

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

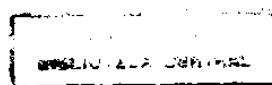
INSTITUTO DE FÍSICA

CÁLCULO DE FAIXAS DE ENERGIA DO ANTIMONETO DE ALUMÍNIO

LUIZ MARCO BRESANSIN

*Tese apresentada ao Instituto
de Física para a obtenção do
Título de Mestre em Ciências.*

SETEMBRO DE 1972



LUIZ MARCO BRESCANSIN

RESUMO

Neste trabalho foram calculadas as faixas de energia eletrônicas do AlSb pelo método APW- $\vec{K}.\vec{P}$. Inicialmente, pelo método APW não relativístico foram calculadas nove faixas de energia no ponto Γ que, juntamente com as correspondentes autofunções da Hamiltoniana foram utilizadas para obter os elementos de matriz do operador momento \vec{P} entre estados em Γ . Estes, por sua vez, foram utilizados na expansão $\vec{K}.\vec{P}$ para se obterem as energias e autofunções nos eixos de simetria $\frac{2\pi}{a}(1,0,0)$, $\frac{3\pi}{2a}(1,1,0)$ e $\frac{\pi}{a}(1,1,1)$.

Posteriormente foi verificado como as correções relativísticas afetam os resultados no ponto Γ : com as correções de Darwin e massa-velocidade, novas energias e funções de onda foram calculadas nesse ponto e finalmente introduziu-se a correção do termo spin-órbita, quando é necessário levar em conta o spin nas funções de onda, que são construídas a partir das autofunções da Hamiltoniana não relativística. Os elementos de matriz relativístico entre estas funções de onda foram calculadas numericamente e a matriz Hamiltoniana resultante foi diagonalizada, dando os níveis de energia relativísticos do AlSb no ponto Γ .

Os resultados obtidos deixam antever a necessidade de correções à forma do potencial "muffin-tin", bem como a necessidade de um cálculo de faixas de energia auto-consistente, para uma tentativa de interpretar corretamente os dados experimentais disponíveis deste material.

* Trabalho realizado com auxílio do Conselho Nacional de Pesquisas, Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo e Fundo Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico do Ministério do Planejamento e Coordenação Central.

A meus pais, com muito amor .

Ao Prof. Dr. Nelson de Jesus Parada, a cuja orientação segura e persistente devo a realização deste trabalho;

Aos operadores e a todo o pessoal do Centro de Computação desta Universidade, cuja ajuda no longo trabalho de computação foi de um valor imprescindível;

À senhorita Sandra Ferreira pelo paciencioso e excelente trabalho de datilografia;

Ao Orlando Gilberto Feriani, pela cuidadosa elaboração das figuras;

Às entidades FAPESP, CNPq, FNDCT pelo suporte financeiro;

E a todos, que de qualquer forma contribuíram para a minha formação e me ajudaram neste trabalho,

o meu MUITO OBRIGADO .

INDICE GERAL

Resumo	2
Índice de figuras	7
Índice de tabelas	8
<u>CAPÍTULO I</u> : INTRODUÇÃO	9
<u>CAPÍTULO II</u> : O MÉTODO APM	12
II.1) Aproximação de Um Elétron	12
II.2) O Potencial "Muffin-Tin"	16
II.3) As Ondas Planas Aumentadas	19
II.4) As Ondas Planas Aumentadas Simetrizadas	20
<u>CAPÍTULO III</u> : O MÉTODO $\vec{k} \cdot \vec{p}$	28
III.1) Preliminares	28
III.2) $\vec{k} \cdot \vec{p}$ Não Relativístico	29
III.3) Elementos de Matriz do Momento.....	30
<u>CAPÍTULO IV</u> : CÁLCULO DE NÍVEIS DE ENERGIA NO PONTO Γ	34
IV.1) Preliminares	34
IV.2) Determinação do Potencial Cristalino	37
IV.3a) Cálculo dos Autovalores.....	39
IV.3b) As Derivadas Logarítmicas	41
IV.3c) As Partes que Dependem da Simetria	42
IV.4) Resultados e Conclusões	44
<u>CAPÍTULO V</u> : CÁLCULO DOS NÍVEIS DE ENERGIA NOS EIXOS DE SI- METRIA	49
V.1) Os Elementos de Matriz do Momento	49
V.2) Resultados do $\vec{k} \cdot \vec{p}$	50
<u>CAPÍTULO VI</u> : EFEITOS RELATIVÍSTICOS	62
VI.1) Introdução	62
VI.2) O Spin e as Considerações de Simetria	62
VI.3) Os Elementos de Matriz da Hamiltoniana	66
VI.3.1) Métodos	68
VI.3.2) Os Elementos de Matriz dos Termos Darwin e Massa-Velocidade	69

VI.3.3) Elementos de Matriz do Termo Spin-Órbita	70
VI.4) Resultados	75
VI.5) Conclusões	78

<u>APÊNDICE A</u>	81
-------------------------	----

A.1) As Operações do Grupo T_d	81
--	----

<u>APÊNDICE B</u>	86
-------------------------	----

B.1) Os Quadrivetores para a Expansão da Função de Bloch	86
---	----

<u>BIBLIOGRAFIA</u>	88
---------------------------	----

ÍNDICE DE FIGURAS

<u>FIGURA II.1</u>	: Relação entre $\vec{\xi}$, \vec{r}_0 e \vec{r}	18
<u>FIGURA II.2</u>	: Relação entre \vec{r} , \vec{r}' e \vec{r}_p	19
<u>FIGURA IV.1</u>	: Zona de Brillouin para a Estrutura Zinc-Blende	35
<u>FIGURA IV.2</u>	: Estrutura Cristalina do ZnS	36
<u>FIGURA IV.3</u>	: Potencial Cristalino do A ₂ Sb e Raio das Esferas "Muffin-Tin"	40
<u>FIGURA IV.4</u>	: Variação dos níveis do "gap" com o potencial cons- tante	48
<u>FIGURA V.1</u>	: Faixas de energia do A ₂ Sb na direção Δ , calcula- das pelo método $\vec{K} \cdot \vec{P}$	58
<u>FIGURA V.2</u>	: Faixas de energia do A ₂ Sb na direção Σ calculadas pelo método $\vec{K} \cdot \vec{P}$	59
<u>FIGURA V.3</u>	: Faixas de energia do A ₂ Sb na direção Λ calculadas pelo método $\vec{K} \cdot \vec{P}$	60
<u>FIGURA V.4</u>	: Faixas de energia do A ₂ Sb na direção Δ , com gap modificado	61

