t_{ij} c_{i,\sigma}^+ c_{j,\sigma}, \quad (3.4)$$

com termos ε_i (energia onsite) e t_{ij} (hopping). Em 3.4, $n_{i,\sigma} = c_{i,\sigma}^+ c_{i,\sigma}$ é o operador número, enquanto $c_{i,\sigma}^+$ ($c_{i,\sigma}$) é o operador de criação (aniquilação) de um elétron com spin σ em um sítio i . Na Sec. 3.3.1 os termos ε_i e t_{ij} são calculados analiticamente e resultados numéricos para esse Hamiltoniano apresentados e discutidos no Cap. 4.

Nesse estudo, ao considerar a interação elétron-elétron (e-e), estendemos o Hamiltoniano 3.4 para incluir os termos de repulsão eletrônica entre dois elétrons dominantes, são eles, o termo de mesmo doador (Hubbard) e o de primeiros vizinhos (direto)². Temos então, um Hamiltoniano de Hubbard estendido,

$$\hat{H} = \sum_{i,\sigma} \varepsilon_i n_{i,\sigma} + \sum_{\langle i,j \rangle, \sigma} t_{ij} c_{i,\sigma}^+ c_{j,\sigma} + \sum_{i,\sigma} U_i n_{i,\sigma} n_{i,\bar{\sigma}} + \sum_{\langle i,j \rangle} V_{ij} \rho_i \rho_j, \quad (3.5)$$

com ε_i e t_{ij} como na Eq. 3.4, mas agora incluindo os termos U_i (Hubbard) e V_{ij} (direto). $\bar{\sigma} = -\sigma$ e $\rho_i = n_{i,\uparrow} + n_{i,\downarrow}$ é o operador densidade de carga. Expressões analíticas para os termos e-e são apresentadas na seção Sec. 3.3.2. Resultados numéricos para esse Hamiltoniano serão apresentados e explorados no Cap. 5.

²Para determinar os termos dominantes, comparamos valores calculados numericamente, ver apêndice A.3.

3.3 Parâmetros do Hamiltoniano: Cálculo explícito

Considere um orbital multi-vale l de um doador centrado em um sítio i com posição determinada por \mathbf{R}_i ,

$$|\Psi_i^l\rangle \Rightarrow \Psi_i^l(\mathbf{r}) = \frac{1}{N_l} \sum_{\mu=1}^6 a_\mu^l \phi_\mu(\mathbf{r}_{1,i}), \quad (3.6a)$$

$$\phi_\mu(\mathbf{r}_{1,i}) = F(|\mathbf{r}_{1,i}|) e^{i\mathbf{k}_\mu \cdot \mathbf{r}_{1,i}} u_\mu(\mathbf{r}), \quad F(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_{sc}^3}} e^{-r/a_{sc}}, \quad (3.6b)$$

onde $\mathbf{r}_{1,i} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_i$ e os parâmetros N_l e a_μ^l são dados pela Tab. 2.1. Para operadores gerais \mathcal{V}_{ec} e \mathcal{V}_{ee} referentes ao potencial entre elétron-carço e elétron-elétron, respectivamente, as integrais de uma partícula e duas partículas se escrevem, respectivamente,

$$\langle \Psi_i^l | \hat{\mathcal{V}}_{ec} | \Psi_j^m \rangle = \int d\mathbf{r}_1 \Psi_i^{l*}(\mathbf{r}_1) V(\mathbf{r}_1) \Psi_j^m(\mathbf{r}_1), \quad (3.7a)$$

$$\langle \Psi_k^m \Psi_i^n | \hat{\mathcal{V}}_{ee} | \Psi_j^o \Psi_l^p \rangle = \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 \Psi_k^{m*}(\mathbf{r}_2) \Psi_i^{n*}(\mathbf{r}_1) V(\mathbf{r}_{21}) \Psi_j^o(\mathbf{r}_1) \Psi_l^p(\mathbf{r}_2), \quad (3.7b)$$

com $\mathbf{r}_{21} = \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1$. Explicitando a dependência dos vales na função de onda,

$$\langle \Psi_i^l | \hat{\mathcal{V}}_{ec} | \Psi_j^m \rangle = \frac{1}{N_l N_m} \sum_{\mu,\nu=1}^6 a_\mu^l a_\nu^m \mathcal{I}_{\mu\nu}, \quad (3.8a)$$

$$\mathcal{I}_{\mu\nu} = \int d\mathbf{r}_1 \phi_\mu(\mathbf{r}_{1,i})^* V_{ec}(\mathbf{r}_1) \phi_\nu(\mathbf{r}_{1,j}), \quad (3.8b)$$

$$\langle \Psi_k^m \Psi_i^n | \hat{\mathcal{V}}_{ee} | \Psi_j^o \Psi_l^p \rangle = \frac{1}{N_m N_n N_o N_p} \sum_{\xi,\mu,\nu,\kappa=1}^6 a_\xi^m a_\mu^n a_\nu^o a_\kappa^p \mathcal{I}_{\mu\nu\xi\kappa}, \quad (3.8c)$$

$$\mathcal{I}_{\xi\mu\nu\kappa} = \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 \phi_\xi^*(\mathbf{r}_{2,k}) \phi_\mu^*(\mathbf{r}_{1,i}) V_{ee}(\mathbf{r}_{21}) \phi_\nu(\mathbf{r}_{1,j}) \phi_\kappa(\mathbf{r}_{2,l}), \quad (3.8d)$$

temos que resolver as integrais de vales, $\mathcal{I}_{\mu\nu}$ e $\mathcal{I}_{\xi\mu\nu\kappa}$ para compor o resultado multi-vale dos orbitais l . Poderíamos *a priori* expandir as funções de Bloch (u_μ) em ondas planas obtendo resultados numéricos. Mas em busca de uma forma de simplificar essas integrais, obtendo soluções analíticas e mantendo a percepção física, consideraremos algumas aproximações bem estabelecidas[25, 21, 26, 27, 18]. Começamos por desconsiderar termos rapidamente oscilatórios no integrando, $\mu \neq \nu$ e $\xi \neq \kappa$, termos

esses vindo da interferência entre vales, e aproximamos $u_\mu^* u_\mu$ como 1, resultando,

$$\mathcal{I}_{\mu\nu} = e^{i\mathbf{k}_\mu \cdot \mathbf{R}_{ij}} \delta_{\mu\nu} I_{ij}(V_{ec}), \quad (3.9a)$$

$$I_{ij}(V_{ec}) = \int d\mathbf{r}_1 F(|\mathbf{r}_{1,i}|) V_{ec}(\mathbf{r}_1) F(|\mathbf{r}_{1,j}|), \quad (3.9b)$$

$$\mathcal{I}_{\xi\mu\nu\kappa} = e^{i(\mathbf{k}_\mu \cdot \mathbf{R}_{ij} + \mathbf{k}_\xi \cdot \mathbf{R}_{kl})} \delta_{\mu\nu} \delta_{\xi\kappa} I_{ijkl}(V_{ee}), \quad (3.9c)$$

$$I_{ijkl}(V_{ee}) = \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 F(|\mathbf{r}_{2,k}|) F(|\mathbf{r}_{1,i}|) V_{ee}(\mathbf{r}_{21}) F(|\mathbf{r}_{1,j}|) F(|\mathbf{r}_{2,l}|). \quad (3.9d)$$

Resta resolver integrais dos envelopes, $I_{ij}(V_{ec})$ e $I_{ijkl}(V_{ee})$, para um potencial incluindo blindagem eletrostática,

$$V_{ee/ec}(r) = \pm \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_{Si}} \frac{1}{r} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_{sc}} \frac{e^{-r/r_{sc}}}{r} \right), \quad (3.10)$$

onde o sinal $+(-)$ corresponde ao potencial elétron-elétron(carço) do tipo na Eq. 2.5.

Soluções para cada integral, incluindo a função sobreposição dos envelopes, serão apresentadas quando utilizadas e o procedimento de integração para cada caso pode ser apreciado no apêndice B. Para simplificar o processo de integração, e posterior apresentação dos resultados, as integrais serão divididas em duas categorias de acordo com o potencial eletrostático, integrais puras (b) e integrais blindadas (sc),

$$I(V) = \pm \left[\frac{e^2}{4\pi\epsilon_{Si}} I^b \left(\frac{1}{r} \right) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_{sc}} I^{sc} \left(\frac{e^{-r/r_{sc}}}{r} \right) \right]. \quad (3.11)$$

Para simplificar a apresentação dos resultados definimos um conjunto de constantes adimensionais:

$$w = R/a_{sc}, \quad (3.12a)$$

$$m = R/2r_{sc}, \quad (3.12b)$$

$$q_\pm = (w \pm m). \quad (3.12c)$$

3.3.1 Energia onsite e termo de hopping

Para calcular os parâmetros de uma só partícula, hopping e energia onsite, comecemos por considerar um Hamiltoniano atômico consistindo em energia cinética do elétron \hat{K} e o potencial de todos os caroços $\sum_n \hat{V}_n$. É conveniente para explorar a sua forma funcional escrever, $\hat{H} = \hat{H}_j + \hat{H}'$ onde $\hat{H}_j = \hat{K} + \hat{V}_j$ é o Hamiltoniano de um único doador e $\hat{H}' = \sum_{n \neq j} \hat{V}_n$ uma perturbação devida ao potencial de todos os outros caroços. Como estamos descrevendo o espaço de Hilbert com uma base de orbitais do doador, esse arranjo mostra-se muito útil, pois nessa base $\hat{H}_j |\Psi_j^l\rangle = E^l |\Psi_j^l\rangle$ onde E^l é a energia do orbital l do doador como dado na Tab. 2.2. Consideramos,

assim, o potencial de um doador e limitamos a contribuição dos demais caroços aos primeiros vizinhos. Com isso temos a seguinte expressão para o hopping (t_{ij}^{lm}) e energia onsite (ϵ_i^l),

$$\begin{aligned} t_{ij}^{lm} &= \langle \Psi_i^l | \hat{H}_i | \Psi_j^m \rangle + \langle \Psi_i^l | \hat{H}' | \Psi_j^m \rangle \approx E^0 S_{ij}^{lm}(\mathbf{R}) + \langle \Psi_i^l | \hat{V}_i | \Psi_j^m \rangle \\ &= \mathcal{T}_{ij}(R) \Theta^{lm}(\mathbf{R}), \end{aligned} \quad (3.13a)$$

$$\epsilon_j^m = \langle \Psi_j^m | \hat{H}_j | \Psi_j^m \rangle + \langle \Psi_j^m | \hat{H}' | \Psi_j^m \rangle \approx E^l + \sum_{i=j\pm 1} I_{jj}[V_{ec}(r_i)], \quad (3.13b)$$

onde $R = |\mathbf{R}| = |\mathbf{R}_{ij}|$ é a distance entre doadores primeiros vizinhos. O termo de hopping será uma função de $E^0 = E^{A_1}$ a energia do estado fundamental do doador³, a função sobreposição $S_{ij}^{lm}(\mathbf{R}) = \langle \Psi_i^l | \Psi_j^m \rangle$ e do potencial do caroço do doador j . Essa função de vários termos pode ser expressa como uma função oscilatória (Θ^{lm}), devido à interferência entre os vales dos estados l e m , multiplicando uma soma de integrais de envelopes [$\mathcal{T}_{ij}(R)$]. De forma muito similar, expressamos a energia onsite como uma soma da energia E^l do orbital l e integrais de envelope envolvendo o potencial dos primeiros vizinhos, $I_{jj}[V(r_i)]$. Como esse termo não apresenta troca de sítio não ocorre interferência de vales. No que segue cada um desses termos será explicitamente calculado.

Comparando as Eqs. 3.9a e 3.8a observamos que,

$$\Theta^{lm}(\mathbf{R}) = \frac{1}{N_l N_m} \sum_{\mu, \nu=1}^6 a_\mu^l a_\nu^m e^{i\mathbf{k}_\mu \cdot \mathbf{R}_{ij}} \delta_{\mu\nu} = \frac{1}{N_l N_m} \sum_{\mu=1}^6 a_\mu^l a_\mu^m e^{i\mathbf{k}_\mu \cdot \mathbf{R}_{ij}}, \quad (3.14)$$

essa expressão geral, quando considerando apenas orbitais A_1 , reproduz os resultados apresentados nas referências [18, 22],

$$\Theta(\mathbf{R}) = \frac{1}{6} \sum_{\mu=1}^6 e^{i\mathbf{k}_\mu \cdot \mathbf{R}_{ij}} = \frac{1}{3} \sum_{\eta=1}^3 \cos(k_0 R_\eta), \quad (3.15)$$

onde R_η ($\eta = 1, 2, 3$) se refere às coordenadas cartesianas de R ao longo dos eixos (x, y, z) do Si, respectivamente. Sem levantar ambiguidade, quando considerando orbitais A_1 somente, simplificaremos a notação omitindo os índices l e m .

Considerando envelopes isotrópicos os termos $\mathcal{T}_{ij}(R)$ não apresentam soma sobre os vales, e obtemos portanto,

$$\mathcal{T}_{ij}(R) = E^0 \mathcal{S}_{ij} + I_{ij}[V_{ec}(r_i)], \quad (3.16)$$

restando resolver as integrais dos envelopes, como definidos em Eq. 3.6b, \mathcal{S}_{ij} e $I_{ij}[V(r_i)]$.

³A mesma energia (E^0) se aplica a todos os orbitais pois o Hamiltoniano de massa efetiva não acopla os vales.

Os procedimentos de integração dos envelopes podem ser observados no apêndice B.1. Para orbitais A_1 , omitindo os índices que se referem ao orbital do doador (l e m), a expressão completa final para as energias no sítio e de hopping, serão,

$$t_{ij} \approx \Theta(\mathbf{R})\mathcal{T}_{ij}(R) = \frac{1}{3} \left[\sum_{\eta=1}^3 \cos(k_0 R_\eta) \right] \left\{ E^0 \left(1 + w + \frac{1}{3}w^2 \right) e^{-w} - \frac{e^2}{4\pi R} \left\{ \frac{1}{\epsilon_{Si}} (w + w^2) e^{-w} + \frac{1}{\epsilon_{sc}} \frac{w^3}{q_+^2} e^{-w} \left[1 + \frac{w}{m} + \frac{w}{2m^2} (e^{-2m} - 1) \right] \right\} \right\}, \quad (3.17a)$$

$$\begin{aligned} \varepsilon_j \approx E^0 + \sum_{i=j\pm 1} I_{jj}[V_{ec}(r_i)] &= E^0 - \sum_{i=j\pm 1} \frac{e^2}{4\pi R_{ij}} \left\{ \frac{1}{\epsilon_{Si}} [1 - (1 + w_{ij}) e^{-2w_{ij}}] \right. \\ &\left. + \frac{1}{\epsilon_{sc}} \frac{w_{ij}^3}{q_{+,ij}^2 q_{-,ij}^2} [w_{ij} e^{-2m_{ij}} - (w_{ij} + q_{+,ij} q_{-,ij}) e^{-2w_{ij}}] \right\}, \end{aligned} \quad (3.17b)$$

onde $R_{ij} = |\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_i|$ é a distância entre os sítios i e j , $w_{ij} = R_{ij}/a_{sc}$, $m_{ij} = R_{ij}/2r_{sc}$ e $q_{\pm,ij} = w_{ij} \pm m_{ij}$ são as mesmas constantes adimensionais definidas antes, mas com índices ressaltando entre quais átomos é a distância R_{ij} .

3.3.2 Repulsão eletrônica de Hubbard e direta

As interações elétron-elétron são calculadas incorporando efeitos de blindagem⁴, pela definição formal,

$$V_{ijkl}^{mnop} = \left\langle \Psi_k^m \Psi_i^n \left| \hat{V}_{ee} \right| \Psi_j^o \Psi_l^p \right\rangle = \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 \Psi_k^{m*}(\mathbf{r}_2) \Psi_i^{n*}(\mathbf{r}_1) V_{ee}(\mathbf{r}_{21}) \Psi_j^o(\mathbf{r}_1) \Psi_l^p(\mathbf{r}_2), \quad (3.18)$$

para $r_{21} = |\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|$. Considerando orbitais de um doador como definidos em Eq. 3.6, e substituindo as Eqs. 3.9c e 3.9d na integral de dois elétrons, como definida na Eq. 3.8c,

$$\begin{aligned} V_{ijkl}^{mnop} &= \left[\frac{1}{N_m N_n N_o N_p} \sum_{\xi, \mu=1}^6 a_\xi^m a_\xi^p a_\mu^n a_\mu^o e^{i(\mathbf{k}_\mu \cdot \mathbf{R}_{ij} + \mathbf{k}_\xi \cdot \mathbf{R}_{kl})} \right] I_{ijkl}(V_{ee}) \\ &= \Xi^{mnop}(\mathbf{R}) I_{ijkl}(V_{ee}) \end{aligned} \quad (3.19)$$

onde desacoplamos o termo de interferência entre vales $[\Xi^{mnop}(\mathbf{R})]$ das integrais de envelope $[I_{ijkl}(V)]$ devido à aproximação de envelopes isotrópicos.

Considerando o termo de troca (em inglês *exchange*) como apresentado nas Refs. [25, 21, 26], ou seja, dois elétron ocupando orbitais A_1 orbitais e trocando

⁴No potencial coulombiano eletrônico, tomamos $r_{sc} = 0.1\text{nm}$, um valor típico para o ambiente do Si [18]. No apêndice A.4 analisamos o impacto dessa aproximação.

de doador ($\mathbf{R}_{kl} = -\mathbf{R}_{ij} = -\mathbf{R}$),

$$\Xi(\mathbf{R}) = \frac{1}{36} \sum_{\xi, \mu=1}^6 e^{i(\mathbf{k}_\mu \cdot \mathbf{R}_{ij} + \mathbf{k}_\xi \cdot \mathbf{R}_{kl})} \quad (3.20a)$$

$$= \frac{1}{36} \sum_{\xi, \mu=1}^6 e^{i(\mathbf{k}_\mu - \mathbf{k}_\xi) \cdot \mathbf{R}} = \frac{1}{36} \sum_{\xi, \mu=1}^6 \cos [(\mathbf{k}_\mu - \mathbf{k}_\xi) \cdot \mathbf{R}] \quad (3.20b)$$

$$= \frac{1}{36} \sum_{\mu=1}^6 e^{i\mathbf{k}_\mu \cdot \mathbf{R}} \sum_{\xi=1}^6 e^{-i\mathbf{k}_\xi \cdot \mathbf{R}} = \left[\frac{1}{6} \sum_{\mu=1}^6 \cos(\mathbf{k}_\mu \cdot \mathbf{R}) \right]^2 \quad (3.20c)$$

reobtemos as duas expressões equivalentes apresentadas, Eq. 3.20b como na Ref. [21, 26] e Eq. 3.20c como na Ref. [25]. Quando tratando apenas os orbitais A_1 os índices de orbital (mnp) serão omitidos sem incorrer em ambiguidade.

Entre todos os termos possíveis, incluindo o termo de troca, restringimos nosso modelo aos termos dominantes, são eles os termos de Hubbard (V_{iii}^{mnop}) e direto (V_{jij}^{mnop} with $j = i \pm 1$). Em termos onde elétrons não trocam de posição, como nesses dois casos, ($\mathbf{R}_{kl} = \mathbf{R}_{ij} = \mathbf{0}$),

$$\Xi^{mnop}(\mathbf{R}) = \frac{1}{N_m N_n N_o N_p} \sum_{\xi, \mu=1}^6 a_\xi^m a_\xi^p a_\mu^n a_\mu^o = \delta_{m,p} \delta_{n,o}, \quad (3.21)$$

devido à ortonormalização dos orbitais do doador, vale ressaltar que, esse modelo não permite a transição eletrônica entre orbitais de um mesmo doador. Para orbitais do tipo A_1 , $\Xi(\mathbf{R}) = 1$.

Procedimentos de integração de envelopes de dois elétrons podem ser observados no apêndice B.2. E temos, para orbitais do tipo A_1 , omitindo os índices de orbital,

$$V_{iiii} = U = \frac{1}{4\pi a_{sc}} \left\{ \frac{1}{\epsilon_{Si}} \frac{5}{8} + \frac{1}{\epsilon_{sc}} \left(\frac{1}{k_+^2 k_-^2} \right) \left\{ \frac{64}{k_+^2} - 4 + \frac{1}{2} k_+ k_- \right\} \right\} \quad (3.22a)$$

$$V_{ijji} = V = \frac{1}{4\pi R} \left\{ \frac{1}{\epsilon_{Si}} \left[1 - \left(1 + \frac{11}{8} w + \frac{3}{4} w^2 + \frac{1}{6} w^3 \right) e^{-2w} \right] + \frac{1}{\epsilon_{sc}} \left(\frac{w^3}{24 q_+^4 q_-^4} \right) (24 w^5 e^{-2m} + P_d e^{-2w}) \right\}. \quad (3.22b)$$

$$P_d = -24 w^4 (w + q_+ q_-) - q_+^2 q_-^2 [6 w^2 (1 + 2w) + q_+ q_- (3 + 6w + 4w^2)]. \quad (3.23)$$

Nesse modelo a energia de Hubbard não dependerá explicitamente da distância entre doadores (R), mas apenas de a_{sc} e r_{sc} .⁵ Para ressaltar que não há dependência com R , os resultados são apresentados em termos de um outro conjunto de constantes adimensionais com dependentes exclusivamente de a_{sc} e r_{sc} , $k_\pm = (a_{sc} \pm 2r_{sc})/r_{sc}$.

⁵Como o parâmetro a_{sc} é afetado pela presença de outros caroços, considera-se que o parâmetro de Hubbard tem uma dependência implícita com R , mas essa dependência é muito fraca na região considerada, para mais detalhes ver apêndice A.1 onde exploramos essa dependência.

3.3.3 Nanofios: Modelos

Vamos considerar dois modelos de Hamiltoniano nesse texto. No capítulo 4 exploramos o Hamiltoniano de um elétron, como na Eq. 3.4, em um regime razoavelmente diluído. Extraímos desse modelo tendências de transporte e comparamos com resultados experimentais. No capítulo 5 consideramos o Hamiltoniano de muitos corpos (Eq. 3.5), com expressões para os parâmetros consistentes com regimes de densidade maiores, e extraímos a partir dele tendências de ordenamento eletrônico apontando algumas direções para o futuro emprego de tais estruturas. Figuras com os resultados analíticos para os parâmetros, em função da distância entre doadores, serão apresentadas em cada capítulo.

Capítulo 4

Modelo de ligações fortes em regime diluído

Nesse capítulo, exploraremos técnicas numéricas aplicadas a um Hamiltoniano de ligações fortes ou *tight-binding* como o apresentado na Eq. 3.4,

$$\hat{H} = \sum_{i,\sigma} \varepsilon_i n_{i,\sigma} + \sum_{\langle i,j \rangle, \sigma} t_{ij} c_{i,\sigma}^+ c_{j,\sigma}, \quad (4.1)$$

com ε_i (energia onsite) e hopping t_{ij} , para sítios i e j . Vetores de base são formados por orbitais A_1 do dopante (LCDO- A_1), representados em segunda quantização pelos operadores $c_{i,\sigma}^+$. O operador $c_{i,\sigma}^+$ cria um elétron com spin σ em um orbital centrado no sítio i . O operador transposto ($c_{i,\sigma}$), por outro lado, aniquila um elétron com esses números quânticos. Omitindo o índice σ , para uma base de orbitais centrados em todos os sítios n , obtemos auto-vetores do tipo,

$$|\Psi\rangle = \sum_n \psi_n c_n^+ |0\rangle = \sum_n \psi_n |n\rangle. \quad (4.2)$$

A relação fermiônica de anti-comutação, $\{c_{i,\sigma}, c_{j,\sigma'}^+\} = \delta_{ij} \delta_{\sigma\sigma'}$, garante a ortonormalidade dos vetores de base, $|n\rangle$.

Vamos considerar um modelo diluído. De forma que, ao calcular os parâmetros foram consideradas distâncias entre doador suficientemente grandes ($R_0 \gtrsim 10a_{Si}$) de forma que o potencial de caroços primeiros vizinhos pudessem ser tomados como perturbações desprezíveis. Obtendo expressões aproximadas,

$$t_{ij} \approx \langle \Psi_i | \hat{H}_i | \Psi_j \rangle = E^0 S_{ij}(\mathbf{R}) = E^0 \mathcal{S}_{ij}(R) \Theta(\mathbf{R}), \quad (4.3a)$$

$$\varepsilon_j \approx \langle \Psi_j | \hat{H}_j | \Psi_j \rangle = E^0, \quad (4.3b)$$

com função sobreposição de envelopes $[\mathcal{S}_{ij}(R)]$ dada pela Eq. B.5 e energia do orbital ($E^0 = E^{A_1}$) apresentada na Tab. 2.2.

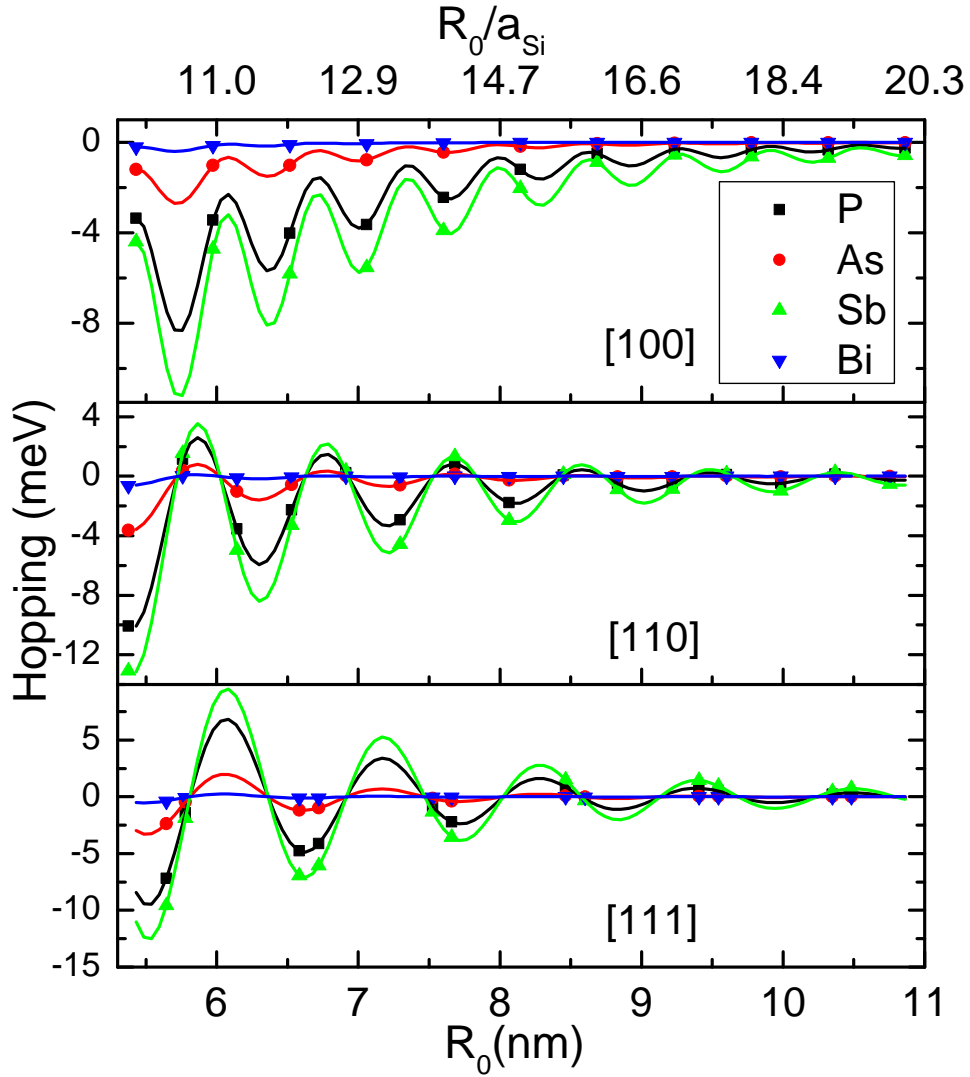


Figura 4.1: Termo de hopping entre pares de doadores do tipo grupo-V (P, As, Sb and Bi) como uma função da distância entre doadores (R_0). Símbolos apresentam distâncias possíveis, para doadores substitucionais ao longo das direções cristalográficas do Si (ver Fig. 2.3) como especificadas em cada painel. Consideramos um regime razoavelmente diluído, $R_0 \gtrsim 10a_{Si}$, onde a_{Si} é o parâmetro de rede convencional do Si.

Na Fig. 4.1, observa-se que o hopping mostra uma caráter fortemente oscilatório e não monótono com R_0 . Comparando os três painéis é possível observar que, embora na aproximação esférica, a interferência entre vales [função $\Theta(\mathbf{R})$] introduz anisotropia. Com relação ao parâmetro de energia onsite, ele não mostra nenhuma dependência com R_0 e ao variá-lo apenas deslocamos rigidamente a banda de condução eletrônica. Dado esse fato, sem perda de generalidade, fazemos $\varepsilon = 0$ centralizando a banda de impureza em $E = 0$.

Esse trabalho será realizado em um regime razoavelmente diluído com expres-

são para o hopping dada na Eq. 4.3. Porém com o intuito de entendermos o efeito da interferência entre vales, abriremos a expressão apresentada em dois modelos de hopping. Um mais simples, desconsiderando o termo de interferência, aqui chamado modelo *single valley*, ou de vale único, e outro assumindo a forma completa do hopping dada na Eq. 4.3, chamado modelo *multivalley* e repetido aqui por completeza, são eles,

$$t_{ij}^{sv} = E^0 \mathcal{S}_{ij}(R), \quad (4.4a)$$

$$t_{ij}^{mv} = t_{ij}^{sv} \Theta(\mathbf{R}). \quad (4.4b)$$

No que segue vamos nos referir de forma compacta a esses dois modelos como SV e MV, quando considerando elementos de hopping do tipo t_{ij}^{sv} e t_{ij}^{mv} , respectivamente¹.

4.1 Matriz de Transferência: Comprimento de decaimento e DOS

Para os auto estados do Hamiltoniano de um elétron como apresentado na Eq. 4.1, podemos definir um comprimento de decaimento (ξ) a partir do comportamento assintótico da função de onda, $\Psi(x)$, assumido ser da forma,

$$\Psi(x) \rightarrow \exp[-|x|/\xi]. \quad (4.5)$$

Para cadeias infinitas, no limite termodinâmico, ξ assume o papel do usual comprimento de localização. Essa grandeza permite inferir propriedades de transporte. Como cadeias reais são finitas, extraímos pelo procedimento padrão de matriz de transferência comprimentos de decaimento estimando o alcance da função de onda eletrônica.

A abordagem de matriz de transferência é um modo eficiente de calcular comprimentos de localização em estruturas unidimensionais (1D) e quase-1D descritas por um Hamiltoniano de um elétron como na Eq. 3.4 [28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35]. Ao longo dessa e das próximas duas seções, vamos deduzir as equações da matriz de transferência e descrever os passos operacionais envolvidos no procedimento.

Considere as auto-funções do Hamiltoniano na Eq. 4.1 como escritas em uma base localizada em cada sítio (Eq. 4.2)². Aplicando o Hamiltoniano à equação de

¹Note que o modelo SV, não descreve a física de doadores rasos em Si. Ele será considerado em nosso estudo para fins de compreender o efeito da interferência entre vales nas propriedades eletrônicas consideradas adiante. Dizemos que o modelo SV não é físico.

²Desconsiderando parcialmente a matriz de sobreposição entre orbitais primeiros vizinhos, como discutido no parágrafo acima da Eq. 3.3

onda e extraindo as amplitudes em cada sítio,

$$\langle n' | \hat{H} | \Psi \rangle = \sum_n \psi_n \langle 0 | c_{n'} \hat{H} c_n^+ | 0 \rangle \quad (4.6a)$$

$$= \langle 0 | \sum_{\langle i,j \rangle, n} t_{ij} \psi_n c_{n'}^+ c_j c_n^+ | 0 \rangle \quad (4.6b)$$

$$= \sum_{\langle i,j \rangle, n} t_{ij} \psi_n \delta_{n',i} \delta_{n,j} \quad (4.6c)$$

$$E \psi_n = t_{n,n+1} \psi_{n+1} + t_{n,n-1} \psi_{n-1}, \quad (4.6d)$$

chegamos a um conjunto de equações acopladas relacionando as amplitudes em um sítio com as de primeiros vizinhos.

Rearrmando essa equação,

$$\psi_{n+1} = \frac{E}{t_{n,n+1}} \psi_n - \frac{t_{n,n-1}}{t_{n,n+1}} \psi_{n-1}, \quad (4.7)$$

ou em uma notação tensorial mais compacta,

$$\hat{T}_n = \begin{pmatrix} \frac{E}{t_{n,n+1}} & -\frac{t_{n,n-1}}{t_{n,n+1}} \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad (4.8a)$$

$$\hat{\Psi}_n = \begin{pmatrix} \psi_{n+1} \\ \psi_n \end{pmatrix}, \quad \hat{\Psi}_n = \hat{T}_n \cdot \hat{\Psi}_{n-1}, \quad (4.8b)$$

$$\hat{\Psi}_{L-1} = \left(\prod_{i=1}^{L-2} \hat{T}_{L-i} \right) \cdot \hat{\Psi}_1. \quad (4.8c)$$

Nesse conjunto de equações, vemos que a matriz de transferência, como definida na Eq. 4.8a, age como um operador de transferência nos assim chamados vetores de Lyapunov, $\hat{\Psi}_n$, como retratado na Eq. 4.8b. A aplicação continuada de matrizes de transferência aos vetores de Lyapunov (Eq. 4.8c) sempre converge no limite termodinâmico ($L \rightarrow \infty$) [36, 37, 38, 39].

O mapeamento mostrado na Eq. 4.8c descreve como as funções de onda em sítios $i = 1$ e $i = L$ se relacionam, em especial podemos inferir como a função de onda decai. A informação de como as amplitudes da função de onda em diferentes sítios se relacionam está armazenada na forma como os vetores de Lyapunov são mapeados. Nossas estruturas 1D, com hopping até primeiros vizinhos, apresentam dois expoentes de Lyapunov (γ_p , com $p = 0, 1$). Esses expoentes são por definição os autovalores do produto final de todas as matrizes de transferência e são associados com o crescimento (γ_1) e queda (γ_0) da função de onda. O comprimento de decaimento da função de onda é associado com o expoente mínimo de Lyapunov (γ_0), $\xi = |\gamma_0|^{-1}$ e o máximo descartado por não corresponder à solução física do problema.

No entanto, implementações numéricas desse procedimento se deparam com duas dificuldades principais: (a) o produto continuado de matrizes de transferência a um vetor de Lyapunov inicial ($\widehat{\Psi}_0$), afim de se obter $\widehat{\Psi}_{L-1}$, como na Eq. 4.8c, diverge exponencialmente dominado pelo expoente de Lyapunov máximo, excedendo o número máximo que pode ser guardado computacionalmente (em inglês *overflow limit*). (b) A direção do vetor final de Lyapunov é dominada assintoticamente pelo expoente máximo de Lyapunov, ou seja, para qualquer vetor inicial o ângulo final entre vetores de Lyapunov vai tender a zero e ambos estarão restritos ao sub-espço de Oseledec do expoente máximo de Lyapunov [40], essas dificuldades estão esquematicamente representadas na Fig. 4.2(a).

A solução, para esses problemas técnicos, se encontra em extrair as taxas de variação (acréscimo ou decréscimo), dos vetores de Lyapunov, associadas com seus expoentes característicos (máximo e mínimo), diversas vezes, em pontos intermediários do mapeamento. Uma das formas de se implementar essa solução é aplicando o procedimento de ortonormalização de Gram-Schmidt aos vetores de Lyapunov (como na Fig. 4.2(b)). Em modelos de desordem na diagonal³ esse procedimento pode ser realizado a cada m passos. Em modelos com desordem nos elementos de hopping (ou fora da diagonal) os vetores de Lyapunov divergem mais rapidamente e aplicaremos o procedimento a cada passo. Aplicar a cada passo faz o procedimento mais custoso computacionalmente, mas será conveniente ao associarmos esse procedimento com a extração da densidade de estados (DOS) pela técnica de contagem de nós.

4.1.1 Técnica composta de matriz de transferência

Chamamos de técnica composta de matriz de transferência a associação da técnica de matriz de transferência usual a um método de ortonormalização, no caso o procedimento de ortonormalização de Gram-Schmidt. Antes de começar o procedimento escolhemos um conjunto randômico e ortonormal de vetores de Lyapunov, $\widehat{\Psi}_1^{(0)}$ e $\widehat{\Psi}_1^{(1)}$. Em cada passo da iteração, aplica-se a matriz de transferência, extrai-se o módulo dos vetores e então ortonormaliza-se o conjunto de vetores. Para um dado passo k , teremos um par de vetores de Lyapunov ortonormalizados, $\widehat{\Psi}_k^{(1,\tilde{n})}$ e $\widehat{\Psi}_k^{(0,\tilde{n})}$

³Em um modelo de desordem na diagonal, ou modelo de Anderson, tomamos como desordenadas apenas as energias no sítio.

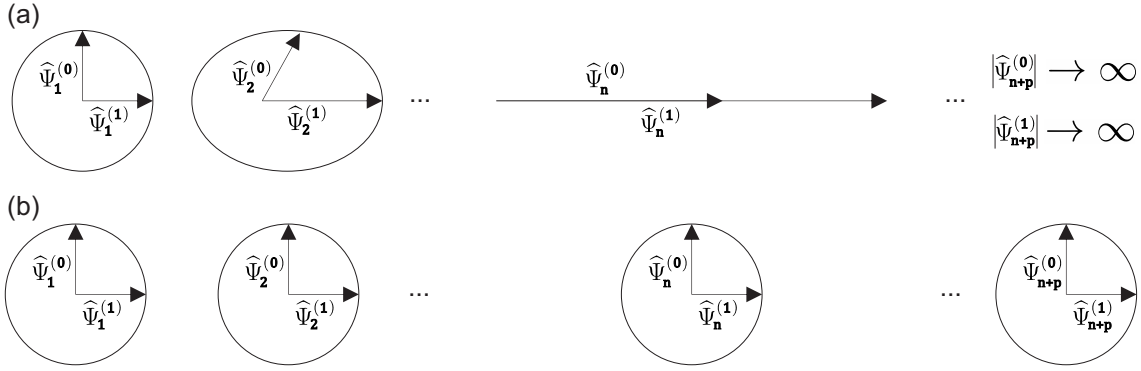


Figura 4.2: Vetores de Lyapunov, randomicamente iniciados e ortonormalizados, evoluindo ao logo das iterações. (a) Sem um procedimento de ortonormalização, todos os vetores de Lyapunov vão alinhar com a direção associada ao expoente máximo de Lyapunov (como representado no passo n) e o tamanho dos vetores vai exceder os limites computacionais (*overflow limit*) (como esquematizado no passo $n + p$). (b) Com o processo de ortonormalização, tamanho e direção dos vetores de Lyapunov são mantidos sob controle.

dados pelos conjuntos de equações:⁴

$$\widehat{\Psi}_k^{(1)} = \widehat{T}_k \cdot \widehat{\Psi}_{k-1}^{(1)}, \quad M_k^{(1)} = \widehat{\Psi}_k^{(1)\dagger} \widehat{\Psi}_k^{(1)}, \quad \widehat{\Psi}_k^{(1,\tilde{n})} = \frac{\widehat{\Psi}_k^{(1)}}{M_k^{(1)}} \quad (4.9a)$$

$$\widehat{\Psi}_k^{(0)} = \widehat{T}_k \cdot \widehat{\Psi}_{k-1}^{(0)} \left[\widehat{1} - \widehat{\Psi}_k^{(1,\tilde{n})} \widehat{\Psi}_k^{(1,\tilde{n})\dagger} \right], \quad M_k^{(0)} = \widehat{\Psi}_k^{(0)\dagger} \widehat{\Psi}_k^{(0)}, \quad \widehat{\Psi}_k^{(0,\tilde{n})} = \frac{\widehat{\Psi}_k^{(0)}}{M_k^{(0)}} \quad (4.9b)$$

Nelas $M_k^{(p=1,0)}$ é o módulo do vetor antes do passo de normalização e o termo $\left[\widehat{1} - \widehat{\Psi}_k^{(1,\tilde{n})} \widehat{\Psi}_k^{(1,\tilde{n})\dagger} \right]$ responsável por remover qualquer sobreposição do vetor final $\widehat{\Psi}_k^{(0,\tilde{n})}$ com o vetor $\widehat{\Psi}_k^{(1,\tilde{n})}$ (ortogonalização). Os expoentes máximo ($p = 1$) e mínimo ($p = 0$) de Lyapunov são dados por,

$$\gamma^{(p)} = \frac{1}{L-1} \sum_{i=1}^{L-1} \frac{\ln \left[M_i^{(p)} \right]}{|\mathbf{R}_{i+1}|} \quad (4.10)$$

onde para uma cadeia com comprimento L , \mathbf{R}_{i+1} é o vetor conectando um par de primeiros vizinhos localizados nos sítios i e $i+1$. Através desse processo, mantemos a influência do expoente máximo sob controle, permitindo a determinação precisa dos outros expoentes de Lyapunov, e evitando assim exceder os limites computacionais de memória.

⁴Não confundir o índice \tilde{n} para vetores ortonormalizados com o índice n para sítio.