INDICE DE TABELAS

TABELA IV.1 : Número de átomos de cada tipo nas diversas camadas de átomos vizinhos a um átomo de tipo 1 localizado na origem 38

TABELA IV.2 : Níveis de energia não relativísticos do A2Sb no ponto Γ 45

TABELA IV.3 : Composição das funções de onda no ponto Γ

TABELA V.1 : Tabela de Caracteres do Grupo do operador P_x 52

TABELA V.2 : Redução das representações irredutíveis do grupo Td em representações irredutíveis do grupo de P_x 53

TABELA V.3 : Elementos de matriz de P diferentes de zero (entre funções de onda transformadas) 54

TABELA V.4 : Elementos de matriz de P diferentes de zero 55

TABELA V.5 : Elementos de matriz do momento $M_{\alpha,\beta}^{m,n}$ 56

TABELA VI.1 : Relação entre parceiros das representações irredutíveis do grupo duplo e do grupo simples em Γ 65

TABELA VI.2 : Níveis de energia no ponto Γ com correções de Darwin e massa-velocidade 76

TABELA VI.3 : Níveis de energia no ponto Γ incluindo a correção spin-órbita 77

TABELA A.I : Efeito das operações R e Td sobre $\vec{r} \equiv (x,y,z)$ 82

TABELA A.II : Matrizes das representações irredutíveis de Td 83

TABELA A.III : Tabela de caracteres das representações irredutíveis do grupo Td e do grupo duplo 85

TABELA B.I : Quadrivetores para a expansão da função de Bloch 87

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, a estrutura de faixas de energia de compostos semicondutores tem sido objeto de grande interesse e dedicação científicos, numa tentativa de melhor entender as propriedades e natureza destes compostos, principalmente numa região de energias próxima às transições eletrônicas.

Este trabalho faz parte de uma série de testes que vêm sendo realizados em semicondutores dos grupos II-VI e III-V e teve como objetivo, em primeiro lugar, obter teoricamente as faixas de energia não relativísticas do antimoneto de alumínio (AlSb), usando o método APW- $\vec{k} \cdot \vec{P}$ e, posteriormente, verificar se tal método mostrava-se adequado para um material como o AlSb, de pequeno fator de empilhamento e fortes ligações covalentes. Ainda, como parte final daquele objetivo, procurou-se verificar como os efeitos relativísticos afetavam os níveis de energia do AlSb no ponto Γ e, devido às propriedades específicas deste material, pôde-se chegar a uma conclusão definitiva e importante quanto à viabilidade da aplicação dos métodos de cálculo acima mencionados para compostos como o AlSb.

O AlSb é um semicondutor pertencente ao grupo dos compostos III-V¹, de estrutura "zinc-blende", constituída por duas sub-estruturas f.c.c. formadas com átomos de Al e Sb, respectivamente, e deslocadas entre si na direção da diagonal de $\frac{1}{4}$ do seu comprimento. Este composto tem sido assunto de consideráveis investigações, principalmente experimentais, e estas indicam ser o AlSb um semicondutor de "gap" indireto², com o topo da faixa de valência ocorrendo no ponto Γ e o mínimo da faixa de condução no eixo Δ ³, próximo ao ponto X, se não exatamente em X. O valor mais provável do "gap" indireto, de acordo com medidas de absorção óptica⁴, é $E_g = 1,62 \pm 0,03$ eV. O menor valor do "gap" direto ($\Gamma_{1c} - \Gamma_{15v}$) deste material foi encontrado por Cardona, Pollak e Shaklee⁵ como sendo, aproximadamente, 2,2 eV. Cardona, Higginbotham e Pollak⁶ calcularam a estrutura de faixas do AlSb pelo método da interpolação $\vec{k} \cdot \vec{P}$ nas direções [100] e [111] com a inclusão da interação spin-órbita e mostraram que o "splitting" spin-órbita entre os níveis do "gap" em Γ é aproximadamente da ordem de $\frac{1}{3}$ deste "gap".

Técnicas de modulação têm sido muito úteis para elucidar as propriedades ópticas do AlSb e medidas de eletrorefletância e termorefle

tância têm produzido valores dos "gaps" em conformidade com os resultados da referência 6. Uma técnica de modulação de comprimento de onda foi usada⁷ para estudar o efeito da pressão uniaxial sobre o "gap" in direto do AlSb a 77^oK.

O método APW (Augmented Plane Wave), que é empregado neste trabalho, vem descrito no Capítulo II. Refere-se ao esquema proposto originalmente por Slater⁸, em 1937, para calcular as faixas de energia de um sólido periódico; porém a complexidade do método, aliada às grandes dificuldades computacionais, fizeram com que ele permanecesse em desuso durante um longo período. Todavia, com o desenvolvimento dos modernos computadores eletrônicos, este método passou a ser amplamente empregado para um grande número de cristais e, em comparação com os outros métodos existentes, fornece, em geral, melhores resultados. O APW é um método baseado em primeiros princípios e normalmente utiliza a chamada aproximação "muffin-tin" do potencial que, apesar de não ser indispensável aos cálculos⁹, fornece bons resultados, principalmente quando utilizada em materiais com grande fator de empilhamento.

Podemos, em princípio, usar o método APW para calcular as autofunções e os autovalores da Hamiltoniana de um elétron em qualquer ponto da zona de Brillouin, muito embora o tempo de computação envolvido torne estes cálculos inconvenientes, se o ponto em questão não for de grande simetria.

Como será mostrado neste trabalho, as autofunções da Hamiltoniana não relativística são expandidas em termos de ondas planas aumentadas simetrizadas (SAPW) e o número de SAPW's necessário para se obter uma boa convergência é tanto maior quanto menor for a simetria do ponto em que os autovalores da Hamiltoniana estão sendo calculados. O que se faz então é aplicar o método APW a pontos que tenham grande simetria na zona de Brillouin e neste trabalho aplicamo-lo ao ponto Γ , centro da zona de Brillouin.

Contudo, para calcular ou mesmo explicar as propriedades de um material observadas experimentalmente, é necessário conhecer os autovalores e as autofunções da Hamiltoniana em qualquer ponto da zona de Brillouin. Esta dificuldade é contornada usando o método $\vec{k} \cdot \vec{p}$, que vem descrito no Capítulo III: por este método, se conhecermos as energias, as funções de onda e os elementos de matriz entre estas funções num ponto particular \vec{k}_0 da rede recíproca, estes resultados poderão ser obtidos em qualquer outro ponto, sem muita dificuldade e sem envolver grande tempo de computação. Para facilidade de cálculo, o que se faz é escolher \vec{k}_0 como o ponto de maior simetria na zona de Brillouin.

A precisão do método $\vec{k} \cdot \vec{p}$ é tanto melhor quanto maior for o número de faixas conhecidas em \vec{k}_0 , mas, em se tratando de um semicondutor contenta-se em considerar um número razoável de faixas próximas - às de valência e condução.

O método $\vec{k} \cdot \vec{p}$ foi usado primeiramente por Cardona e Pollak¹⁰ para o Ge e o Si; porém alguns valores de energia e dos elementos de matriz do momento foram obtidos a partir de dados experimentais e os restantes variados até que os resultados obtidos coincidissem com outros dados experimentais existentes. Coube a Parada¹¹, entretanto, em 1968, usar o método $\vec{k} \cdot \vec{p}$ calculando os níveis de energia pelo método APW no ponto Γ , em número de oito, e os elementos de matriz entre as funções de onda, obtendo excelentes resultados para o PbTe que é um semicondutor de pequeno "gap" direto.

Nos Capítulos IV e V são apresentados sucintamente os procedimentos para o cálculo de faixas pelos métodos APW e $\vec{k} \cdot \vec{p}$, respectivamente, bem como os resultados obtidos no ponto Γ e em dez pontos de cada uma das direções (1, 0, 0), (1, 1, 0) e (1, 1, 1) que constituem três eixos de grande simetria no espaço recíproco.

O Capítulo VI é dedicado às conclusões do trabalho não relativístico e trata sucintamente de como as correções relativísticas alteram os níveis de energia no ponto Γ . Esse Capítulo é seguido de dois Apêndices onde se mostram: as operações do grupo Td (grupo de ponto que corresponde à estrutura do AlSb) sobre um vetor (x, y, z), sua tabela de caracteres, as matrizes de suas representações irredutíveis, a tabela de caracteres do grupo duplo associado a Td e ainda uma tabela que contém os quadrivetores que entraram na expansão das funções de onda em termos das SAPW's no ponto $\vec{k}_0 = (0, 0, 0)$.

CAPÍTULO II

O MÉTODO APW

Este cálculo, bem como outros cálculos de faixas de energia está baseado na aproximação de um elétron, cuja validade tem sido investigada por muitos autores para o problema não relativístico. Nesta aproximação, um elétron no sólido é suposto mover-se submetido apenas ao campo dos núcleos parados e ao campo médio dos demais elétrons. O potencial cristalino usado para o cálculo é baseado no potencial atômico auto-consistente não relativístico de Herman e Skillman e é suposto ser do tipo "muffin-tin".

II-1) Aproximação de Um Elétron

Os átomos que constituem um cristal podem ser divididos em duas partes: a primeira, um caroço, formado pelo núcleo e pelos elétrons das camadas mais interiores, que se movimenta em torno de sua posição de equilíbrio e a segunda, formada pelos elétrons de condução e de valência.

Designando os caroços por a, b, ... e os elétrons por i, j, ... e admitindo interações coulombianas, podemos escrever a hamiltoniana total não relativística de um cristal como:

$$\hat{H} = \sum_a \frac{\vec{p}_a^2}{2M_a} + \sum_{\substack{a,b \\ a>b}} \frac{Z_a Z_b e^2}{r_{ab}} + \sum_i \frac{\vec{p}_i^2}{2m_i} + \sum_{\substack{i,j \\ i>j}} \frac{e^2}{r_{ij}} - \sum_{a,i} \frac{Z_a e^2}{r_{ai}} \quad (\text{II-1})$$

sendo:

$$\frac{\vec{p}_a^2}{2M_a} = \text{energia cinética do caroço } a ;$$

$$\frac{Z_a Z_b e^2}{r_{ab}} = \text{energia potencial de interação entre os caroços } a \text{ e } b ;$$

$$\frac{\vec{p}_i^2}{2m_i} = \text{energia cinética do elétron } i ;$$

$$\frac{e^2}{r_{ij}} = \text{energia potencial de interação entre os elétrons } i \text{ e } j ;$$

$$- \frac{Z_a e^2}{r_{ai}} = \text{energia potencial de interação entre o caroço } a \text{ e o elétron } i .$$

Vamos usar a aproximação de Born-Oppenheimer, também chamada aproximação adiabática, segundo a qual os eletrons acompanham rigidamente o movimento dos caroços em torno de suas posições de equilíbrio.