4.1.2 Técnica de contagem de nós

Na técnica de contagem de nós, consideramos que a função de onda do n -ésimo auto-estado apresentará n nós (ou zeros), tendo portanto precisamente n estados abaixo dela. Podemos então associar o número de nós com a densidade de estados integrada [IDOS(E)], sendo essa o número de estados com energia igual ou menor que uma energia E [41, 42]. Essa técnica foi incorporada, de forma muito natural e com baixo custo computacional, à técnica composta de matriz de transferência (Sec. 4.1.1). Com as componentes dos vetores de Lyapunov, sendo elas as amplitudes das funções de onda em sítios primeiro vizinhos, determinamos a IDOS como uma função da razão das mesmas ao longo dos passos de iteração,

$$\text{IDOS}(E) = \frac{1}{L} \sum_{i=1}^{L-1} \Theta \left[-\frac{\psi_i(E)}{\psi_{i+1}(E)} \right], \quad (4.11a)$$

$$\text{DOS}(E) = \frac{d}{dE} [\text{IDOS}(E)], \quad (4.11b)$$

onde Θ é a função theta de Heaviside e a DOS é obtida pela derivada da IDOS.

Um exemplo de aplicação dessa técnica pode ser observado no apêndice C.1. Esse procedimento é exato, mas limitado a cadeias unidimensionais. Para dimensões maiores, a DOS pode ser obtida aproximadamente por outros métodos, como por exemplo, a aproximação do potencial coerente (CPA)[43].

4.2 Sítios ocupados pelos doadores e desordem configuracional

Simulamos um arranjo (quase)linear de doadores substitucionais em Si ao longo da direção [110], consistente com resultados experimentais e como esquematizado na Fig. 4.3. Na ausência de desordem, os resultados obtidos são triviais, pois na Eq. 4.1 observamos um hopping constante [$t_{ij} = t(R_0)$].

Porém, em amostra reais, desvios da posição do doador em relação ao alvo são inevitáveis. Esses desvios levam a um Hamiltoniano, no regime de diluição considerado, desordenado predominantemente nos elementos fora da diagonal. Temos, portanto, elementos de hopping variantes com a distância entre doadores, $t_{ij} = t(\mathbf{R}_{ij})$, isto é, uma desordem do tipo posicional pois os elementos t_{ij} dependem dos vetores de posição relativa entre os pares de doadores. A desordem posicional é simulada, de forma simples, por um raio de corte δ . Um círculo ou esfera de raio δ centrada em cada posição alvo limita os sítios substitucionais disponíveis ao doador (um doador

por círculo ou esfera), δ mede portanto o grau de desordem⁵. Os doadores ocupam aleatoriamente os respectivos sítios disponíveis. Essa abordagem tem os ingredientes principais de procedimentos experimentais de implantação de impurezas [3, 1, 4, 5, 2], seguidos por um processo de recozimento (em inglês *annealing*).

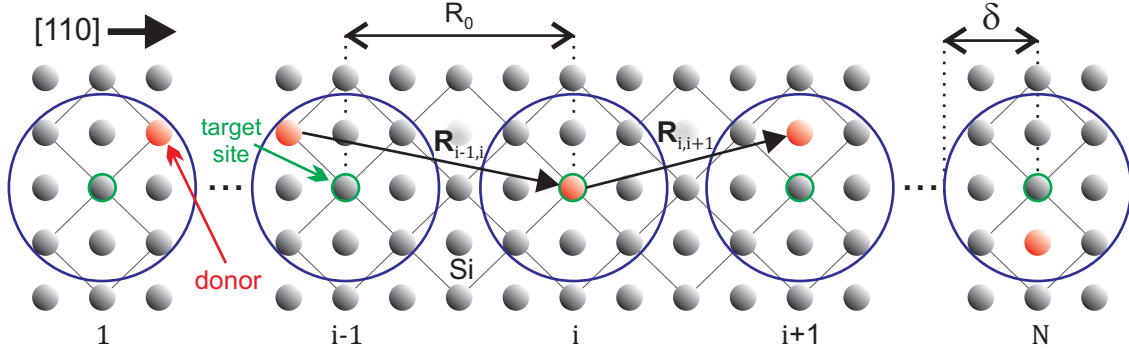


Figura 4.3: Representação esquemática de cadeias finitas em um modelo de desordem 2D. Os sítios alvo encontram-se representados por círculos verdes, igualmente espaçados, por R_0 , ao longo da direção cristalográfica $[110]$. No esquema, grandes circunferências azuis, centradas nos alvos e com raio δ , definem a região de incerteza. Enquanto no modelo de desordem 2D a posição do doador é tomada dentro da região definida por um círculo, no modelo de desordem 3D a região é definida por uma esfera de raio δ . Alguns vetores de posição relativa entre doadores encontram-se indicados ($\mathbf{R}_{i-1,i}$ e $\mathbf{R}_{i,i+1}$).

As dimensões da desordem dependem do processo de implantação. Técnicas de implantação por feixe iônico [3, 4, 5] são caracterizadas pela dispersão de doadores na direção longitudinal ao feixe e alguma incerteza lateral devida às dificuldades de colimação do feixe, levando a uma região de incerteza tipicamente tridimensional (3D). Por outro lado, se a implantação é realizada por técnica de litografia [1, 2], a região de incerteza é reduzida pela bem mais precisa ponteira do seu aparato experimental⁶. Na técnica litográfica a região de incerteza inicial restringi-se à região exposta, e modelamos como um disco (2D), porém durante o subsequente crescimento de Si e processo de recozimento, devido à difusão dos doadores, é esperado um alargamento do disco de incerteza. Em ambos os casos, a intensidade da desordem, no Hamiltoniano eletrônico, será dada pelo parâmetro δ . Um modelo mais geral, permitiria uma região de incerteza elipsoidal, mas seria necessária uma estimativa experimental da razão entre os raios do elipsóide de incerteza para cada experimento. Ao invés disso,

⁵Também testamos uma distribuição Gaussiana, com desvio padrão σ e raio de corte δ , em torno da posição alvo. Os resultados mostraram-se essencialmente equivalentes aos de $\sigma \approx \delta$. Não estando totalmente claro qual seria a abordagem mais realística, e em que casos, adotamos a mais simples: um raio de corte e uma distribuição uniforme.

⁶Esse procedimento faz uso do aparato experimental do microscópio de varredura por tunelamento [em inglês *scanning tunneling microscope* (STM)]

nos restringimos aos casos especiais da esfera e do disco para extrairmos estimativas, ou traços gerais, da influência da dimensionalidade da desordem. Embora o crescimento do número de posições permitidas dentro da região de desordem esteja relacionado com área e volume dos modelos de desordem 2D e 3D, respectivamente, esse aumento, dada a rede discreta do Si, ocorre apenas em valores discretos de δ , como mostrado na Fig. 4.4.

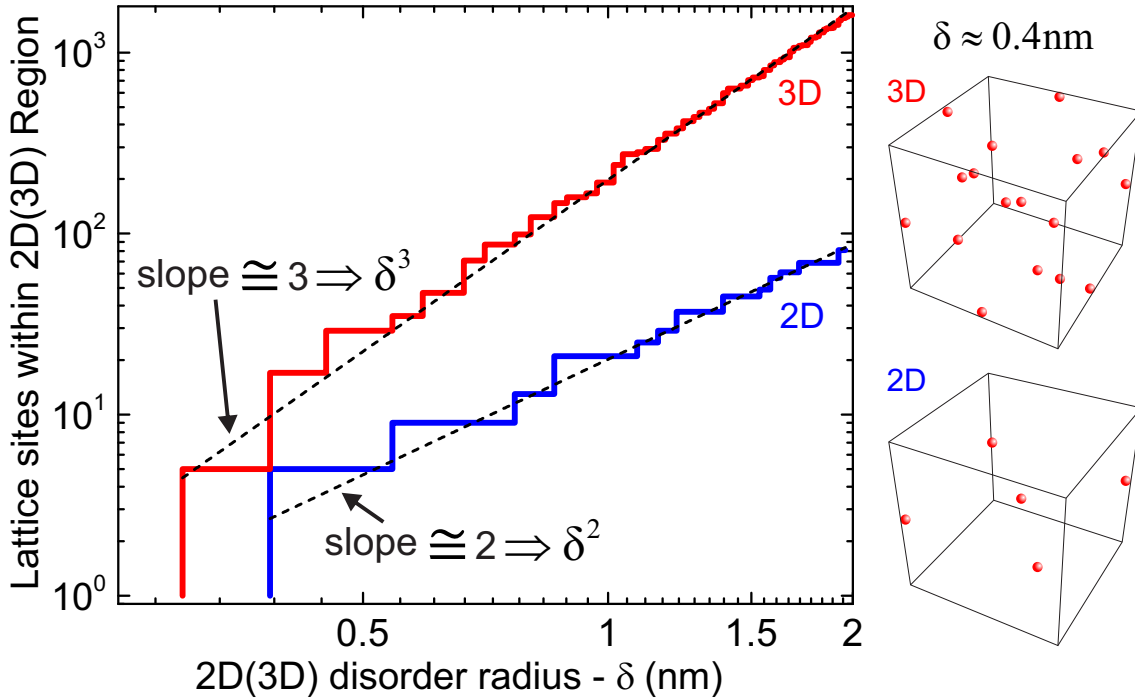


Figura 4.4: Do lado esquerdo, em gráfico do tipo log-log, o número de posições permitidas na rede do Si em função do raio de desordem considerado (δ) em ambos os modelos de região de desordem (2D e 3D). Note que as duas funções são discretas, como a rede do Si, mas à medida em que aumentamos δ , o crescimento pode ser aproximado nos modelos 2D e 3D, por δ^2 e δ^3 , respectivamente. À direita, sítios do Si internos a disco e esfera de mesmo raio, $\delta \approx 0.4\text{nm}$ (desordem 2D e 3D).

4.3 Limiar de mobilidade e de comprimento

O transporte eletrônico em cadeias de doadores, difere de diversas forma de um sistema regular de matéria condensada. O aspecto finito de tais estruturas é muito importante, pois, seu comprimento pode ser comparável, ou até menor, que o decaimento exponencial da função de onda eletrônica, de um estado localizado. Nesse caso, tal estado eletrônico pode contribuir para correntes de carga, conduzindo, na ausência de processos de espalhamento, no assim chamado regime de transporte

balístico. Na presença de fenômenos de relaxação como espalhamento elétron-fônon, o transporte se encaixaria no modelo de Drude ou Ôhmico. O critério considerado para inferir se o sistema se encontra em um estado essencialmente metálico se baseia nessas considerações, não incluindo explicitamente efeitos de relaxação.

A teoria de localização por desordem foi apresentada há quase meio século, sendo amplamente discutida na literatura. Para sistemas desordenados 3D, prevê-se que embora estados estendidos e localizados convivam no sólido, os mesmos encontrem-se totalmente segregados em energia. Estados localizados se encontram nos extremos da banda de energia, enquanto os estados não-localizados se acumulam em torno do centro da mesma. Observa-se uma separação abrupta entre esses dois tipos de estados, em uma energia μ , chamada limiar de mobilidade [44, 45].

Em uma dimensão, porém, qualquer tipo de desordem localiza todos os estados. Como uma condução do tipo metálica envolve transporte por elétrons não localizados, a mesma não deveria ser observada em cadeias unidimensionais desordenadas, onde não existe formalmente um limiar de mobilidade. No entanto, quando se trata de cadeias finitas, podemos definir um limiar de condução efetivo $\mu_{eff}(L)$ para diferentes comprimentos de cadeia L , como o valor de energia para o qual o comprimento de localização dos estados se torna maior que L (Fig. 4.5). Esse é um cenário compatível com a existência de fluxo de corrente ao longo de uma cadeia desordenada.

Para extrair informações sobre as cadeias, é conveniente porém, definir a variável inversa do $\mu_{eff}(L)$. Dada uma distância entre doadores R_0 e um raio de desordem δ , chamamos limiar de comprimento, o comprimento limite das cadeias (Λ) acima do qual qualquer cadeia apresenta comportamento não-condutivo, ou seja, $\xi(R_0, \delta, L > \Lambda) < L$, para cada realização de desordem (Fig. 4.5). Assim como amostras experimentais, esse critério para a condutividade é sensível à realização de desordem. Como uma forma geral de quantificar e caracterizar o comportamento do transporte para cadeias com diferentes conjuntos de L , R_0 e δ , obtemos uma estimativa dos comprimentos de decaimento⁷ através dos expoentes de Lyapunov, para cada realização de cadeias ($\sim 10^4$ amostras) percorrendo o espaço de parâmetros $\{L, R_0, \delta\}$ para os modelos de hopping, SV e MV (ver Eq. 4.4), e de desordem, 2D e 3D (Figs. 4.4).

Na Fig. 4.6(a), é explorada a dependência do limiar de comprimento (Λ) e a separação alvo entre doadores (R_0), dado um mesmo raio de desordem ($\delta = 0.4\text{nm}$). Podemos observar a não-monotonicidade do seu comportamento, com oscilações mais marcantes para desordem do tipo 2D em comparação com o caso 3D. O com-

⁷O comprimento de localização é formalmente definido apenas no regime assintótico, isto é, para cadeias infinita.

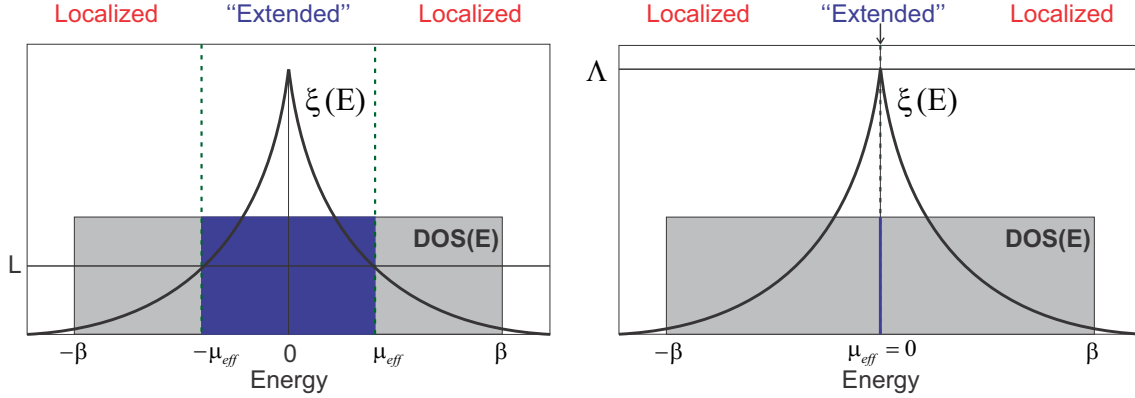


Figura 4.5: Representação esquemática do limiar de mobilidade efetivo (lado esquerdo) e do limiar de comprimento Λ (lado direito). Consideramos que estados dentro da região delimitada por $\pm\mu_{eff}(L)$ se estendem sobre toda a cadeia de comprimento L . Nessa figura a densidade de estados (DOS) é representada, por simplicidade, como um retângulo.

portamento do transporte eletrônico, cujos resultados são apresentados aqui, deixam clara a influência das distintas distribuições dos elementos de hopping (t_{ij}), nos modelos SV e MV. Outro fato marcante, a diferença entre as amplitudes de oscilação dos modelos 2D e 3D podem ser compreendidas em termos do impacto da dimensionalidade no diferente número de primeiros vizinhos possíveis, como podemos ver na Fig. 4.4 (lado direito), para um mesmo raio $\delta = 0.4\text{nm}$, o modelo 2D possui 5 sítios internos à região de desordem, enquanto o modelo 3D possui 17 sítios. Analisando as possíveis posições de dois doadores primeiros vizinhos, observamos que, enquanto o modelo 2D possui 25 possíveis pares de primeiros vizinhos, dentre os quais apenas 9 são não equivalentes, o modelo 3D possui 289 possíveis pares de primeiros vizinhos com 36 não equivalentes. Isso dá para um mesmo $\delta = 4\text{nm}$, 9 e 36 possíveis valores não equivalentes para t_{ij} , nos modelos 2D e 3D, respectivamente. Como são possíveis mais valores de t_{ij} no modelo 3D do que no modelo 2D, flutuações em Λ são diminuídas por efeito da média. Uma redução semelhante nas oscilações pode ser observada comparando modelos de desordem 2D e 3D no lado direito da Fig. 4.6.

Para compreender um pouco melhor as origens das oscilações observadas em Λ [Fig. 4.6(a)] consideremos que, como observamos na Fig. 4.1, os elementos de hopping (t^{mv}) no modelo MV, independente do modelo de desordem, oscilam enquanto decaem exponencialmente com a distância entre doadores R_0 . Portanto grandes valores de R_0 implicam em (a) uma distribuição de valores absolutos de t^{mv} mais estreita implicando em um grau menor de desordem, enquanto que (b) os valores reduzidos de t^{mv} , decaindo exponencialmente com a distância, inibem o transporte eletrônico. Esses dois efeitos podem ser relacionados com o desvio padrão (σ) [feito

(a)] e com o valor médio de $|t^{mv}|$ [efeito (b)]. Para verificar esses conceitos, consideramos uma variável artificialmente criada para reproduzir, pelo menos parcialmente, o efeito da competição entre esses dois efeitos. Com a razão,

$$Q = \frac{\langle |t| \rangle}{\sigma(|t|)}, \quad (4.12)$$

tentamos extrair alguma percepção sobre a influência da distribuição de t^{mv} sobre as propriedades de transporte, assumindo por simplicidade que a capacidade de transporte está relacionada diretamente com a média do módulo de $t^{mv} = t$, e inversamente com o seu desvio padrão. Sendo assim Q nos oferece uma medida da qualidade do transporte oferecida por uma cadeia específica. Foram calculadas médias e desvios padrões para as distribuições de t^{mv} , resultando de combinações de R_0 e modelos de desordem para $\delta = 0.4\text{nm}$ e calculadas as razões Q . Os resultados são dados na Fig. 4.6(b). Observa-se que Q segue razoavelmente o padrão apresentado por Λ no painel (a). Nem todos os pontos em (a) estão de acordo com Q , e esse fato é devido à simplicidade da forma funcional escolhida para Q , isto é, não há motivo formal para afirmar a linearidade com $\langle |t| \rangle$ e $1/\sigma(|t|)$ e ignorar outros aspectos. Um desses aspectos, por exemplo, é o valor de R_0 , dado que para um comprimento L fixo, maiores valores de R_0 implicam em um número menor de doadores (e ligações), reduzindo o número de tunelamentos e favorecendo o transporte.

No lado direito da Fig. 4.6, exploramos o efeito do aumento da desordem em Λ em um regime de diluição razoável ($R_0 = 7.7\text{nm}$). Enquanto aumentamos o raio de desordem (δ), notamos a diminuição de Λ . Esse resultado é plausível, assim como as oscilações mais definidas do modelo de desordem 2D em comparação com o mais suave modelo 3D.

Quanto à dimensionalidade da região de desordem, a Fig. 4.6(a) mostra que nem sempre o modelo de desordem 2D leva a cadeias condutoras maiores que o modelo 3D, havendo trocas do modelo mais eficiente para transporte ao variar R_0 . Para alguns valores de R_0 a maior diversidade de processos de tunelamento oferecida pelo modelo 3D parece oferecer alternativas ao conjunto de t_{ij} mais limitado oferecido pelo modelo 2D.

Nos quatro painéis da direita da Fig. 4.6, são verificados efeitos sobre Λ da dimensionalidade e dos modelos para t_{ij} , sem (SV) e com (MV) o termo de interferência entre vales. Para $R_0 = 7.7\text{nm}$ fixo, no modelo MV [(d) e (f)], preserva-se a tendência $\Lambda_{2D} > \Lambda_{3D}$, nos casos comparados. Para verificarmos os efeitos da interferência entre vales apresentamos os resultados do modelo SV [(c) e (e)], e os mesmos mostram uma queda com o raio de desordem similar ao modelo MV. Para todos os valores de δ o modelo SV mostrou maiores valores de Λ que o modelo MV, esse resultado

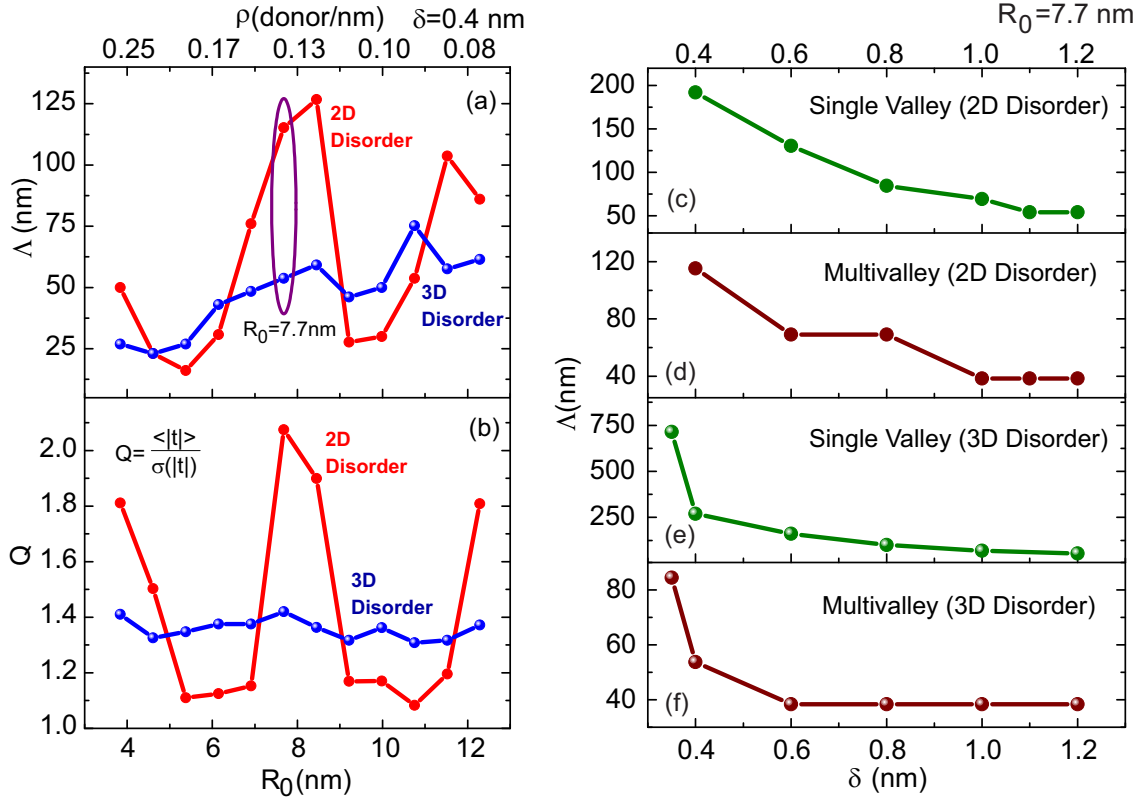


Figura 4.6: Limiar de comprimento (Λ)—o limite superior de comprimento para a cadeia sustentar transporte eletrônico. No lado esquerdo: (a) Como uma função da distância alvo entre doadores (R_0) e densidade linear (ρ), nos modelos de desordem 2D e 3D para o modelo MV, e $\delta = 0.4$ nm. A área circulada corresponde ao $R_0 = 7.7$ nm explorado no lado esquerdo. A região abaixo de cada linha é compatível com a passagem de corrente de carga através das cadeias. (b) O parâmetro Q segue qualitativamente o comportamento de Λ variando R_0 . À direita: Para $R_0 = 7.7$ nm, Λ como uma função do modelo de desordem, 2D e 3D, e do raio de desordem, δ , para o modelo SV [(c) e (d)] e modelo MV [(e) e (f)]. Em todos os casos, as barras de erro são menores que os símbolos.

é consistente com a interferência destrutiva afetando o termo t_{ij}^{mv} . Destacamos que para essa valor particular de R_0 , no modelo MV, o modelo de desordem 3D sustenta maiores valores de Λ que o modelo 2D [circulado em roxo na Fig. 4.6(a)]. Como no modelo MV, no SV é também possível que ocorra uma inversão do modelo de desordem mais favorável para transporte, mas não é de interesse ser investigado dado o caráter não físico do mesmo. Apesar de raios de desordem $\delta = 1$ nm parecerem indicar um princípio de saturação, para valores finitos, de Λ , analisando distribuições de t_{ij} próximos dessa região com valores de raio de desordem exageradamente grandes $\delta \approx 3$ nm, verificamos que trata-se de um platô acidental (Λ não se encontra convergido) e maiores valores de δ levam ao esperado comportamento assintótico, $\Lambda(\delta \rightarrow \infty) = 0$.

4.4 DOS e fração de estados condutivos

Na Fig. 4.7(a), apresentamos a média da densidade de estados (DOS) entre 10^4 amostras de cadeias com aproximadamente 500nm, para modelos SV e MV e desordem 2D e 3D, ambos para $R_0 = 7.7\text{nm}$. Para fins de comparação a DOS da cadeia alvo (ordenada) é mostrada em cada caso. Nenhuma diferença significativa pode ser observada ao compararmos desordens do tipo 2D e 3D. Por outro lado, os efeitos vindos da interferência entre vales são claramente observados na DOS. No modelo SV, para δ pequeno, a DOS apresenta muita semelhança com a do caso ordenado ($\delta = 0\text{nm}$), enquanto que ao aumentarmos δ a banda de energia alarga e o pico associado com a singularidade do tipo Van Hove 1D alarga e diminui de altura. Continuando a aumentar δ observamos a singularidade de Van Hove ser sistematicamente removida, permanecendo apenas um vislumbre dos idealizados picos nos extremos da banda de condução como esperado, em estruturas 1D [46]. Já no caso MV, o comprimento relevante levando à extinção de rastros da singularidade de Van Hove é o período de oscilação $2\pi/k_0$. Portanto, até mesmo uma pequena desordem posicional é suficiente para eliminar qualquer traço dessa singularidade. Ao contrário de modelos onde a desordem é controlada por parâmetros contínuos [46], a DOS do modelo MV não traz memória de características do modelo ordenado 1D, como as singularidade de Van Hove nos extremos da banda de energia dos doadores. Outro traço interessante do modelo MV são as rápidas oscilações observadas para δ pequeno que se tornam mais amenas com o aumento de δ .

Enquanto que no caso MV observa-se na DOS um acúmulo de estados em torno do centro da banda, no caso SV esse acúmulo ocorre nos extremos da banda (singularidade de Van Hove). Em todos os casos, observa-se um pico no centro da banda, isto é, na energia do doador isolado $\varepsilon = 0$. Já é sabido há algum tempo que desordem do tipo puramente fora da diagonal (nos termos $t_{i,j}$) em estrutura unidimensionais, o estado do centro da banda de condução não é exponencialmente localizado [47]. Esse estado apresenta algum decaimento com a distância mas decai mais lentamente que os estados definidos por um comprimento de decaimento como na Eq. 4.5. Esse fato favorece a existência de estados mais estendidos em torno do centro do espectro.

Devido à interferência entre vales, o modelo MV mostra um limiar de mobilidade reduzido. Por outro lado gera um acúmulo de estados junto ao centro da banda de condução onde maiores comprimentos de decaimento são observados. Para compreender como o balanço entre esses dois efeitos conflitantes afeta as propriedades de transporte dos nanofios de doadores em Si, extraímos a fração de estados contri-

buindo para a condução,

$$\mathcal{F} = \int_{-\mu_{eff}}^{\mu_{eff}} DOS(E)dE. \quad (4.13)$$

A quantidade \mathcal{F} sintetiza os resultados obtidos até aqui⁸. Analisamos cadeias com $R_0 = 7.7\text{nm}$ ao longo da direção [110] do Si e apresentamos os resultados na parte direita da Fig. 4.7. Apresentamos um total de 200 conjuntos de cadeias com diferentes raios de desordem δ , comprimento de cadeia L , modelo de desordem, 3D (a) e 2D (b), e modelos SV e MV. Para cada conjunto tomamos cerca de 10^4 amostras⁹. Dados os conjuntos de parâmetros considerados, não foi observado o favorecimento das propriedades de transporte pela interferência entre vales no modelo MV.

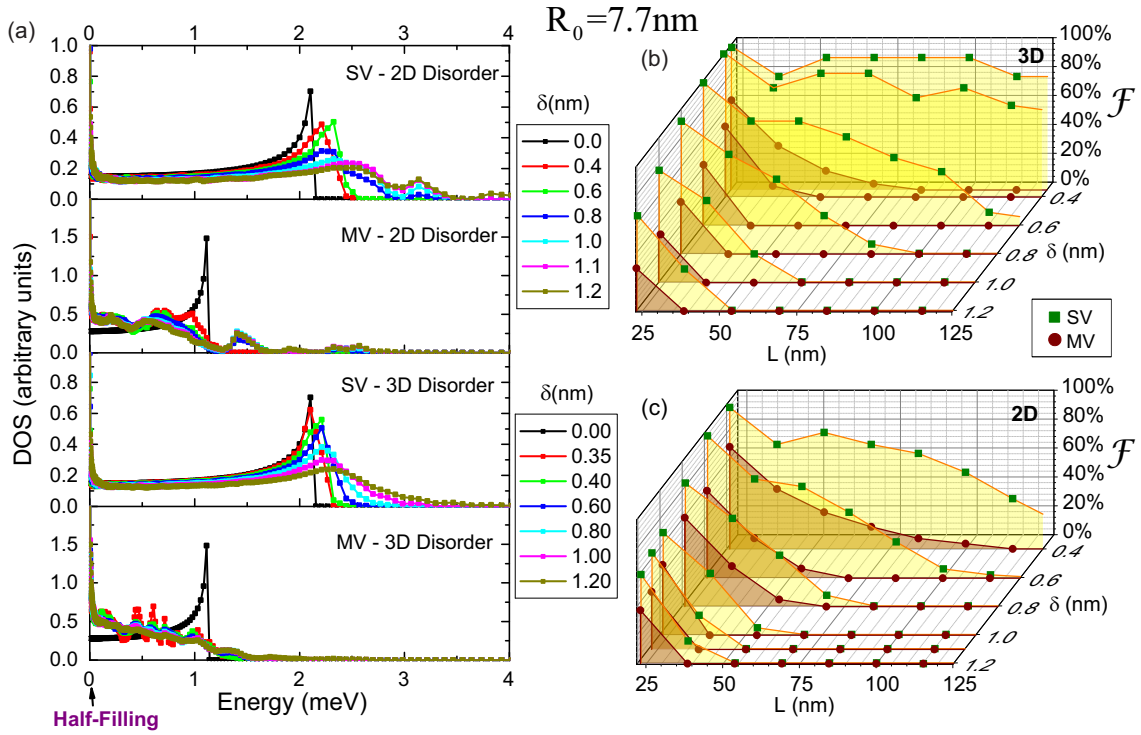


Figura 4.7: Densidade de estados (DOS) e fração de estados contribuindo para a condução (\mathcal{F}) para $R_0 = 7.7\text{nm}$. Do lado esquerdo, (a) DOS, para raios de desordem (δ), modelos de desordem e modelos de hopping, como indicados. O modelo leva a uma banda única simétrica em torno da energia onsite (ε), tomada zero. A DOS da configuração alvo ($\delta = 0 \rightarrow$ sem desordem) também é mostrada, como referência. À direita temos a fração de estados contribuindo no transporte em função do comprimento da cadeia de doadores (L) e do raio de desordem (δ) para os modelos de vale único (SV) e de múltiplos vales (MV). Em (b) e (c) são apresentados resultados para os modelos de desordem 2D e 3D respectivamente.

⁸Essa quantidade consiste na área da DOS em azul, delimitada por $\pm\mu_{eff}$, na Fig. 4.5

⁹Esse é um valor aproximado, pois o critério utilizado para o tamanho da amostragem (número de diferentes configurações de desordem tomadas) foi a convergência dos valores calculados. O número total de amostras é altamente dependente dos parâmetros de cada conjunto.

Como podemos observar na Fig. 4.7 (b) e (c), o modelo SV apresenta sempre uma maior fração de estados contribuindo com o transporte em comparação com o modelo MV. O modelo MV, mostra um aumento de \mathcal{F} , ao passarmos do modelo de desordem 3D para o modelo 2D. E cadeias da ordem de 100nm mostram uma fração finita de estados contribuindo para o transporte. O modelo SV, porém, mostra de forma geral maiores valores de \mathcal{F} para desordem do tipo 3D do que no caso 2D. Dentre possíveis efeitos influenciando essa inversão podemos destacar o balanço entre intensidade da desordem e valor médio de $|t_{ij}|$ como na variável Q proposta na Eq. 4.12.

4.5 Observações finais: Tendências de transporte

Esse estudo revelou consequências não triviais e inesperadas dos parâmetros de fabricação (R_0 e L) e de desordem (δ) no comportamento do transporte em nanofios (1D) de doadores em Si. Tendências e propriedades apontadas aqui podem ser verificadas experimentalmente. A maior dificuldade, porém, possivelmente superada no futuro, é a geração de um conjunto grande o suficiente de amostras de forma a reproduzir as médias estatísticas apresentadas aqui.

Nossos resultados são consistente com cadeias condutoras relativamente grandes ($\approx 100\text{nm}$) obtidas em experimentos [1], mesmo em situações de desordem na presença da interferência entre vales. As distâncias entre doadores são relativamente controláveis na técnica litográfica de deposição com ponteira, enquanto que o raio de desordem é continuamente reduzido com o desenvolvimento das técnicas experimentais [48, 49, 50, 51, 52, 53].

Até aqui, porém, a interação coulombiana entre elétrons não foi considerada. No contexto de sistemas de baixa dimensionalidade, como nanofios de P em Si, a inclusão de termos elétron-elétron no Hamiltoniano é conhecida por afetar o comportamento eletrônico e pode eventualmente trazer novos fenômenos e surpresas [52]. Espera-se que as tendências apontadas aqui contribuam para o comportamento geral de sistemas altamente correlacionados, para os quais a inclusão de desordem posicional e efeitos de muitos vales (MV), em cadeias longas, podem não ser triviais.

Capítulo 5

Interação de configurações e o modelo de muitos corpos

Nesse capítulo, vamos explorar o Hamiltoniano de Hubbard estendido, como apresentado na Eq. 3.5, reintroduzido aqui,

$$\hat{H} = \sum_{i,\sigma} \varepsilon_i n_{i,\sigma} + \sum_{\langle i,j \rangle, \sigma} t_{ij} c_{i,\sigma}^+ c_{j,\sigma} + \sum_{i,\sigma} U_i n_{i,\sigma} n_{i,\bar{\sigma}} + \sum_{\langle i,j \rangle} V_{ij} \varrho_i \varrho_j, \quad (5.1)$$

com energias *onsite* (ε_i), hopping (t_{ij}), e energias de Hubbard (U) e direta (V), onde os dois últimos termos se referem à repulsão eletrônica. O operador $c_{i,\sigma}^+$ corresponde à criação de um elétron com spin σ ($\bar{\sigma} = -\sigma$) em um sítio i e o operador transposto, $c_{i,\sigma}$, à aniquilação de um mesmo elétron. Os operadores $n_{i,\sigma} = c_{i,\sigma}^+ c_{i,\sigma}$ e $\varrho_i = n_{i,\uparrow} + n_{i,\downarrow}$ correspondem às ocupações de spin-orbital¹ (σ) e orbital em um sítio i , respectivamente.

Uma forma de descrever o espaço de Hilbert do Hamiltoniano de Hubbard estendido é por uma base de configurações—o assim chamado procedimento de interação de configurações [em inglês *configuration interaction* (CI)][54, 55, 56, 57, 58, 59], como descrito na Sec. 5.1.

5.1 Interação de configurações (CI)

Em CI, consideramos como base determinantes de Slater das possíveis ocupações ou configurações. Cada configuração equivale a uma possível distribuição dos elétrons pelos orbitais considerados. Em segunda quantização, podemos expressar essas configurações como N_e (número de elétrons) operadores de criação agindo sobre o

¹Usualmente, refere-se a $n_{i,\sigma}$ como o operador número.

vetor de vácuo ($|0\rangle$),

$$|\mathcal{C}\rangle = \left(\prod_{n=1}^{N_e} a_n^+ \right) |0\rangle \quad (5.2)$$

nessa representação simbólica, a_n^+ cria um elétron n com posição (i) e spin (σ), $a_n^+ = c_{i,\sigma}^+$, n é mapeado univocamente em um par $\{i, \sigma\}$. As configurações, assim definidas pelos operadores de criação, consistem em determinantes de Slater, isto é, anti-simetrizadas e ortonormalizadas, pelas regras de anti-comutação dos operadores fermiônicos,

$$\{c_{i,\sigma}^+, c_{j,\sigma'}^+\} = \{c_{i,\sigma}, c_{j,\sigma'}\} = 0 \quad (5.3a)$$

$$\{c_{i,\sigma}, c_{j,\sigma'}^+\} = \delta_{ij} \delta_{\sigma\sigma'}. \quad (5.3b)$$

Nesse trabalho, tomamos um orbital A_1 por doador como base para representação das configurações CI. Considerando o espaço completo de configurações, o procedimento CI é exato e conhecido como CI completo (ou *Full-CI*).

5.1.1 Dois doadores, dois elétrons

Antes de prosseguir, como um exemplo, veremos o caso de dois doadores e dois elétrons interagentes. O Hamiltoniano total para $N_e = 2$, possui um espaço de Hilbert com dimensão $N_H = 6$, que pode ser separado em três subespaços: (a) $S_{\text{total}}^z = -1$ ($N_H = 1$), (b) $S_{\text{total}}^z = 0$ ($N_H = 4$), e (c) $S_{\text{total}}^z = 1$ ($N_H = 1$). Os subespaços em (a) e (c) são trivialmente descritos por uma configuração cada. Esses subespaços são degenerados, com energia V e seus auto-estados são $|1_\downarrow 2_\downarrow\rangle$ e $|1_\uparrow 2_\uparrow\rangle$. Note que a representação matricial do Hamiltoniano considerado (Eq. 3.5) é independente de spin, portanto será diagonal por blocos em S_{total}^z (componente z do spin total, eixo de quantização), pois \hat{H} não acopla configurações em diferentes subespaços de S_{total}^z . De forma semelhante, temos um Hamiltoniano diagonal em blocos pelo número total de elétrons (N_e).

O subespaço em (b), cujas configurações apresentam $S_{\text{total}}^z = 0$ é composto por quatro configurações: $|1_\uparrow 2_\downarrow\rangle$, $|1_\downarrow 2_\uparrow\rangle$, $|1_\downarrow 1_\uparrow\rangle$, $|2_\downarrow 2_\uparrow\rangle$. Configurações e Hamiltoniano são mostrados em detalhes na Fig. 5.1. Nessa figura podemos verificar que as ocupações podem ser categorizadas em duas classes principais: únicas e duplas. Seguindo o Hamiltoniano apresentado na Eq. 3.5, por simplicidade omitindo os índices i e j e fazendo $\varepsilon = 0$, observamos que, nessa base, as energias de repulsão eletrônica, U e V , contribuem apenas para os termos na diagonal: duplas ocupações e configurações com elétrons ocupando sítios primeiros vizinhos recebem uma penalidade em energia, U e V , respectivamente. Dessa forma, o hopping é o único agente de mistura para as configurações, e seu sinal pode mudar devido às regras fermiônicas de

anti-comutação, dos operadores de criação e aniquilação. Considere, a seguir, dois exemplos da influência da anti-comutação dos operadores fermiônicos, no sinal do termo de hopping:

$$(a) |1_{\uparrow}2_{\downarrow}\rangle = c_{1,\uparrow}^+ c_{2,\downarrow}^+ |0\rangle \rightarrow \langle 2_{\downarrow}1_{\uparrow}| = \langle 0|c_{2,\downarrow}c_{1,\uparrow} \text{ e } |2_{\downarrow}2_{\uparrow}\rangle = c_{2,\downarrow}^+ c_{2,\uparrow}^+ |0\rangle$$

$$\langle 2_{\downarrow}1_{\uparrow}|\hat{H}|2_{\downarrow}2_{\uparrow}\rangle = t\langle 2_{\downarrow}1_{\uparrow}|c_{1,\uparrow}^+ c_{2,\uparrow}|2_{\downarrow}2_{\uparrow}\rangle \quad (5.4a)$$

$$= t\langle 0|c_{2,\downarrow}c_{1,\uparrow}c_{1,\uparrow}^+ c_{2,\uparrow}c_{2,\downarrow}^+ c_{2,\uparrow}^+ |0\rangle \quad (5.4b)$$

$$= t\langle 0|c_{2,\downarrow}c_{2,\uparrow}c_{2,\downarrow}^+ c_{2,\uparrow}^+ |0\rangle \quad (5.4c)$$

$$= -t\langle 0|c_{2,\downarrow}c_{2,\downarrow}^+ c_{2,\uparrow}c_{2,\uparrow}^+ |0\rangle \quad (5.4d)$$

$$= -t\langle 0|0\rangle = -t \quad (5.4e)$$

$$(b) |1_{\downarrow}2_{\uparrow}\rangle = c_{1,\downarrow}^+ c_{2,\uparrow}^+ |0\rangle \rightarrow \langle 2_{\uparrow}1_{\downarrow}| = \langle 0|c_{2,\uparrow}c_{1,\downarrow} \text{ and } |2_{\downarrow}2_{\uparrow}\rangle = c_{2,\downarrow}^+ c_{2,\uparrow}^+ |0\rangle$$

$$\langle 2_{\uparrow}1_{\downarrow}|\hat{H}|2_{\downarrow}2_{\uparrow}\rangle = t\langle 2_{\uparrow}1_{\downarrow}|c_{1,\downarrow}^+ c_{2,\downarrow}|2_{\downarrow}2_{\uparrow}\rangle \quad (5.5a)$$

$$= t\langle 0|c_{2,\uparrow}c_{1,\downarrow}c_{1,\downarrow}^+ c_{2,\downarrow}c_{2,\downarrow}^+ c_{2,\uparrow}^+ |0\rangle \quad (5.5b)$$

$$= t\langle 0|0\rangle = t \quad (5.5c)$$

No Hamiltoniano apresentado na Fig. 5.1 é possível observar todos os termos do mesmo, assim como é feita explícita a base em suas linhas e colunas.

$$\hat{H} = \begin{matrix} & \begin{matrix} |1_{\uparrow}2_{\downarrow}\rangle & |1_{\downarrow}2_{\uparrow}\rangle & |1_{\downarrow}1_{\uparrow}\rangle & |2_{\downarrow}2_{\uparrow}\rangle \end{matrix} \\ \begin{matrix} |1_{\uparrow}2_{\downarrow}\rangle \\ |1_{\downarrow}2_{\uparrow}\rangle \\ |1_{\downarrow}1_{\uparrow}\rangle \\ |2_{\downarrow}2_{\uparrow}\rangle \end{matrix} & \begin{bmatrix} V & 0 & -t & -t \\ 0 & V & t & t \\ -t & t & U & 0 \\ -t & t & 0 & U \end{bmatrix} \end{matrix}$$

Figura 5.1: Procedimento CI. Configurações e Hamiltoniano para dois elétrons e dois sítios. Esse Hamiltoniano envolve termos de Hubbard ($U_i = U$), direto ($V_{ij} = V$), e hopping ($t_{ij} = t$). A energia onsite (ε_i) foi tornada igual a zero, pois ela apenas desloca rigidamente o espectro de energias por $2\varepsilon_i$.

As auto-energias e respectivas auto-funções obtidas de H em Fig. 5.1 são:

$$E_1 = V, \quad \Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} [|1_\uparrow 2_\downarrow\rangle + |1_\downarrow 2_\uparrow\rangle] \quad (5.6a)$$

$$E_2 = U, \quad \Psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} [|1_\downarrow 1_\uparrow\rangle - |2_\downarrow 2_\uparrow\rangle] \quad (5.6b)$$

$$E_\pm = \frac{U + V \pm \sqrt{16t^2 + (U - V)^2}}{2}, \quad (5.6c)$$

$$\Psi_\pm = \frac{1}{\sqrt{\frac{(V - E_\pm)^2}{2t^2} + 2}} \left\{ [|1_\uparrow 2_\downarrow\rangle - |1_\downarrow 2_\uparrow\rangle] + \left(\frac{V - E_\pm}{2t} \right) [|1_\downarrow 1_\uparrow\rangle + |2_\downarrow 2_\uparrow\rangle] \right\}. \quad (5.6d)$$

O estado 1 cuja função de onda Ψ_1 é constituída de uma combinação simétrica de únicas ocupações pode ser identificado por sua simetria e energia (V), como o tripleto de spin, degenerado com os estados cujas funções de onda são $|1_\downarrow 2_\downarrow\rangle$ e $|1_\uparrow 2_\uparrow\rangle$. O estado 2 possui uma função de onda composta unicamente de uma combinação anti-simétrica de dupla ocupações. Em uma primeira vista, pouco pode ser dito sobre os estados \pm , pois os mesmos são uma combinação sem simetria total definida de únicas e duplas ocupações. Contribuições com dupla ocupações não contribuem com a energia do estado fundamental. Na aproximação onde $(U - V) \gg 4t$, podemos no formalismo de funções de Green dobrar as dupla ocupações sobre o espectro (ver apêndice D.3). Aplicada a técnica de dobramento do Hamiltoniano obtemos duas soluções constituídas de ocupações únicas somente, uma simétrica e outra anti-simétrica. Essas soluções podem ser identificadas como o singleto e o tripleto (estado 1) de spin, como na aproximação de Heitler-London [60], e seu acoplamento é propiciado pela ocupação virtual dos estados de dupla ocupação. A diferença entre as energias do singleto (E_S) e tripleto (E_T) no Hamiltoniano de Hubbard estendido será, $\Delta_{TS} = E_T - E_S = 4t^2 / (U - V)$. De modo que para $U > V$ o estado fundamental será a solução anti-simétrica (singleto). Alternativamente, uma vez identificado o estado que no regime em que $[4t / (U - V)]^2 \ll 1$ assumirá a forma do singleto de spin (solução anti-simétrica composta por configurações unicamente ocupadas, nesse caso o estado $-$), Δ_{TS} pode ser obtida por uma expansão em série de Taylor de E_- .

Em outras palavras, em um regime com hopping pequeno e afastamento entre bandas de única e dupla ocupação suficientemente grande, podemos identificar estados singleto e tripleto similares à solução padrão da molécula de hidrogênio.

5.1.2 Caso geral

O espaço de Hilbert do Hamiltoniano na abordagem de *Full-CI* cresce como $N_H = 4^{N_o}$, onde N_o é o número total de orbitais, correspondendo a um total de $2N_o$

spin-orbitais. Aqui o número 4 corresponde ao número de possíveis ocupações que cada orbital pode apresentar: vazio, elétron com spin σ , elétron com spin $\bar{\sigma}$ ou dupla ocupação. O rápido crescimento do espaço de Hilbert é um fator extremamente importante, e deve ser considerado, pois pode inviabilizar o processo de diagonalização do Hamiltoniano, cuja representação matricial é de ordem N_H . Para $N_o = 10$, por exemplo, obtemos um espaço de Hilbert de tamanho da ordem de 10^6 .

Como abordado na Sec. 5.1.1, a representação matricial do Hamiltoniano de Hubbard estendido será diagonal em blocos pela componente z do spin total (S_{total}^z) e pelo número total de elétrons (N_e). Uma vez fixado o número de elétrons com spin para cima (N_{\uparrow}) e para baixo (N_{\downarrow}) obtém-se um espaço de Hilbert que cresce mais lentamente com N_o ,

$$N_H = \binom{N_o}{N_{\downarrow}} \cdot \binom{N_o}{N_{\uparrow}} = \left[\frac{N_o!}{N_{\downarrow}! (N_o - N_{\downarrow})!} \right] \cdot \left[\frac{N_o!}{N_{\uparrow}! (N_o - N_{\uparrow})!} \right], \quad (5.7a)$$

$$= \left[\prod_{n=0}^{N_{\downarrow}-1} \frac{N_o - n}{N_{\downarrow} - n} \right] \cdot \left[\prod_{n=0}^{N_{\uparrow}-1} \frac{N_o - n}{N_{\uparrow} - n} \right]. \quad (5.7b)$$

No exemplo anterior ($N_o = 10$), temos como maior subespaço o regime de banda semi-cheia ($N_e = N_o$) e $S^z = 0$ onde obtemos $N_H \sim 6 \times 10^4$. Embora ainda tenhamos que tratar os outros subespaços, todos eles apresentam menor ordem (espaço de Hilbert). Observamos um decréscimo de duas ordens de grandeza na dimensão do espaço de Hilbert, implicando em ganho computacional na diagonalização do Hamiltoniano nesse subespaço. Em 5.7b, expressamos o tamanho do subespaço de uma forma alternativa otimizada computacionalmente².

5.2 Doadores em Si

Nesse trabalho, investigamos o subespaço de Hilbert de estruturas neutras (cadeias 1D com banda semi-cheia) cuja projeção total de spin sobre o eixo z é zero ($S_{\text{total}}^z = 0$)³ construindo uma base de configurações para N_S doadores de fósforo (P) com condições de contorno periódicas, como representado na Fig. 5.2. Doadores são

²Nessa expressão evitamos o uso direto de fatoriais, pois os mesmos poderiam facilmente superar o limite computacional. Alternativamente, armazenamos em cada iteração o produto da razão de dois números convergindo para o resultado final. Essa expressão converge para um número inteiro, e expande significativamente o alcance para o cálculo do tamanho do espaço de Hilbert.

³Como na ausência de campos magnéticos externos, a escolha da direção do eixo de quantização é arbitrária, e as soluções desse Hamiltoniano são invariantes sob rotações dos estados de spin, alinhamos o eixo de quantização com a direção cristalográfica z .

implantados em posições, substitucionais na rede do Si, igualmente espaçadas (por R_0) ao longo da direção cristalina $[110]$.⁴

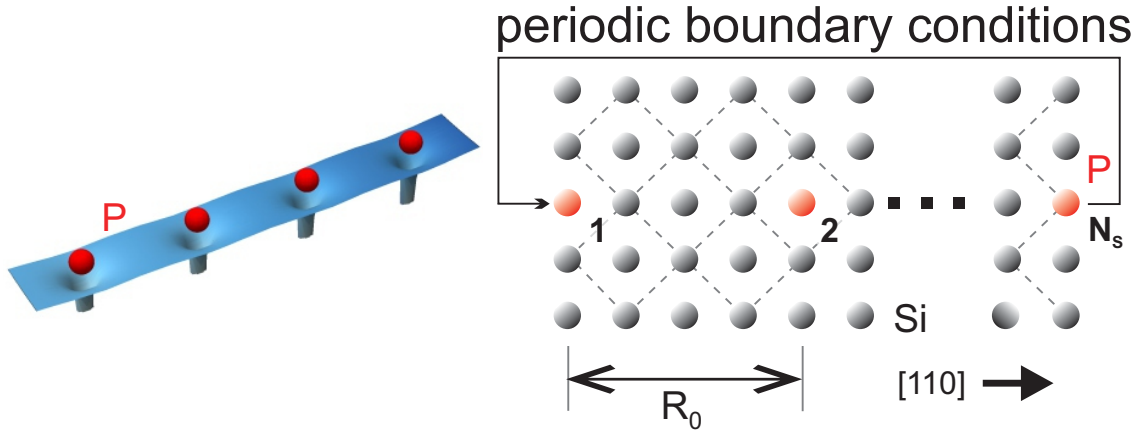


Figura 5.2: Representação de um nanofio de N_S doadores substitucionais em Si ao longo da direção $[110]$ com uma separação entre doadores de R_0 . Adotamos condições de contorno periódicas, conectando o sítio $j = N_S$ com o sítio 1. Os nanofios considerados nesse trabalho possuem $N_S = 8$ doadores.

Fios de doadores em Si serão estudados levando em conta a interação eletrônica, segundo o Hamiltoniano apresentado na Eq. 5.1. As expressões explícitas para os parâmetros ε e t podem ser observadas na Eq. 3.17 e para os parâmetros U e V na Eq. 3.22. Valores absolutos desses parâmetros são apresentados na Fig. 5.3.

Observamos na Fig. 5.3 que o hopping apresenta rápidas oscilações em função de R_0 , assim como no caso razoavelmente diluído, e que essa variação é altamente afetada pela direção em que os doadores estão sendo implantados na rede do Si (anisotropia). Por outro lado, para valores grandes de R_0 o parâmetro U domina, em comparação com V e t , mantendo-se constante enquanto os outros parâmetros decrescem com R_0 . Como podemos ver na Fig. 2.3 as distâncias entre doadores substitucionais em Si são discretas e variam com a direção de implantação. Valores para parâmetros em distâncias-alvo permitidas estão marcados por esferas na Fig. 5.3. Ressaltamos que para distâncias entre doadores compatíveis com regime razoavelmente diluído ($R_0 \gtrsim 10a_{Si}$), os resultados para os elementos de hopping são consistentes com os apresentados na Fig.4.1.

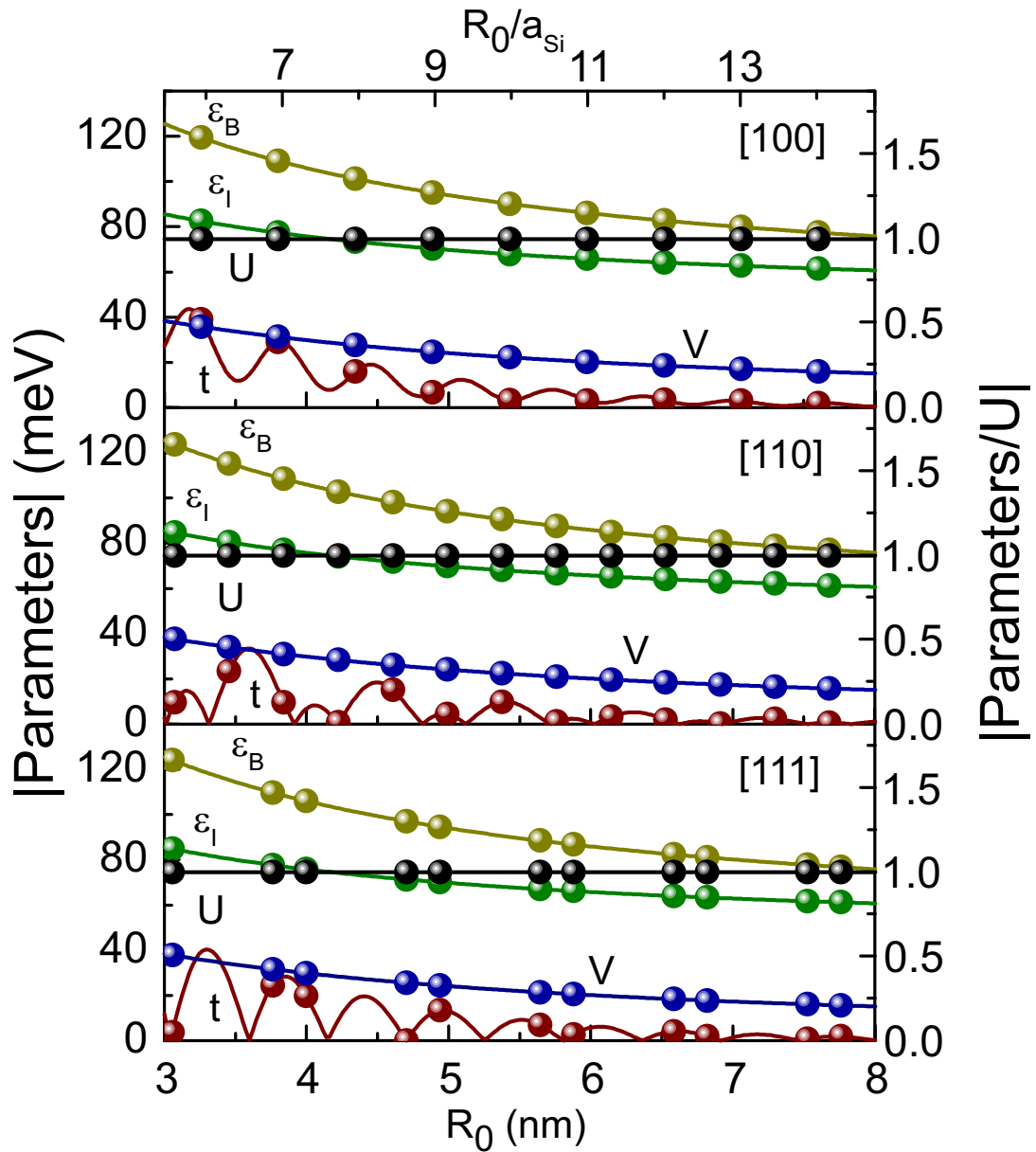


Figura 5.3: Valor absoluto dos parâmetros do Hamiltoniano de Hubbard estendido, para doadores do tipo P, energia onsite de interface (ϵ_I), energia onsite de volume (em inglês *bulk*) (ϵ_B), hopping (t), e energias de Hubbard (U) e direta (V) com uma função da distância entre doadores (R_0). Painéis mostram a variação ao longo de três direções cristalográficas do Si, como indicado. Esferas mostram as distâncias possíveis aos sítios atômicos em cada direção.

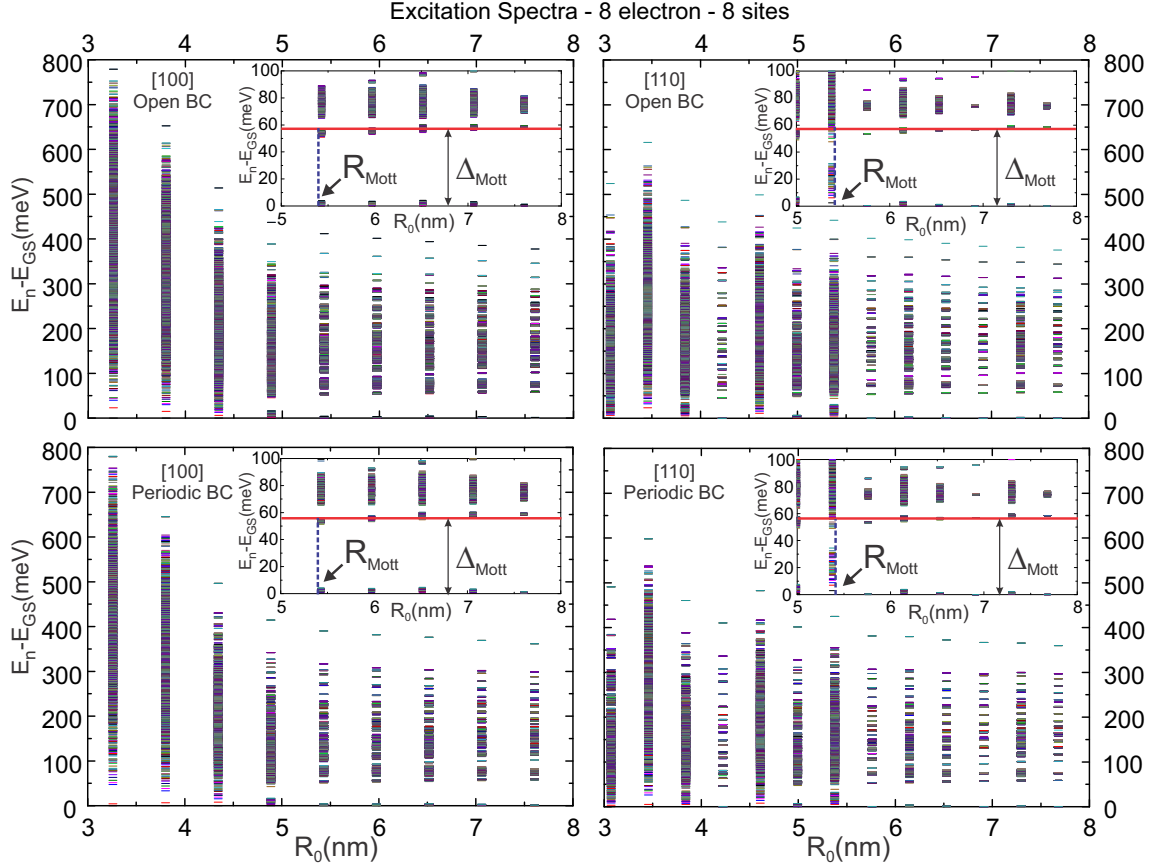


Figura 5.4: Em cada painel, temos como indicado o espectro de excitação ($E_n - E_{GS}$), onde E_{GS} é a energia do estado fundamental, para diferentes condições de contorno (abertas e periódicas) e direções cristalográficas no Si ([100] e [110]) para várias distâncias entre doadores (R_0).

5.2.1 Espectro de excitações: Condições de contorno e direções cristalográficas

Na Fig. 5.4, apresentamos o espectro de excitação [$(E_n - E_{GS})$, onde E_{GS} é a energia do estado fundamental] em função da distância entre doadores (R_0) para direções cristalográficas do Si, [100] e [110], e condições de contorno, abertas e periódicas. Como pode ser observado o efeito das condições de contorno abertas, no espectro de excitação é abrir o mesmo em mais sub-bandas com diferentes níveis de ocupação dos sítios de interface. Por se tratar de uma cadeia linear podemos ter até quatro elétrons ocupando sítios de interface, dois em cada ponta. Esse fenômeno é de mesma natureza das bandas de Hubbard, determinadas pelo nível de dupla ocupação, para oito elétrons distribuídos em oito sítios temos cinco bandas de Hubbard, i.e., de zero a quatro dupla ocupações. Optamos por adotar condições de contorno

⁴Alguns resultados para outras direções serão apresentados mas essa direção será a mais explorada ao longo do texto por favorecer a precisão na implantação litográfica (STM)[1, 2].

periódicas para evitar tais efeitos de interface. O espectro também mostra uma maior oscilação da largura da banda indo na direção [110], consistente com a maior oscilação do hopping como pode ser observado na Fig. 5.3. Além disso, observamos uma transição de Mott metal-isolante em torno de uma distância entre doadores $R_{\text{Mott}} = 5.4$ nm para ambas as direções e condições de contorno com um gap de Mott (Δ_{Mott}) em torno de 60 meV, o que indica que nosso resultado é qualitativamente robusto. Como esperado e observado, os parâmetros que marcam a transição de Mott, R_{Mott} e Δ_{Mott} , não dependem da direção ou condições de contorno. A distância R_{Mott} marca a transição de um regime dominado por energia cinética (t) para um dominado por interação eletrônica (U). Para o regime onde U domina há uma separação visível de bandas. O gap de Mott, indicado mais claramente nos quatro insets da Fig. 5.4, separa estados compostos predominantemente de ocupações simples e diferentes ocupações de spin ao longo dos oito sítios (mais baixa energia), da primeira banda de estados mais excitados. Essa banda é composta principalmente de uma ocupação dupla vizinha de um doador não ocupado e diferentes ocupações simples de spin ao longo dos seis sítios restantes. Note que Δ_{Mott} é da ordem de grandeza de $(U - V)$, como dados na Fig. 5.3. Para $R_0 = 7.7$ nm, a abertura desse gap pode ser observada no último painel da Fig. E.1, onde os parâmetros do Hamiltoniano são introduzidos um-a-um.

5.2.2 Cadeias fortemente correlacionadas

Os valores apresentados para os termos do Hamiltoniano de Hubbard estendido (Eq. 5.1), como podem ser observados na Fig. 5.3 são consistentes com a ordem de magnitude típica obtida experimentalmente [3, 4, 2]. Esse fato suporta a ideia de cadeias de dopantes em Si constituírem naturalmente em sistemas fortemente correlacionados. Na Fig. 5.5(a) apresentamos a razão entre a energia de repulsão intra-doador (Hubbard) e o hopping onde pode se observar que $U/t \approx 1$ a 100. Essa razão varia do regime metálico, passando pela transição de isolante de Mott até chegar a regime com forte localização de muitos corpos. Além disso, o hopping é forte o suficiente para flutuações quânticas serem dominantes sobre excitações térmicas em temperaturas típicas de refrigerador por diluição $T \approx 100$ mK. Para tal temperatura, temos $k_B T/t \approx 10^{-4}$ a 10^{-2} . Até mesmo à temperaturas do He líquido (4K), essa razão é menor que 0.1 em toda a faixa de distâncias entre doadores considerada nesse trabalho. Para comparação, técnicas de refrigeração estado-da-arte aplicadas a átomos frios em redes óticas ainda não permitem atingir razões $k_B T/t \lesssim 0.2$.

Estritamente falando não há ordem de longo alcance em cadeias unidimensionais.

Apesar disso, podemos observar na Fig. 5.5(b) que o comportamento não monótono dos parâmetros do Hamiltoniano com a distância entre átomos (R_0), os leva a percorrer o espaço de fases ao variarmos R_0 indo de estados ordenados caracterizados como ondas de carga (CDW) para menores valores de R_0 passando por ondas de ordem de ligação (BOW) para R_0 entre 2.69 nm e 3.46 nm até chegar a ondas de densidade spin (SDW) para maiores valores de R_0 , ou regimes mais diluídos.

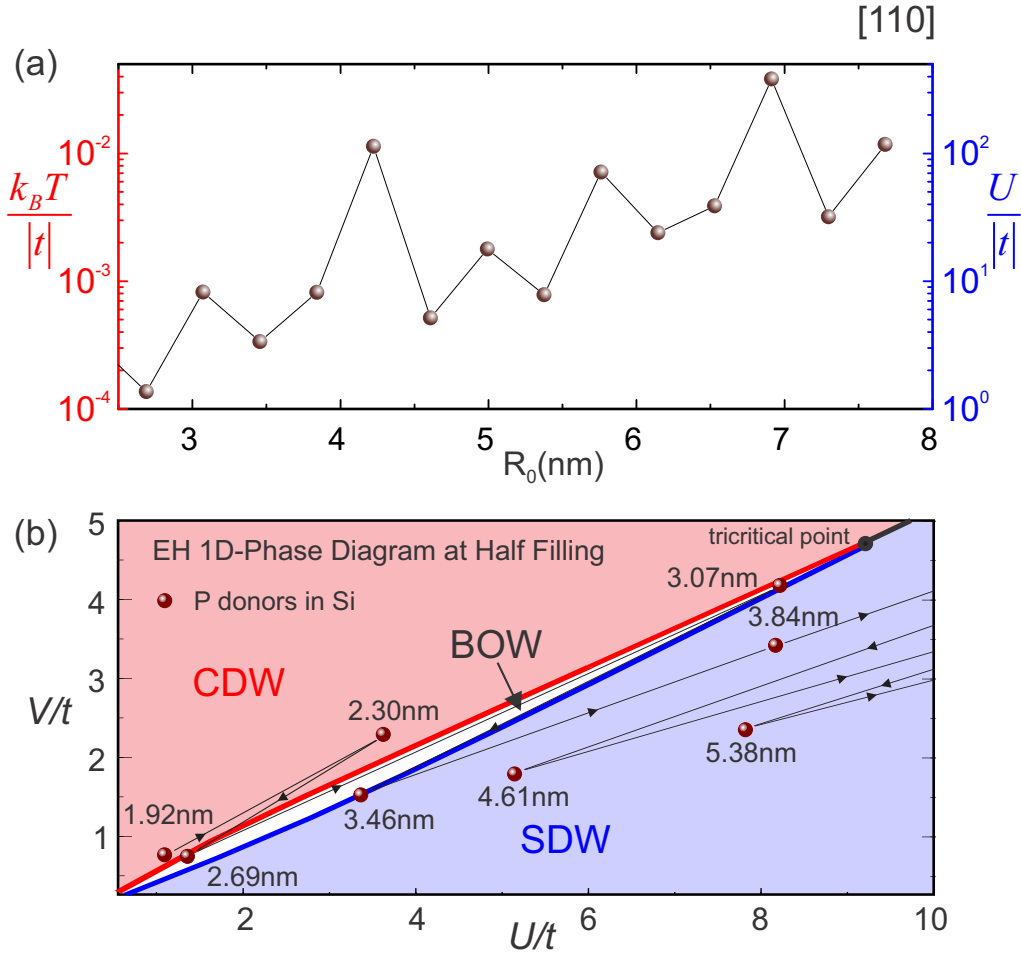


Figura 5.5: Análise dos parâmetros do Hamiltoniano em função da distância entre doadores (R_0) ao longo da direção de implantação [110] no Si. (a) Valores relativos de $k_B T$ e da energia de Hubbard a uma temperatura de $T = 100$ mK, ambos em respeito ao valor absoluto do hopping (t). As rápidas oscilações são devidas ao parâmetro t , pois todas as outras grandezas envolvidas são constantes. A temperatura de 100 mK é atingível em experimentos resfriados por refrigerador de diluição. Enquanto pequenos valores de $k_B T/|t|$ favorecem o destaque de efeitos quânticos sobre flutuações térmicas, grandes valores de $U/|t|$ destacam efeitos de muitos corpos. (b) Diagrama de fase do modelo de Hubbard estendido para cadeia 1D em banda semi-cheia como na Ref. [61]. Esferas mostram posições permitidas para doadores de P no Si. Os números em nm correspondem à R_0 , começando por $R_0 = 1.92$ nm e com setas pretas apontando a direção de crescimento das mesma.

5.2.3 Correlações eletrônicas de spin e carga

Investigamos a assinatura de padrões ordenados de carga e spin em correlações eletrônicas e sua dependência com a temperatura. Para um dado conjunto de operadores locais $\{A_i\}$ agindo sobre um sítio i , a função correlação do par pode ser definida tomando o sítio $i = 1$ como referência,

$$\mathcal{F}_{1,j}(A) = \sum_{n=1}^{N_\ell} w_n (\langle A_1 A_j \rangle_n - \langle A_1 \rangle_n \langle A_j \rangle_n), \quad (5.8a)$$

$$w_n = \frac{\text{Exp}[-E_n/k_B T]}{\sum_l^{N_\ell} \text{Exp}[-E_l/k_B T]} \quad (5.8b)$$

onde N_ℓ é o número total de níveis de energia, $\langle \cdots \rangle_n = \langle \Phi_n | \cdots | \Phi_n \rangle$, w_n o peso de Boltzmann de um nível n com energia E_n a uma temperatura T , e k_B a constante de Boltzmann. Mantendo o sítio 1 como referência, definimos uma função de correlação adimensional $\mathcal{A}_j(A) = \mathcal{F}_{1,j}(A)/\mathcal{F}_{1,1}(A)$, de modo que para qualquer T: (a) $\mathcal{A}_1 = 1$ (auto-correlação), e (b) $\mathcal{A}_j = 0$, quando os valores esperados de A em 1 e j forem completamente não correlacionados. Essa definição é aplicada à correlação carga-carga [$\mathcal{C}_j = \mathcal{A}_j(\varrho)$] onde $\varrho_j = n_{j,\uparrow} + n_{j,\downarrow}$ é o operador densidade de carga, e à correlação spin-spin [$\mathcal{S}_j = \mathcal{A}_j(S^z)$] onde $S_j^z = \frac{1}{2}(n_{j,\uparrow} - n_{j,\downarrow})$ é a componente de spin ao longo do eixo de quantização.

De acordo com o teorema de Mermin-Wagner [62] um estado ordenado, quebrando espontaneamente simetrias contínuas, é proibido em modelos de baixa dimensionalidade ($d \leq 2$) em temperaturas finitas. No entanto, correlações estendendo ao longo de toda a cadeia são esperadas para cadeias finitas, mesmo a temperaturas acima de zero.

Inicialmente discutimos correlação de cargas (\mathcal{C}_j) e de spin (\mathcal{S}_j) como função do espaçamento entre doadores (R_0) em temperaturas extremas T=0K e T=300K (ver Fig. 5.6). Resultados apresentados na Fig. 5.6(a) mostram que em zero absoluto, \mathcal{C}_j se restringe a buracos nos vizinhos mais próximos ao sítio de referência, são eles $j = 2$ e $j = 8$, com forte localização devida ao mecanismo de Mott. Quaisquer outros pares $\{1, j\}$ permanecem essencialmente não correlacionados. À temperatura ambiente, até mesmo a correlação de primeiros vizinhos é perdida. Já os resultados para \mathcal{S}_j [ver Fig. 5.6(b)], mostram que a mesma propaga-se bem mais através da cadeia. Para T=0K, o comportamento antiferromagnético esperado é observado ao longo de todos os j , com mais forte correlação com os sítios primeiros vizinhos ($j = 2, 8$). Resultados em temperatura ambiente, como na correlação de cargas, não mostra resquícios da correlação entre sítios.

Na Fig. 5.7, exploramos duas baixas temperaturas acessíveis experimentalmente, T=0.1K e T=4K. Observamos nas \mathcal{C}_j [veja Fig. 5.7(a)], que enquanto T=0.1K essen-

ELECTRONIC CHARGE AND SPIN CORRELATIONS - EXTREME TEMPERATURES

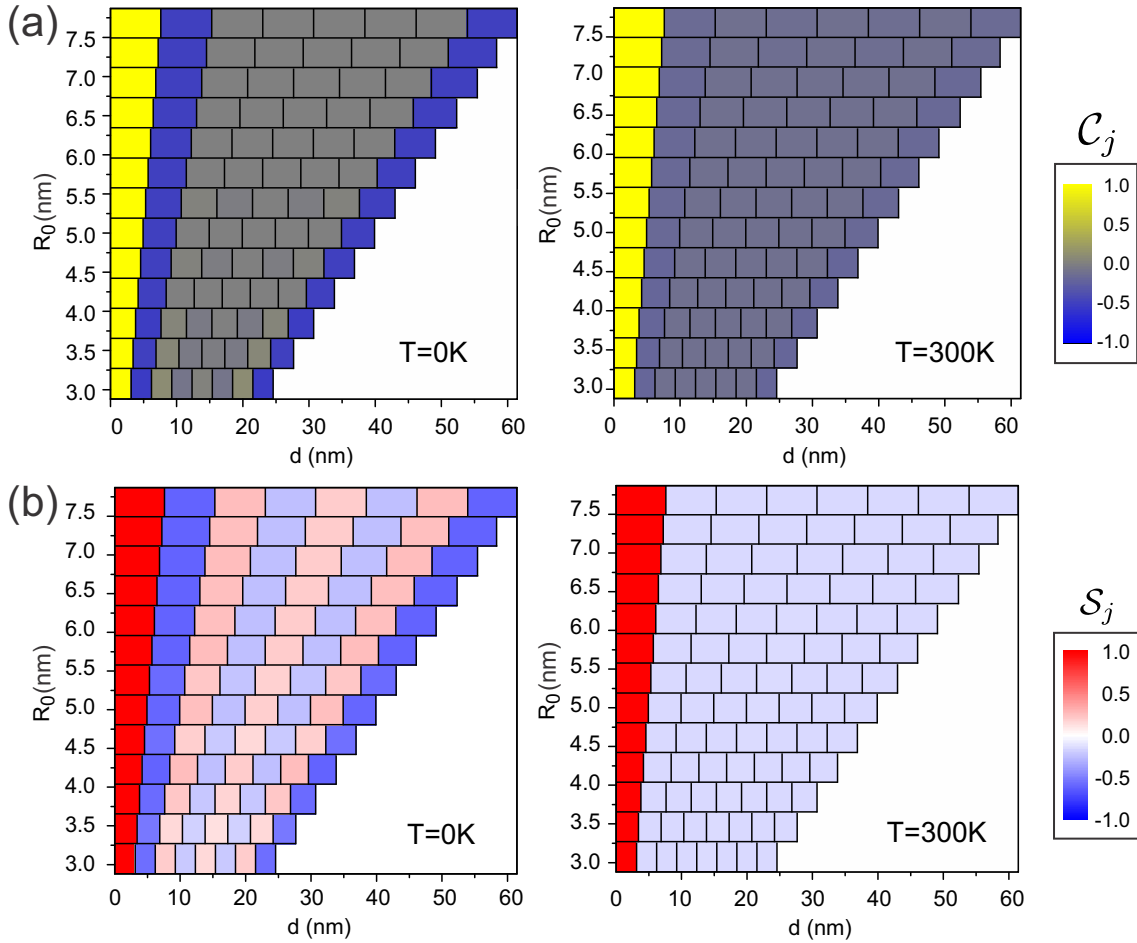


Figura 5.6: Correlações eletrônicas, em temperaturas extremas, com relação ao sítio $j = 1$ ($\mathcal{C}_1 = \mathcal{S}_1 = 1$). (a) Correlação carga-carga (\mathcal{C}_j) calculada para as temperaturas indicadas. Nos painéis, cada caixa mostra \mathcal{C}_j (veja o código de cores) como função da distância entre doadores (R_0) e da posição ao longo da cadeia (d). (b) O mesmo para correlações spin-spin (\mathcal{S}_j). Como esperado, em ambas as correlações eletrônicas, $T=0K$ apresenta correlação máxima enquanto que $T=300K$ não apresenta sinais de assinatura de correlação.

cialmente reproduz o resultado de $0K$, $T=4K$ mostra para $R_0 \sim 3nm$ uma alternância de \mathcal{C}_j ao longo de sítios consecutivos, ou seja, delocalização ativada por temperatura. Isso indica que, para esse particular valor de R_0 , estados com caráter metálico acima do estado fundamental por no máximo $k_B T \sim 0.3meV$ dominam a média de Boltzmann. Já os resultados para \mathcal{S}_j [ver Fig. 5.7(b)], mostram uma grande sensibilidade da correlação de spin com R_0 . Observamos que algumas distâncias específicas sustentam o ordenamento antiferromagnético do estado fundamental, enquanto outras mostram assinaturas de correlação extremamente fracas. Essa é uma consequência do comportamento oscilatório do hopping (t) com R_0 , como pode ser visto na

Fig. 5.3. Se t é menor (maior), as correlações de spin serão mais fracas (fortes). Enquanto que para $T=0.1\text{K}$ e $R_0 = 6.53\text{nm}$ a cadeia é completamente correlacionada, para $R_0 = 6.91\text{nm}$ a correlação desaparece, reaparecendo adiante para $R_0 = 7.30\text{nm}$, nessa mesma temperatura. Um comportamento altamente não monótono. O comportamento de \mathcal{S}_j ao longo da cadeia dependerá inclusive da direção de implantação no Si, dada a anisotropia de t .

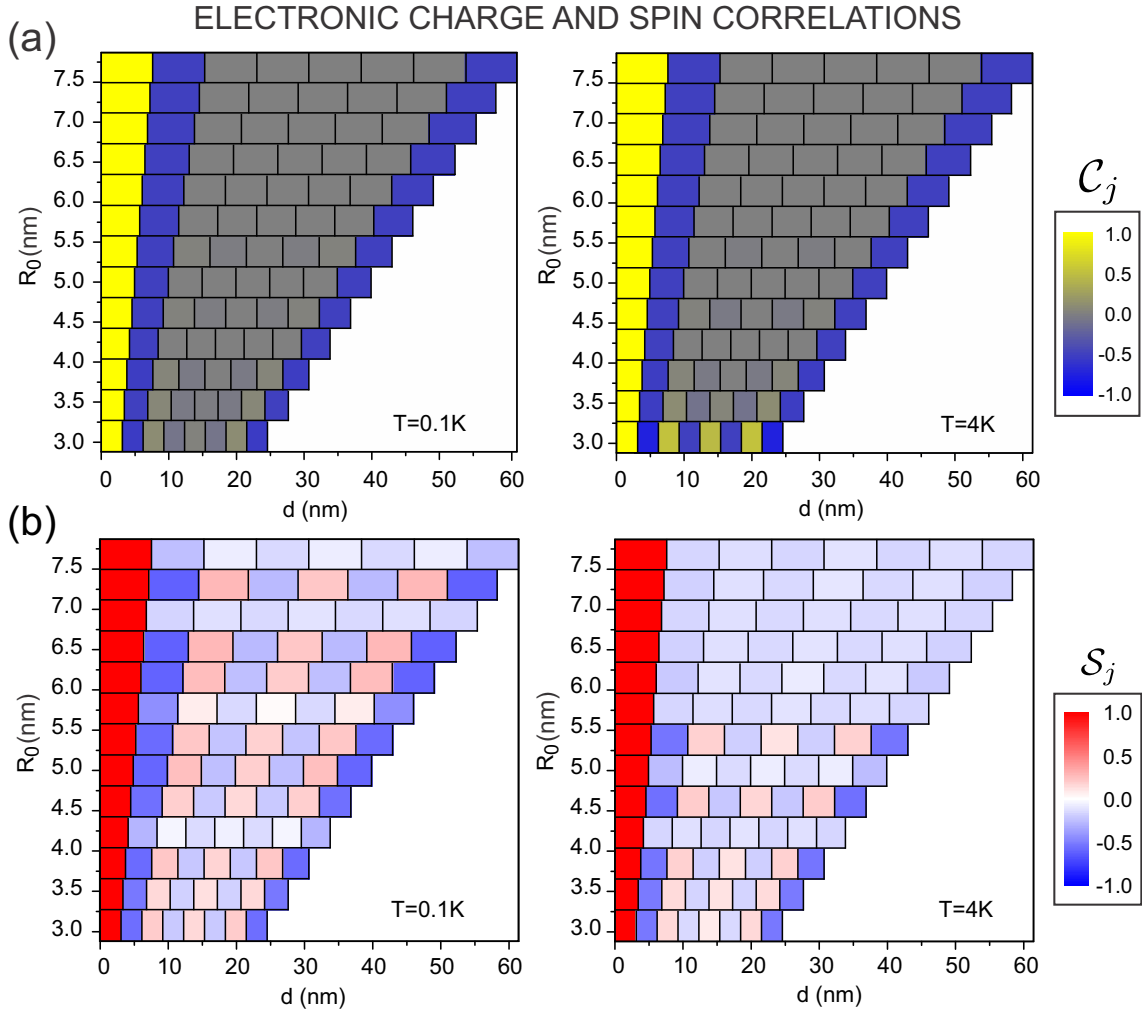


Figura 5.7: Correlações eletrônicas com relação ao sítio $j = 1$ ($\mathcal{C}_1 = \mathcal{S}_1 = 1$). (a) Correlação carga-carga (\mathcal{C}_j) calculada para as temperaturas indicadas. Nos painéis, cada caixa mostra \mathcal{C}_j (veja o código de cores) como função da distância entre doadores (R_0) e da posição ao longo da cadeia (d). Note que para $T = 4\text{K}$ e $R_0 \sim 3\text{nm}$ \mathcal{C}_j é ativada por temperatura. (b) O mesmo que (a) mas para correlações spin-spin (\mathcal{S}_j). Observamos que os spins em sítios primeiros vizinhos apresentam alinhamento anti-paralelo como no antiferromagnetismo. Note que o comportamento magnético não é monótono com R_0 .