Separamos a Hamiltoniana total em dois termos : $\hat{H} = \hat{H}_e + \hat{H}_N$, sendo

$$\hat{H}_e = \sum_i \frac{\vec{p}_i^2}{2m_i} + \sum_{\substack{i,j \\ i>j}} \frac{e^2}{r_{ij}} - \sum_{a,i} \frac{Z_a e^2}{r_{ai}} \quad (\text{Hamiltoniana do sistema de eletrons})$$

$$e \quad \hat{H}_N = \sum_a \frac{\vec{p}_a^2}{2M_a} + \sum_{a,b} \frac{Z_a Z_b e^2}{r_{ab}} \quad (\text{Hamiltoniana do sistema de caroços})$$

Sendo $\psi_e(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_a, \dots)$ e ϵ_e , respectivamente, as autofunções e os autovalores de \hat{H}_e , então :

$$H_e \psi_e(\dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{R}_a, \dots) = \epsilon_e \psi_e(\dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{R}_a, \dots) \quad (\text{II.2})$$

e, analogamente para os caroços :

$$\hat{H}_N \psi_N(\dots, \vec{R}_a, \dots) = \epsilon_N \psi_N(\dots, \vec{R}_a, \dots) \quad (\text{II.3})$$

Podemos admitir que cada autofunção da Hamiltoniana total é o produto de uma autofunção $\psi_N(\dots, \vec{R}_a, \dots)$ dos caroços por uma autofunção $\psi_e(\dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{R}_a, \dots)$ dos eletrons :

$$\Psi(\dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{R}_a) = \psi_e(\dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{R}_a) \psi_N(\dots, \vec{R}_a).$$

Se substituirmos esta função na equação de Schrödinger para a Hamiltoniana total e desprezarmos os termos não adiabáticos veremos - que a energia total do cristal pode ser escrita como:

$$E = \epsilon_e + \epsilon_N$$

Devemos, contudo, resolver a equação de Schrödinger estacionária para os eletrons:

$$H_e \psi_e(\dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{R}_a) = \epsilon_e \psi_e(\dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{R}_a)$$

que ainda se constitui num problema de muitos corpos. $\psi_e(\dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{R}_a)$ é uma função de onda de muitos eletrons e depende dos vetores de posição \vec{R}_a dos caroços. Deste modo, a equação de Schrödinger tem que ser resolvida para cada configuração dos caroços, o que torna proibitiva a sua completa solução. O que se faz, então, é supor que o movimento dos eletrons mais exteriores se dá na presença dos caroços parados - nas suas posições médias (que correspondem à posição de equilíbrio a

0°K). Isto é equivalente a supor que \vec{R}_a é um parâmetro a ser introduzido na expressão de Ψ_e e então temos que resolver uma equação onde a função Ψ_e depende só das coordenadas \vec{r}_i dos eletrons (doravante, entenderemos por eletrons apenas os de condução e de valência).

Em seguida, para resolver a Equação (II.2) usaremos o método do campo auto-consistente de Hartree¹²: o movimento de um eletron no campo de todos os caroços e dos outros eletrons pode ser aproximado pelo movimento de um eletron no campo dos caroços (considerados em suas posições médias) e no campo da distribuição média dos demais eletrons.

Hartree admitiu que essa distribuição era exatamente esférica - a média esférica da distribuição da carga real - e que os eletrons se movessem independentemente uns dos outros nesse campo médio. Como consequência a função de onda pode ser expressa como produto de funções de onda de um só eletron:

$$\Psi_e(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \phi_1(\vec{r}_1) \phi_2(\vec{r}_2) \dots \phi_N(\vec{r}_N) \quad (\text{II.4})$$

Observa-se, nesta representação, que a função de onda do eletron i , $\phi_i(\vec{r}_i)$, depende apenas da coordenada \vec{r}_i deste eletron. Cada eletron é suposto mover-se independentemente dos outros eletrons num campo eletrostático médio produzido por todos os núcleos e por todos os outros eletrons.

Notamos que o modelo de Hartree ignora a correlação espacial - no movimento de qualquer par de eletrons, motivada pela sua repulsão coulombiana instantânea e ainda não leva em conta um fator muito importante, consequência do princípio de exclusão de Pauli, que proíbe dois eletrons serem descritos por função de onda idênticas; a função de onda de um sistema de eletrons deve ser antissimétrica nas coordenadas dos eletrons.

Esta propriedade de antissimetria é levada em consideração na aproximação de Hartree-Fock que propõe uma função de onda antissimétrica na forma:

$$\Psi_e(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\nu} (-1)^{\nu} P_{\nu} \phi_1(\vec{r}_1) \phi_2(\vec{r}_2) \dots \phi_N(\vec{r}_N) \quad (\text{II.5})$$

onde P_{ν} é a permutação de ordem ν entre os eletrons e \vec{r}_i representa as coordenadas e o spin do eletron i .

Nesta aproximação, partindo-se de Ψ_e na forma acima, variam-se as funções de onda de um eletron ϕ_i de tal modo que a função Ψ_e satisfaça o teorema variacional. Este teorema diz que a função de onda Ψ_e para a qual $\delta \bar{\epsilon} = \delta \frac{\langle \Psi_e | H_e | \Psi_e \rangle}{\langle \Psi_e | \Psi_e \rangle} = 0$ satisfaz a equação de

Schrödinger $H_e \psi_e = \bar{\epsilon} \psi_e$ e reciprocamente.

Procedendo desta forma, mostra-se que as autofunções para cada eletron satisfazem, então, a equação, para espectro não degenerado:

$$\left[\hat{H}_i + \sum_j^{j \neq i} \int \frac{e^2 |\phi_j(\vec{\tau}_j)|^2}{r_{ij}} d\vec{\tau}_j + \hat{T} \right] \phi_i(\vec{\tau}_i) = \epsilon_i \phi_i(\vec{\tau}_i) \quad (II.6)$$

onde

$$\hat{H}_i = - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V_i$$

sendo V_i o potencial do eletron i no campo dos caroços e \hat{T} é o operador integral tal que

$$\hat{T} \phi_i(\tau_i) = \sum_j^{j \neq i} e^2 \int \frac{d\vec{\tau}_K \phi_j^*(\vec{\tau}_K) \phi_i(\vec{\tau}_i) \phi_i(\vec{\tau}_K)}{r_{ik}} \quad (II.7)$$

(este é o chamado termo de "exchange" ou troca).

O termo $\sum_j^{j \neq i} \int \frac{e^2 |\phi_j(\vec{\tau}_j)|^2}{r_{ij}} d\vec{\tau}_j$ é o potencial da distribuição de carga tridimensional.