No geral, os resultados apresentados nas figuras 5.6 e 5.7 não mostram correlação de carga além dos sítios primeiros vizinhos. Por outro lado as correlações do tipo

antiferromagnética entre spins primeiros vizinhos são indicativas da formação de uma fase SDW. Esses resultados são compatíveis com as distâncias entre doadores tomadas (Ver Fig. 5.5(b)).

5.2.4 Desordem e Correlações eletrônicas

A desordem posicional inevitável em amostras experimentais tem impacto em todos os parâmetros do Hamiltoniano. Para observar esses feitos nas propriedades eletrônicas, consideramos um modelo simples de desordem onde os doadores P podem ocupar qualquer posição na rede do Si dentro de um disco de raio $\delta = 0.4\text{nm}$ em torno de um alvo substitucional [ver Fig. 5.8(a)]. Com esse raio de incerteza o doador possui cinco posições possíveis. Esse é um valor possível e realista para δ em implantações litográfica (STM) de doadores [1, 2].

Os nanofios desordenados são estruturas quase-1D onde elétrons podem seguir apenas um caminho [22]. Para investigar o efeito conjunto da desordem e da temperatura, comparamos resultados dos nanofios ordenados e desordenados para duas distâncias R_0 . Escolhemos distâncias, que no caso ordenado, correspondem a nanofios sustentando mais ($R_0 = 5.37\text{nm}$) e menos ($R_0 = 7.68\text{nm}$) o comportamento antiferromagnético do estado fundamental (ver Fig. 5.7). Resultados para \mathcal{C}_j , apresentados na Fig. 5.8(b) mostram que em todos os casos efeitos da desordem são amenos e não afetam significativamente os traços gerais de \mathcal{C}_j , até mesmo para temperaturas da ordem de 4K. As correlações de spin, por outro lado, são mais afetadas pela desordem, como pode ser visto na Fig. 5.8(c). Na média, a desordem leva à redução de cerca de 20% em correlações \mathcal{S}_j não desprezíveis. Mas os grandes valores do erro padrão entre diversas realizações de desordem, apresentado como barras de erro na Fig. 5.8(c), revelam que algumas das amostras de nanofios desordenados podem apresentar um aumento nas correlações \mathcal{S}_j . Em experimentos reais, cadeias pequenas são suscetíveis a essa dispersão e podem implicar em comportamento magnético amplificado.

ELECTRONIC CHARGE AND SPIN CORRELATIONS - DISORDER EFFECTS

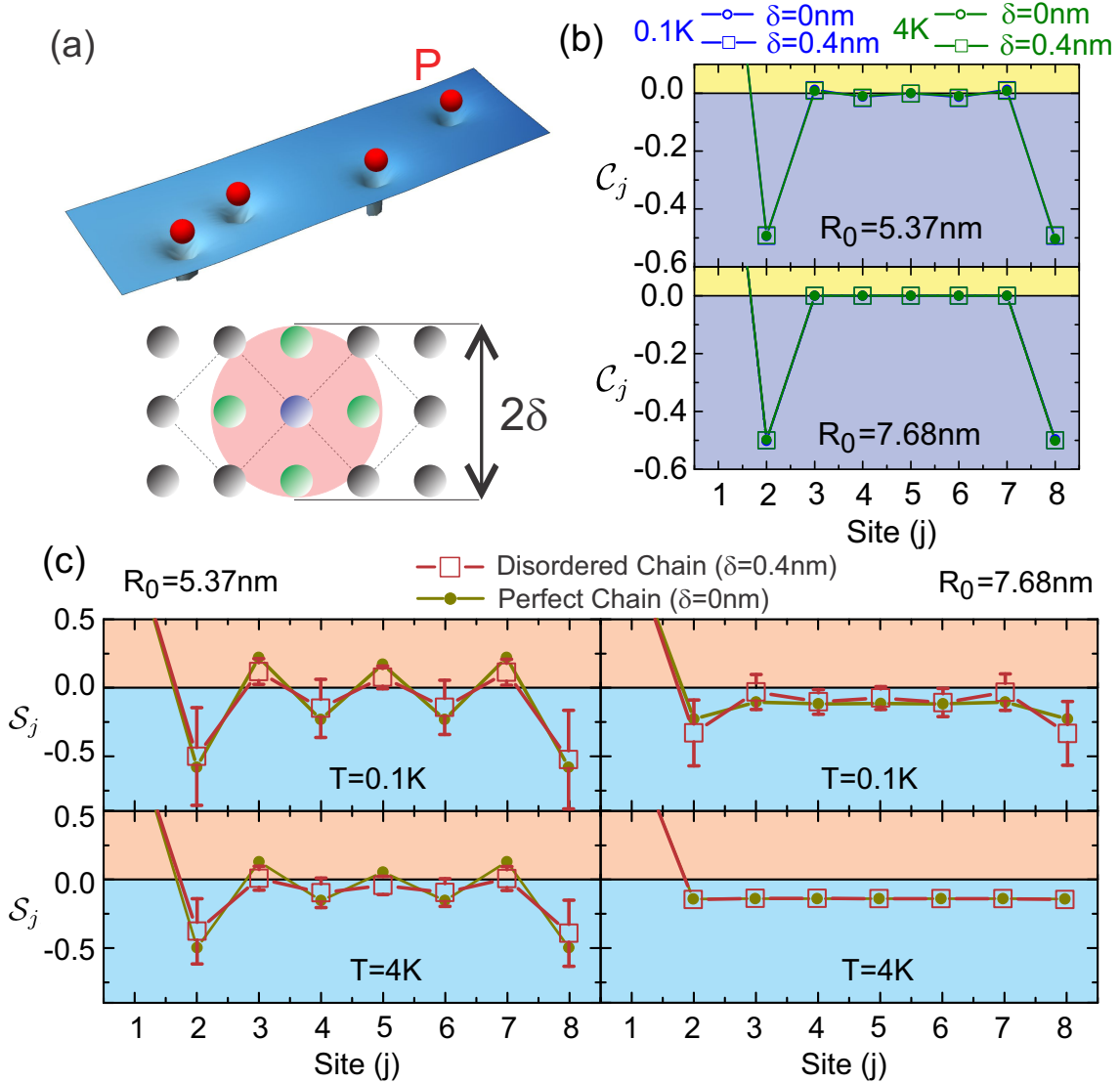


Figura 5.8: (a) Modelo de desordem 2D: o j -ésimo doador ocupa a posição alvo (azul) ou qualquer sítio adicional (verde) dentro de uma distância δ do alvo. Na figura apresentamos $\delta = 0.4 \text{ nm}$. (b) Efeitos de desordem na correlação de carga (C_j) nas indicadas temperatura, δ , R_0 e sítio. Quadrados e barras de erro correspondem a média e ao erro padrão calculados sobre uma amostragem de 1000 realizações de cadeias desordenadas com 8 sítios. (c) O mesmo que em (b) mas para correlações de spin (S_j). Em todos os casos, comparamos fios desordenados ($\delta = 0.4 \text{ nm}$) e ordenados ($\delta = 0 \text{ nm}$ - círculos). Note que S_j é mais suscetível à desordem que C_j .

5.3 Observações finais: Correlações eletrônicas

As correlações eletrônicas naturalmente presentes em fios de doadores constituem um recurso importante para o estudo da física de muitos corpos. Elas apresentam propriedades não usuais, constituindo em um exemplo raro de sistemas fortemente interagentes com desordem nos elementos de hopping devido à interferência de vales. Além disso, o desenvolvimento das capacidades de nanofabricação sugerem que modelos sob demanda possam ser simulados analogicamente. Por exemplo, o intrincado diagrama de fase do problema de férmions interagentes (como o modelo de Fermi-Hubbard) pode ser revelado por medidas de microscopia de resolução de densidade ou spin [10]. Tais aplicações tem sido investigadas com átomos frios em redes óticas e essa tecnologia pode complementar esses esforços. Embora não sejam facilmente ajustáveis, a fabricação em massa de tais circuitos de doadores adotando a perícia adquirida com a atual tecnologia de semicondutores pode permitir mapear o comportamento eletrônico para uma grande variedade de atributos. A persistência de correlações em cadeias de Si:P sujeitas a temperaturas muito maiores que em átomos frios sugerem uma via atrativa para futuras investigações experimentais.

Capítulo 6

Conclusões

Férmions altamente interagentes são o ingrediente principal de novos fenômenos em física como a supercondutividade a altas temperaturas. Nesse trabalho, exploramos a implantação precisa de doadores em Si com o fim de emular a física do modelo de Fermi-Hubbard. Pela medida direta das propriedades eletrônicas de redes de impurezas sob demanda, podemos obter informações sobre tais sistemas outrora impossíveis de se obter numericamente dado o tamanho do grande espaço de Hilbert de partículas emaranhadas.

Uma vez estabelecida a relação entre os parâmetros de interesse do modelo de Fermi-Hubbard e os parâmetros de fabricação, nós simulamos a estrutura eletrônica de alguns desses nanofios a fim de identificar a robustez das correlações quânticas em contraponto com desordem e temperaturas finitas. Embora tais efeitos sejam amplamente discutidos em livros-texto de física de muitos corpos, a forma específica como a desordem impacta o comportamento eletrônico em estruturas de doadores em Si é única. O usual modelo de Anderson de desordem diagonal não captura a interferência entre vales induzida pela desordem posicional. A interferência entre vales em Si leva a um comportamento não-trivial dos parâmetros entre pares como uma função da distância interatômica levando a propriedades de localização de muitos corpos significativamente diferente do modelo de Anderson.

Apesar das dificuldades computacionais, a comunidade de eletrônica quântica está avançando rapidamente na direção da construção de dispositivos como um recurso para explorar correlações quânticas. Acreditamos que o presente roteiro teórico possa motivar e prover um caminho viável para esses esforços. O necessário mapa para os parâmetros de fabricação é fornecido para a implementação experimental do modelo de Hubbard estendido e modelos realistas para simulação quântica acessíveis experimentalmente oferecerão suporte aos esforços à esse desenvolvimento ao longo dos próximos anos.

Bibliografia

- [1] B. Weber et al. “Ohm’s Law Survives to the Atomic Scale”. Em: 335.6064 (2012), pp. 64–67. ISSN: 0036-8075. DOI: 10.1126/science.1214319. URL: <http://science.sciencemag.org/content/335/6064/64>.
- [2] J. Salfi et al. “Quantum simulation of the Hubbard model with dopant atoms in silicon”. Em: *Nature Communications* 7 (2016). Article, p. 11342. URL: <http://dx.doi.org/10.1038/ncomms11342>.
- [3] Takahiro Shinada et al. “Enhancing semiconductor device performance using ordered dopant arrays”. Em: *Nature* 437.7062 (2005), pp. 1128–1131. ISSN: 0028-0836. DOI: 10.1038/nature04086.
- [4] Enrico Prati et al. “Anderson-Mott transition in arrays of a few dopant atoms in a silicon transistor”. Em: *Nat Nano* 7.7 (2012), pp. 443–447. ISSN: 1748-3387. DOI: 10.1038/nnano.2012.94.
- [5] Enrico Prati et al. “Band transport across a chain of dopant sites in silicon over micron distances and high temperatures”. Em: *Scientific Reports* 6 (2016), p. 19704. DOI: 10.1038/srep19704. URL: <http://www.nature.com/articles/srep19704>.
- [6] M. Z. Hasan e C. L. Kane. “Colloquium”. Em: *Rev. Mod. Phys.* 82 (4 2010), pp. 3045–3067. DOI: 10.1103/RevModPhys.82.3045. URL: <http://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.82.3045>.
- [7] Xiao-Liang Qi e Shou-Cheng Zhang. “Topological insulators and superconductors”. Em: *Rev. Mod. Phys.* 83 (4 2011), pp. 1057–1110. DOI: 10.1103/RevModPhys.83.1057. URL: <http://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.83.1057>.
- [8] Gregor Jotzu et al. “Experimental realization of the topological Haldane model with ultracold fermions”. Em: *Nature* 515.7526 (2014). Letter, pp. 237–240. ISSN: 0028-0836. URL: <http://dx.doi.org/10.1038/nature13915>.

- [9] Tilman Esslinger. “Fermi-Hubbard Physics with Atoms in an Optical Lattice”. Em: *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* 1 (2010), pp. 129–152. DOI: 10.1146/annurev-conmatphys-070909-104059.
- [10] Martin Boll et al. “Spin- and density-resolved microscopy of antiferromagnetic correlations in Fermi-Hubbard chains”. Em: *Science* 353.6305 (2016), pp. 1257–1260. ISSN: 0036-8075. DOI: 10.1126/science.aag1635.
- [11] Lawrence W. Cheuk et al. “Observation of spatial charge and spin correlations in the 2D Fermi-Hubbard model”. Em: *Science* 353.6305 (2016), pp. 1260–1264. ISSN: 0036-8075. DOI: 10.1126/science.aag3349.
- [12] Maxwell F. Parsons et al. “Site-resolved measurement of the spin-correlation function in the Fermi-Hubbard model”. Em: *Science* 353.6305 (2016), pp. 1253–1256. ISSN: 0036-8075. DOI: 10.1126/science.aag1430.
- [13] Otfried Madelung. *Semiconductors: data handbook*. Springer Science & Business Media, 2012. DOI: 10.1007/978-3-642-18865-7.
- [14] James R. Chelikowsky e Marvin L. Cohen. “Nonlocal pseudopotential calculations for the electronic structure of eleven diamond and zinc-blende semiconductors”. Em: *Phys. Rev. B* 14 (2 1976), pp. 556–582. DOI: 10.1103/PhysRevB.14.556. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.14.556>.
- [15] K. S. Sieh e P. V. Smith. “A Localized Orbital Description of Si Using Non-Local Potentials”. Em: *physica status solidi (b)* 129 (1 1985), pp. 259–269. ISSN: 1521-3951. DOI: 10.1002/pssb.2221290125.
- [16] W. Kohn e J. M. Luttinger. “Theory of Donor States in Silicon”. Em: *Phys. Rev.* 98 (4 1955), pp. 915–922. DOI: 10.1103/PhysRev.98.915. URL: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.98.915>.
- [17] J. M. Luttinger e W. Kohn. “Motion of Electrons and Holes in Perturbed Periodic Fields”. Em: *Phys. Rev.* 97 (4 1955), pp. 869–883. DOI: 10.1103/PhysRev.97.869. URL: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.97.869>.
- [18] A L Saraiva et al. “Theory of one and two donors in silicon”. Em: *Journal of Physics: Condensed Matter* 27.15 (2015), p. 154208. URL: <http://stacks.iop.org/0953-8984/27/i=15/a=154208>.
- [19] H. G. Grimmeiss, E. Janzén e K. Larsson. “Multivalley spin splitting of 1s states for sulfur, selenium, and tellurium donors in silicon”. Em: *Phys. Rev. B* 25 (4 1982), pp. 2627–2632. DOI: 10.1103/PhysRevB.25.2627. URL: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.25.2627>.

- [20] Bernard Pajot e Bernard Pajot. *Optical Absorption of Impurities and Defects in Semiconducting Crystals*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2013. DOI: 10.1007/978-3-642-18018-7.
- [21] Belita Koiller, Xuedong Hu e S. Das Sarma. “Strain effects on silicon donor exchange: Quantum computer architecture considerations”. Em: *Phys. Rev. B* 66 (11 2002), p. 115201. DOI: 10.1103/PhysRevB.66.115201. URL: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.66.115201>.
- [22] Amintor Dusko, A. L. Saraiva e Belita Koiller. “Mitigating valley-driven localization in atomically thin dopant chains in Si”. Em: *Phys. Rev. B* 94 (11 2016), p. 115425. DOI: 10.1103/PhysRevB.94.115425. URL: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.94.115425>.
- [23] J.C. Slater. *Quantum Theory of Molecules and Solids*. Vol. 1. International series in pure and applied physics. McGraw-Hill, 1963. URL: <https://books.google.ca/books?id=NK1anAEACAAJ>.
- [24] M V Klymenko e F Remacle. “Electronic states and wavefunctions of diatomic donor molecular ions in silicon: multi-valley envelope function theory”. Em: *Journal of Physics: Condensed Matter* 26.6 (2014), p. 065302. URL: <http://stacks.iop.org/0953-8984/26/i=6/a=065302>.
- [25] K. Andres et al. “Low-temperature magnetic susceptibility of Si: P in the nonmetallic region”. Em: *Phys. Rev. B* 24 (1 1981), pp. 244–260. DOI: 10.1103/PhysRevB.24.244. URL: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.24.244>.
- [26] Belita Koiller et al. “Shallow-donor wave functions and donor-pair exchange in silicon: Ab initio theory and floating-phase Heitler-London approach”. Em: *Phys. Rev. B* 70 (11 2004), p. 115207. DOI: 10.1103/PhysRevB.70.115207. URL: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.70.115207>.
- [27] A. L. Saraiva et al. “Intervalley coupling for interface-bound electrons in silicon: An effective mass study”. Em: *Phys. Rev. B* 84 (15 2011), p. 155320. DOI: 10.1103/PhysRevB.84.155320. URL: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.84.155320>.
- [28] A. MacKinnon e B. Kramer. “One-Parameter Scaling of Localization Length and Conductance in Disordered Systems”. Em: *Phys. Rev. Lett.* 47 (21 1981), pp. 1546–1549. DOI: 10.1103/PhysRevLett.47.1546. URL: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.47.1546>.

- [29] J L Pichard e G Sarma. “Finite size scaling approach to Anderson localisation”. Em: *Journal of Physics C: Solid State Physics* 14.6 (1981), p. L127. URL: <http://stacks.iop.org/0022-3719/14/i=6/a=003>.
- [30] J L Pichard e G Sarma. “Finite-size scaling approach to Anderson localisation. II. Quantitative analysis and new results”. Em: *Journal of Physics C: Solid State Physics* 14.21 (1981), p. L617. URL: <http://stacks.iop.org/0022-3719/14/i=21/a=004>.
- [31] A. MacKinnon e B. Kramer. “The scaling theory of electrons in disordered solids: Additional numerical results”. English. Em: *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter* 53.1 (1983), pp. 1–13. ISSN: 0722-3277. DOI: 10.1007/BF01578242.
- [32] S N Evangelou. “Spectral singularities and localisation in one- and quasi-one-dimensional systems with off-diagonal disorder”. Em: *Journal of Physics C: Solid State Physics* 19.22 (1986), p. 4291. URL: <http://stacks.iop.org/0022-3719/19/i=22/a=015>.
- [33] I Ya Gol'dsheid e G A Margulis. “Lyapunov indices of a product of random matrices”. Em: *Russian Mathematical Surveys* 44.5 (1989), p. 11. URL: <http://stacks.iop.org/0036-0279/44/i=5/a=R02>.
- [34] Bernhard Kramer e Angus MacKinnon. “Localization: theory and experiment”. Em: *Reports on Progress in Physics* 56.12 (1993), p. 1469. DOI: 10.1088/0034-4885/56/12/001. URL: <http://iopscience.iop.org/article/10.1088/0034-4885/56/12/001>.
- [35] Kohei M. Itoh et al. “Complete Scaling Analysis of the Metal-Insulator Transition in Ge:Ga: Effects of Doping-Compensation and Magnetic Field”. Em: *J. Phys. Soc. Jpn* 73.1 (2004), pp. 173–183. DOI: 10.1143/JPSJ.73.173.
- [36] Valery Iustinovitch Oseledec. “A multiplicative ergodic theorem. Lyapunov characteristic numbers for dynamical systems”. Em: *Trans. Moscow Math. Soc* 19.2 (1968), pp. 197–231.
- [37] David Ruelle. “Characteristic Exponents and Invariant Manifolds in Hilbert Space”. English. Em: *Annals of Mathematics* 115.2 (1982), pp. 243–290. ISSN: 0003486X. URL: <http://www.jstor.org/stable/1971392>.
- [38] Ulrich Krengel e Antoine Brunel. *Ergodic theorems*. Cambridge Univ Press, 1985. DOI: 10.1515/9783110844641.
- [39] René Carmona e Jean Lacroix. *Spectral theory of random Schrödinger operators*. Springer Science & Business Media, 2012. ISBN: 081763486X.

- [40] Andrea Crisanti, Giovanni Paladin e Angelo Vulpiani. *Products of random matrices*. Vol. 104. Springer Series in Solid-State Sciences. Springer Berlin Heidelberg, 1993. ISBN: 978-3-642-84944-2. DOI: 10.1007/978-3-642-84942-8.
- [41] Helmut Schmidt. “Disordered One-Dimensional Crystals”. Em: *Phys. Rev.* 105 (2 1957), pp. 425–441. DOI: 10.1103/PhysRev.105.425. URL: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.105.425>.
- [42] A. Papakitsos e C. Papatriantafillou. “Total and surface density of states on the Bethe lattice”. Em: *Phys. Rev. B* 38 (6 1988), pp. 3809–3817. DOI: 10.1103/PhysRevB.38.3809. URL: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.38.3809>.
- [43] B. Velický, S. Kirkpatrick e H. Ehrenreich. “Single-Site Approximations in the Electronic Theory of Simple Binary Alloys”. Em: *Phys. Rev.* 175 (3 1968), pp. 747–766. DOI: 10.1103/PhysRev.175.747. URL: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.175.747>.
- [44] P. W. Anderson. “Absence of Diffusion in Certain Random Lattices”. Em: *Phys. Rev.* 109 (5 1958), pp. 1492–1505. DOI: 10.1103/PhysRev.109.1492. URL: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.109.1492>.
- [45] B.R. Bulka, B. Kramer e A. MacKinnon. “Mobility edge in the three dimensional Anderson model”. English. Em: *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter* 60.1 (1985), pp. 13–17. ISSN: 0722-3277. DOI: 10.1007/BF01312638. URL: <http://dx.doi.org/10.1007/BF01312638>.
- [46] Belita Koiller et al. “Renormalization group treatment for the electronic spectrum of partially ordered one-dimensional alloys”. Em: *Solid State Communications* 45.11 (1983), pp. 955–959. ISSN: 0038-1098. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/0038-1098\(83\)90964-X](http://dx.doi.org/10.1016/0038-1098(83)90964-X). URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/003810988390964X>.
- [47] C. M. Soukoulis e E. N. Economou. “Off-diagonal disorder in one-dimensional systems”. Em: *Phys. Rev. B* 24 (10 1981), pp. 5698–5702. DOI: 10.1103/PhysRevB.24.5698. URL: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.24.5698>.
- [48] K. Eng, R.N. McFarland e B.E. Kane. “Integer quantum Hall effect on hydrogen-passivated silicon (111) surfaces”. Em: *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* 34.1–2 (2006). Proceedings of the 16th International Conference on Electronic Properties of Two-Dimensional Systems (EP2DS-16),

- pp. 701–702. ISSN: 1386-9477. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.physe.2006.03.069>. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1386947706002062>.
- [49] K. Eng, R. N. McFarland e B. E. Kane. “Integer Quantum Hall Effect on a Six-Valley Hydrogen-Passivated Silicon (111) Surface”. Em: *Phys. Rev. Lett.* 99 (1 2007), p. 016801. DOI: 10.1103/PhysRevLett.99.016801. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.99.016801>.
- [50] Binhui Hu et al. “High mobility two-dimensional hole system on hydrogen-terminated silicon (111) surfaces”. Em: *Applied Physics Letters* 100.25 (2012), p. 252107. DOI: 10.1063/1.4729584.
- [51] E. H. Hwang e S. Das Sarma. “Valley-dependent two-dimensional transport in (100), (110), and (111) Si inversion layers at low temperatures and carrier densities”. Em: *Phys. Rev. B* 87 (7 2013), p. 075306. DOI: 10.1103/PhysRevB.87.075306. URL: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.87.075306>.
- [52] S. Shamim et al. “Spontaneous Breaking of Time-Reversal Symmetry in Strongly Interacting Two-Dimensional Electron Layers in Silicon and Germanium”. Em: *Phys. Rev. Lett.* 112 (23 2014), p. 236602. DOI: 10.1103/PhysRevLett.112.236602. URL: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.112.236602>.
- [53] Yu-Ling Hsueh et al. “Spin-Lattice Relaxation Times of Single Donors and Donor Clusters in Silicon”. Em: *Phys. Rev. Lett.* 113 (24 2014), p. 246406. DOI: 10.1103/PhysRevLett.113.246406. URL: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.113.246406>.
- [54] F. B. Gallagher e S. Mazumdar. “Excitons and optical absorption in one-dimensional extended Hubbard models with short- and long-range interactions”. Em: *Phys. Rev. B* 56 (23 1997), pp. 15025–15039. DOI: 10.1103/PhysRevB.56.15025. URL: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.56.15025>.
- [55] Andreas Wensauer, Marek Korkusinski e Pawel Hawrylak. “Configuration interaction method for Fock–Darwin states”. Em: *Solid State Communications* 130.1–2 (2004), pp. 115–120. ISSN: 0038-1098. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ssc.2003.12.039>. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0038109803011529>.

- [56] Marek Korkusinski. “Correlations in semiconductor quantum dots”. Tese de doutorado. Ottawa-Carleton Institute of Physics–University of Ottawa, 2004. URL: <http://www.ruor.uottawa.ca/handle/10393/29128>.
- [57] Isil Ozfidan et al. “Geometry, chirality, topology and electron–electron interactions in the quadruple quantum dot molecule”. Em: *Solid State Communications* 172 (2013), pp. 15 –19. ISSN: 0038-1098. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ssc.2013.08.011>. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0038109813003736>.
- [58] Isil Ozfidan et al. “Electron-electron interactions, topological phase, and optical properties of a charged artificial benzene ring”. Em: *Phys. Rev. B* 92 (24 2015), p. 245304. DOI: [10.1103/PhysRevB.92.245304](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.92.245304). URL: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.92.245304>.
- [59] Isil Ozfidan. “Electron-Electron Interactions in Optical Properties of Graphene Quantum Dots”. Tese de doutorado. Ottawa-Carleton Institute of Physics–University of Ottawa, 2015. URL: <https://www.ruor.uottawa.ca/handle/10393/32857>.
- [60] N. David Mermin Neil W. Ashcroft. *Solid State Physics*. 1ª ed. Brooks Cole, 1976. ISBN: 0030839939,9780030839931.
- [61] Satoshi Ejima e Satoshi Nishimoto. “Phase Diagram of the One-Dimensional Half-Filled Extended Hubbard Model”. Em: *Phys. Rev. Lett.* 99 (21 2007), p. 216403. DOI: [10.1103/PhysRevLett.99.216403](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.99.216403). URL: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.99.216403>.
- [62] N. D. Mermin e H. Wagner. “Absence of Ferromagnetism or Antiferromagnetism in One- or Two-Dimensional Isotropic Heisenberg Models”. Em: *Phys. Rev. Lett.* 17 (22 1966), pp. 1133–1136. DOI: [10.1103/PhysRevLett.17.1133](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.17.1133). URL: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.17.1133>.
- [63] J.C. Slater. *Quantum Theory of Matter*. International series in pure and applied physics. McGraw-Hill, 1968. URL: <https://books.google.com.br/books?id=VOREAAAAIAAJ>.
- [64] V. Magnasco. *Elementary Molecular Quantum Mechanics: Mathematical Methods and Applications*. Elsevier, 2013. ISBN: 9780444626479. URL: <https://books.google.com.br/books?id=mbZamAEACAAJ>.
- [65] R.L. Brooks. *The Fundamentals of Atomic and Molecular Physics*. Undergraduate Lecture Notes in Physics. Springer New York, 2014. ISBN: 9781461466789. URL: <https://books.google.com.br/books?id=IS3ABAAAQBAJ>.

- [66] Belita Koiller e Humberto S Brandi. “Localized states in polymeric molecules. I. The transfer matrix for long range interactions”. Em: *Theoretica chimica acta* 60.1 (1981), pp. 11–17.
- [67] Humberto S Brandi, Belita Koiller e Ricardo Ferreira. “Localized states in polymeric molecules. II. Applications to chemical and biological processes”. Em: *Theoretical Chemistry Accounts: Theory, Computation, and Modeling (Theoretica Chimica Acta)* 60.1 (1981), pp. 89–96.
- [68] Mark O. Robbins e Belita Koiller. “Renormalization-group methods for the spectra of disordered chains”. Em: *Phys. Rev. B* 27 (12 1983), pp. 7703–7715. DOI: 10.1103/PhysRevB.27.7703. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.27.7703>.
- [69] Amintor Dusko. “Localização de Estados de Interface em Heteroestruturas Si/Barreira: Propriedades e Implicações Físicas”. Diss. de mestrado. Instituto de Física–UFRJ, 2013.
- [70] Amintor Dusko, A. L. Saraiva e Belita Koiller. “Splitting valleys in Si/SiO₂: Identification and control of interface states”. Em: *Phys. Rev. B* 89 (20 2014), p. 205307. DOI: 10.1103/PhysRevB.89.205307. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.89.205307>.

Apêndice A

Aproximações

A.1 Raio de Bohr efetivo isotrópico constante

Nessa seção verificamos se, no trecho de distâncias entre doadores considerado nesse trabalho, mantém-se válida a aproximação de raio de Bohr isotrópico efetivo constante e igual ao valor para um único doador, $a_{sc} = a_{sc}^{1d}$ como considerada na Sec. 3.1. Para fazer isso, comparamos os valores dos parâmetros do Hamiltoniano calculados com a_{sc}^{1d} , e os calculados com dois (a_{sc}^{2d}) e três (a_{sc}^{3d}) caroços.

Para simplificar a análise, ajustamos uma curva não linear aos dados numéricos, apresentados na Sec. 3.1. Assumindo como uma aproximação, um simples decaimento exponencial da forma abaixo,

$$a_{sc}^{2d}(R) = a_{sc}^0 - Ae^{-R/t}, \quad (\text{A.1a})$$

$$a_{sc}^{3d}(R_1, R_2) = a_{sc}^0 - Ae^{-R_1/t} - Ae^{-R_2/t}, \quad (\text{A.1b})$$

conseguimos uma descrição bastante razoável dos dados numéricos, como pode ser observado pelo R^2 -ajustado ≈ 1 .¹ Valores do ajuste se encontram na Tab. A.1.

Donors	a_{sc}^0 (nm)	A (nm)	t (nm)	adjusted R^2
2	1.106 ± 0.001	1.243 ± 0.003	0.884 ± 0.001	0.99
3	1.106 ± 0.001	1.0453 ± 0.0005	0.9373 ± 0.0005	0.98

Tabela A.1: Fitted parameters for two and three P donors. Numerically a_{sc}^0 matches the one P donor effective bohr radius (a_{sc}^{1d}) as presented in Tab. 2.2.

Ao comparar o regime assintóticos das curvas obtidas, $a_{sc}^{3d}(R_1 = R, R_2 \rightarrow \infty)$ não converge para $a_{sc}^{2d}(R)$. Essa é uma consequência direta do modelo de ligações fortes

¹O parâmetro R^2 ajustado mede a qualidade do ajuste e tem como valor máximo 1. Esse valor, corresponde a uma concordância máxima entre a função ajustada e os dados numéricos.

onde se pode afastar indefinidamente dois doadores sem afetar a função de onda, i.e., a mesma não apresenta dependência com o termo de hopping. Apesar disso, ambas convergem assintoticamente para o valor de um doador e oferecem um ajuste muito dos dados numéricos calculados. Esses ajustes serão úteis para confirmar a aproximação $a_{sc} = a_{sc}^{1d}$.

Para confirmar a acurácia dessa aproximação, é interessante definir a grandeza mudança relativa dos parâmetros do Hamiltoniano $p^{3d(2d)}$ obtida com $a_{sc}^{3d(2d)}$ em referência aos p^{1d} obtidos com o constante a_{sc}^{1d} ,

$$\mathcal{R}_C^{2d(3d)} = \frac{p^{3d(2d)} - p^{1d}}{|p^{1d}|}, \quad (\text{A.2})$$

ela será positiva(negativa) se o parâmetro comparado super(sub)estimar o valor de referência.

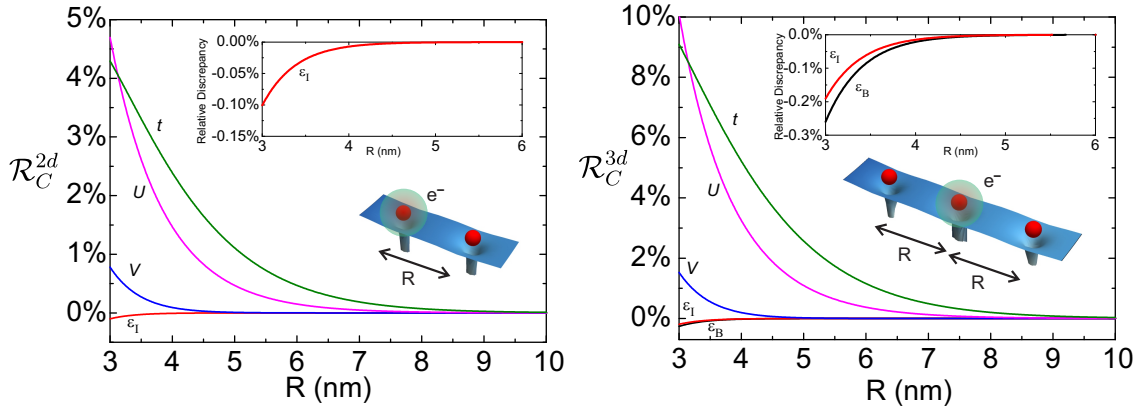


Figura A.1: Mudança relativa considerando dois (lado esquerdo) e três (lado direito) potenciais de caroço do doador. Para todos os parâmetros do Hamiltoniano, restringindo à base de orbitais A_1 , considerando hopping (t), energia *onsite* de *bulk* (ε_B), energia *onsite* de interface (ε_I) e energias de Hubbard (U) e direta (V , como indicado em cada curva). Nos insets apresentamos um zoom nas energias *onsite*.

Como observado na Fig. A.1, exceto pelas energias *onsite* de *bulk* e interface (melhor vistas nos insets), a aproximação superestima os valores dos parâmetros do Hamiltoniano. Porém, o desvio máximo observado é de 10% no termo de Hubbard.

A.2 Restringindo a base aos orbitais A_1

Na Sec. 3.2, propomos uma descrição simplificada de uma molécula em termos de orbitais A_1 somente. Para observar efeitos dessa aproximação na descrição do espectro de energia, comparamos resultados obtidos por interação de configurações

[em inglês configuration interaction (CI)] para dois doadores e dois elétrons no subespaço de projeção de spin $S_z = 0$ sobre o eixo de quantização, nas abordagens com único orbital (A_1) e multi orbital. Consideramos um Hamiltoniano como na Eq. 3.5, estendendo o índice i para se referir a sítios e orbitais, e fazendo $\langle i, j \rangle$ corresponder a dois orbitais em sítios primeiros vizinhos. Como pode-se observar na Fig. A.2, destacam-se três regiões distintas, indo de (I) a (III), enquanto aumentamos a distância entre doadores (R). A região (I) será descartada de nossos cálculos devido a sua especialmente imprecisa descrição do estado fundamental molecular.

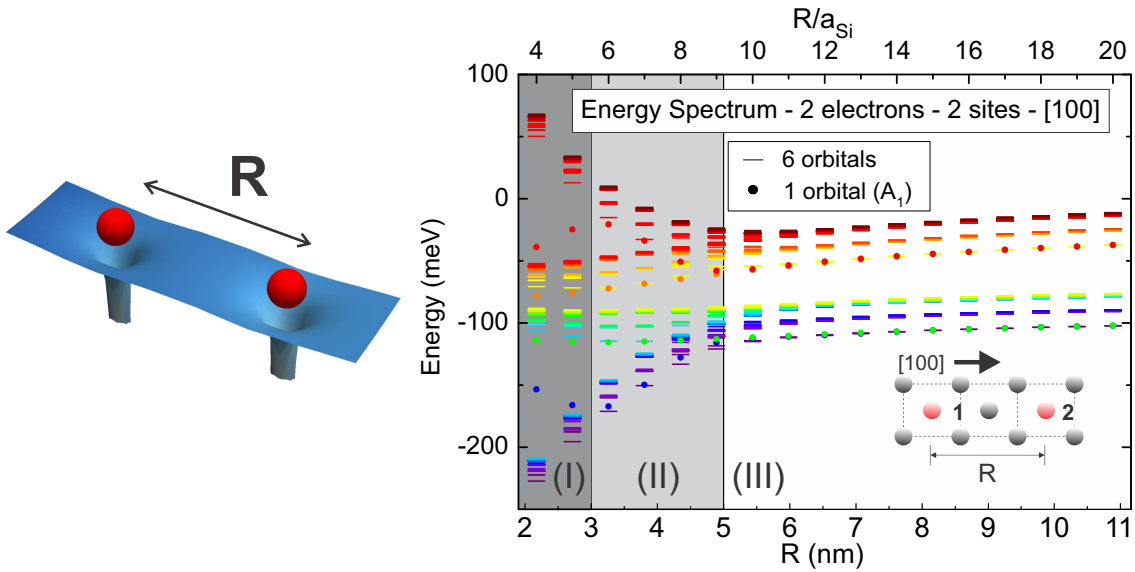


Figura A.2: Espectro de energia em termos da distância entre doadores (R), para dois doadores em banda semi-cheia (dois elétrons), restringindo ao subespaço $S_z = 0$. Comparando as abordagens de único e multi orbital. Três regiões distintas estão destacadas de cores diferentes. (I) $R \lesssim 3$ nm: Onde as duas abordagens estão em completo desacordo. (II) $3\text{nm} \lesssim R \lesssim 5\text{nm}$: Aqui obtemos uma descrição razoável da energia do estado fundamental e alguns estados mais excitados. (III) $R \gtrsim 5\text{nm}$: Observa-se uma descrição muito boa do estado fundamental e de alguns estados excitados de mais baixa energia.

A.3 Selecionando termos elétron-elétron dominantes

Nesse trabalho consideramos expressões analíticas para todos os parâmetros incluídos no Hamiltoniano de muitos corpos (ver Eq. 3.5). Porém, afim de verificarmos as ordens de grandeza envolvidas, e determinarmos os termos dominantes, realizamos cálculos numéricos de termos usualmente considerados [Hubbard (U), direto

(V) e de troca (J)]. Os termos de troca, como os termos de hopping, são dependentes dos orbitais ocupados pelos elétrons envolvidos². Para efeito de comparação consideramos $|J|$ entre orbitais do tipo A_1 .

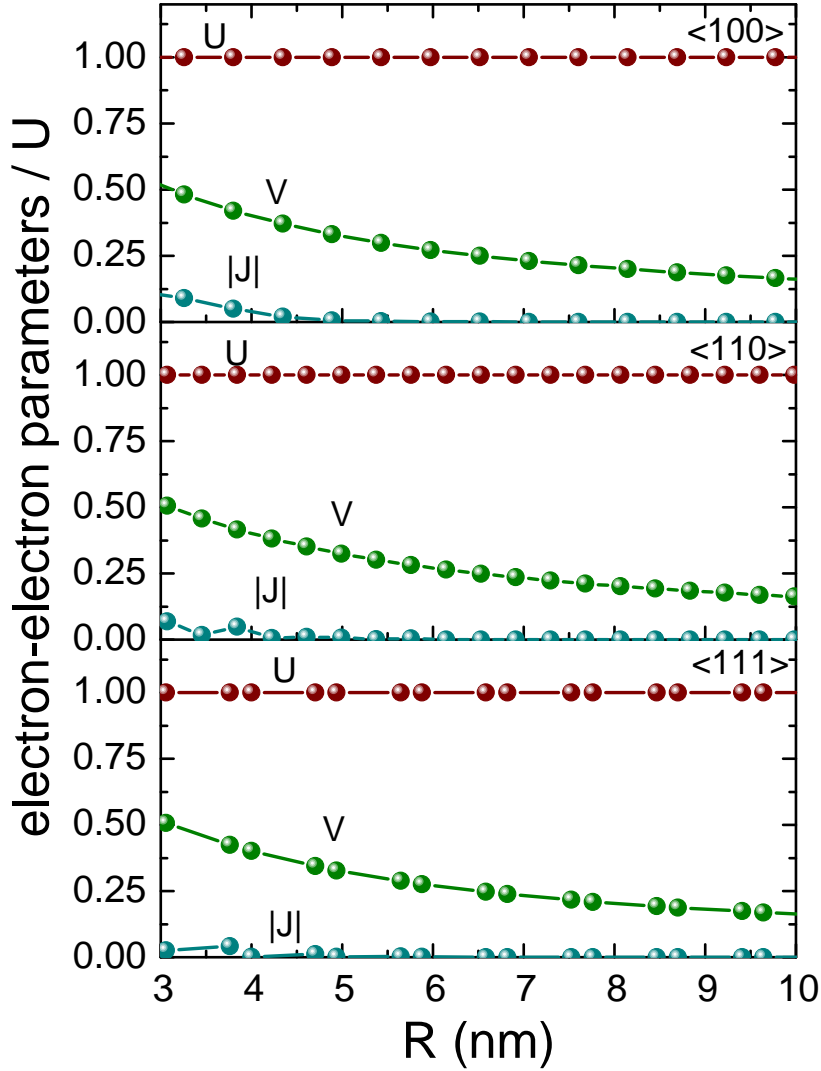


Figura A.3: Termos elétron-elétron para doadores do tipo P, Hubbard (U), direto (V) e o módulo do termo de troca ($|J|$) entre orbitais A_1 , todos eles apresentados em termos de U , para fins de avaliar as ordens de grandeza envolvidas. Em cada painel a direção cristalográfica encontra-se indicada e resultados são apresentados em termos da distância entre doadores R . O termo de troca, apresenta caráter oscilatório, porém é muito menor que as outras grandezas envolvidas.