Então, usando a aproximação de Hartree-Fock-Slater o problema do movimento de muitos eletrons pode ser reduzido ao do movimento de um único eletron num potencial efetivo, produzido pelos caroços e portodos os outros eletrons.

Para finalizar a Secção vamos comentar algo a respeito do termo de exchange, cujo tratamento na forma (II.7) ainda apresenta dificuldades, pois as equações de Hartree-Fock, que dão o melhor conjunto de funções de onda para nosso problema, são complicadas demais para uso imediato.

Slater¹³, a partir da compreensão do significado físico dos termos da equação de Hartree-Fock, propôs uma simplificação do termo de exchange, pela qual os eletrons mover-se-iam num potencial mais simples que preservasse os fatos fundamentais do potencial cristalino. Propôs que o potencial de exchange no cristal fosse o potencial de exchange de um gás de eletrons livres, com mesma densidade que o gás de eletrons no cristal:

$$V_{\text{exch}}^{\text{Slater}}(\rho) = - \frac{3}{\pi} \left[3\pi^2 |\rho| \right]^{1/3}, \quad (II.8)$$

onde ρ é a densidade eletrônica e estamos supondo igual o número de

spins para cima e para baixo.

Fazendo uma analogia com o caso eletrostático, vemos que o potencial de exchange \bar{e} é expresso em termos de uma densidade de carga fictícia, a densidade de carga de exchange, que também é periódica e tem a mesma periodicidade do potencial. Para um gás de elétrons livres, a média desta densidade vale uma carga eletrônica positiva e na posição do elétron cuja função de onda nós estamos encontrando tem módulo igual à densidade total de carga correspondendo a todos os elétrons de mesmo spin que aquele em questão.

Em termos físicos, a carga de exchange representa a remoção de uma carga eletrônica do conjunto de todos os elétrons de mesmo spin que aquele onde atua o potencial que estamos encontrando. É como se uma carga eletrônica fosse removida da vizinhança imediata do elétron estudado de modo que, ao considerar este elétron, devemos considerar com ele uma nuvem de carga positiva.

A substituição do termo de exchange na Equação (II.7) pelo de Slater faz com que as equações de Hartree-Fock-Slater (Eq. II.6) tenham a aparência simples da equação de Schrödinger para um elétron:

$$H_i \phi_i(\vec{r}_i) = E_i \phi_i(\vec{r}_i) \quad , \quad (II.9)$$

onde

$$H_i = \frac{\vec{p}_i^2}{2m_i} + V(\vec{r}_i) \quad \text{sendo } V(\vec{r}_i) \text{ o potencial cristalino visto por um}$$

elétron, que já inclui o potencial de exchange.

Lembramos aqui que a aproximação de Slater não é a única para o potencial de exchange. Kohn e Sham¹⁴ propuseram um modelo no qual é utilizado um gás de elétrons que interagem (gás de Fermi), ao invés de um gás de elétrons livres e encontraram, para o potencial de exchange, um valor que é $\frac{2}{3}$ do encontrado por Slater.

Ferreira¹⁵, recentemente, encontrou outra expressão para o potencial de exchange que leva em conta os fenômenos de correlação coulombiana e estatística e a energia cinética dos elétrons; em média, este exchange não difere muito do de Kohn-Sham.

Como os vários modelos de exchange não diferem muito entre si e como o método APW pressupõe, no nosso caso, aproximações certamente mais importantes, utilizamos o exchange de Slater a fim de facilitar o trabalho.

II-2) O Potencial "Muffin-Tin"

Vimos que a Hamiltoniana não relativística de um elétron num cristal pode ser escrita como :

$$H = \frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\vec{r}) \quad , \quad (II.10)$$

onde $V(\vec{r})$ é um potencial periódico, com mesma periodicidade da rede e deve representar a interação de um único elétron com as cargas dos núcleos e os elétrons restantes no cristal.

A experiência tem mostrado que é boa aproximação para este potencial, especialmente em casos de estruturas com grande fator de empilhamento, a chamada aproximação "muffin-tin" do potencial. Esta baseia-se no seguinte: subdivide-se o cristal, colocando-se esferas centradas em cada átomo de tal forma que elas no máximo se toquem, mas não se superponham (é claro que vão se tocar as esferas centradas em dois átomos vizinhos mais próximos). Dentro das esferas, o potencial é aproximado por um potencial esfericamente simétrico e na região entre as esferas é considerado constante. Se a base consta de dois átomos diferentes, os raios das duas esferas não precisam ser necessariamente iguais.

O potencial esfericamente simétrico dentro de cada esfera é dado pela soma do potencial atômico com a média esférica da contribuição dos átomos vizinhos; por sua vez, o potencial atômico difere do potencial coulombiano pelo termo de exchange.

Podemos obter cada uma das parcelas do potencial $V(r)$ em termos da densidade de carga atômica :

$$\rho(r) = \frac{1}{4\pi} \sum_{n,\ell} u_{n,\ell}^2(r) \omega_{n,\ell}, \quad (II.11)$$

onde $\omega_{n,\ell}$ é o número de elétrons na camada (n,ℓ) e $u_{n,\ell}(r)$ são as funções radiais normalizadas, tabeladas por Herman-Skillman, e são soluções da equação de Hartree-Fock-Slater:

$$\left[-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} + V(r) \right] r u_{n,\ell}(r) = \epsilon_{n,\ell} r u_{n,\ell}(r). \quad (II.12)$$

O potencial coulombiano, em rydbergs, é dado por:

$$V_c(r) = -\frac{2Z}{r} + \frac{2}{r} \int_0^r 4\pi \rho(r') r'^2 dr' + 2 \int_r^\infty 4\pi \rho(r') r' dr' \quad (II.13)$$

onde

$-\frac{2Z}{r}$ é o potencial devido ao núcleo de carga Z ;

$\frac{2}{r} \int_0^r 4\pi \rho(r') r'^2 dr'$ é o potencial devido à densidade de carga dentro de uma esfera de raio r ;

2 $\int_r^\infty 4\pi \rho(r') r' dr'$ é o potencial devido à carga fora da esfera de raio r .