Como pode-se observar pela Fig. A.3, o próximo termo na escala de grandeza depois do direto, o termo de troca, já é desprezível em relação às escalas de energia consideradas. Sendo assim, desconsideramos o mesmo em nosso Hamiltoniano.

²Para mais detalhes sobre a dependência com os orbitais veja a Sec. 3.3.2

A.4 Constante de blindagem elétron-elétron

Para calcular os termos de repulsão Coulombiana eletrônica de Hubbard [mesmo doador (U)] e direto [entre doadores primeiros vizinhos (V)], consideramos para a blindagem oferecida pelo meio cristalino (Sec. 3.3.2) $r_{sc} = 0.1\text{nm}$, um valor típico para o Si.

Nessa seção verificamos como um aumento na constante de blindagem impacta os parâmetros elétron-elétron calculados, para confirmar a qualidade da descrição oferecida pela constante de blindagem. Uma boa forma de mediar essa influência é definindo a mudança relativa dos parâmetros U e V enquanto variando r_{sc} com relação ao valor de referência $r_{sc} = 0.1\text{nm}$,

$$\mathcal{R}_C = \frac{p[R, r_{sc}] - p[R, r_{sc} = 0.1]}{|p[R, r_{sc} = 0.1]|}, \quad (\text{A.3})$$

onde $p = U, V$. A mudança relativa será positiva(negativa) se o parâmetro sendo comparado super(sub)estimar o valor de referência.

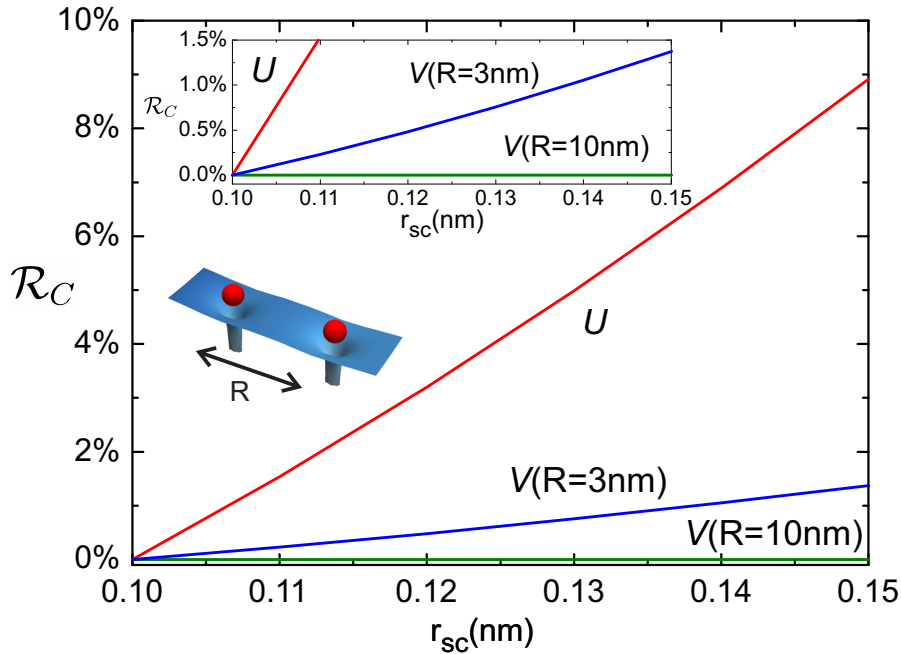


Figura A.4: Mudança relativa para os parâmetros U e V , ao variar a constante de blindagem r_{sc} . Os resultados para V (dependente da distância entre doadores) são apresentados pra os valores de R nos extremos do trecho considerado.

Resultados observado na Fig. A.4 mostram que esses parâmetros não são muito sensíveis à variação de r_{sc} . Ao variar r_{sc} em 50% observamos uma variação de apenas 10% e 1.5%, em U e V no pior cenário possível ($R = 3\text{nm}$), respectivamente. O termo indireto é bem insensível ao parâmetro r_{sc} e a sensibilidade cai ainda mais com o aumento da distância R .

Apêndice B

Integrais de Envelope

Nesse apêndice está apresentado o procedimento de integração dos envelopes das funções de onda dos doadores, $I_{ij}(V_{ec})$ e $I_{ijkl}(V_{ee})$, para um potencial incluindo um termos de blindagem eletrostática (*screening*),

$$V_{ee/ec}(r) = \pm \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_{Si}} \frac{1}{r} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_{sc}} \frac{e^{-r/r_{sc}}}{r} \right), \quad (\text{B.1})$$

onde o sinal $+(-)$ corresponde ao potencial elétron-elétron(carço) do tipo na Eq. 2.5.

Através de uma conveniente troca para o sistema de coordenadas esferoidais prolatas [63, 64, 65], ou quando possível coordenadas esféricas, resolvemos e apresentamos o procedimento de resolução para cada uma das integrais utilizadas nesse trabalho. Para simplificar ainda mais o procedimento definimos um conjunto de constantes adimensionais:

$$w = R/a_{sc}, \quad (\text{B.2a})$$

$$m = R/2r_{sc}, \quad (\text{B.2b})$$

$$q_{\pm} = (w \pm m), \quad (\text{B.2c})$$

como veremos adiante essa troca será muito conveniente, levando a uma apresentação bem mais compacta dos resultados. Lembramos ainda a integral do tipo,

$$\int_y^{\infty} x^n e^{-wx} dx = \frac{n!e^{-wy}}{w^{n+1}} \sum_{k=0}^n \frac{(wy)^k}{k!} = \frac{n!e^{-wy}}{w^{n+1}} \left[1 + wy + \frac{(wy)^2}{2} + \dots + \frac{(wy)^n}{n!} \right], \quad (\text{B.3})$$

amplamente utilizada.

B.1 Integrais de um elétron

Considere as integrais tomadas na Sec. 3.3.1. Tomando o sítio i como referência ($r_{1,i} = r_1$), a função sobreposição dos envelopes será,

$$\mathcal{S}_{ij} = \int d\mathbf{r}_1 F(|\mathbf{r}_1|) F(|\mathbf{r}_{1,j}|) = \frac{1}{\pi a_{sc}^3} \int d\mathbf{r}_1 e^{-(r_1+r_{1,j})/a_{sc}}. \quad (\text{B.4})$$

Mudando para o sistema de coordenadas esferoidais prolatas $\{\lambda, \mu, \phi\}$ (como definido em Fig. B.1), e considerando uma mudança para constantes adimensionais (como definida nas Eqs. B.2) simplificamos bastante essa integral de dois centros, aplicando a relação apresentada na Eq. B.3,

$$\begin{aligned} \mathcal{S}_{ij} &= \frac{w^3}{8\pi} \cdot \int_0^{2\pi} d\phi \int_1^\infty d\lambda \int_{-1}^1 d\mu (\lambda^2 - \mu^2) e^{-w\lambda} \\ &= \frac{w^3}{8\pi} \cdot 2\pi \cdot \int_1^\infty d\lambda \left(2\lambda^2 - \frac{2}{3} \right) e^{-w\lambda} \\ &= \frac{w^3}{4} \cdot \left\{ 2 \left[\frac{2e^{-w}}{w^3} \left(1 + w + \frac{w^2}{2} \right) \right] - \frac{2}{3w} e^{-w} \right\} \\ &= w^3 \cdot \left(\frac{1}{w^3} + \frac{1}{w^2} + \frac{1}{2w} - \frac{1}{6w} \right) e^{-w} \\ &= \left(1 + w + \frac{1}{3}w^2 \right) e^{-w}. \end{aligned} \quad (\text{B.5})$$

Integrar dois envelopes e um potencial, com o sítio i como referência, representa apenas um leve acréscimo em complexidade,

$$\begin{aligned} I_{ij}[V_{ec}(r_j)] &= \int d\mathbf{r}_1 F(|\mathbf{r}_1|) V_{ec}(r_{1,j}) F(|\mathbf{r}_{1,j}|) \\ &= \frac{1}{\pi a_{sc}^3} \int d\mathbf{r}_1 e^{-(r_1+r_{1,j})/a_{sc}} V_{ec}(r_{1,j}), \end{aligned} \quad (\text{B.6})$$

mas como estamos tratando de um potencial incluindo um termo de blindagem (Eq. B.1), terminamos com duas integrais como descritas na Eq. 3.11,

$$I_{ij}^b = \frac{1}{\pi a_{sc}^3} \int d\mathbf{r}_1 e^{-(r_1+r_{1,j})/a_{sc}} \frac{1}{r_{1,j}}, \quad (\text{B.7a})$$

$$I_{ij}^{sc} = \frac{1}{\pi a_{sc}^3} \int d\mathbf{r}_1 e^{-(r_1+r_{1,j})/a_{sc}} \frac{e^{-r_{1,j}/r_{sc}}}{r_{1,j}}, \quad (\text{B.7b})$$

mudando coordenadas (como definido na Fig. B.1), substituindo constantes (Eqs. 3.12), e já apresentando as integrais com a variável ϕ integrada ($\int_0^{2\pi} d\phi = 2\pi$),

$$I_{ij}^b = \frac{w^3}{4} \int_1^\infty d\lambda \int_{-1}^1 d\mu \frac{(\lambda^2 - \mu^2)}{\frac{R}{2}(\lambda - \mu)} e^{-w\lambda} = \frac{w^3}{2R} \int_1^\infty d\lambda \int_{-1}^1 d\mu (\lambda + \mu) e^{-w\lambda}, \quad (\text{B.8a})$$

$$I_{ij}^{sc} = \frac{w^3}{2R} \int_1^\infty d\lambda \int_{-1}^1 d\mu (\lambda + \mu) e^{-q+\lambda+m\mu}, \quad (\text{B.8b})$$

resolvendo as integrais,

$$\begin{aligned}
I_{ij}^b &= \frac{w^3}{2R} \int_{-1}^1 d\mu \int_1^\infty d\lambda (\lambda + \mu) e^{-w\lambda} \\
&= \frac{w^3}{2R} \frac{e^{-w}}{w^2} \int_{-1}^1 d\mu [(1+w) + w\mu] \\
&= \frac{1}{R} (w + w^2) e^{-w}
\end{aligned} \tag{B.9}$$

e

$$\begin{aligned}
I_{ij}^{sc} &= \frac{w^3}{2R} \int_{-1}^1 d\mu \int_1^\infty d\lambda (\lambda + \mu) e^{-q_+\lambda + m\mu} \\
&= \frac{w^3}{2R} \frac{e^{-q_+}}{q_+^2} \int_{-1}^1 d\mu [(1+q_+) + q_+\mu] e^{m\mu} \\
&= \frac{1}{R} \frac{w^3}{q_+^2} e^{-w} \left[1 + \frac{w}{m} + \frac{w}{2m^2} (e^{-2m} - 1) \right],
\end{aligned} \tag{B.10}$$

a expressão total será,

$$I_{ij}[V_{ec}(r_j)] = -\frac{e^2}{4\pi R} \left\{ \frac{1}{\epsilon_{Si}} (w + w^2) e^{-w} + \frac{1}{\epsilon_{sc}} \frac{w^3}{q_+^2} e^{-w} \left[1 + \frac{w}{m} + \frac{w}{2m^2} (e^{-2m} - 1) \right] \right\}. \tag{B.11}$$

Agora, para determinar a energia onsite, precisamos resolver a integral $I_{jj}[V_{ec}(r_i)]$, isto é, dois envelopes centrados em um mesmo sítio e um potencial em um sítio vizinho,

$$\begin{aligned}
I_{ii}[V_{ec}(r_j)] &= \int d\mathbf{r}_1 F(|\mathbf{r}_1|) V_{ec}(r_{1,j}) F(|\mathbf{r}_1|) \\
&= \frac{1}{\pi a_{sc}^3} \int d\mathbf{r}_1 e^{-2r_1/a_{sc}} V_{ec}(r_{1,j}),
\end{aligned} \tag{B.12}$$

mas uma vez, o procedimento consiste em separar a integral em dois termos,

$$I_{ii}^b = \frac{1}{\pi a_{sc}^3} \int d\mathbf{r}_1 e^{-2r_1/a_{sc}} \frac{1}{r_{1,j}}, \tag{B.13a}$$

$$I_{ii}^{sc} = \frac{1}{\pi a_{sc}^3} \int d\mathbf{r}_1 e^{-2r_1/a_{sc}} \frac{e^{-r_{1,j}/r_{sc}}}{r_{1,j}}, \tag{B.13b}$$

em coordenadas prolatas e constantes adimensionais (Eqs. 3.12),

$$I_{ii}^b = \frac{w^3}{2R} \int_1^\infty d\lambda \int_{-1}^1 d\mu (\lambda + \mu) e^{-w(\lambda+\mu)}, \tag{B.14a}$$

$$I_{ii}^{sc} = \frac{w^3}{2R} \int_1^\infty d\lambda \int_{-1}^1 d\mu (\lambda + \mu) e^{-q_+\lambda - q_-\mu}, \tag{B.14b}$$

resolvendo as integrais anteriores,

$$\begin{aligned} I_{ii}^b &= \frac{w}{2R} \int_{-1}^1 d\mu [(1+w) + w\mu] e^{-w\mu} \\ &= \frac{1}{R} [1 - (1+w) e^{-2w}], \end{aligned} \quad (\text{B.15})$$

e

$$\begin{aligned} I_{ii}^{sc} &= \frac{w^3}{q_+^3} \frac{e^{-q_+}}{2R} \int_{-1}^1 d\mu [1 + q_+ (1 + \mu)] e^{-q_+ \mu} \\ &= \frac{1}{R} \frac{w^3}{q_+^2 q_-^2} [w e^{-2m} - (w + q_+ q_-) e^{-2w}] \end{aligned} \quad (\text{B.16})$$

terminamos com,

$$I_{ii}[V_{ec}(r_j)] = -\frac{e^2}{4\pi R} \left\{ \frac{1}{\epsilon_{Si}} [1 - (1+w) e^{-2w}] + \frac{1}{\epsilon_{sc}} \frac{w^3}{q_+^2 q_-^2} [w e^{-2m} - (w + q_+ q_-) e^{-2w}] \right\}. \quad (\text{B.17})$$

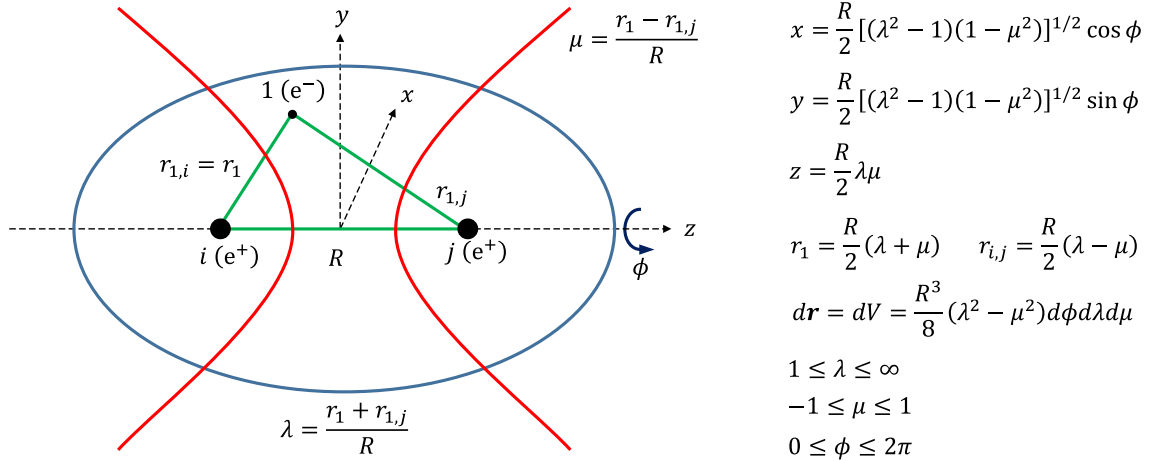


Figura B.1: Coordenadas esferoidais prolatas. No lado esquerdo, a definição de λ e μ como uma função da posição do elétron em relação aos sítios i e j , e da distância entre doadores R . Para um valor fixo de ϕ , as linhas de λ e μ constantes são elipses e hipérbolas, respectivamente. No lado direito, a definição formal de x , y , z , e as coordenadas do elétron r_1 e $r_{1,j}$ em termos do novo conjunto de coordenadas $\{\lambda, \mu, \phi\}$ e R , o infinitésimo de volume $d\mathbf{r}$ e os limites das variáveis $\{\lambda, \mu, \phi\}$.

B.2 Integrais de dois elétrons

Consideremos as integrais utilizadas na Sec. 3.3.2,

$$I_{iiii} = \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 F^2(|\mathbf{r}_2, \mathbf{i}|) F^2(|\mathbf{r}_1, \mathbf{i}|) V_{ec}(r_{21}), \quad (\text{B.18a})$$

$$I_{jiii} = \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 F^2(|\mathbf{r}_2, \mathbf{j}|) F^2(|\mathbf{r}_1, \mathbf{i}|) V_{ec}(r_{21}), \quad (\text{B.18b})$$

explicitando os envelopes,

$$I_{iiii} = \left(\frac{1}{\pi a_{sc}^3} \right)^2 \int d\mathbf{r}_2 e^{-2r_{2,i}/a_{sc}} \int d\mathbf{r}_1 V_{ee}(r_{21}) e^{-2r_{1,i}/a_{sc}}, \quad (\text{B.19a})$$

$$I_{jiii} = \left(\frac{1}{\pi a_{sc}^3} \right)^2 \int d\mathbf{r}_2 e^{-2r_{2,j}/a_{sc}} \int d\mathbf{r}_1 V_{ee}(r_{21}) e^{-2r_{1,i}/a_{sc}}, \quad (\text{B.19b})$$

de acordo com a Eq. 3.11, essas duas integrais podem ser separadas em um termo devido ao potencial puro e outro correspondendo ao potencial blindado,

$$I_{iiii}^b = \left(\frac{1}{\pi a_{sc}^3} \right)^2 \int d\mathbf{r}_2 e^{-2r_{2,i}/a_{sc}} \int d\mathbf{r}_1 \frac{1}{r_{21}} e^{-2r_{1,i}/a_{sc}}, \quad (\text{B.20a})$$

$$I_{jiii}^b = \left(\frac{1}{\pi a_{sc}^3} \right)^2 \int d\mathbf{r}_2 e^{-2r_{2,j}/a_{sc}} \int d\mathbf{r}_1 \frac{1}{r_{21}} e^{-2r_{1,i}/a_{sc}}, \quad (\text{B.20b})$$

$$I_{iiii}^{sc} = \left(\frac{1}{\pi a_{sc}^3} \right)^2 \int d\mathbf{r}_2 e^{-2r_{2,i}/a_{sc}} \int d\mathbf{r}_1 \frac{e^{-r_{21}/r_{sc}}}{r_{21}} e^{-2r_{1,i}/a_{sc}}, \quad (\text{B.20c})$$

$$I_{jiii}^{sc} = \left(\frac{1}{\pi a_{sc}^3} \right)^2 \int d\mathbf{r}_2 e^{-2r_{2,j}/a_{sc}} \int d\mathbf{r}_1 \frac{e^{-r_{21}/r_{sc}}}{r_{21}} e^{-2r_{1,i}/a_{sc}}. \quad (\text{B.20d})$$

Em cada parte, a primeira integração (em \mathbf{r}_1), é comum ao termo de Hubbard e direto,

$$D^b(r_{2,i}) = \left(\frac{1}{\pi a_{sc}^3} \right) \int d\mathbf{r}_1 e^{-2r_{1,i}/a_{sc}} \frac{1}{r_{21}}, \quad (\text{B.21a})$$

$$D^{sc}(r_{2,i}) = \left(\frac{1}{\pi a_{sc}^3} \right) \int d\mathbf{r}_1 e^{-2r_{1,i}/a_{sc}} \frac{e^{-r_{21}/r_{sc}}}{r_{21}}, \quad (\text{B.21b})$$

mudando as variáveis, de acordo com a Fig. B.2, fazendo $w_2 = r_{2,i}/a_{sc}$, $m_2 = r_{2,i}/2r_{sc}$ e $q_{2,\pm} = (w_2 \pm m_2)$, e integrando em ϕ ,

$$D^b(r_{2,i}) = \left(\frac{w_2^3}{2r_{2,i}} \right) \int_{-1}^1 d\mu \int_1^\infty d\lambda (\lambda + \mu) e^{-w_2(\lambda+\mu)} \quad (\text{B.22a})$$

$$\begin{aligned} D^{sc}(r_{2,i}) &= \left(\frac{w_2^3}{2r_{2,i}} \right) \int_{-1}^1 d\mu \int_1^\infty d\lambda (\lambda + \mu) e^{-w_2(\lambda+\mu)} e^{-m_2(\lambda-\mu)} \\ &= \left(\frac{w_2^3}{2r_{2,i}} \right) \int_{-1}^1 d\mu \int_1^\infty d\lambda (\lambda + \mu) e^{-q_{2,+}\lambda - q_{2,-}\mu}. \end{aligned} \quad (\text{B.22b})$$

Como pode-se ver, comparando as Figs. B.1 e B.2 o problema the dois doadores e um elétron é bastante semelhante ao problema de dois elétrons e um doador. De fato, escrevendo essas integrais com o conjunto de constantes auxiliares $\{w_2, m_2, q_{2,\pm}\}$ e $r_{2,i}$, é possível observar que integrais equivalentes às D^b e D^{sc} já foram resolvidas nas Eqs. B.16 e B.15 mas em termos de $\{w, m, q_{\pm}\}$ e R . No primeiro conjunto de integrais consideramos uma densidade eletrônica em torno do sítio i interagindo com uma carga pontual no caroço j . Trocando R por $r_{2,i}$, consideramos agora uma

densidade eletrônica interagindo com um potencial eletrônico pontual ambos com origem em um sítio i . Então, fazendo $r_{2,i}$ explícito e reescrevendo as expressões em termos das constantes adimensionais originais apresentadas nas Eqs. 3.12,

$$\begin{aligned} D^b(r_{2,i}) &= \frac{1}{r_{2,i}} \left[1 - \left(1 + \frac{r_{2,i}}{a_{sc}} \right) e^{-2r_{2,i}/a_{sc}} \right] \\ &= \frac{1}{r_{2,i}} - \left[\frac{1}{r_{2,i}} + \left(\frac{w}{R} \right) \right] e^{-(2w/R)r_{2,i}} \end{aligned} \quad (\text{B.23})$$

e

$$D^{sc}(r_{2,i}) = \frac{1}{r_{2,i}} \frac{w_2^3}{q_{+,2}^2 q_{-,2}^2} \left[\frac{r_{2,i}}{a_{sc}} e^{-r_{2,i}/r_{sc}} - \left(\frac{r_{2,i}}{a_{sc}} + q_{+,2} q_{-,2} \right) e^{-2r_{2,i}/a_{sc}} \right], \quad (\text{B.24a})$$

$$q_{+,2} q_{-,2} = r_{2,i}^2 \left(\frac{1}{a_{sc}^2} - \frac{1}{4r_{sc}^2} \right) = \frac{r_{2,i}^2}{R^2} (w^2 - m^2) = r_{2,i}^2 \frac{q_+ q_-}{R^2}, \quad (\text{B.24b})$$

$$\begin{aligned} D^{sc}(r_{2,i}) &= \frac{R^4}{r_{2,i}} \frac{1}{a_{sc}^3 q_+^2 q_-^2} \left[\frac{1}{a_{sc}} e^{-r_{2,i}/r_{sc}} - \left(\frac{1}{a_{sc}} + r_{2,i} \frac{q_+ q_-}{R^2} \right) e^{-2r_{2,i}/a_{sc}} \right] \\ &= \frac{w^3}{q_+^2 q_-^2} \left[\frac{w}{r_{2,i}} e^{-(2m/R)r_{2,i}} - \left(\frac{w}{r_{2,i}} + \frac{q_+ q_-}{R} \right) e^{-(2w/R)r_{2,i}} \right]. \end{aligned} \quad (\text{B.24c})$$

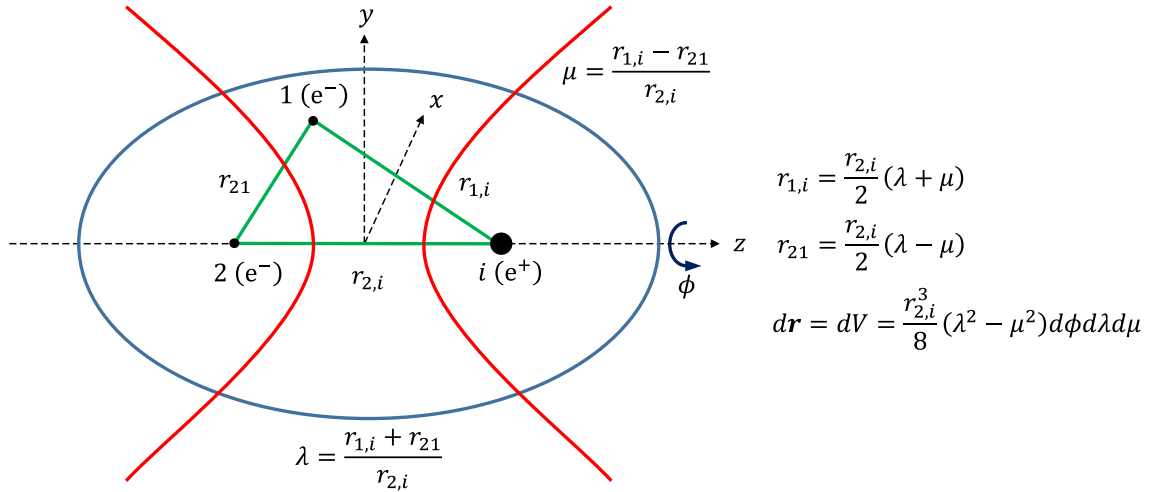


Figura B.2: Coordenadas esféricas prolatas, para dois elétrons e um caroço. Na Eq. B.21, nós consideramos uma distância fixa $r_{2,i}$, definindo μ e λ em termos das distâncias variantes $r_{1,i}$ e r_{21} , com volume infinitesimal definido como escrito.

Focando no termo de Hubbard,

$$\begin{aligned} I_{iii}^b &= \left(\frac{1}{\pi a_{sc}^3} \right) \int d\mathbf{r}_2 e^{-2r_{2,i}/a_{sc}} D^b(r_{2,i}) \\ &= \left(\frac{1}{\pi a_{sc}^3} \right) \int d\mathbf{r}_2 e^{-2r_{2,i}/a_{sc}} \left\{ \frac{1}{r_{2,i}} - \left[\frac{1}{r_{2,i}} + \left(\frac{w}{R} \right) \right] e^{-(2w/R)r_{2,i}} \right\}, \end{aligned} \quad (\text{B.25a})$$

$$\begin{aligned} I_{iii}^{sc} &= \left(\frac{1}{\pi a_{sc}^3} \right) \int d\mathbf{r}_2 e^{-2r_{2,i}/a_{sc}} D^{sc}(r_{2,i}) \\ &= \left(\frac{1}{\pi a_{sc}^3} \right) \int d\mathbf{r}_2 e^{-(2w/R)r_{2,i}} \frac{w^3}{q_+^2 q_-^2} \left[\frac{w}{r_{2,i}} e^{-(2m/R)r_{2,i}} - \left(\frac{w}{r_{2,i}} + \frac{q_+ q_-}{R} \right) e^{-(2w/R)r_{2,i}} \right] \end{aligned} \quad (\text{B.25b})$$

essas integrais de um centro podem ser resolvidas em coordenadas esféricas, onde $d\mathbf{r} = r^2 \sin\theta dr d\theta d\phi$ com dependência angular feita trivial, $\int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi d\theta \sin\theta = 4\pi$, devido à dependência exclusiva em r . Sendo portanto necessário realizar apenas uma integral em $r_2 = r_{2,i} = r$ simplificando todo o processo. Usando a Eq. B.3 (para $y = 0$),

$$\begin{aligned} I_{iii}^b &= \left(\frac{4}{a_{sc}^3} \right) \int_0^\infty dr \left\{ r e^{-(2w/R)r} - \left[r + \left(\frac{w}{R} \right) r^2 \right] e^{-(4w/R)r} \right\} \\ &= \left(\frac{4}{a_{sc}^3} \right) \left\{ \frac{a_{sc}^2}{4} - \frac{a_{sc}^2}{16} - \frac{a_{sc}^2}{32} \right\} = \frac{1}{a_{sc}} \frac{5}{8}, \end{aligned} \quad (\text{B.26a})$$

$$\begin{aligned} I_{iii}^{sc} &= \left(\frac{4}{a_{sc}^3} \right) \left(\frac{w^3}{q_+^2 q_-^2} \right) \int_0^\infty dr \left\{ w r e^{-[2q_+/R]r} - \left[w r + \left(\frac{q_+ q_-}{R} \right) r^2 \right] e^{-(4w/R)r} \right\} \\ &= \left(\frac{4}{a_{sc}^3} \right) \left(\frac{16 a_{sc}}{R k_+^2 k_-^2} \right) \left\{ \frac{R a_{sc}}{k_+^2} - \frac{R a_{sc}}{16} + \frac{R a_{sc}}{128} k_+ k_- \right\} \\ &= \left(\frac{1}{a_{sc}} \right) \left(\frac{1}{k_+^2 k_-^2} \right) \left\{ \frac{64}{k_+^2} - 4 + \frac{1}{2} k_+ k_- \right\}. \end{aligned} \quad (\text{B.26b})$$

Para reforçar que não há dependência explícita do parâmetro de Hubbard com a distância entre doadores, os resultados são apresentados em termos de um outro conjunto de constantes adimensionais independentes de R , $k_\pm = (a_{sc} \pm 2r_{sc})/r_{sc}$.

Já o termo direto será,

$$I_{jij}^b = \left(\frac{1}{\pi a_{sc}^3} \right) \int d\mathbf{r}_2 e^{-2r_{2,j}/a_{sc}} \left\{ \frac{1}{r_{2,i}} - \left[\frac{1}{r_{2,i}} + \left(\frac{w}{R} \right) \right] e^{-(2w/R)r_{2,i}} \right\}, \quad (\text{B.27a})$$

$$I_{jij}^{sc} = \left(\frac{1}{\pi a_{sc}^3} \right) \left(\frac{w^3}{q_+^2 q_-^2} \right) \int d\mathbf{r}_2 e^{-2r_{2,j}/a_{sc}} \left[\frac{w}{r_{2,i}} e^{-(2m/R)r_{2,i}} - \left(\frac{w}{r_{2,i}} + \frac{q_+ q_-}{R} \right) e^{-(2w/R)r_{2,i}} \right], \quad (\text{B.27b})$$

e será resolvido em coordenadas esferoidais prolatas como na Fig. B.1.

A solução para o potencial puro será,

$$\begin{aligned}
I_{jij}^b &= \left(\frac{w^3}{4R} \right) \int_{-1}^1 d\mu \int_1^\infty d\lambda e^{-w(\lambda-\mu)} (\lambda^2 - \mu^2) \\
&\quad \left\{ \frac{2}{(\lambda + \mu)} - \left[\frac{2}{(\lambda + \mu)} + w \right] e^{-w(\lambda+\mu)} \right\} \\
&= \left(\frac{w^3}{4R} \right) \int_{-1}^1 d\mu \int_1^\infty d\lambda \left\{ 2(\lambda - \mu) e^{-w(\lambda-\mu)} - 2(\lambda - \mu) e^{-2w\lambda} + w(\lambda^2 - \mu^2) e^{-2w\lambda} \right\} \\
&= \frac{1}{R} \left[1 - \left(1 + \frac{11}{8}w + \frac{3}{4}w^2 + \frac{1}{6}w^3 \right) e^{-2w} \right] \tag{B.28}
\end{aligned}$$

mas a mesma integral com um potencial blindado não leva a um resultado tão simples, ou compacto,

$$\begin{aligned}
I_{jij}^{sc} &= \left(\frac{w^6}{q_+^2 q_-^2} \frac{1}{4R} \right) \int_{-1}^1 d\mu \int_1^\infty d\lambda \\
&\quad (\lambda^2 - \mu^2) e^{-w(\lambda-\mu)} \left[\frac{2w}{(\lambda + \mu)} e^{-w(\lambda+\mu)} - \left(\frac{2w}{(\lambda + \mu)} + q_+ q_- \right) e^{-w(\lambda+\mu)} \right] \\
&= \left(\frac{w^6}{q_+^2 q_-^2} \frac{1}{4R} \right) \int_{-1}^1 d\mu \int_1^\infty d\lambda \\
&\quad \left\{ 2w(\lambda - \mu) e^{-q_+ \lambda + q_- \mu} - [2w(\lambda - \mu) + q_+ q_- (\lambda^2 - \mu^2)] e^{-2w\lambda} \right\} \\
&= \frac{1}{R} \left(\frac{w^3}{24q_+^4 q_-^4} \right) (24w^5 e^{-2m} + P_d e^{-2w}), \tag{B.29}
\end{aligned}$$

onde,

$$P_d = -24w^4 (w + q_+ q_-) - q_+^2 q_-^2 [6w^2 (1 + 2w) + q_+ q_- (3 + 6w + 4w^2)]. \tag{B.30}$$

Apêndice C

Contagem de Nós

Para ilustrar o uso da técnica de contagem de nós, apresentamos um exemplo simples e bem conhecido, o oscilador harmônico quântico em 1D.

C.1 Oscilador harmônico quântico

As soluções, níveis de energia e funções de onda, para o oscilador harmônico quântico em 1D podem ser encontradas em livros textos de física quântica e são apresentadas abaixo acompanhadas de seu Hamiltoniano.

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2}mw^2\hat{x}^2, \quad (\text{C.1a})$$

$$\Psi_n(x) = \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} \left(\frac{mw}{\pi\hbar}\right)^{1/4} H_n\left(\sqrt{\frac{mw}{\hbar}}x\right) \text{Exp}\left[-\left(\frac{mw}{\hbar}\right)\frac{x^2}{2}\right], \quad (\text{C.1b})$$

$$E_n = \hbar w \left(n + \frac{1}{2}\right), \quad (\text{C.1c})$$

para uma partícula de massa m e momento angular w , onde \hat{x} e \hat{p} são operadores de posição e momento, respectivamente, e \hbar a constante reduzida de Planck. A forma funcional das funções de onda dos níveis de energia n é determinada pelos polinômios de Hermite $[H_n(u)]$ e de um decaimento Gaussiano $\left[\text{Exp}\left(-\frac{u^2}{2}\right)\right]$, esses dois sendo funções da coordenada espacial efetiva $u = \sqrt{mw/\hbar}x$.

Como esperado, resultados na Fig. C.1 mostram um aumento constante e unitário no número de nós com o nível de energia, sugerindo uma já esperada DOS constante, ou seja, temos um conjunto de estados discretos, não degenerados, todos eles com uma mesma densidade de probabilidade.

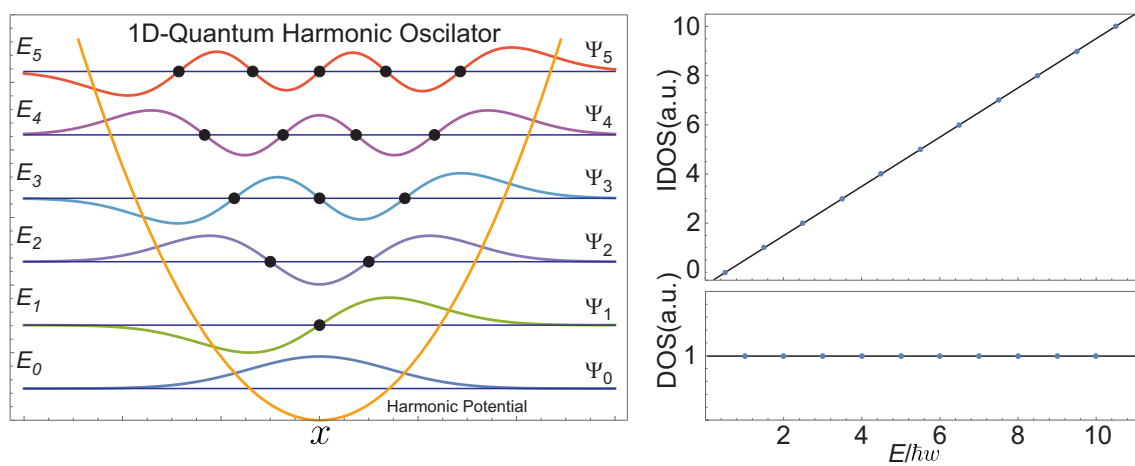


Figura C.1: Oscilador harmônico quântico, em 1D. Na parte esquerda, funções de onda Ψ_n (não normalizadas) são mostradas por nível de energia E_n . Na parte direita, DOS e IDOS são apresentadas em unidades arbitrárias.

Apêndice D

Funções de Green

Neste apêndice consideramos uma forma matricial de ordem superior para as funções de Green. Esse aumento na complexidade da definição do operador de Green simplifica os procedimentos de extrair propriedades físicas dos sistemas considerados. Em especial, no uso das equações de Dyson para sistemas mais complexos.

D.1 Equações de Dyson generalizadas

Equações de Green são definidas formalmente como,

$$\hat{G} = \left(E \cdot \hat{1} - \hat{H} \right)^{-1}, \quad (\text{D.1a})$$

$$\left(E \cdot \hat{1} - \hat{H} \right) \cdot \hat{G} = \hat{1}. \quad (\text{D.1b})$$

Chamaremos a representação da Eq. D.1b na base de orbitais localizados nos sítios da rede (i, j, l) como equações de Dyson [66, 67],

$$\begin{aligned} \langle i | \left(\hat{E} - \hat{H} \right) \cdot \hat{G} | j \rangle &= \langle i | \hat{1} | j \rangle, \\ EG_{ij} - \sum_l H_{il} G_{lj} &= \delta_{ij}, \end{aligned} \quad (\text{D.2a})$$

esse conjunto de equações relaciona os elementos escalares da matriz de Green.

Mas de mesmo modo é possível extrair da representação apresentada na Eq. D.1b uma relação entre subespaços (α, β, γ) das matrizes Hamiltoniano e de Green,

$$\hat{E} \cdot \hat{G}_{\alpha\beta} - \sum_{\gamma} \hat{H}_{\alpha\gamma} \cdot \hat{G}_{\gamma\beta} = \delta_{\alpha\beta} \hat{1}, \quad (\text{D.3})$$

nos referimos a esse conjunto de equações como equações de Dyson generalizadas.

Em Hamiltonianos de um elétron, a praticidade introduzida pelo uso das equações de Dyson generalizadas é baseada na boa escolha das dimensões dos subespaços. A

escolha pode ser feita de forma a simplificarmos a abordagem de Hamiltonianos correspondentes a diversas geometrias de rede e/ou diferentes alcances de hopping. Na Fig. D.1(a) e (b) são dados exemplos de escolha de subespaços para estruturas 1D e quase-1D. Ao tratar de tais estruturas, o procedimento pode ser realizado de tal forma que ao final obteremos, de forma geral, uma cadeia unidimensional. Essa cadeia equivalente apresentará como termos do Hamiltoniano, energias no sítio ($\hat{\epsilon}$) e elementos de hopping de primeiros vizinhos (\hat{t}), ambos matriciais [ver Fig. D.1(c)].

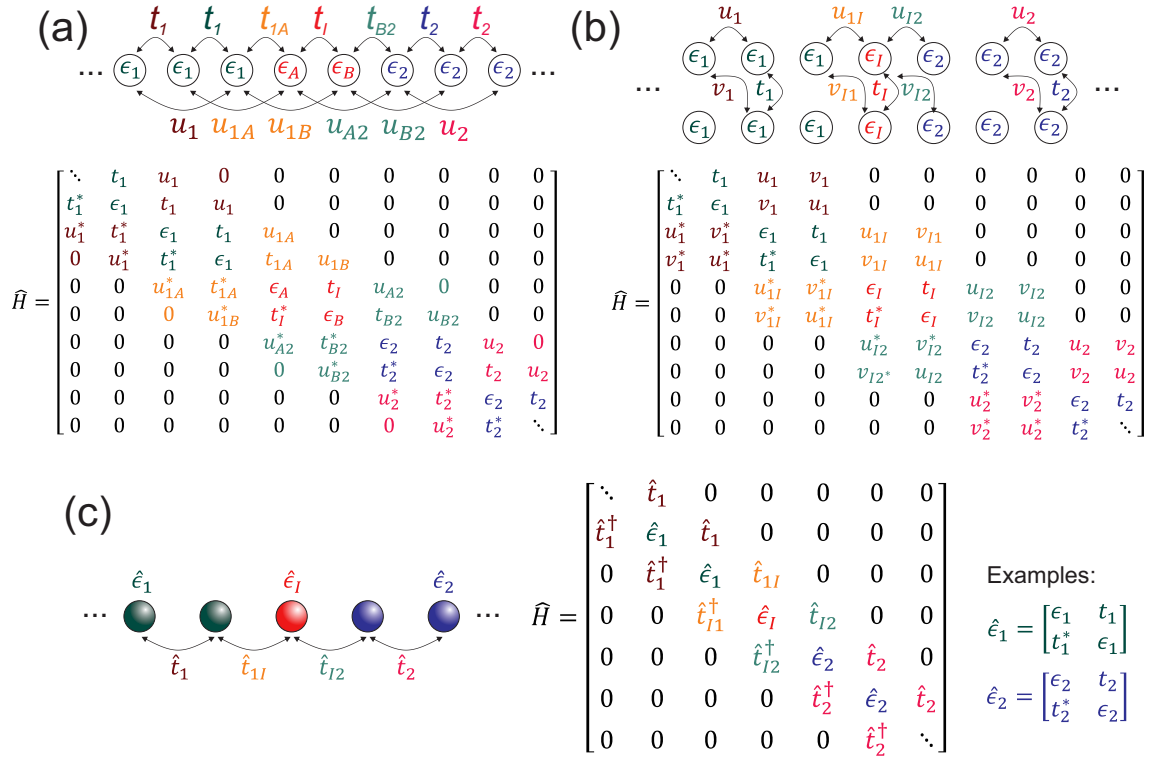


Figura D.1: Heteroestruturas com hopping até segundos vizinhos. (a) Cadeia linear. (b) Estrutura quase 1D de largura 2. (c) Todas as estruturas com topologias semelhantes podem ser representadas pela mesma cadeias unidimensional com energia onsite e hopping matriciais. Para larguras maiores ou hopping de maior ordem a dimensão de \hat{t} e $\hat{\epsilon}$ deve ser aumentada.

Na Fig. D.1, para cadeias com interação até segundos vizinhos (a) ou uma faixa de dois sítios de largura (b), escolhemos subespaços correspondentes no espaço real a dímeros de tal modo que o Hamiltoniano pode ser reescrito como em (c), onde cada elemento (\hat{m}) é uma matriz na mesma base do Hamiltoniano. Esse procedimento geral, se aplica a estruturas homogêneas ($\hat{\epsilon}_1 = \hat{\epsilon}_I = \hat{\epsilon}_2$, $\hat{t}_1 = \hat{t}_{1I} = \hat{t}_{I2} = \hat{t}_2$) e semi-infinitas ($\hat{\epsilon}_1 = 0$, $\hat{\epsilon}_I = \hat{\epsilon}_2$, $\hat{t}_1 = \hat{t}_{1I} = 0$, $\hat{t}_{I2} = \hat{t}_2$), inclusive.

D.2 Método de dizimação de matrizes de Green

Como forma de tratar o sistema de equações de Dyson generalizadas (infinito e acoplado), estendemos o usual procedimento de dizimação [68]. Primeiramente, buscamos decompor o sistema em subespaços que o reproduzem, sem superposições ou faltas, e que além disso constituem uma cadeia com acoplamento limitado aos setores primeiros vizinhos, como na Fig. D.1 (c). Feita a decomposição, ao longo das iterações setores da matriz de Green são substituídos na equação de Dyson (Eq. D.3) dos setores não dizimados através de relações de recorrência para energias onsite e hopping. Após N iterações, a convergência é atingida se $\hat{t}^{(N)} \rightarrow 0$, nesse ponto observamos um sítio efetivo com energia onsite $\hat{\epsilon}^{(N)}$.

D.2.1 Procedimento

Um esquema simplificado da dizimação de uma cadeia com elementos matriciais pode ser visto na Fig. D.2. As relações de recorrência a serem exploradas ao longo das iterações serão, no exemplo dado na Fig. D.1,

$$\hat{g}_1^{(n)} = \left[(E + z.i) \cdot \hat{1} - \hat{\epsilon}_1^{(n)} \right]^{-1}, \quad \hat{g}_2^{(n)} = \left[(E + z.i) \cdot \hat{1} - \hat{\epsilon}_2^{(n)} \right]^{-1}, \quad (\text{D.4a})$$

$$\hat{\epsilon}_1^{(n+1)} = \hat{\epsilon}_1^{(n)} + \hat{t}_1^{\dagger(n)} \cdot \hat{g}_1^{(n)} \cdot \hat{t}_1^{(n)} + \hat{t}_1^{(n)} \cdot \hat{g}_1^{(n)} \cdot \hat{t}_1^{\dagger(n)}, \quad (\text{D.4b})$$

$$\hat{\epsilon}_I^{(n+1)} = \hat{\epsilon}_I^{(n)} + \hat{t}_{1I}^{\dagger(n)} \cdot \hat{g}_1^{(n)} \cdot \hat{t}_{1I}^{(n)} + \hat{t}_{I2}^{(n)} \cdot \hat{g}_2^{(n)} \cdot \hat{t}_{I2}^{\dagger(n)},$$

$$\hat{\epsilon}_2^{(n+1)} = \hat{\epsilon}_2^{(n)} + \hat{t}_2^{\dagger(n)} \cdot \hat{g}_2^{(n)} \cdot \hat{t}_2^{(n)} + \hat{t}_2^{(n)} \cdot \hat{g}_2^{(n)} \cdot \hat{t}_2^{\dagger(n)},$$

$$\hat{t}_1^{(n+1)} = \hat{t}_1^{(n)} \cdot \hat{g}_1^{(n)} \cdot \hat{t}_1^{(n)}, \quad \hat{t}_{1I}^{(n+1)} = \hat{t}_1^{(n)} \cdot \hat{g}_1^{(n)} \cdot \hat{t}_{1I}^{(n)}, \quad (\text{D.4c})$$

$$\hat{t}_{I2}^{(n+1)} = \hat{t}_{I2}^{(n)} \cdot \hat{g}_2^{(n)} \cdot \hat{t}_2^{(n)}, \quad \hat{t}_2^{(n+1)} = \hat{t}_2^{(n)} \cdot \hat{g}_2^{(n)} \cdot \hat{t}_2^{(n)},$$

$$\hat{t}_1^{\dagger(n+1)} = \hat{t}_1^{\dagger(n)} \cdot \hat{g}_1^{(n)} \cdot \hat{t}_1^{\dagger(n)}, \quad \hat{t}_{1I}^{\dagger(n+1)} = \hat{t}_1^{\dagger(n)} \cdot \hat{g}_1^{(n)} \cdot \hat{t}_{1I}^{\dagger(n)}, \quad (\text{D.4d})$$

$$\hat{t}_{I2}^{\dagger(n+1)} = \hat{t}_{I2}^{\dagger(n)} \cdot \hat{g}_2^{(n)} \cdot \hat{t}_2^{\dagger(n)}, \quad \hat{t}_2^{\dagger(n+1)} = \hat{t}_2^{\dagger(n)} \cdot \hat{g}_2^{(n)} \cdot \hat{t}_2^{\dagger(n)},$$

onde $z.i$ é uma parte imaginária somada à energia com intenção de evitar os pólos. O termo z tomado tão pequeno quanto possível terá pouca influência nas grandezas obtidas a partir das funções de Green. Essas equações se aplicam a todo sistema equivalente a uma heteroestrutura 1D com termos do Hamiltoniano matriciais. Todas as matrizes de parâmetro são função das matrizes \hat{g} como definidas na Eq. D.4a. Note que, durante o processo de dizimação, as matrizes de energias onsite (Eq. D.4b) dependem de dois conjuntos de hopping (Eqs. D.4c e D.4d). Um deles começando o processo de dizimação por $\hat{t}^{(0)} = \hat{t}$ e outro pelos seus complexos conjugados ($\hat{t}^{\dagger(0)} = \hat{t}^\dagger$). Iterados de forma independente, pois $\hat{t}^{(n)} \neq [\hat{t}_1^{(n)}]^\dagger$. No entanto se o Hamiltoniano original for escrito em forma matricial em termos de elementos de hopping reais é suficiente considerar $\hat{t}^{(n)}$, pois $\hat{t}^{\dagger(n)}$ será seu transposto.

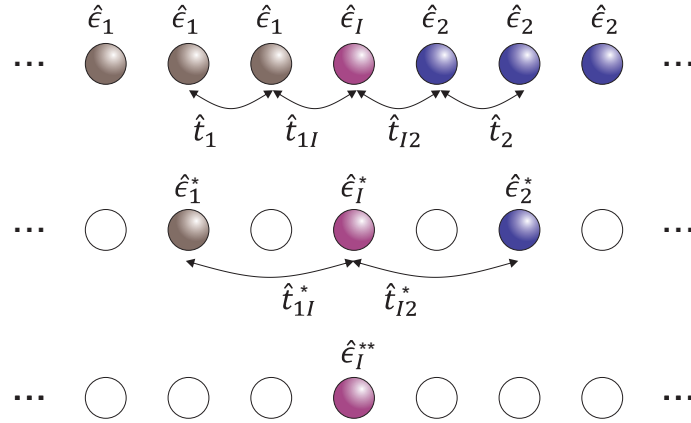


Figura D.2: No processo de dizimação das matrizes de Green, aniquilamos sítios intercalados até que as matrizes de hopping tendam a zero e tenhamos um só sítio efetivo com energia onsite matricial e complexa contendo toda a informação sobre o sistema completo.

Aplicando tais relações de recorrência com \hat{t} e $\hat{\epsilon}$ como definidos na Fig. D.1(a) reproduzimos o método de dizimação por dímeros [69, 70]. Aumentando o tamanho de \hat{t} e $\hat{\epsilon}$, de acordo, estruturas mais complexas como faixas podem ser exploradas.

D.3 Técnica de dobramento

A versatilidade da representação por subespaços não se restringe ao Hamiltoniano monoelétrônico. Consideremos a seguinte representação para o Hamiltoniano CI com interação eletrônica como na Fig. 5.1,

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} \hat{H}_{00} & \hat{H}_{01} \\ \hat{H}_{10} & \hat{H}_{11} \end{pmatrix}, \quad (\text{D.5})$$

onde,

$$\hat{H}_{00} = \begin{pmatrix} V & 0 \\ 0 & V \end{pmatrix}, \quad \hat{H}_{11} = \begin{pmatrix} U & 0 \\ 0 & U \end{pmatrix}, \quad \hat{H}_{10} = \begin{pmatrix} -t & t \\ -t & t \end{pmatrix} = \hat{H}_{01}^\dagger. \quad (\text{D.6})$$

Definindo a função de Green do Hamiltoniano, para uma energia E como

$$\hat{G} = (\hat{E} - \hat{H})^{-1} = \begin{pmatrix} \hat{G}_{00} & \hat{G}_{01} \\ \hat{G}_{10} & \hat{G}_{11} \end{pmatrix}, \quad \hat{E} = E \cdot \hat{1}, \quad (\text{D.7})$$

pode-se explorar o conjunto de equações de Dyson na forma matricial (Eq. D.3) para dobrar o espaço de Hilbert completo no subespaço de únicas ocupações. Nesse caso

específico,

$$\widehat{E}\widehat{G}_{00} - \widehat{H}_{00}\widehat{G}_{00} - \widehat{H}_{01}\widehat{G}_{10} = \widehat{1} \Rightarrow (\widehat{E} - \widehat{H}_{00})\widehat{G}_{00} - \widehat{H}_{01}\widehat{G}_{10} = \widehat{1}, \quad (\text{D.8a})$$

$$\begin{aligned} \widehat{E}\widehat{G}_{10} - \widehat{H}_{10}\widehat{G}_{00} - \widehat{H}_{11}\widehat{G}_{10} = 0 &\Rightarrow (\widehat{E} - \widehat{H}_{11})\widehat{G}_{10} = \widehat{H}_{10}\widehat{G}_{00}, \\ \widehat{G}_{10} &= (\widehat{E} - \widehat{H}_{11})^{-1} \widehat{H}_{10}\widehat{G}_{00}, \end{aligned} \quad (\text{D.8b})$$

resolvendo para \widehat{G}_{00} ,

$$\begin{aligned} \left[(\widehat{E} - \widehat{H}_{00}) - \widehat{H}_{01} (\widehat{E} - \widehat{H}_{11})^{-1} \widehat{H}_{10} \right] \widehat{G}_{00} &= \widehat{1}, \\ \widehat{G}_{00} &= \left\{ \widehat{E} - \left[\widehat{H}_{00} + \widehat{H}_{01} (\widehat{E} - \widehat{H}_{11})^{-1} \widehat{H}_{10} \right] \right\}^{-1}, \end{aligned} \quad (\text{D.9})$$

agora podemos comparar essa expressão com a função de Green como definida na Eq. D.7 para extrair um Hamiltoniano efetivo,

$$\widehat{H}_{eff} = \widehat{H}_{00} + \widehat{H}_{01} \cdot (\widehat{E} - \widehat{H}_{11})^{-1} \cdot \widehat{H}_{10}. \quad (\text{D.10})$$

O Hamiltoniano efetivo introduzido pela técnica de dobramento descreve o sistema físico completo, mas opera apenas no subespaço desejado. A dependência em energia (E), introduzida por essa aproximação, pode ser desprezada se: (a) os elementos de hopping entre os subespaços considerados for suficientemente pequenos e (b) os subespaços estejam bem separado em energia. Essas condições são consistentes com $(U - V) \gg 4t$. Sendo essas condições observadas podemos dizer que a aproximação é adequada e uma boa descrição pode ser obtida se substituirmos E pela energia típica dos estados no espaço de Hilbert reduzido, nesse caso, V .

$$\widehat{H}_{eff} = \begin{pmatrix} V & 0 \\ 0 & V \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} -t & -t \\ t & t \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} E - U & 0 \\ 0 & E - U \end{pmatrix}^{-1} \cdot \begin{pmatrix} -t & t \\ -t & t \end{pmatrix} \quad (\text{D.11})$$

$$= \begin{pmatrix} \frac{-2t^2 + (U - V)V}{U - V} & \frac{2t^2}{U - V} \\ \frac{2t^2}{U - V} & \frac{-2t^2 + (U - V)V}{U - V} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} E_0 & t_J \\ t_J & E_0 \end{pmatrix} \quad (\text{D.12})$$

Integrando os estados duplamente ocupados ao subespaço de únicas ocupações, criamos uma interação efetiva entre estados singlete e tripleto. Nós temos então,

$$E_S = \frac{-4t^2 + (U - V)V}{U - V}, \quad \Psi_S = \frac{1}{\sqrt{2}} [|1_\uparrow 2_\downarrow\rangle - |1_\downarrow 2_\uparrow\rangle], \quad (\text{D.13a})$$

$$E_T = V, \quad \Psi_T = \frac{1}{\sqrt{2}} [|1_\uparrow 2_\downarrow\rangle + |1_\downarrow 2_\uparrow\rangle], \quad (\text{D.13b})$$

$$t_J = \frac{2t^2}{U - V}, \quad (\text{D.13c})$$

para $U > V$, teremos um acoplamento de troca t_J positivo e portanto $E_S < E_T$, i.e, o estado fundamental é o singlete de spin.

Apêndice E

Parâmetros e o espectro de energia

Exploramos aqui o impacto de cada um dos termos do Hamiltoniano de Hubbard estendido no espectro de energias. São eles: energia onsite (ε), hopping (t), Hubbard (U) e direto (V). Consideramos dois regimes de densidade, determinados pela distância entre doadores, $R_0 = 3.07$ nm e 7.7 nm para cadeias de oito sítios e banda semi-cheia.

Na Fig. E.1, observamos a introdução aos poucos dos parâmetros devidos para direção cristalográfica, condições de contorno e R_0 como indicados. Nos primeiros quadros (energia onsite), observamos que em condições de contorno abertas há a formação de cinco bandas definidas pela ocupação dos sítios de interface. Por outro lado em condições de contorno abertas todos os estados permanecem degenerados. Ao introduzir a energia de hopping ocorre um alargamento das bandas de energia nos sítios. A energia de Hubbard induz a formação de novas bandas ao aumentar as energias de auto-estados em função das dupla ocupações, esse efeito é bem pronunciado no último painel (condições de contorno periódicas e $R_0 = 7.7$ nm), por não haver competição das bandas de interface com as bandas de Hubbard ou um grande alargamento da banda pelo termo t . Nos últimos quadros, há a inclusão do termo direto. Ao introduzir o termo direto há uma abertura das bandas de Hubbard em sub-bandas com diferente ocupação de sítios primeiros vizinhos. A abertura das bandas provoca uma diminuição do gap de Mott, fechando um gap de cerca de 25 meV no terceiro painel (condições de contorno periódicas e $R_0 = 3.07$ nm) evitando a transição de Mott metal-isolante. O segundo e o quarto painéis ($R_0 = 7.7$ nm, ambas as condições de contorno) permanecem em um regime de isolante de Mott.

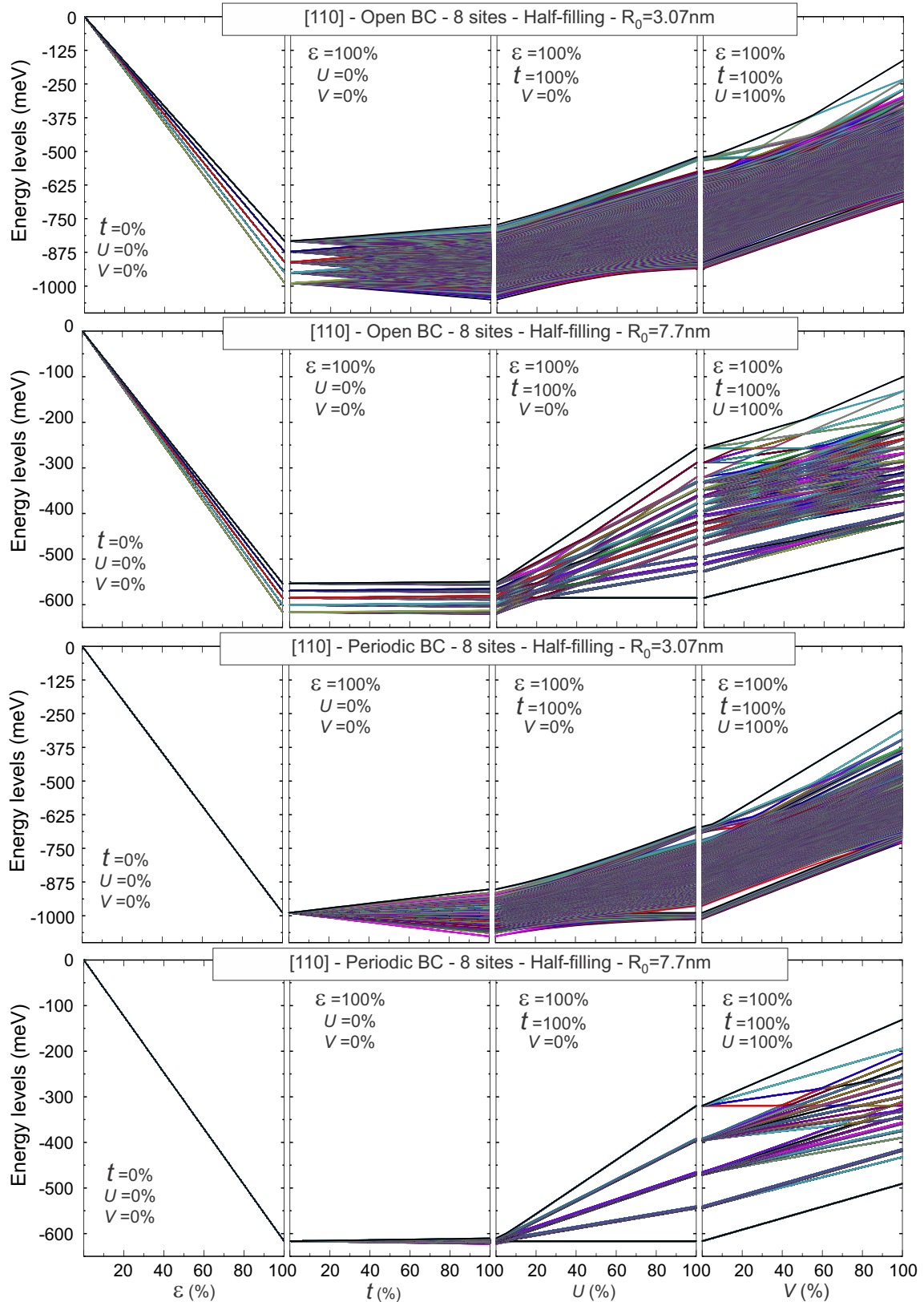


Figura E.1: Parâmetros do Hamiltoniano de Hubbard estendido introduzidos aos poucos para cadeias de oito sítios em banda semi-cheia implantadas ao longo da direção cristalográfica [110]. Os parâmetros são energia onsite (ϵ), hopping (t), Hubbard (U) e direto (V). Condições de contorno e R_0 estão indicados em cada painel.

Mitigating valley-driven localization in atomically thin dopant chains in Si

Amintor Dusko,^{*} A. L. Saraiva, and Belita Koiller*Instituto de Física, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Caixa Postal 68528, 21941-972 Rio de Janeiro, Brazil*

(Received 31 March 2016; revised manuscript received 8 August 2016; published 19 September 2016)

A theoretical study of the localization properties of nanowires of dopants in silicon (Si) fabricated by ionic implantation or scanning tunnel microscope lithography is presented for a model incorporating the currently unavoidable imprecision in individual donor positioning. Experiments have shown that Ohm's law holds in some cases, in apparent defiance to the Anderson localization theory in one dimension. We investigate how valley interference affects the traditional theory of electronic structure of disordered systems. Each isolated donor orbital is realistically described by multivalley effective-mass theory. We extend this model to describe chains of donors as a linear combination of dopant orbitals. Disorder in donor positioning is taken into account, leading to an intricate disorder distribution of hoppings between nearest-neighbor donor sites (donor-donor tunnel coupling)—an effect of valley interference. A decay length, related to the usual localization length, is obtained for phosphorous (P) donor chains from a transfer-matrix approach and is further compared with the chain length. We quantitatively determine the impact of uncertainties δR in the implantation position relative to a target and also compare our results with those obtained without valley interference. We analyze systematically the aimed interdonor separation dependence (R_0) and show that fairly diluted donor chains ($R_0 = 7.7$ nm) may be as long as 100 nm before the effective onset of Anderson localization, as long as the positioning error is under a lattice parameter ($\delta R < 0.543$ nm).

DOI: [10.1103/PhysRevB.94.115425](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.94.115425)

I. INTRODUCTION

On demand fabrication of dopant arrangements in silicon is made possible by recent scanning tunnel microscope (STM) lithography techniques. Nanowires constructed with this technique obey Ohm's law, in apparent defiance to the Anderson localization theorem [1,2]. Even in quasi-one-dimensional systems constructed through ionic implantation of donors, for which positional disorder is significantly larger, metal-insulator transition is observed at large enough dopant densities [3–5]. It is unclear what aspects of the host semiconductor drives this behavior and what we can do to effectively engineer these transport properties.

We consider here a system of dopants deliberately implanted aiming at target positions so as to regulate interdonor tunnel coupling (or hopping). Our model incorporates the currently unavoidable imprecisions in donor positions and, in particular, how they manifest in the hopping distribution. We develop a theory of linear combinations of dopant orbitals (LCDO), in which each donor orbital is described within multivalley effective-mass theory (MV-EMT) including a central cell correction. We then obtain the transfer matrix for donor chains with realistic positioning disorder models and extract the decay length for finite chains based on the behavior of the Lyapunov exponent of the transformation defined by it. We compare systems with and without valley interference, showing that valleys play two opposite roles in the localization of states—it increases the number of states available at the point of charge neutrality (half-filled band) and introduces the possibility of fully destructive interference, leading to a broken link in the chain and reducing the paths through which the current can percolate. We also study effects of uncertainty in positioning in two and three dimensions (a disk or a sphere

of uncertainty), consistent with bottom-up STM lithography and top-down ionic donor implantation methods, respectively.

II. DONORS IN SILICON WITHIN EFFECTIVE MASS

We construct here the model for the electronic structure of dopant chains extending the EMT of donor impurities in Si. First, we revise the central cell corrected model of an impurity in silicon within effective mass (Sec. II A). We also revise how to construct the wave function of a donor pair from a single dopant orbital, in analogy with the molecular orbital theory. Then this analogy is extended into the model of a chain of atoms, with a wave function described as a linear combination of central cell corrected Kohn-Luttinger wave functions centered at the impurity sites, which we dub LCDO.

A. Single donor

A distinct feature of the Si band structure is the sixfold degeneracy of the conduction-band edge, located at \mathbf{k}_μ along the $\langle 100 \rangle$ directions, $\mu = \pm x, \pm y, \pm z$ with $|\mathbf{k}_\mu| = k_0 = 0.85(\frac{2\pi}{a_{\text{Si}}})$ in the fcc Brillouin zone ($a_{\text{Si}} = 0.357$ nm is the conventional fcc lattice parameter for Si). [6] For bulk Si, the periodic Hamiltonian does not couple the valleys, which remain degenerate. A substitutional donor breaks the translational symmetry and the steep donor potential couples different valleys, resulting in a nondegenerate ground state to which the six valleys contribute equally (A_1 symmetry). The A_1 state is well separated (12 meV) from the first excited state.

Kohn and Luttinger [7] (KL) proposed, within effective-mass theory (EMT), a ground-state variational wave function pinned at the donor position with the correct A_1 -symmetry written in terms of hydrogenic envelopes and Bloch functions for each conduction-band minimum. For a donor at $\mathbf{r} = 0$,

$$\Psi_{\text{KL}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{6}} \sum_{\mu=1}^6 F_\mu(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}_\mu \cdot \mathbf{r}} u_\mu(\mathbf{r}), \quad (1)$$

^{*} amintor.dusko@gmail.com

where $F_\mu(\mathbf{r})$ are hydrogeniclike envelope functions and $u_\mu(\mathbf{r})$ are the periodic parts of the six Bloch functions. The effective-mass anisotropy affects the ground-state envelope functions, suggesting the use of deformed $1s$ orbitals with a and b as variational parameters,

$$F_{\pm z}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\pi a^2 b}} \exp\left(-\sqrt{\frac{x^2 + y^2}{a^2} + \frac{z^2}{b^2}}\right), \quad (2)$$

and equivalently to $F_{\pm x}$ and $F_{\pm y}$. A similar variational envelope was proposed by Kittel and Mitchell [8].

This gives a species-independent description and a sixfold degenerate donor ground state—in contrast, experiments show a variation in binding energies among different group-V dopants (P, As, Sb, Bi) and a nondegenerate ground state as mentioned before. Both problems are corrected by a species-dependent central cell potential, which accounts for the more attractive potential close to the donor site, where the screening by the core electrons is less effective. Besides splitting the $1S$ manifold into a nondegenerate $A1$ state and three- and twofold degenerate excited states ($T2$ and E , respectively) at the experimentally observed energies, the main consequence of this correction to the present study is to contract the donor ground-state wave function—an effect confirmed experimentally [9]. The central cell prescription discussed in Ref. [10] is incorporated in our model calculations below.

B. Donor pairs and linear arrays

In analogy with the standard linear combination of atomic orbitals (LCAO) scheme in quantum chemistry, we construct the wave function of a pair of donors as a linear combination of dopant orbitals (LCDO) described in Eq. (3) centered at the substitutional donor sites \mathbf{r}_1 and \mathbf{r}_2 . The dopant pair (molecule) variational wave function reads

$$\Psi_{\text{mol}}(\mathbf{r}) = \alpha_1 \Psi_{\text{KL}}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1) + \alpha_2 \Psi_{\text{KL}}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_2) \quad (3)$$

and the coefficients α_1 and α_2 must be determined variationally, under the normalization constraint $\langle \Psi_{\text{mol}} | \Psi_{\text{mol}} \rangle = 1$. As in the LCAO procedure, this leads to a set of Roothaan equations for the coefficients [11], which can be written as a Fock matrix \mathbf{F} and an overlap matrix \mathbf{S} . Here we are interested in the single-particle effects, so that the Fock operator is the single electron Hamiltonian.

This approach is valid as long as (i) the interdonor distance $\mathbf{R}_{12} = \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1$ is not too small, so that the assumptions of EMT are still valid (continuum approximation); and (ii) the ground-state wave function is still mainly composed of a symmetric combination of valley states pinned around each site. The latter assumption is more restrictive—while the actual ground-state combination of valleys slowly changes as the donors are brought closer together [12], near a distance $R_{12} \approx 6$ nm there is a sudden change from a mostly A_1 -like to mostly T_2 -like combination of valleys [12]. Therefore, our model is qualitatively inaccurate below this interdonor distance.

If we call $|1\rangle$ and $|2\rangle$ the orbitals centered in each donor, the pair Hamiltonian within a one-electron LCDO description

may be written as

$$\hat{H}_{\text{pair}} = \epsilon [|1\rangle\langle 1| + |2\rangle\langle 2|] + t[|1\rangle\langle 2| + |2\rangle\langle 1|], \quad (4)$$

where ϵ is the isolated donor eigenenergy, which may be taken as the energy origin, and t is the tunneling or hopping energy, which is a function of the donors relative position \mathbf{R}_{12} . These LCDO parameters are explicitly obtained semiempirically, as discussed below. This procedure may be extended for larger sets of dopants.

We formulate a simple one-orbital per site LCDO Hamiltonian for linear arrays of well separated donors based on nearest-neighbor pair considerations. To describe the array's ground-state properties it remains acceptable to restrict the basis set to the ground-state orbital in each donor, since the perturbation due to nearby donors is relatively small. Further approximations aiming at simplifying the numerical LCDO parameters calculations are discussed in Sec. III.

Following (4), we write a nearest-neighbors LCDO Hamiltonian in the basis set of the $A1$ KL variational solutions, as given in Eq. (1), to describe the ground state of a linear array of hydrogeniclike impurities,

$$\hat{H} = \sum_{(i,j)} \left[\frac{1}{2} \epsilon n_i + t_{i,j} (c_i^\dagger c_j + c_j^\dagger c_i) \right], \quad (5)$$

where ϵ is the on-site energy (site-independent for a single donor species) and $t_{i,j}$ is the nearest-neighbor hopping, t in Eq. (4), for donors at sites i and j . We allow the tunnel coupling to be dependent on the particular pair, incorporating possible displacements of donors' relative positions along the fabrication procedure, so that $t_{i,j} = t(\mathbf{R}_{ij})$. The creation (c_i^\dagger) and annihilation (c_i) operators refer to the occupation of the orbital $|i\rangle$ at site i , thus $n_i = c_i^\dagger c_i$ is the site occupation operator.

III. CALCULATION OF LCDO PARAMETERS—SINGLE vs MULTIVALLEY MODEL

It is possible to obtain, within plausible approximations, analytic expressions for the LCDO parameters. The first approximation is to assume isotropic envelopes by taking $a = b = a_{cc}$, where the subscript cc refers to the effective Bohr radius obtained from a central cell corrected potential [10], given in Table I. We do this for each of the valleys separately, preserving the conduction-band sixfold degeneracy and the physical insight on valley degeneracy effects, e.g., valley interference. Furthermore, we focus here on dilute doping, which is easily accessible within effective mass (as opposed to the dense limit [2]). Within this dilute limit, the

TABLE I. Single donor ground-state binding energy (E_0) and effective Bohr radius (see text) for group-V dopants as given and described in Ref. [10].

Donor	E_0 (meV)	a_{cc} (nm)
P	45.58	1.106
As	53.77	0.815
Sb	42.71	1.241
Bi	70.88	0.580

orbital overlap is small enough to be treated perturbatively. Therefore we dismiss hoppings among donors that are not nearest neighbors.

To calculate the matrix elements of the atomistic Hamiltonian for a one-dimensional array of N donors $\langle j|\hat{H}|i\rangle$, we rewrite $\hat{H} = \hat{H}_i + \hat{H}'$, where $\hat{H}' = \sum_{j \neq i} \hat{V}_j$ is the perturbation potential due to all other cores and $\hat{H}_i = \hat{K} + \hat{V}_i$ consists of the kinetic energy (\hat{K}) plus the core potential \hat{V}_i for donor i . This is useful because, by construction, $\hat{H}_i|i\rangle = -E_0|i\rangle$ where E_0 is the single donor binding energy.

Since $\langle j|\hat{H}'|i\rangle \ll \langle j|\hat{H}_i|i\rangle$, the perturbation term is neglected in the hopping energy expression, resulting in

$$t_{ij} = \langle j|\hat{H}_i|i\rangle + \langle j|\hat{H}'|i\rangle, \quad (6a)$$

$$\approx -E_0 S(R_{ij}, a_{cc}). \quad (6b)$$

So t_{ij} is a function of the single donor ground-state binding energy (E_0) and the overlap between $|i\rangle$ and $|j\rangle$ nearest-neighbors orbitals $S(R_{ij}, a_{cc}) = \langle i|j\rangle$.

If energies are measured from the bottom of the conduction band, we would identify ϵ with $-E_0$. Instead, we set the origin of energies to the center of the impurity band setting $\epsilon = 0$, without loss of generality.

In order to highlight valley interference effects in our one-electron–one-orbital isotropic envelopes model, we consider two expressions for the hopping (we omit the i, j labels when no ambiguity is raised). First we take an expression neglecting valley interference effects, equivalent to the dopant orbitals appearing on single valley semiconductors [10],

$$t^{sv} = E_0 e^{-R/a_{cc}} \left(1 + \frac{R}{a_{cc}} + \frac{R^2}{3a_{cc}^2} \right). \quad (7)$$

In this case t is a function of $|\mathbf{R}| = R$ only. The expression for the overlap is simply that of an H_2 molecule with orbital radius and energies rescaled by the material effective parameters.

The second approach considers the sixfold degenerate Si valleys giving, for isotropic envelopes,

$$t^{mv} = t^{sv} \left[\frac{1}{3} \sum_{\eta=1}^3 \cos(k_0 R_\eta) \right], \quad (8)$$

referred to as the multivalley (mv) model. Here R_η ($\eta = x, y, z$) are the Cartesian coordinates of \mathbf{R} along the Si cubic axes. Interference among the six Bloch functions manifests itself as the term in square brackets, resulting in an oscillatory behavior of the tunnel coupling. Depending on the vector \mathbf{R} , strong suppression of the tunnel coupling may occur. Figure 1 presents the hopping energy connecting a pair of donors a distance R_0 apart along three crystal directions ([100], [110], and [111]). Note that the more localized Bi donor orbitals leads to a negligible coupling as compared to the other donor species.

For each eigenstate $\Psi(x)$, we define a decay length (ξ) from the asymptotic behavior of the wave function, presumed to be of the form

$$\Psi(x) \rightarrow \exp[-|x|/\xi]. \quad (9)$$

This form of decay applies to exactly infinite chains, in which ξ plays the role of the usual localization length. It describes the

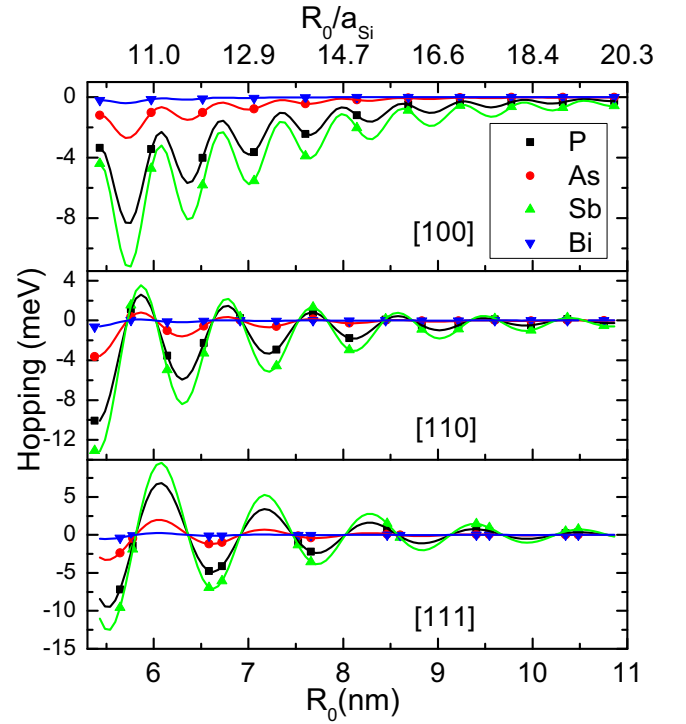


FIG. 1. Hopping (t^{mv}) as a function of the distance between group-V (P, As, Sb, and Bi) donor pairs along the given crystal directions. Symbols represent the available positions in the Si lattice for substitutional donors.

spatial extent of the wave function, and is thus closely linked with transport properties.

Experiments are performed in real finite chains. We formally determine a decay length in finite chains by the standard transfer-matrix approach. Our criterion for transport in finite chains, stated in Sec. VI, compares ξ to the chain length L .

IV. TRANSFER-MATRIX APPROACH

The transfer-matrix approach (TMA) is an efficient way to calculate the localization lengths in one-dimensional (1D) chains and is easily extended to quasi-1D structures [13–18]. A very concise description of the operational steps involved is given here.

We write the eigenfunctions in the basis of $A1$ orbitals as $|\Psi\rangle = \sum_n \phi_n |n\rangle$, where n is the index for the chain site. The TMA approach [14,19,20] follows from the relation among the wave-function amplitudes ϕ_n , $t_{n,n-1}\phi_{n-1} + t_{n,n+1}\phi_{n+1} = E\phi_n$, which is directly cast into a tensorial formulation,

$$\hat{\Phi}_n = \begin{pmatrix} \phi_{n+1} \\ \phi_n \end{pmatrix}, \quad \hat{\Phi}_n = \hat{T}_n \cdot \hat{\Phi}_{n-1}, \quad (10a)$$

$$\hat{T}_n = \begin{pmatrix} E/t_{n,n+1} & -t_{n,n-1}/t_{n,n+1} \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad (10b)$$

$$\hat{\Phi}_{L-1} = \left(\prod_{i=1}^L \hat{T}_{L-i} \right) \cdot \hat{\Phi}_0. \quad (10c)$$

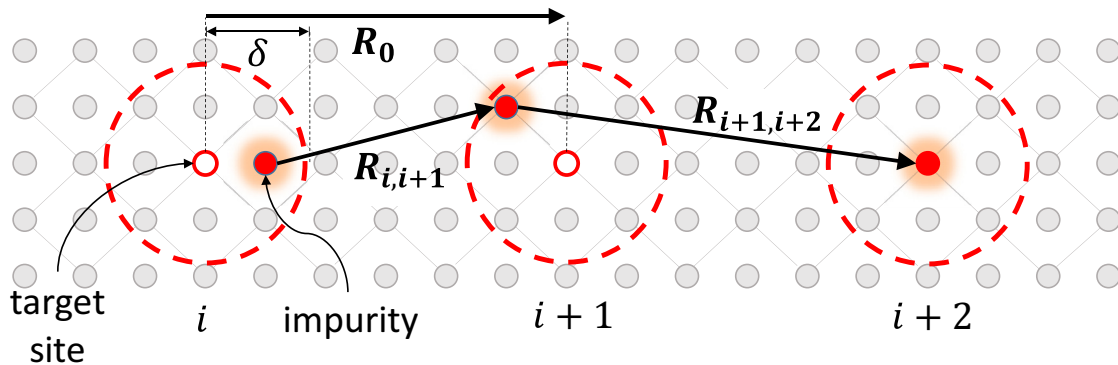


FIG. 2. Schematic representation of our model of disorder: target sites (small open circles in red solid lines) are aligned along a single [110] axis and separated by \mathbf{R}_0 . Dashed circles of radius δ centered at each target site define the uncertainty region. In two dimensions the actual donor position is randomly picked among the substitutional sites inside this disk (grey circles and target). In the 3D disorder model the position is picked inside a sphere of radius δ . Relative position vectors for consecutive sites are indicated.

These relations show that indeed \hat{T} acts as a transfer operator for the Lyapunov vectors ($\hat{\Phi}_n$), while (10c) is guaranteed to asymptotically converge by the Oseledec theorem [21–24].

The mapping described in Eq. (10c) defines how the wave function decays from a reference site $i = 0$ into $i = L$. Therefore, we can relate the localization length ξ and the Lyapunov characteristic exponents (LCEs) γ_p , with $p = 0, 1$, for both components of the vector. The LCEs are calculated numerically, as discussed in Appendix.

Once the mapping has converged, any iteration like (10a) gives $\hat{\Phi}_n^{(p)} = \exp[\gamma_p \cdot |\mathbf{R}_n|] \cdot \hat{\Phi}_{n-1}^{(p)}$, where the index p refers to each LCE and $|\mathbf{R}_n|$ is the distance between consecutive sites $(n-1, n)$. The LCEs lead to solutions interpreted as either an increasing wave function (which we call γ_1) or decreasing (γ_0). The unphysical exponent γ_1 is discarded, and the decreasing solution leads to a localization length $\xi = |\gamma_0^{-1}|$.

V. DONOR ARRANGEMENT AND DISORDER

We simulate a (quasi)linear array of substitutional donors in Si along a [110] symmetry direction as sketched in Fig. 2. Target positions are assigned at evenly spaced substitutional atomic sites in the Si structure, with nearest neighbors separated by a vector \mathbf{R}_0 . In the absence of disorder, the electronic structure is trivially calculated, since in Eq. (5) $t_{i,j} = t(\mathbf{R}_0)$, constant for all nearest-neighbors pairs.