O potencial atômico \bar{e} é o potencial coulombiano, somado ao termo de exchange, calculado por Slater como sendo :

$$V_{\text{exchange}} = - \frac{3}{\pi} \left[3\pi^2 |\rho(r)| \right]^{1/3} \quad (\text{II.14})$$

A média esférica da contribuição dos átomos vizinhos é feita como segue :

Seja $f(\xi)$ uma função esfericamente simétrica do vetor ξ , porém centrada no ponto \vec{r}_0 , como mostra a Figura II.1 :

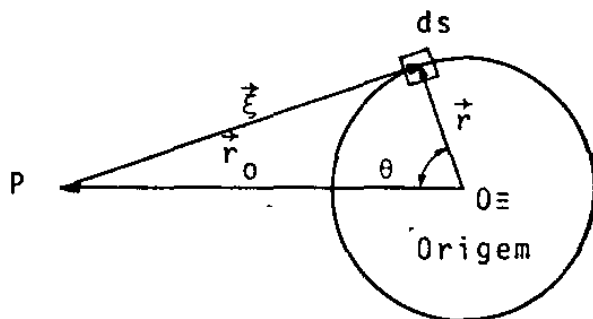


Fig.II.1 : Relação entre ξ , \vec{r}_0 e \vec{r} . P é o centro de $f(\xi)$.

A média da função f numa superfície esférica de raio r em torno da origem é :

$$\begin{aligned} \langle f \rangle &= \frac{1}{4\pi r^2} \int_s f(\xi) ds = \frac{1}{4\pi r^2} \int f(\xi) r^2 \sin\theta d\theta d\phi = \\ &= \frac{1}{2} \int f(\xi) \sin\theta d\theta. \end{aligned}$$

Como $\xi^2 = r^2 + r_0^2 - 2r_0 r \cos\theta$, $\sin\theta d\theta = \frac{1}{rr_0} \xi d\xi$, então

$$\langle f \rangle_{\text{numa superfície esférica}} = \frac{1}{2rr_0} \int_{|r_0 - r|}^{r_0 + r} f(\xi) \xi d\xi \quad (\text{II.15})$$

Esta fórmula serve para calcular a média esférica da contribuição dos vizinhos próximos, tanto para o potencial como para a densidade de carga.

O valor constante do potencial fora das esferas é, por assim dizer, o único parâmetro ajustável num cálculo APW e pode ser calcu-

lado de mais de uma maneira. Uma delas é calculá-lo de tal forma a exigir que a cela unitária seja neutra. Uma outra alternativa é calcular a média espacial do potencial cristalino obtido na região fora das esferas. Porém neste trabalho, como será explicado adiante, foi tomado como valor do potencial constante a metade do valor do potencial cristalino no ponto em que as esferas se tocam.

II-3) As Ondas Planas Aumentadas (APW)

Supondo a aproximação "muffin-tin" do potencial, podemos separar a solução da equação de Schrödinger em duas partes: na região fora das esferas, fazendo uma mudança na origem das energias de modo a zerar o potencial, as soluções são ondas planas; dentro das esferas, onde o potencial é esfericamente simétrico, as soluções podem ser expandidas como combinação linear de produtos de funções de onda radiais - por esféricos-harmônicos:

$$\phi(r) = \sum_{\ell, m} C_{\ell m} u_{\ell, E}(r) Y_{\ell, m}(\theta, \phi) \quad (II.16)$$

onde $u_{\ell, E}(r)$ deve satisfazer a equação radial (II.12) em que $V(r)$ é o potencial cristalino e a energia E deve ser um autovalor da Hamiltoniana.

Por outro lado, podemos expandir a onda plana em esféricos harmônicos¹⁶:

$$e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_p} 4\pi \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m=-\ell}^{+\ell} i^{\ell} j_{\ell}(kr) Y_{\ell m}(\theta, \phi) Y_{\ell m}^*(\theta_k, \phi_k) \quad (II.17)$$

onde θ_k e ϕ_k são as coordenadas esféricas do vetor \vec{k} e $j_{\ell}(kr)$ é a função de Bessel esférica de ordem ℓ . Desde que é mais conveniente resolver o problema num sistema de coordenadas com origem no centro de cada esfera fez-se a seguinte mudança de coordenadas:

$$\vec{r}' = \vec{r} + \vec{r}_p$$

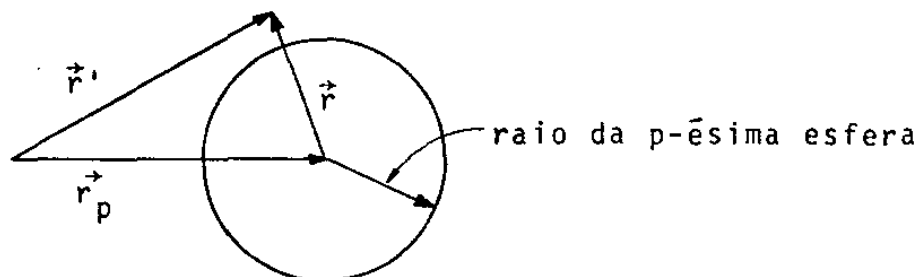


Fig. II.2) Relação entre \vec{r} , \vec{r}' e \vec{r}_p

Os coeficientes $C_{\ell,m}$ são encontrados exigindo-se que a função de onda seja contínua na superfície da esfera. Com esta exigência, a função de onda resultante é chamada de onda plana aumentada :

$$\phi_{k,E}^{APW}(r) = \delta e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} + \rho e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}_p} \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m=-\ell}^{+\ell} 4\pi i^{\ell} j_{\ell}(k R_p) \times \frac{u_{p,\ell,E}(r')}{u_{p,\ell,E}(R_p)} \cdot Y_{\ell,m}^*(\theta_k, \phi_k) Y_{\ell,m}(\theta, \phi) \quad (II.18)$$

onde

$$\delta = \begin{cases} 1, & \text{fora da esfera} \\ 0, & \text{dentro da esfera} \end{cases} ; \quad \rho = \begin{cases} 0, & \text{fora da esfera} \\ 1, & \text{dentro da esfera.} \end{cases}$$

O índice p aparece na parte radial da função de onda porque, em sólidos cuja cela unitária contém mais de um tipo de átomo, o potencial cristalino pode diferir de uma esfera para outra. Dentro de esferas em torno de átomos diferentes, u deve satisfazer diferentes equações radiais e, assim, pode ser diferente para diferentes esferas.