In real samples, unavoidable deviations from the target positions lead to a disordered Hamiltonian. Here the most affected terms are the off-diagonal matrix elements, $t_{i,j} = t(\mathbf{R}_{ij})$, which specify our model of disorder, as the hopping distribution is implicitly defined by the donors positions. Positioning disorder is simulated here by a geometric parameter δ (see Fig. 2). Around each target position $n\mathbf{R}_0$, with n integer, a region of uncertainty is taken as a disk or a sphere (we discuss both) of radius δ . The donor is randomly positioned at a substitutional site within the uncertainty region.¹ This approach has the same

ingredients found in fabrication methods based on impurity implantation [1,3,4] followed by an annealing procedure (guaranteeing the occupation of the energetically favorable substitutional site).

The amount of disorder is dictated by the accuracy of the donor positioning method. Ionic implantation is characterized by a straggle region in the longitudinal direction and some lateral uncertainty due to imperfect collimation of the accelerated ionic beam [3,4]—which typically leads to a three-dimensional uncertainty region. If instead the nanostructure is fabricated by bottom-up lithographic implantation [1], the uncertainty region is reduced by the far better precision of the lithographic instrument tip. Furthermore, the uncertainty is initially confined to the exposed surface—which we model as a two-dimensional uncertainty disk (in fact, often the overgrowth of Si on top of the donor arrangement and thermal treatment lead to some three-dimensional uncertainty due to diffusion). In both cases, the radius δ establishes the disorder distribution in the electronic Hamiltonian. A more general model would allow an ellipsoidal region, but an estimate of the aspect ratio for each experiment would be needed. Instead, we restrict the study to the special cases of a sphere and a disk in order to obtain general features due to the dimensionality of the diffusion, instead of modeling the peculiarities of each method. Only discrete values of δ , representing a change in the number of lattice sites contained within the sphere/disk, are meaningful. For example, all $\delta < a_{\text{Si}}\sqrt{3}/4$ are equivalent to $\delta = 0$, since all of them only contain the central target site.

Target chains along the [110] direction imply $(R_0)_x = (R_0)_y = n a_{\text{Si}}/2$, as in Ref. [1]. The role of donors' density ($\rho = 1/R_0$) is assessed by considering target chains with different linear densities, i.e., changing R_0 .

VI. MOBILITY EDGES

Electronic transport in a chain of donors differs from a regular condensed-matter system in many ways. A relevant

¹A Gaussian distribution with width σ was also attempted, giving essentially the same results for hopping distributions as the uniform case within circle or sphere of radius δ , as long as $\sigma \approx \delta$. It is unclear,

though, what is the most realistic distribution model. We therefore adopt the simplest (single parameter), uniform distribution.

aspect is the finiteness of these chains, which may have a length comparable to or lesser than the extent of an exponentially localized state. In the former case, such electronic state would contribute to charge currents and, in the absence of scattering processes, it conducts in the so-called ballistic transport regime. In the presence of relaxation phenomena such as electron-phonon scattering, transport would fit into the Drude or Ohmic transport picture. Our criterion for metallic conductivity is based on these considerations, and we do not explicitly include relaxation.

The mature theory of electronic localization by disorder is discussed extensively in the literature. For infinite 3D disordered systems the theoretical prediction is that, while extended and localized states coexist in the solid, they are completely segregated in energy. Eigenenergies of localized (toward the band edges) and of delocalized (around the band center) states are sharply separated at the so-called mobility edges (μ) [25,26].

In one dimension, disorder of any strength localizes all states. Considering that metalliclike current involves transport by delocalized electrons, it should not be observed in disordered chains, where no mobility edge is present. However, when dealing with *finite* arrays, we may define an effective mobility edge, $\mu_{\text{eff}}(L)$, as the value of the energy at which the localization length of the states becomes larger than the chain length L , a scenario compatible with current flow along a disordered 1D system.

In one dimension, our nearest-neighbors model with off-diagonal disorder gives a symmetric distribution of eigenstates with respect to the on-site energy, chosen here as $\epsilon = 0$, so that for $\xi < L$ in all energy domain we get $\mu_{\text{eff}} = 0$.

It is also convenient from the theoretical point of view to define the converse quantity. Given an interdonor target spacing R_0 and disorder length δ , we call length edge the limiting length Λ of chains above which any chain show nonconducting behavior, i.e., $\xi(R_0, \delta, L > \Lambda) < L$ for any disorder realization. This requirement for conductivity is sensitive to the particular realization of disorder, as it also happens in experiments, which are in fact quite sample dependent. As a general probe to quantitatively characterize the transport behavior for chains of different lengths (L), target positions (R_0), and degrees of disorder (δ), we calculate Lyapunov exponents for each chain realization in ensembles (~ 10000 chains) for each set L, R_0, δ . With the Lyapunov exponents we obtain an estimate of the decay length (which formally is only well defined in the asymptotic limit of very long chains) and each chain in the ensemble is identified as conducting or not (based on the presence or absence of states deemed conducting). Results in Figs. 3 and 4 give Λ , the length above which all chains in the ensemble are not conducting, not localization lengths or decay lengths directly. The particular proportion of conducting to nonconduction states in each ensemble is explored in Fig. 6, where the percentage of conducting states is given.

Figure 3 shows the length edge dependence on the interdonor separation (Λ vs R_0) for a fixed disorder $\delta = 0.4$ nm. It is possible to observe a nonmonotonic fluctuation behavior, with more pronounced and steeper oscillations for 2D than for 3D disorder. We analyze each of these features next. It is clear that the results here regarding electronic properties

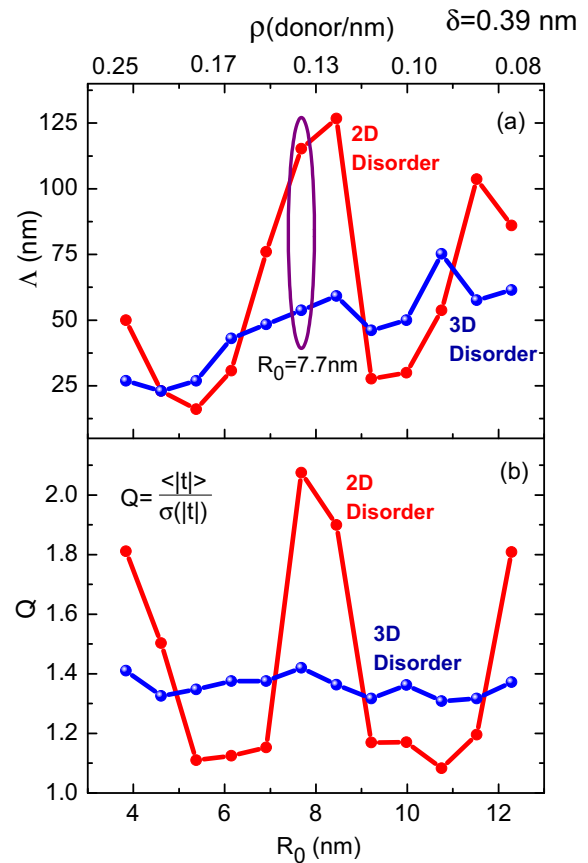


FIG. 3. (a) Length edge (Λ)—the upper limit of length for a chain to sustain electronic transport—as a function of distance between consecutive target positions (R_0) in 2D and 3D disorder models for multivalley hopping and $\delta = 0.4$ nm. The encircled region is explored in Fig. 4 which shows the dependence of Λ on disorder δ for $R_0 = 7.7$ nm. The region below each line is compatible with current-carrying behavior. Error bars are smaller than the data points. (b) Parameter Q vs R_0 follows qualitatively the behavior of Λ above.

are a consequence of the underlying hopping distributions, unambiguously fixed by the chain geometry.

The difference in fluctuations amplitude from 2D to 3D may be understood from the impact of the dimensionality in the number of different nearest-neighbors relative vector bonds of the chain. In the 2D disorder model, the circle of radius $\delta = 0.4$ nm contains five possible sites for a substitutional impurity in Si—thus 25 relative positions for consecutive donors—among which only nine are inequivalent (lead to different tunnel couplings). In the 3D case, a sphere of radius $\delta = 0.4$ nm contains 17 sites, leading to 289 different relative positions of consecutive pairs, distributed in 36 inequivalent distances, thus 36 possible values for the tunnel coupling. More generally, for a fixed disorder radius δ , there are more possibilities for different vectors \mathbf{R}_{ij} in three dimensions than in two dimensions and, as a result, fluctuations in Λ tend to average out becoming less pronounced in the 3D case, as illustrated in Fig. 3. Reduced fluctuations in three dimensions with respect to otherwise equivalent models in two dimensions are also observed in Figs. 4 and 5, as discussed next.

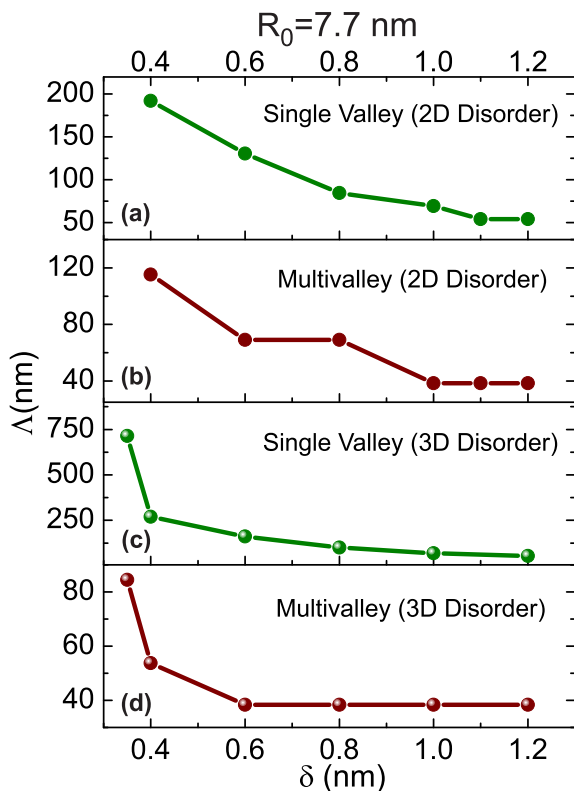


FIG. 4. Disordered chain length edge (Λ) as a function of 2D (3D) disorder radius (δ) for single valley model [(a) and (c)] and multivalley model [(b) and (d)]. Results are presented for a distance $R_0 = 7.7$ nm between consecutive target implantation points.

We now discuss the counterintuitive nonmonotonic fluctuations of Λ vs R_0 . We recall that results in Fig. 1 show that, in our nearest-neighbor MV hopping model (both 2D and 3D), the hopping oscillates as it decays exponentially with R_0 . Thus larger values of R_0 tend to correspond to (i) a narrower range of hopping elements in absolute value, so a lower degree of disorder which favors transport, but (ii) reduced absolute values of the hopping energies, which decrease exponentially with interdonor distance, inhibiting transport. These competing effects may be roughly connected to (i) the spread [standard deviation (σ)] and (ii) the average of the hopping distribution (with hopping taken in absolute value). As a test of these concepts, we naively assume that the transport capability of a chain varies linearly with the average value of the hopping (in absolute value) and with the inverse of the spread, so the ratio $Q = \langle |t| \rangle / \sigma(|t|)$ would give a figure of merit related to the transport quality in a particular chain. We calculate average and width of the hopping distributions resulting from all possible pairs at each R_0 and δ . The ratio Q is plotted in Fig. 3(b). As can be seen, Q follows reasonably the patterns in Λ on frame (a). Of course we get some local inversions, since there is no justification to state that Q is linear in both $\langle |t| \rangle$ and $1/\sigma(|t|)$, and to ignore other aspects as the value of R_0 , since for a fixed length L , larger R_0 chains will contain fewer atoms and bonds, reducing the number of tunnel steps, favoring transport.

The effect of increasing disorder on the maximum chain length Λ is investigated in Fig. 4 for fairly dilute donor chains ($R_0 = 7.7$ nm). Here we note a decrease in Λ with increasing disorder, a plausible result. Again, the 2D data points show distinct fluctuations as compared to the smoother 3D cases. We discuss general trends in Λ in Sec. VII.

VII. GENERAL TRENDS FOR 2D AND 3D MODELS

Figure 3 also highlights that the 2D disorder model leads to longer conducting chains, compared to 3D disorder. But the difference between these models is not too large, revealing that a 3D diffusion is not significantly more damaging to transport than the 2D one.

In Fig. 4 different valley compositions and dimensionalities are compared in terms of how they affect Λ . In the multivalley model at fixed $R_0 = 7.7$ nm, the trend $\Lambda_{2D} > \Lambda_{3D}$ is preserved for all considered disorder parameters $\delta > 0.4$ nm, as illustrated in Figs. 4(b) and 4(d). In order to appreciate valley interference effects, results within the single valley model are also presented in Fig. 4, showing that the general decay of Λ with disorder is similar to the multivalley description. Note that, for each δ , single valley models lead to larger values of Λ as compared to multivalley ones, consistent with destructive valley interference affecting the hopping. We remark that, for this particular R_0 , the 3D disorder model sustains larger Λ values [see Figs. 4(a) and 4(c)]. It is possible that this ordering inverts at some value of R_0 as in the multivalley case, a question that is less relevant since the single valley model is not realistic. At disorder radii near $\delta = 1$ nm, the maximum chain length Λ seems to saturate at a finite value. Analyzing the hopping distributions near this region and comparing it with those of exaggeratedly large radii ($\delta \approx 3$ nm), we see that in fact this is not a fully converged value for Λ . This plateau is accidental, and larger δ will lead to a higher probability of vanishingly small hoppings, thus obtaining the expected limit of $\Lambda(\delta \rightarrow \infty) = 0$.

Figure 5 presents the density of states (DOS) averaged over an ensemble of 10^4 samples of chains with ≈ 500 nm, differentiating single valley and multivalley models. For comparison the target chain DOS is also shown. No significant differences are observed comparing the two models of disorder (2D and 3D). On the other hand, effects coming from valley interference may be observed in the DOS, where we note that the single valley DOS for small δ shows close similarities to that of 1D ordered chains, while, as δ increases, the energy range of the spectrum widens and the peak related to the 1D Van Hove-like peak lowers and spreads. In the single valley model, disorder is responsible for washing the Van Hove singularity away slowly, keeping a remainder of the idealized chain peak at the band edge [27]. Only at disorder levels comparable to the donor separation does the Van Hove singularity fully disappear. Meanwhile, for the multivalley cases, the relevant length parameter leading to the extinction of the singularity fingerprint is the oscillation period $2\pi/k_0$. Therefore, even the smallest positioning disorder (a single atomic spacing) is enough to eliminate this feature. Contrary to models where the disorder is tuned by a continuous parameter [27], multivalley DOS has no remanent features of the ordered 1D character, no memory of Van Hove singularities at the

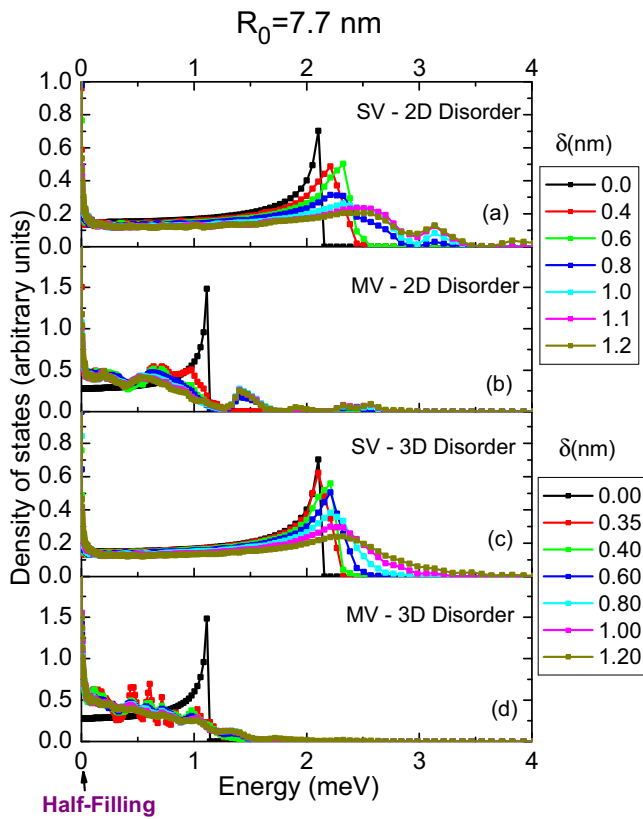


FIG. 5. Density of states in energy for six different disorder radii (δ). Our model leads to a single band which is symmetric around the on-site energy ϵ , taken to be zero here. The model (SV or MV, 2D or 3D) is indicated in each frame. The DOS for the target chain configuration is also given ($\delta = 0$).

edges of the energy spectrum. It is possible to observe that the multivalley DOS presents sharp oscillations for small δ that become smoother as δ increases.

Note that the DOS in the multivalley cases increases towards the band center as compared to the respective single valley DOS, which increases toward the edges. In all cases the DOS has a peak at the center of the spectrum, i.e., the isolated-donor energy $\epsilon = 0$. It is long known that in the case of purely off diagonal disorder in one dimension the state at the center of the band is not exponentially localized [28]. While it still decays with distance, it is slower than the decay in Eq. (9). This favors the existence of longer localization lengths around the center of the spectrum.

While the mobility edge is reduced in multivalley materials due to valley interference, this accumulation of states near the band center favors transport. In our simulations we did not find any instances in which the latter effect is more relevant than the first. In other words, the number of conducting states is always larger in single valley materials.

A comprehensive summary of our results is given in Fig. 6. We analyze localization properties of chains with fixed target donors distance R_0 along [110]. Ensembles are grouped by disorder δ and length L , where δ characterizes 2D or 3D position distributions and consequently tunnel coupling distributions. Single valley and multivalley models

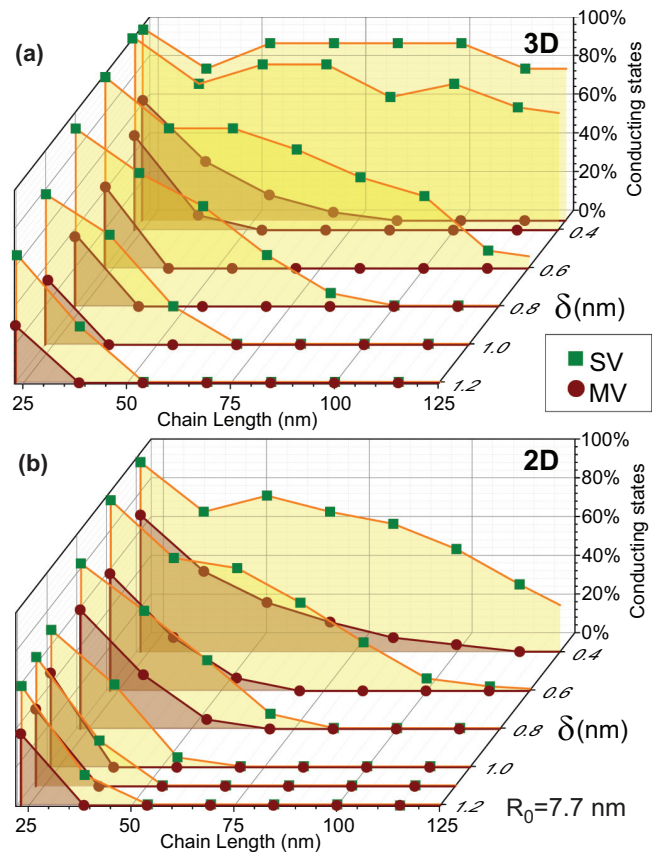


FIG. 6. Fraction of conducting states as a function of donor chain length (L and the disorder radius (δ) for the single valley (SV) and multivalley (MV) models. The 3D disorder model (a) and the 2D disorder model (b) were considered. Results are presented for a distance of 7.7 nm between target implantation points.

are also treated independently. Overall we studied about 200 ensembles, corresponding to a fixed combination [δ, L , dimension of disorder (2D or 3D), valley multiplicity (single or multi)]. The conduction character of each statistical realization is verified according to our criterion. The data points in the figure give the fraction of conducting samples in the respective ensemble.

VIII. FINAL REMARKS AND CONCLUSIONS

Our study reveals nontrivial and sometimes unexpected consequences of fabrication parameters (R_0 and L) and fabrication control (δ) on the transport behavior of 1D donor chains in silicon. Trends and properties described here are likely to be found in experimental investigations. The main difficulty, to be overcome in the future, is to generate a large enough set of samples where the statistical search presented here could be performed.

Our results are consistent with relatively long conducting chains reported in experiments, [1] even in disordered cases driven by valley interference effects (Fig. 3). Distances between donors are reasonably controllable within STM-tip deposition techniques while the disorder radius is continually reduced with the development of these techniques [29–33].

In our model, the Coulomb electron-electron correlations are not explicitly included. However, in the context of low-dimensional systems like P -donor arrays in Si, explicit inclusion of electron-electron correlations are known to affect the electronic behavior and may eventually dominate the transport behavior [32]. Nonetheless, the trends found here are expected to contribute to highly correlated chains, for which a detailed inclusion of the geometrical disorder and multivalley effects may not be trivial.

ACKNOWLEDGMENTS

We are indebted to S. Queiroz for the many discussions on the TMA. The authors also thank R. Scalettar for lively discussions. This work is part of the Brazilian National Institute for Science and Technology on Quantum Information. The authors also acknowledge partial support from Fundação Carlos Chagas Filho de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro (FAPERJ), Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), and Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES).

APPENDIX: COMPUTING LYAPUNOV EXPONENTS AND INTEGRATED DENSITY OF STATES (IDOS): 1D CHAIN WITH OFF-DIAGONAL DISORDER

Considering the linear mapping presented in Eq. (10c), numerical implementation faces two main difficulties. In obtaining a final Lyapunov vector (LV) $\widehat{\Phi}_{L-1}$, one has to handle the product $\widehat{P}_L \cdot \widehat{\Phi}_0$ that diverges exponentially dominated by the Lyapunov maximum exponent (LME)—exceeding the overflow limit. The other difficulty is related to the fact that the $\widehat{\Phi}_{L-1}$ asymptotic direction is given by the Oseledec subspace related to the LME, i.e., for any initial vector $\widehat{\Phi}_0$, the angle between final Lyapunov vectors will tend to zero leading to determinant precision problems [34].

In this work, the solution for these difficulties lies in extracting the increase and decrease of LV associated with the LME and the LmE (Lyapunov minimal exponent), respectively. For this purpose we made use of the Gram-Schmidt orthonormalization procedure (GSOP)—in the usual diagonal

disorder context this procedure is implemented after m steps but since in our problem the LVs diverge faster it will be done after each step. Although the procedure will be more expensive computationally it will impact in a very convenient way to determine the IDOS by the node counting technique.

We begin the GSOP initializing the LV, i.e., we randomly choose an initial set of orthonormal LVs: $(\widehat{\Phi}_0^{(1)}, \widehat{\Phi}_0^{(2)})$. After each step we extract the modulus of these LVs and this set is orthonormalized again, for a $k + 1$ step,

$$\widehat{\Phi}_{k+1}^{(1)} = \frac{\widehat{T}_{k+1} \cdot \widehat{\Phi}_k^{(1)}}{M_{k+1}^{(1)}}, \quad (\text{A1a})$$

$$\widehat{\Phi}_{k+1}^{(0)} = \frac{[\widehat{1} - \widehat{\Phi}_{k+1}^{(1)} \widehat{\Phi}_{k+1}^{(1)\dagger}] \widehat{T}_{k+1} \cdot \widehat{\Phi}_k^{(0)}}{M_{k+1}^{(0)}}, \quad (\text{A1b})$$

where $(M_{k+1}^{(p=1,0)})$ is the modulus of each LV before the normalization procedure. The LME ($p = 1$) and LmE ($p = 0$) will be given by

$$\gamma^{(p)} = \frac{1}{L} \sum_{i=0}^{L-1} \frac{\ln[M_i^{(p)}]}{|\mathbf{R}_i|}, \quad (\text{A2})$$

where L is the chain length and \mathbf{R}_i is the vector connecting a pair of nearest-neighbor donors (i and $i + 1$). Although we apply an orthonormalization procedure to the set of LVs it is good to clarify that this set is not necessarily orthogonal; the goal here is to decrease the influence of the LME in determining LVs associated with other Lyapunov exponents.

In our model, the n th eigenstate must have n nodes and given this, the number of states below the energy given by n th eigenstate will be precisely n . By the node counting technique we determine the IDOS by the ratio of the wave function amplitudes (ϕ_n) presented in Eq. (10a), i.e.,

$$\text{IDOS}(E) = \frac{1}{L} \sum_{i=0}^{N-1} \Theta \left[-\frac{\phi_i(E)}{\phi_{i+1}(E)} \right]; \quad (\text{A3})$$

Θ is the Heaviside theta. By the IDOS the density of states is easily obtained.

-
- [1] B. Weber, S. Mahapatra, H. Ryu, S. Lee, A. Fuhrer, T. C. G. Reusch, D. Thompson, W. C. T. Lee, G. Klimeck, L. C. L. Hollenberg, and M. Y. Simmons, *Science* **335**, 64 (2012).
 - [2] B. Weber, H. Ryu, Y.-H. M. Tan, G. Klimeck, and M. Y. Simmons, *Phys. Rev. Lett.* **113**, 246802 (2014).
 - [3] T. Shinada, S. Okamoto, T. Kobayashi, and I. Ohdomari, *Nature (London)* **437**, 1128 (2005).
 - [4] E. Prati, M. Hori, F. Guagliardo, G. Ferrari, and T. Shinada, *Nat. Nano* **7**, 443 (2012).
 - [5] E. Prati, K. Kumagai, M. Hori, and T. Shinada, *Sci. Rep.* **6**, 19704 (2016).
 - [6] O. Madelung, *Semiconductors: Data Handbook* (Springer Science & Business Media, New York, 2012).
 - [7] J. M. Luttinger and W. Kohn, *Phys. Rev.* **97**, 869 (1955).
 - [8] C. Kittel and A. H. Mitchell, *Phys. Rev.* **96**, 1488 (1954).
 - [9] A. L. Saraiva, J. Salfi, J. Bocquel, B. Voisin, S. Rogge, R. B. Capaz, M. J. Calderón, and B. Koiller, *Phys. Rev. B* **93**, 045303 (2016).
 - [10] A. L. Saraiva, A. Baena, M. J. Caldern, and B. Koiller, *J. Phys.: Condens. Matter* **27**, 154208 (2015).
 - [11] J. Slater, *Quantum Theory of Molecules and Solids*, International Series in Pure and Applied Physics Vol. 1 (McGraw-Hill, New York, 1963).
 - [12] M. V. Klymenko and F. Remacle, *J. Phys.: Condens. Matter* **26**, 065302 (2014).
 - [13] A. MacKinnon and B. Kramer, *Phys. Rev. Lett.* **47**, 1546 (1981).
 - [14] J. L. Pichard and G. Sarma, *J. Phys. C* **14**, L127 (1981).
 - [15] J. L. Pichard and G. Sarma, *J. Phys. C* **14**, L617 (1981).

- [16] A. MacKinnon and B. Kramer, *Z. Phys. B* **53**, 1 (1983).
- [17] B. Kramer and A. MacKinnon, *Rep. Prog. Phys.* **56**, 1469 (1993).
- [18] K. M. Itoh, M. Watanabe, Y. Ootuka, E. E. Haller, and T. Ohtsuki, *J. Phys. Soc. Jpn.* **73**, 173 (2004).
- [19] S. N. Evangelou, *J. Phys. C* **19**, 4291 (1986).
- [20] I. Y. Gol'dsheid and G. A. Margulis, *Russ. Math. Surv.* **44**, 11 (1989).
- [21] V. I. Oseledets, *Trans. Moscow Math. Soc.* **19**, 197 (1968).
- [22] D. Ruelle, *Ann. Math.* **115**, 243 (1982).
- [23] U. Krengel and A. Brunel, *Ergodic Theorems* (Cambridge University Press, Cambridge, England, 1985).
- [24] R. Carmona and J. Lacroix, *Spectral Theory of Random Schrödinger Operators* (Springer Science & Business Media, New York, 2012).
- [25] P. W. Anderson, *Phys. Rev.* **109**, 1492 (1958).
- [26] B. Bulka, B. Kramer, and A. MacKinnon, *Z. Phys. B* **60**, 13 (1985).
- [27] B. Koiller, M. Robbins, M. Davidovich, and C. E. T. G. da Silva, *Solid State Commun.* **45**, 955 (1983).
- [28] C. M. Soukoulis and E. N. Economou, *Phys. Rev. B* **24**, 5698 (1981).
- [29] K. Eng, R. McFarland, and B. Kane, Proceedings of the 16th International Conference on Electronic Properties of Two-Dimensional Systems (EP2DS-16), *Physica E (Amsterdam, Neth.)* **34**, 701 (2006).
- [30] B. Hu, T. M. Kott, R. N. McFarland, and B. E. Kane, *Appl. Phys. Lett.* **100**, 252107 (2012).
- [31] E. H. Hwang and S. Das Sarma, *Phys. Rev. B* **87**, 075306 (2013).
- [32] S. Shamim, S. Mahapatra, G. Scappucci, W. M. Klesse, M. Y. Simmons, and A. Ghosh, *Phys. Rev. Lett.* **112**, 236602 (2014).
- [33] Y.-L. Hsueh, H. Büch, Y. Tan, Y. Wang, L. C. L. Hollenberg, G. Klimeck, M. Y. Simmons, and R. Rahman, *Phys. Rev. Lett.* **113**, 246406 (2014).
- [34] A. Crisanti, G. Paladin, and A. Vulpiani, *Products of Random Matrices*, Springer Series in Solid-State Sciences Vol. 104 (Springer, Berlin, 1993).

ARTICLE OPEN

Adequacy of Si:P chains as Fermi–Hubbard simulators

Amintor Dusko^{1,3}, Alain Delgado², André Saraiva¹ and Belita Koiller¹

The challenge of simulating many-body models with analogue physical systems requires both experimental precision and very low operational temperatures. Atomically precise placement of dopants in Si permits the construction of nanowires by design. We investigate the suitability of these interacting electron systems as simulators of a fermionic extended Hubbard model on demand. We describe the single-particle wavefunctions as a linear combination of dopant orbitals (LCDO). The electronic states are calculated within configuration interaction (CI). Due to the peculiar oscillatory behavior of each basis orbital, properties of these chains are strongly affected by the interdonor distance R_0 , in a non-monotonic way. Ground state ($T=0$ K) properties such as charge and spin correlations are shown to remain robust under temperatures up to 4 K for specific values of R_0 . The robustness of the model against disorder is also tested, allowing some fluctuation of the placement site around the target position. We suggest that finite donor chains in Si may serve as an analog simulator for strongly correlated model Hamiltonians. This simulator is, in many ways, complementary to those based on cold atoms in optical lattices—the trade-off between the tunability achievable in the latter and the survival of correlation at higher operation temperatures for the former suggests that both technologies are applicable for different regimes.

npj Quantum Information (2018)4:1 ; doi:10.1038/s41534-017-0051-1

INTRODUCTION

Strongly interacting fermions are the main ingredient for some phenomena in the forefront of physics, such as high- T_c superconductivity and topological phase transitions.^{1–3} In one dimension, correlations may be identified through collective electronic behavior, such as charge density wave (CDW), bond-order wave (BOW) and spin density wave (SDW).^{4,5} The complexity in describing correlated particles led to the idea of simulating these systems with artificial architectures mimicking many-body models, such as the Hubbard Hamiltonian. Control over this Hamiltonian parameters requires a level of experimental precision achieved only recently with cold atoms in optical lattices. This experimental platform presents low tunneling probability for atoms in neighboring optical lattice sites, which sets a low energy scale for quantum effects. Optical lattice-based experiments obtained many-body manifestations as spin and charge correlations for 1D⁵ and 2D^{6,7} lattices. In the 1D case, related to the present study, the required temperature is in the nanokelvin range. Other promising proposals as the quantum simulation using a semiconductor quantum dot array were presented recently,⁸ and will become a competitive architecture once long quantum dots arrays become feasible.

In the last few years, the expertise in positioning dopants nanostructures in Si has evolved.^{9–13} The precision necessary for quantum applications with regard to impurity placement has pushed the development of these techniques to the point that atomic scale certainty is now a reality.^{14–16} Precise atomic chains of these impurities are fabricated and, as demonstrated theoretically here, they may constitute convenient simulators for the extended Hubbard model. Multi-valley effects are ubiquitous in Si and valley interference impacts the tunnel coupling. We

investigate—within a realistic model—how electronic properties of donor nanowires in Si can be controlled by design to emulate Hubbard systems, even allowing for some disorder effects.

RESULTS

We focus on the Hilbert subspace of neutral (half-filling) chains with $N_S = 8$ sites, periodic boundary conditions and zero total spin projection $S_{\text{tot}}^z = 0$ (sketched in Fig. 1). We arbitrarily set the quantization axis to z , without any regard to its significance with relation to the crystallographic directions. In the absence of external magnetic fields, this choice is arbitrary and the solutions to this Hamiltonian is invariant under a rotation of spin states. Donor positions are assigned at evenly spaced (R_0) substitutional atomic sites in Si along a [110] crystalline direction. The many-body state is described within the configuration interaction (CI) framework^{17–20} and diagonalized exactly. Since Si is a material with very low spin–orbit coupling and no piezoelectric phonons, it is reasonable to assume that spin relaxation times are much longer than all other time scales involved in the experiment, so that thermalization does not remove the system from the $S_z = 0$ subspace.

Given a set of local operators $\{A_i\}$ acting on site i , a pair correlation function may be defined with $i=1$ taken as the reference site

$$\mathcal{F}_{1,j}(A) = \sum_{n=1}^{N_\ell} w_n (\langle A_1 A_j \rangle_n - \langle A_1 \rangle_n \langle A_j \rangle_n) \quad (1)$$

where the average is taken over the thermally excited equilibrium occupations, N_ℓ is the total number of states, w_n is the Boltzmann

¹Instituto de Física, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Caixa Postal 68528, 21941-972 Rio de Janeiro, Brazil and ²Department of Physics, University of Ottawa, Ottawa, ON, Canada

Correspondence: Amintor Dusko (amintor.dusko@gmail.com)

³Present address: Instituto de Física, Universidade Federal Fluminense, Niterói, Brazil

Received: 16 September 2017 Revised: 13 November 2017 Accepted: 5 December 2017

Published online: 10 January 2018

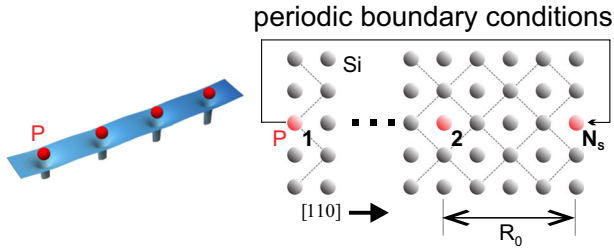


Fig. 1 Representation of a 1D chain of N_S dopants in Si aligned along the [110] direction and with interdonor separation R_0 . We adopt periodic boundary conditions, connecting site $j = N_S$ with site 1

weight of a level n at a given temperature T and $\langle \dots \rangle_n = \langle \Phi_n | \dots | \Phi_n \rangle$ is the expectation value of the operator for $|\Phi_n\rangle$, the n^{th} eigenstate of H .

We define the dimensionless correlation function $\mathcal{A}_j(A) = \mathcal{F}_{1,j}(A)/\mathcal{F}_{1,1}(A)$, so that for any T the self-correlation is $\mathcal{A}_1 = 1$, while $\mathcal{A}_j = 0$ when the values of A at sites 1 and j are completely uncorrelated. It is now straightforward to define charge-charge [$C_j = \mathcal{A}_j(\rho)$] and spin-spin [$S_j = \mathcal{A}_j(S^z)$] electronic correlations with the total spin at site j component along the quantization axis defined as $S_j^z = \frac{1}{2}(c_{j,\uparrow}^+ c_{j,\uparrow} - c_{j,\downarrow}^+ c_{j,\downarrow})$.

Mermin–Wagner theorem²¹ states that one-dimensional chains at finite temperatures can not sustain a long range order that breaks continuous symmetries. Still, the range of the pair correlations is a valuable figure of merit for the appearance of collective behavior in low-dimensional systems. We initially discuss charge correlations as a function of temperature T and interdonor spacing R_0 .

Results for the extreme cases $T = 0$ K and $T = 300$ K, are shown in the Supplemental Material. At absolute zero, C_j is restricted to holes in the nearest neighbors of the reference site, namely $j = 2$ and $j = 8$, with strong localization due to the Mott mechanism. Any other pair $\{1, j\}$ remains essentially uncorrelated. Results for 300 K are presented merely as an illustration of high temperatures limit, when even the nearest neighbors' correlations are lost. Neither the proposed device nor the model developed here are suitable for this temperature range. At room temperature, even the nearest neighbors correlations are lost.

Figure 2a shows results at two experimentally achievable low temperatures. For $T = 0.1$ K the 0 K results are essentially reproduced while at $T = 4$ K and $R_0 \sim 3$ nm there is an alternation in C_j among successive j 's, i.e., a temperature-activated delocalization. This indicates that, for this particular R_0 , states with metallic character within $k_B T \sim 0.3$ meV of the ground state dominate the Boltzmann average.

Spin correlations propagate further into the chain. The antiferromagnetic correlations among nearest neighbors hint at the establishment of a SDW phase, as expected for this range of parameters in the U vs V phase diagram. For $T = 0$ K, the antiferromagnetic-like behavior is observed along all j (see Supplemental Material), still with stronger correlations with neighboring sites ($j = 2, 8$). Results at room temperature, as for the charge, show no indication of correlation between sites. The $T = 0.1$ and 4 K results show a strong sensitivity of spin correlations with R_0 —some specific distances sustain the ground state antiferromagnetic tendency while others show very weak correlation signatures. This is a consequence of the oscillatory behavior of the hopping t with R_0 as can be observed in Fig. 3a. If the hopping is small (large), correlations will be weaker (stronger). Thus, for $T = 0.1$ K and $R_0 = 6.53$ nm the chain is fully correlated, while for $R_0 = 6.91$ nm the correlations vanish, reappearing for $R_0 = 7.30$ nm at this temperature.

Unavoidable positional disorder impacts all Hamiltonian parameters. We estimate this effect in the electronic properties

through a simple model for disorder where P donors can occupy any position inside a disk with radius $\delta = 0.4$ nm around a target substitutional site (see Fig. 4a). With this uncertainty radius, each donor can occupy 5 positions. This level of uncertainty is realistically achieved for STM placement of donors.^{10,13}

These nanowires are quasi-1D chains where electrons can follow only one path.²² To investigate effects of disorder and temperature we compare results for perfect and disordered chains for two nominal distances between target sites (R_0). Both interdonor distances are chosen to be significantly larger than the range of disorder $R_0 \gg \delta = 0.4$ nm. We choose the two distances sustaining ($R_0 = 5.37$ nm) and loosing ($R_0 = 7.68$ nm) the AF correlations at low $T > 0$ (See Fig. 2b). Results for C_j shown in Fig. 4b show that in all cases effects of the 2D disorder are mild, and do not affect significantly C_j general trends—even for temperatures up to 4 K. Magnetic correlations, on the other hand, are more clearly affected by disorder, as seen in Fig. 4c. On average, disorder leads to less than 20% reduction for non neglectable correlations. The dispersion among spin correlations for individual realizations, indicated by the error bars in Fig. 4, means that disordered samples may present sizeable correlations, eventually stronger than the ordered ones. In real experiments, small chains are susceptible to this dispersion and may result in enhanced magnetic behavior.

DISCUSSIONS AND CONCLUSIONS

Perhaps the most important challenge for the implementation of the simulator described here is the measurement of the correlation function. While a direct measurement of charge and spin is possible^{23,24}—these are the basis of the Kane model of quantum computation—it might be easier to extract these correlations from charge transport measurements.²⁵

The natural electronic correlations that appear in these chains may constitute an important resource for the study of many-body physics. It displays peculiar properties, constituting a unique example of a strongly interacting system with disordered tunnel coupling due to valley interference. This kind of random phase of the tunnel coupling element is the main ingredient in models displaying critical unitary statistics.^{26,27} Moreover, the ongoing development of nanofabrication capabilities suggest that on-demand models may be analogically simulated. For instance, the intricate phase diagram of the Fermi–Hubbard problem may be unveiled by spin-resolved or density-resolved microscopy measurements.⁵ Such application is under intensive investigation within cold atoms in optical lattices, and the present technology may complement these efforts. While not as easily tunable, the mass fabrication of circuits of donors adopting the know-how from available semiconductor technology would allow to chart the behavior of electrons over a wide range of attributes. The resilience of correlations in Si:P chains under relatively high temperatures suggests an attractive avenue for future experimental investigation.

We have shown here that, up to currently accessible values of position disorder and temperature, dopant arrays in silicon preserve quantum correlations among atoms in a diluted chain. Our key point is that this system constitutes a robust implementation of the Fermi–Hubbard model in a semiconductor system with on-demand Hamiltonian parameters.

METHODS

These atomistic wires may extend throughout several nanometers, and a full description of the Si atoms would not be feasible. Instead, we describe the wire electronic states as a linear combination of donor orbitals (LCDO).²² Each basis orbital is an effective mass Kohn–Luttinger (KL)

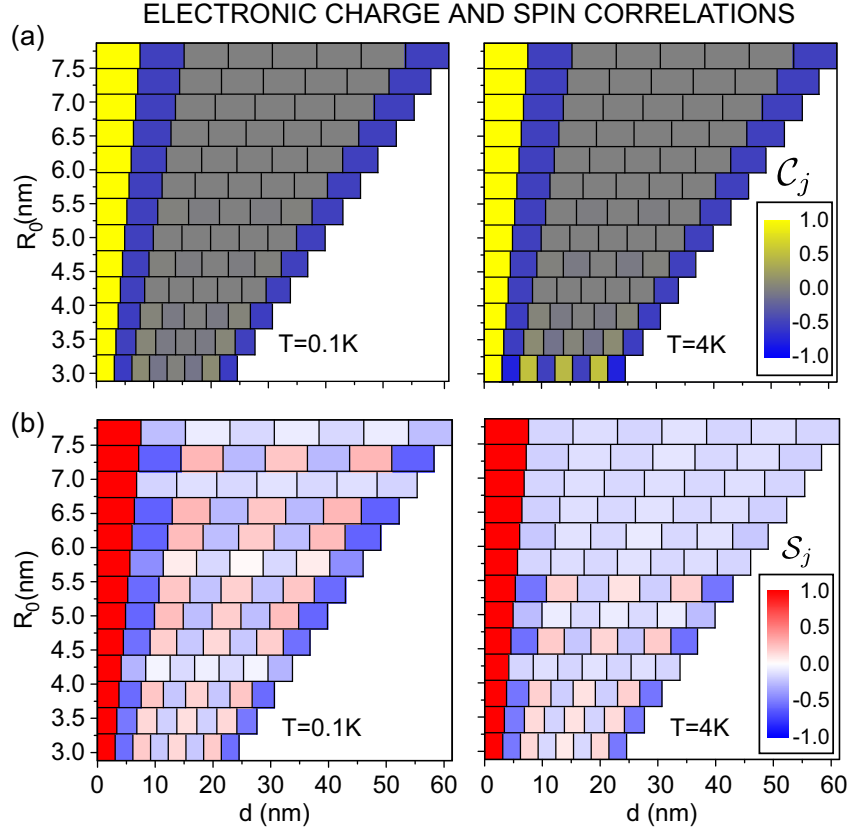


Fig. 2 Electron–electron correlations with respect to site $j = 1$ (therefore $C_1 = S_1 = 1$, see text). **a** Calculated charge–charge correlations for the indicated temperatures. Each box shows C_j (see color code) as a function of interdonor distance (R_0) and position along the chain (d). Note that for $T = 4\text{K}$ and $R_0 \sim 3\text{nm}$ the charge–charge correlations are temperature activated. **b** Same as **a** for calculated spin–spin correlations. An anti-ferromagnetic (AF) behavior up to fourth neighbors is clearly observed—the fifth, sixth and seventh neighbors pairs are equivalent to third, second and first pairs, respectively, due to periodic boundary condition. Note that the magnetic behavior is not monotonic with R_0

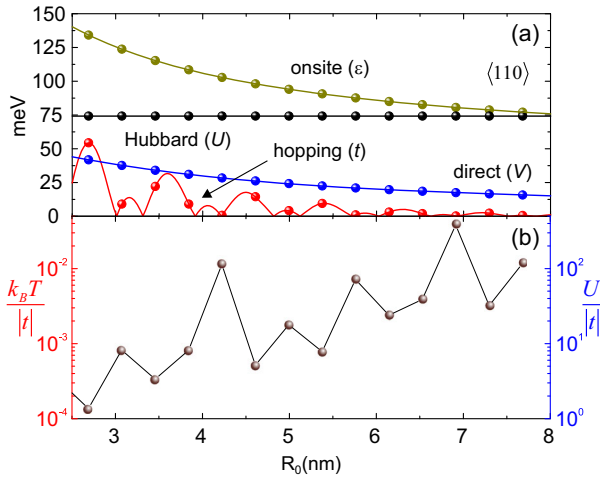


Fig. 3 **a** Absolute values of the calculated Hamiltonian parameters Hubbard (U), direct (V), multi-valley hopping (t) and onsite energy (ϵ). Spheres mark the values of R_0 allowed for donor pairs in Si along $[110]$. **b** Relative values of the Hubbard energy and $k_B T$ at temperature $T = 100\text{mK}$ with respect to the hopping absolute value. The sharp oscillations are due to $|t|$ alone, as the others are constants. The temperature of 100mK is attainable for experiments performed under dilution refrigerators. Small $k_B T/|t|$ and large $U/|t|$ favor the experimental implementation of the proposed simulator (see text)

variational wavefunction for the ground state (A_1 symmetry),²⁸

$$\Psi_{KL}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{6}} \sum_{\mu=1}^6 F_{\mu}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \phi_{\mu}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i), \quad (2)$$

where \mathbf{R}_i is the position vector of the substitutional donor at site i . The index $\mu = 1 \dots 6$ labels the degenerate minima of the Si conduction band at \mathbf{k}_{μ} along the six equivalent $\langle 100 \rangle$ directions, i.e. $\pm x$, $\pm y$, $\pm z$, $|\mathbf{k}_{\mu}| = k_0 = 0.85 \left(\frac{2\pi}{a_{Si}} \right)$, and a_{Si} is the conventional Si lattice parameter.²⁹

In this approach, the influence of the Si host is explicitly included in the orbitals, allowing the investigation of longer chains than the conventional fully atomistic approach. When directly compared to experiments, this multivalley central cell corrected KL wavefunction leads to the correct single impurity spectrum,³⁰ single impurity wavefunction³¹ and two impurities spectra, both in the ionized states³² and neutral excited states.³³

We use isotropic hydrogen-like envelopes, $F_{\mu}(\mathbf{r}) = F(r) = (\pi a^*)^{-3/2} \exp(-r/a^*)$. These isotropic envelopes include a species-dependent Bohr radius a^* obtained by considering a screened potential, affected by the Si host and the donor singular potential. Isotropic envelopes do not incorporate the effective mass anisotropy around the conduction band minima in Si, which is not relevant here. Its validity, including for the current system, is discussed in ref.³⁰. Screening is treated by considering a functional form for the Coulomb potential that interpolates the expected asymptotic behaviors $V(r \rightarrow 0) = \pm e^2/4\pi\epsilon_0 r$ and $V(r \rightarrow \infty) = \pm e^2/4\pi\epsilon_{Si} r$, where the + (–) signal stands for electron–electron (electron–proton) potential. This transition between bare and screened point charge potentials occurs at a phenomenologically determined screening length r^* , such that the full potential reads

$$V(r) = \pm \frac{e^2}{4\pi r} \left[\frac{1}{\epsilon_{Si}} + \left(\frac{1}{\epsilon_0} - \frac{1}{\epsilon_{Si}} \right) e^{-r/r^*} \right], \quad (3)$$

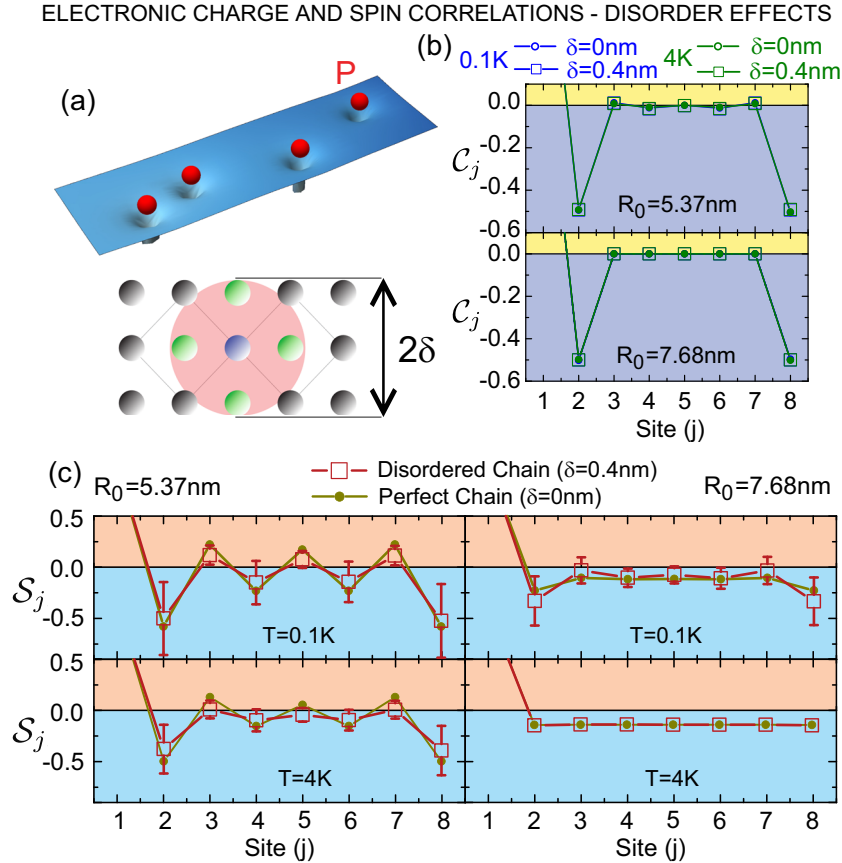


Fig. 4 **a** Model of 2D disorder: the j^{th} donor occupies the target (blue) or additional Si structure sites (green) within a distance δ from it. The figure corresponds to $\delta = 0.4$ nm. **b** Disorder effects on charge (C_j) correlations at the indicated temperature, δ , R_0 and site. Square data points and error bars give averages and standard error calculated over an ensemble of 1000 8-site disordered chain realizations. **c** Same as **(b)** for S_j correlations. In all cases we compare disordered ($\delta = 0.4$ nm) and ordered ($\delta = 0$ nm—circles) cases. Note that S_j is more susceptible to disorder than C_j .

where ϵ_{Si} is the Si static dielectric constant, and ϵ_0 the vacuum susceptibility. In what follows, we consider this screening both on single and two particle Hamiltonian terms. In the electron–electron Coulomb potential, we take $r^* = 0.1$ nm, a typical value for a Si environment.³⁰

We study a first nearest neighbors Hamiltonian written in the LCDO basis.²² Defining the creation and annihilation operators $c_{i,\sigma}^+$ and $c_{i,\sigma}$ for an electron at the orbital centered in \mathbf{R}_i with a spin projection σ along a quantization axis, and the corresponding number and charge density operators $n_{i,\sigma} = c_{i,\sigma}^+ c_{i,\sigma}$ and $q_i = n_{i,\uparrow} + n_{i,\downarrow}$, the Hamiltonian reads

$$H = \sum_{i,\sigma} \epsilon_i n_{i,\sigma} + \sum_{\langle ij \rangle, \sigma} t_{ij} c_{i,\sigma}^+ c_{j,\sigma} + \sum_i U_i n_{i,\uparrow} n_{i,\downarrow} + \sum_{\langle ij \rangle} V_{ij} q_i q_j. \quad (4)$$

This is readily recognizable as the extended Hubbard Hamiltonian,^{34,35} with parameters ϵ_i (onsite), t_{ij} (hopping), U_i (Hubbard) and V_{ij} (direct). Analytic expressions for these parameters are given in Supplemental Material, calculated values for a set of interdonor distances are presented in Fig. 3a.

These parameters, which are consistent with typical orders of magnitude obtained experimentally,^{9,11,13} support the idea that chains of dopants in Si constitute a strongly correlated system. Figure 3b shows that the ratio between the onsite Coulomb repulsion and the tunnel coupling is $U/t \approx 1$ to 100, which ranges from the metallic regime, through the Mott insulator transition up to the strong localization driven by interactions. Still, the tunnel coupling t is strong enough that quantum fluctuations are dominant over thermal excitations even at dilution fridge temperatures $T \approx 100$ mK. At this temperature, we have $k_B T/t \approx 10^{-4}$ to 10^{-2} . Even at liquid He temperatures, this ratio is lower than 0.1 for all ranges of interdonor separation suggested here. In comparison, state-of-art cooling techniques applied to cold atoms still are not able to achieve ratios lower than $k_B T/t \approx 0.2$.

There is strictly no long range order in a one dimensional chain. Still, a rich variety of low-temperature electronic ordering tendencies appears at

the range of parameters discussed here. Regardless of the strongly non-monotonic behavior with R_0 , as a general trend small distances favor a CDW phase, while increasing R_0 we pass through a BOW phase and a SDW phase is favored at larger distances (see Supplemental Material). We investigate signatures of these many-body effects from charge and spin correlations.

Data availability

Supplementary information is available at npj quantum information website.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work is part of the Brazilian National Institute for Science and Technology on Quantum Information and made possible by the facilities of the Shared Hierarchical Academic Research Computing Network (SHARCNET:www.sharcnet.ca) and Compute/Calcul Canada. The authors acknowledge CAPES (Science without Borders Program) for funding an 1-year stay for Amintor Dusko in Quantum Theory Group (uOttawa) and partial support from FAPERJ and CNPq. Amintor Dusko thanks Marek Korkusinski and Isil Ozfidan for many fruitful discussions. We would also like to thank Richard Scalettar, Thereza Lacerda Paiva, Rubem Mondaini and Peter Zoller for encouragement and discussions, and especially Pawel Hawrylak for following, discuss and support the development of this work. Partial funding from grant FAPERJ E-26/202.915/2015 (Belita Koiller).

AUTHOR CONTRIBUTIONS

Numerical and analytical calculations were performed by A. Dusko., A. Delgado supervised the many-body methodology. A. Dusko, A. Saraiva and B. Koiller discussed the work together and wrote the manuscript.

ADDITIONAL INFORMATION

Supplementary information accompanies the paper on the *npj Quantum Information* website (<https://doi.org/10.1038/s41534-017-0051-1>).

Competing interests: The authors declare no competing financial interests.

Publisher's note: Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.

REFERENCES

1. Hasan, M. Z. & Kane, C. L. Colloquium: topological insulators. *Rev. Mod. Phys.* **82**, 3045–3067 (2010).
2. Qi, X.-L. & Zhang, S.-C. Topological insulators and superconductors. *Rev. Mod. Phys.* **83**, 1057–1110 (2011).
3. Jotzu, G. et al. Experimental realization of the topological haldane model with ultracold fermions. *Nature* **515**, 237–240 (2014). Letter.
4. Esslinger, T. Fermi-hubbard physics with atoms in an optical lattice. *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* **1**, 129–152 (2010).
5. Boll, M. et al. Spin- and density-resolved microscopy of antiferromagnetic correlations in fermi-hubbard chains. *Science* **353**, 1257–1260 (2016).
6. Cheuk, L. W. et al. Observation of spatial charge and spin correlations in the 2d fermi-hubbard model. *Science* **353**, 1260–1264 (2016).
7. Parsons, M. F. et al. Site-resolved measurement of the spin-correlation function in the fermi-hubbard model. *Science* **353**, 1253–1256 (2016).
8. Hensgens, T. et al. Quantum simulation of a fermihubbard model using a semiconductor quantum dot array. *Nature* **548**, 70–73 (2017).
9. Shinada, T., Okamoto, S., Kobayashi, T. & Ohdomari, I. Enhancing semiconductor device performance using ordered dopant arrays. *Nature* **437**, 1128–1131 (2005).
10. Weber, B. et al. Ohm's law survives to the atomic scale. *Science* **335**, 64–67 (2012).
11. Prati, E., Hori, M., Guagliardo, F., Ferrari, G. & Shinada, T. Anderson-mott transition in arrays of a few dopant atoms in a silicon transistor. *Nat. Nano* **7**, 443–447 (2012).
12. Prati, E., Kumagai, K., Hori, M. & Shinada, T. Band transport across a chain of dopant sites in silicon over micron distances and high temperatures. *Sci. Rep.* **6**, 19704 (2016).
13. Salfi, J. et al. Quantum simulation of the hubbard model with dopant atoms in silicon. *Nat. Commun.* **7**, 11342 (2016).
14. Schofield, S. R. et al. Atomically precise placement of single dopants in si. *Phys. Rev. Lett.* **91**, 136104 (2003).
15. Fuechsle, M. et al. A single-atom transistor. *Nat. Nano* **7**, 242–246 (2012).
16. Zwanenburg, F. A. et al. Silicon quantum electronics. *Rev. Mod. Phys.* **85**, 961 (2013).
17. Gallagher, F. B. & Mazumdar, S. Excitons and optical absorption in one-dimensional extended hubbard models with short- and long-range interactions. *Phys. Rev. B* **56**, 15025–15039 (1997).
18. Wensauer, A., Korkusinski, M. & Hawrylak, P. Configuration interaction method for fockdarwin states. *Solid State Commun.* **130**, 115–120 (2004).
19. Ozfidan, I., Trojnar, A. H., Korkusinski, M. & Hawrylak, P. Geometry, chirality, topology and electron-electron interactions in the quadruple quantum dot molecule. *Solid State Commun.* **172**, 15–19 (2013).
20. Ozfidan, I., Vladislavljevic, M., Korkusinski, M. & Hawrylak, P. Electron-electron interactions, topological phase, and optical properties of a charged artificial benzene ring. *Phys. Rev. B* **92**, 245304 (2015).
21. Mermin, N. D. & Wagner, H. Absence of ferromagnetism or antiferromagnetism in one- or two-dimensional isotropic heisenberg models. *Phys. Rev. Lett.* **17**, 1133–1136 (1966).
22. Dusko, A., Saraiva, A. L. & Koiller, B. Mitigating valley-driven localization in atomically thin dopant chains in si. *Phys. Rev. B* **94**, 115425 (2016).
23. Watson, T., Weber, B., Büch, H., Fuechsle, M. & Simmons, M. Charge sensing of a few-donor double quantum dot in silicon. *Appl. Phys. Lett.* **107**, 233511 (2015).
24. Büch, H., Mahapatra, S., Rahman, R., Morello, A. & Simmons, M. Spin readout and addressability of phosphorus-donor clusters in silicon. *Nat. Commun.* **4**, 2017 (2013).
25. Weber, B., Ryu, H., Tan, Y.-H. M., Klimeck, G. & Simmons, M. Y. Limits to metallic conduction in atomic-scale quasi-one-dimensional silicon wires. *Phys. Rev. Lett.* **113**, 246802 (2014).
26. Batsch, M., Schweitzer, L., Zharekeshev, I. K. & Kramer, B. Crossover from critical orthogonal to critical unitary statistics at the anderson transition. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 1552 (1996).
27. Cheng, C. & Mondaini, R. Many-body delocalization with random vector potentials. *Phys. Rev. A* **94**, 053610 (2016).
28. Kohn, W. & Luttinger, J. M. Theory of donor states in silicon. *Phys. Rev.* **98**, 915–922 (1955).
29. Madelung, O. *Semiconductors: Data Handbook* (Springer, Berlin, 2012).
30. Saraiva, A. L., Baena, A., Calderón, M. J. & Koiller, B. Theory of one and two donors in silicon. *J. Phys. Condens. Matter* **27**, 154208 (2015).
31. Saraiva, A. et al. Donor wave functions in si gauged by stm images. *Phys. Rev. B* **93**, 045303 (2016).
32. Gonzalez-Zalba, M. F. et al. An exchange-coupled donor molecule in silicon. *Nano Lett.* **14**, 5672–5676 (2014).
33. Dehollain, J. P. et al. Single-shot readout and relaxation of singlet and triplet states in exchange-coupled p 31 electron spins in silicon. *Phys. Rev. Lett.* **112**, 236801 (2014).
34. Hubbard, J. Electron correlations in narrow energy bands. *Proc. R. Soc. Lond. A Math. Phys. Eng. Sci.* **276**, 238–257 (1963).
35. Gebhard, F. *The Mott Metal-insulator Transition: Models and Methods* (Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Berlin, 1997).



Open Access This article is licensed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License, which permits use, sharing, adaptation, distribution and reproduction in any medium or format, as long as you give appropriate credit to the original author(s) and the source, provide a link to the Creative Commons license, and indicate if changes were made. The images or other third party material in this article are included in the article's Creative Commons license, unless indicated otherwise in a credit line to the material. If material is not included in the article's Creative Commons license and your intended use is not permitted by statutory regulation or exceeds the permitted use, you will need to obtain permission directly from the copyright holder. To view a copy of this license, visit <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>.

© The Author(s) 2018

Adequacy of Si:P Chains as Fermi-Hubbard Simulators: Supplemental Material

Amintor Dusko,^{1,2,*} Alain Delgado,³ A. L. Saraiva,¹ and Belita Koiller¹

¹*Instituto de Física, Universidade Federal do Rio de Janeiro,
Caixa Postal 68528, 21941-972 Rio de Janeiro, Brazil*

²*Instituto de Física, Universidade Federal Fluminense, Brazil (present address)*

³*Department of Physics, University of Ottawa, Ottawa, Ontario, Canada*

HAMILTONIAN PARAMETERS

We extend the single particle parametrization presented in Ref. [1] to include corrections up to nearest neighbors potentials and calculate electron-electron interactions (U and V) including effects of screening of the crystal environment. The coulomb potential considered (Eq. 4) is presented in Ref. [2] and briefly discussed in section ENVELOPE INTEGRALS.

We begin with an atomistic Hamiltonian consisting of kinetic energy \hat{K} and all core potentials $\sum_n \hat{V}_n$. Given that we are interested in the matrix elements $\langle j|\hat{H}|i\rangle$, we are going to exploit its functional form and rewrite it as $\hat{H} = \hat{H}_i + \hat{H}'$ with the single donor hamiltonian $\hat{H}_i = \hat{K} + \hat{V}_i$ consisting in kinetic energy and core potential for the i donor and \hat{H}' the perturbation potential due to all other cores. This arrangement of terms is very useful since we are spanning the Hilbert space with donor (dopant) orbitals, $\hat{H}_i|i\rangle = -E_0|i\rangle$ where E_0 is the single donor binding energy. We are going to consider \hat{H}_i and restrict \hat{H}' contribution to nearest neighbor donors neglecting all other terms—this is an extension of the procedure described in Ref. [1]. Given this, the expression for the hopping will be,

$$t_{ij} = \langle j|\hat{H}_i|i\rangle + \langle j|\hat{H}'|i\rangle \quad (1a)$$

$$\approx -E_0 S(\mathbf{R}) + \langle j|\hat{V}_j|i\rangle \quad (1b)$$

$$= \mathcal{T}_{ij}(R)\Theta_v(\mathbf{R}) \quad (1c)$$

$$\Theta_v = \frac{1}{3} [\cos(k_0 R_x) + \cos(k_0 R_y) + \cos(k_0 R_z)] \quad (1d)$$

where, $R = |\mathbf{R}| = |\mathbf{R}_{ij}|$ is the interdopant distance. The hopping t_{ij} will be a function of E_0 , the overlap of orbitals i and j , $S(\mathbf{R}) = \langle j|i\rangle$, and a correction due to the core potential of j . Solving each term the final expression will be the product of the oscillatory part Θ_v and a sum of envelopes integrals, \mathcal{T}_{ij} .

In a similar way, the onsite energy expression,

$$\varepsilon_i = \langle i|\hat{H}_i|i\rangle + \langle i|\hat{H}'|i\rangle \approx -E_0 + \sum_{j=i\pm 1} \mathcal{E}_j, \quad (2)$$

contemplates E_0 , and corrections due to the two nearest neighbors core potential a function of envelopes only, \mathcal{E}_j .

Electron-electron terms are calculated by the formal definition,

$$V_{ijkl} = \int d^3r_1 \int d^3r_2 \Psi_i^*(\mathbf{r}_1)\Psi_j^*(\mathbf{r}_2)V(\mathbf{r}_{21})\Psi_k(\mathbf{r}_2)\Psi_l(\mathbf{r}_1), \quad (3)$$

but the model is restricted to $V_{iiii} = U$ (Hubbard) and $V_{jii} = V$ (Direct), the dominant terms. All integrals are defined only by the envelopes.

All terms, \mathcal{E}_j , \mathcal{T}_{ij} , U and V , are presented in section ENVELOPE INTEGRALS.

ENVELOPE INTEGRALS

We consider in this work a complete potential, among electron-electron and electron-core, incorporating screening,

$$V(r) = \pm \frac{e^2}{4\pi r} \left(\frac{1}{\epsilon_{Si}} + \frac{1}{\epsilon^*} e^{-r/r^*} \right), \quad (4)$$

where $1/\epsilon^* = (1/\epsilon_0 - 1/\epsilon_{Si})$, ϵ_{Si} (ϵ_0) Si (vacuum) static dielectric constant respectively, and r^* is the screening constant. This potential consists in two parts, (a) a standard bare point charge ($\propto \frac{1}{r}$) part and (b) a screened point

charge term ($\propto \frac{e^{-r/r^*}}{r}$). All results presented here hold for envelopes as defined in the main text, i.e., for an electron 1, pinned to a donor A with position vectors \mathbf{r}_1 and \mathbf{R}_A respectively, $F(r_{1,A}) = (\pi a^{*3})^{-1/2} \exp(-r_{1,A}/a^*)$ where $r_{1,A} = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_A|$ as the electron 1 relative position to donor A . Coordinates \mathbf{R}_A and \mathbf{R}_B correspond to donors A and B , and \mathbf{r}_1 and \mathbf{r}_2 to electrons 1 and 2, respectively. $R = |\mathbf{R}_B - \mathbf{R}_A|$ is the interdonor and $r_{12} = |\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|$ the interelectron distances. We make use of convenient set of dimensionless constants: $w = R/a^*$, $m = R/2r^*$, $w_+ = (w + m)$, $w_- = (w - m)$, making expressions more compact.

The bare point charge and overlap integrals can be easily performed with a convenient change to prolate spheroidal coordinates—or spherical coordinates if applicable [3–5],

$$\begin{aligned} S_{AB} &= \langle F(r_{1,B}) | F(r_{1,A}) \rangle = \left(1 + w + \frac{w^2}{3}\right) e^{-w} \\ I_{AA} &= \langle F(r_{1,A}) | \frac{1}{r_{1,B}} | F(r_{1,A}) \rangle = \frac{1}{R} [1 - (1 + w) e^{-2w}] \\ I_{AB} &= \langle F(r_{1,B}) | \frac{1}{r_{1,B}} | F(r_{1,A}) \rangle = \frac{1}{R} (w + w^2) e^{-w} \\ I_{AAAA} &= \langle F(r_{2,A}) F(r_{1,A}) | \frac{1}{r_{12}} | F(r_{1,A}) F(r_{2,A}) \rangle = \frac{1}{a_{sc}} \frac{5}{8} \\ I_{ABBA} &= \langle F(r_{2,A}) F(r_{1,B}) | \frac{1}{r_{12}} | F(r_{1,B}) F(r_{2,A}) \rangle = \frac{1}{R} \left[1 - \left(1 + \frac{11}{8}w + \frac{3}{4}w^2 + \frac{1}{6}w^3\right) e^{-2w}\right] \end{aligned}$$

Although the same change of coordinates make equivalent integrals with a screened potential performable, an increase in complexity make these integrals not so straightforward neither easily found in literature, results are presented below,

$$\begin{aligned} I_{AA}^* &= \langle F(r_{1,A}) | \frac{e^{-r_{1,B}/r^*}}{r_{1,B}} | F(r_{1,A}) \rangle = \frac{1}{R} \frac{w^3}{w_+^2 w_-^2} [w e^{-2m} - (w + w^2 - m^2) e^{-2w}] \\ I_{AB}^* &= \langle F(r_{1,B}) | \frac{e^{-r_{1,B}/r^*}}{r_{1,B}} | F(r_{1,A}) \rangle = \frac{1}{R} \frac{w^3}{w_+^2} e^{-w} \left[1 + \frac{w}{m} + \frac{w}{2m^2} (e^{-2m} - 1)\right] \\ I_{AAAA}^* &= \langle F(r_{2,A}) F(r_{1,A}) | \frac{e^{-r_{12}/r^*}}{r_{12}} | F(r_{1,A}) F(r_{2,A}) \rangle = \frac{1}{a_{sc}} \frac{1}{k_+^2 k_-^2} \left(\frac{k_+ k_-}{2} - 4 + \frac{64}{k_+^2}\right) \\ I_{ABBA}^* &= \langle F(r_{2,A}) F(r_{1,B}) | \frac{e^{-r_{12}/r^*}}{r_{12}} | F(r_{1,B}) F(r_{2,A}) \rangle = \frac{1}{R} \frac{w^3}{24w_+^4 w_-^4} (24w^5 e^{-2m} + P_d e^{-2w}) \end{aligned}$$

here P_d is a polynomial of w and m (as shown below). To highlight that the Hubbard integrals (for a given a^* and r^* parameters) does not depend on R , we express it as a function of $k_{\pm} = (a^* \pm 2r^*)/r^*$. In the direct term,

$$P_d = -24w^4(w + w_+ w_-) - w_+^2 w_-^2 [6w^2(1 + 2w) + w_+ w_- (3 + 6w + 4w^2)].$$

HAMILTONIAN PARAMETERS: EXPLICIT EXPRESSIONS

We present expressions for hamiltonian parameters as a function of envelope integrals in this section \mathcal{E}_A (onsite), \mathcal{T}_{AB} (hopping), U_A (Hubbard) and V_{AB} (direct) terms,

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_A &= -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_{S_i}} I_{AA} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_{sc}} I_{AA}^* \\ \mathcal{T}_{AB} &= -E_0 S_{AB} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_{S_i}} I_{AB} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_{sc}} I_{AB}^* \\ U_A &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_{S_i}} I_{AAAA} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_{sc}} I_{AAAA}^* \\ V_{AB} &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_{S_i}} I_{ABBA} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_{sc}} I_{ABBA}^* \end{aligned}$$

where e is the electron charge and E_0 is the single donor binding energy.

EXPLORING ELECTRONIC PHASES BY CHANGES IN INTERDONOR SEPARATION

Different donor-donor distances lead to Hamiltonian parameters that span the phase diagram of spin and charged ordered states, including the bond-order phase. In Fig. 1, we see that for distances 2.69nm up to 3.46nm, the BOW state is achievable.

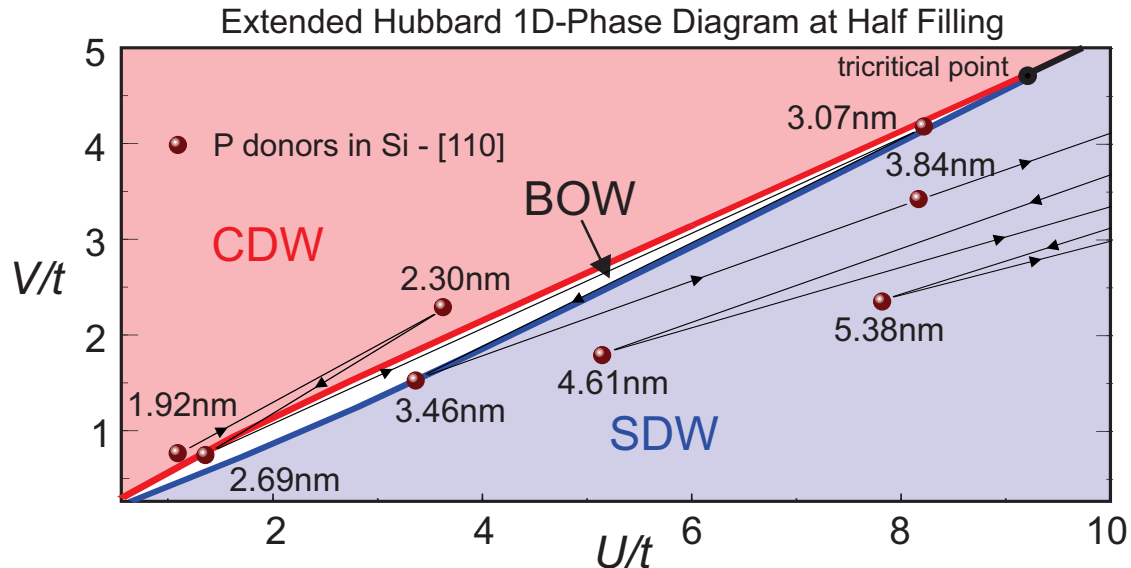


FIG. 1. Extended Hubbard 1D phase diagram at half filling as in Ref. [6]. Spheres show allowed position for P donors in Si along [110] direction. The numbers in nm correspond to interdonor distance R_0 , beginning by $R_0 = 1.92$ nm, with black arrows pointing direction of increasing R_0 .

CORRELATIONS: BEHAVIOR AT EXTREME TEMPERATURES

We present, for comparison, results for C_j (Fig. 2) and S_j (Fig. 3). In all case, no correlation signature can be observed for $T=300$ K. For $T=0$, C_j shows a very short-range correlation relation, while S_j presents correlation length bigger than chain size. The periodic boundary condition, presented in the main text, implies in correlations in site 8 to be equal to correlations in site 2, for example.

CORRELATIONS: BOUNDARY CONDITIONS

Our periodic boundary conditions were chosen for definiteness. We also have simulations with open boundary conditions, which we added to the supplemental material. The obvious consequence is the appearance of chain-end excited states, which account for the minor differences illustrated in S_j results shown in Fig. 4. These results do not change any of our conclusions.

* amintor.dusko@gmail.com

- [1] A. Dusko, A. L. Saraiva, and B. Koiller, Phys. Rev. B **94**, 115425 (2016).
- [2] A. L. Saraiva, A. Baena, M. J. Calderón, and B. Koiller, Journal of Physics: Condensed Matter **27**, 154208 (2015).
- [3] J. Slater, *Quantum Theory of Matter*, International series in pure and applied physics (McGraw-Hill, 1968).
- [4] V. Magnasco, *Elementary Molecular Quantum Mechanics: Mathematical Methods and Applications* (Elsevier, 2013).
- [5] R. Brooks, *The Fundamentals of Atomic and Molecular Physics*, Undergraduate Lecture Notes in Physics (Springer New York, 2014).
- [6] S. Ejima and S. Nishimoto, Phys. Rev. Lett. **99**, 216403 (2007).

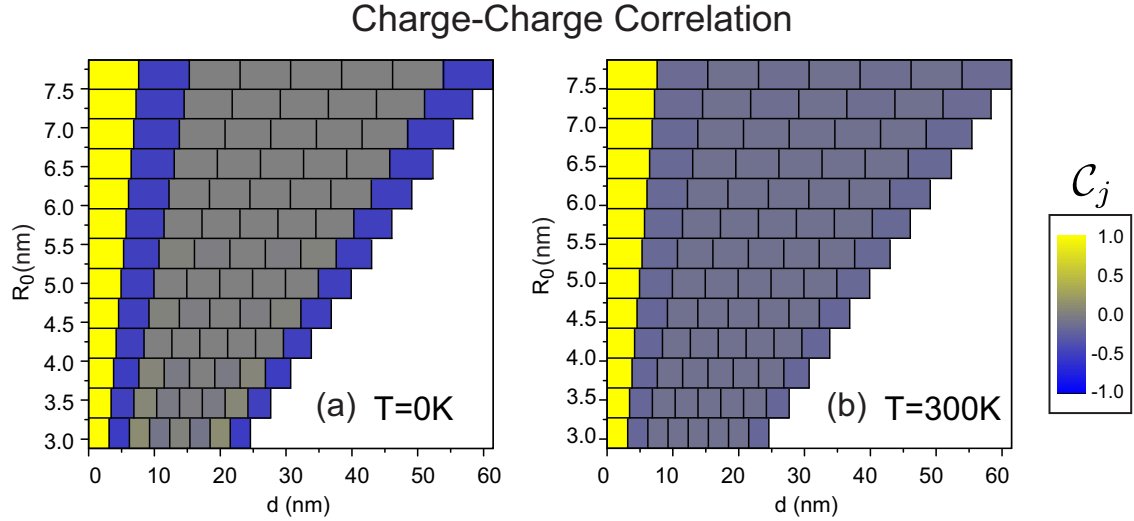


FIG. 2. Calculated charge-charge correlations for extreme temperatures. The low-temperature limit corresponds to $T = 0\text{K}$, while for the high temperature limit we take arbitrarily $T = 300\text{K}$, which is not physical meaningful (see text). Each box shows C_j (see color code) as a function of interdonor distance (R_0) and position along the chain (d). As expected (a) $T=0\text{K}$ shows maximum correlations and (b) $T=300\text{K}$ shows no signature of correlation.

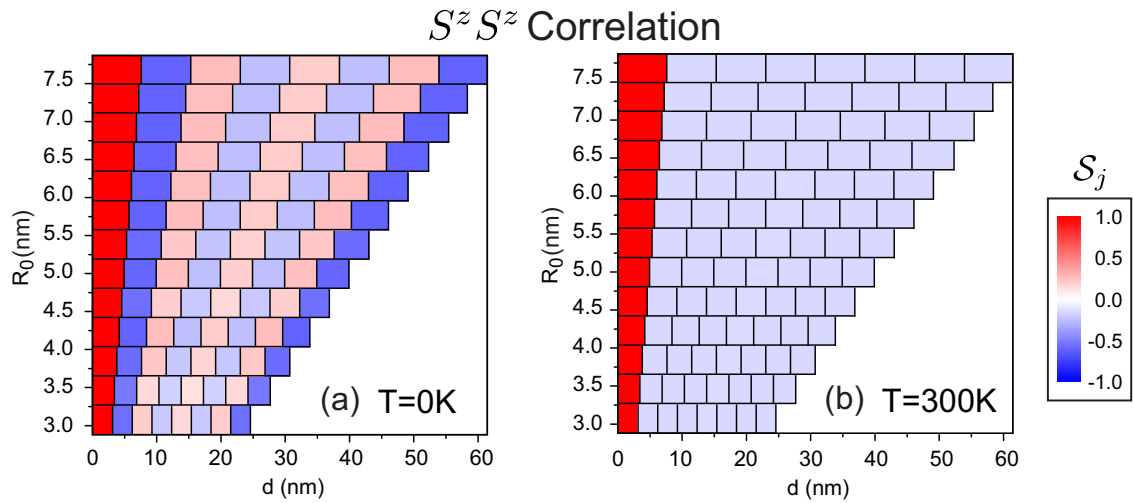


FIG. 3. Calculated $S^z S^z$ correlations for extreme temperatures. The low-temperature limit corresponds to $T = 0\text{K}$, while for the high temperature limit we take arbitrarily $T = 300\text{K}$, which is not physical meaningful (see text). Each box shows S_j (see color code) as a function of interdonor distance (R_0) and position along the chain (d). As expected (a) $T=0\text{K}$ shows maximum correlations and (b) $T=300\text{K}$ shows no signature of correlation.

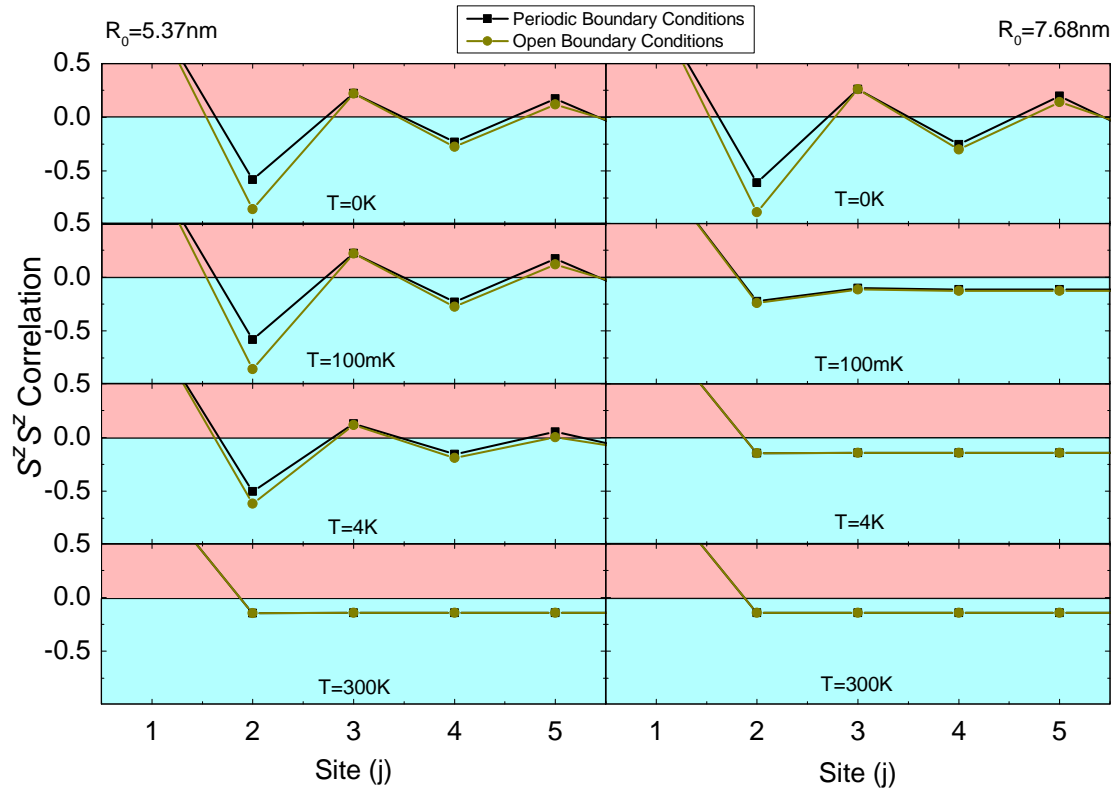


FIG. 4. Calculated $S^z S^z$ correlations for extreme temperatures, R_0 and site. The low-temperature limit corresponds to $T = 0\text{K}$, while for the high temperature limit we take arbitrarily $T = 300\text{K}$, which is not physical meaningful (see text). In all cases we compare periodic and open boundary conditions. Note that differences in the boundary conditions do not change significantly the calculated correlations and such changes do not affect our conclusions.