II-4) Ondas Planas Aumentadas Simetrizadas (SAPW)

a) Simetrias de Translação

A Hamiltoniana de um elétron, sendo soma de energia cinética - com energia potencial periódica na rede é, também, periódica na rede, ou seja, invariante por translação. Deste modo, a autofunção que é solução de

$$H \psi_{nk}(\vec{r}) = E_{nk} \psi_{nk}(\vec{r}) \text{ deve satisfazer ao teorema de Bloch :}$$

$$\psi(\vec{k}, \vec{r} + \vec{R}_n) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_n} \psi(\vec{k}, \vec{r}) \quad (II.19)$$

onde \vec{R}_n é uma das translações que leva um ponto no cristal em um ponto equivalente, isto é, uma das translações sob as quais a Hamiltoniana é invariante. Assim a cada translação \vec{R}_n corresponde um operador T_n que comuta com a Hamiltoniana. O conjunto desses operadores forma um grupo que é Abelian, e cujas representações irredutíveis são caracterizadas por \vec{k} .

Agora, como $\psi(\vec{k}, \vec{r})$ deve ser determinada expandindo-a como uma combinação linear de funções conhecidas, estas podem ser restritas a funções que se transformem, sob translação, da mesma maneira que a própria $\psi(\vec{k}, \vec{r})$. Assim, ao expandirmos $\psi(\vec{k}, \vec{r})$ em um conjunto de ondas planas aumentadas, nos restringiremos somente àquelas cujos vetores de onda sejam a soma do vetor \vec{k} com um vetor \vec{k}_m da rede recíproca. De fa-

to, uma tal APW satisfaz a condição de Bloch : se T_n é uma translação da rede temos :

$$T_n e^{i(\vec{k} + \vec{k}_m) \cdot \vec{r}} = e^{i(\vec{k} + \vec{k}_m) \cdot (\vec{r} + \vec{R}_n)} = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_n} e^{i(\vec{k} + \vec{k}_m) \cdot \vec{r}},$$

pois $e^{i\vec{k}_m \cdot \vec{R}_n} = 1.$ (II.20)

Então vemos que $\phi^{APW}(\vec{k}, \vec{r})$ se transforma da mesma maneira que uma onda plana comum. E para um dado autovalor de energia E_n , o conjunto das

$$APW's \left\{ \phi_{\vec{k} + \vec{k}_m, E_n}^{APW}(r) \right\} \quad \text{que se obtêm tomando-se } \vec{k} \text{ na primeira -}$$

ZB e os vetores \vec{k}_m da rede recíproca, forma um conjunto completo de funções que, pelo menos no que diz respeito às condições impostas pelas simetrias de translação do cristal, é um conjunto conveniente para a expansão da função de onda do elétron.

Como as funções APW são autovalores do operador de translação e este comuta com a Hamiltoniana, segue que os elementos de matriz desta última são diferentes de zero entre funções que têm o mesmo autovalor, $e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_n}$ para o operador de translação. Assim, tais elementos de matriz são não nulos entre funções APW cujos valores de \vec{k} diferem por um vetor da rede recíproca \vec{k}_m .

Na verdade, o conjunto das APW's acima referido seria infinito, mas a expansão é truncada em um ponto conveniente de modo que o número de \vec{k}_m utilizado dê boa precisão aos autovalores da energia e não demande grande tempo de computação (consideram-se funções APW correspondendo a valores de $|\vec{k}_m|$ cada vez maiores até que o autovalor se aproxime de um valor assintótico).

b) Simetrias de Rotação

Além das translações, existem outras operações de simetria que deixam um cristal (ou a Hamiltoniana de um elétron) invariante. Em particular, cristais com estrutura "zinc-blende" são deixados invariantes pelas 24 operações do grupo Td (grupo de ponto tetraédrico), que é subgrupo do grupo espacial.

O resultado de tal invariância consiste em impor a $\psi(\vec{k}, \vec{r})$ certas exigências quanto às suas propriedades de transformação sob rotações e reflexões.

Para qualquer ponto \vec{k} na primeira zona de Brillouin haverá, dentre as 24 operações do grupo Td, algumas operações R que deixam \vec{k} invariante, no seguinte sentido :

$$R\vec{k} = \vec{k} + \vec{k}_m \quad (II.21)$$

onde \vec{k}_m é um vetor da rede recíproca.

Melhor explicando (II.21), as operações R levam \vec{k} em si mesmo mais, no máximo, um vetor da rede recíproca. Os únicos casos em que $\vec{k}_m = 0$ são aqueles em que \vec{k} corresponde a um ponto na superfície da primeira zona de Brillouin.

Ao conjunto de operações R e Td que satisfazem a equação (II.21) damos o nome de grupo do vetor de onda \vec{k} , que, de agora em diante será denotado por $G_0(\vec{k})$. As operações de Td que não têm esta propriedade de levarão \vec{k} em outros vetores que, conjuntamente com \vec{k} constituem a "estrela de \vec{k} ".

Queremos encontrar o autovalor $E_{\vec{k}}$ e as autofunções $\psi(\vec{k}, \vec{r})$ da Hamiltoniana H de um elétron. Sabemos que as operações R de $G_0(\vec{k})$ comutam com H e, portanto, R e H possuem um espectro comum de autofunções:

$$HR \psi_j^\Gamma(\vec{r}) = RH \psi_j^\Gamma(\vec{r}) = ER \psi_j^\Gamma(\vec{r}) \quad (II.22)$$

Isto mostra que $R\psi_j^\Gamma(\vec{r})$ é também autofunção de H, com mesma energia $E_{\vec{k}}$ e, portanto, $R\psi_j^\Gamma(\vec{r})$ é, no máximo, igual a uma combinação linear das demais. Analiticamente:

$$R\psi_j^\Gamma(\vec{k}, \vec{r}) = \sum_{i=1}^{n_\alpha} \Gamma_\alpha(R)_{ij} \psi_i^\Gamma(\vec{k}, \vec{r}) \quad (II.23)$$

Diz-se, então, que $\psi_j^\Gamma(\vec{k}, \vec{r})$ se transforma de acordo com o j-ésimo parceiro da representação irredutível Γ_α do grupo do vetor de onda \vec{k} , $G_0(\vec{k})$.

O coeficiente $\Gamma_\alpha(R)_{ij}$ é o elemento (i,j) da matriz que representa R na representação irredutível Γ_α . As funções $\psi_i^\Gamma(\vec{r})$ são parceiros numa base para esta representação e n_α é a dimensão da representação.

Se o grupo $G_0(\vec{k})$ descreve as propriedades rotacionais de $\psi(\vec{k}, \vec{r})$, esta deve se transformar de acordo com um parceiro de uma de suas representações irredutíveis, ou deve se anular identicamente. Agora, se $\psi(\vec{k}, \vec{r})$ pode ser expandida em termos de um conjunto de funções conhecidas com coeficientes a serem determinados por um processo variacional, pode-se exigir (e exige-se) que estas funções se transformem de acordo com a mesma representação irredutível que $\psi(\vec{k}, \vec{r})$.

c) Ondas Planas Aumentadas Simetrizadas

Cumpramos lembrar que as APW's de vetor de onda pertencente ao conjunto $\left\{ \vec{k} + \vec{k}_m \right\}$ não formam, em geral, um conjunto completo. Fora -

das esferas elas são ondas planas e, claramente, formam um conjunto completo, mas dentro das esferas elas são soluções da equação de Schrödinger com energia E e só formarão um conjunto completo para expansão de funções com mesmo valor de energia E . O que se faz, então, é obrigar E a ser um autovalor da energia no cristal.

O conjunto das APW $\left\{ \phi_{\vec{k}+\vec{k}_m, E}^{APW}(\vec{r}) \right\}$ definido atrás, embora apresente as propriedades de transformação desejadas frente às translações na rede cristalina, não tem as necessárias propriedades de transformação sob rotações e reflexões. É necessário formar, a partir deste conjunto, um outro conjunto que apresente as referidas propriedades ou seja, cujas funções transformem-se de acordo com um parceiro-da representação irredutível do grupo $G_0(\vec{k})$. (ver Equação II.23).

Para conseguir isso usamos operadores de projeção para cada representação irredutível Γ_α do grupo $G_0(\vec{k})$, que projetam as APW do conjunto $\left\{ \phi_{\vec{k}+\vec{k}_m, E}^{APW}(\vec{r}) \right\}$ em funções que se transformam de acordo com os parceiros daquela representação. Estas últimas funções são chamadas ondas planas aumentadas simetrizadas (SAPW) e têm a forma:

$$\psi_{j\ell, \vec{k}+\vec{k}_m}^{\Gamma_\alpha}(\vec{r}) = \rho_{j\ell}^{\Gamma_\alpha} \phi_{\vec{k}+\vec{k}_m, E}^{APW}(\vec{r}) = \sum_R \Gamma_\alpha^*(R)_{j\ell} \phi_{\vec{k}+\vec{k}_m, E}^{APW}(R\vec{r}) \quad (II.24)$$

onde R são as operações de $G_0(\vec{k})$ e $\rho_{j\ell}^{\Gamma_\alpha}$ é o operador de projeção- definido por

$$\rho_{j\ell}^{\Gamma_\alpha} = \sum_R (R)_{j\ell}^* R, \quad (II.25)$$

em que a soma se estende a todas as operações R de $G_0(\vec{k})$.

As funções SAPW, definidas pela Equação (II.24), se transformam como o parceiro j da representação irredutível Γ_α ou, equivalentemente, de acordo com a j -ésima coluna da representação Γ_α do grupo $G_0(\vec{k})$:

$$R\psi_{j\ell, \vec{k}+\vec{k}_m}^{\Gamma_\alpha}(\vec{r}) = \sum_{n=1}^{n_\alpha} \Gamma_\alpha(R)_{nj} \psi_{n\ell, \vec{k}+\vec{k}_m}^{\Gamma_\alpha}(\vec{r}) \quad (II.26)$$

Assim, as SAPW são parceiros numa base para a representação Γ_α . Se esta representação for unidimensional teremos somente uma função $\psi_{11, \vec{k}+\vec{k}_m}^{\Gamma_\alpha}(\vec{r})$. Se for bidimensional teremos o par de funções $\psi_{11}^{\Gamma_\alpha}$ e $\psi_{12}^{\Gamma_\alpha}$

e também o par $\psi_{21}^{\Gamma_\alpha}$ e $\psi_{22}^{\Gamma_\alpha}$, cujas funções podem ser ou não linearmente independentes do primeiro par. Analogamente se Γ_α for tridimensional, teremos três grupos de funções que podem ser ou não linearmente independentes.

De posse do conjunto completo das SAPW's estamos em condições de expandir as funções de Bloch, soluções da equação de Schrödinger, como combinações lineares de SAPW's com diferentes \vec{k}_m .

$$\psi_i^{\Gamma_\alpha}(\vec{k}, \vec{r}) = \sum_{m\ell} A_{m\ell}^{\Gamma_\alpha} \psi_{i\ell, \vec{k}+\vec{k}_m}^{\Gamma_\alpha}(\vec{r}) \quad , \quad i = 1, 2, \dots, n_\alpha \quad (II.27)$$

onde a soma em m é sobre as diferentes APW's e a soma em ℓ aparece no caso em que uma dada APW pode ser projetada em mais de um grupo de funções linearmente independentes.

Também, conhecido o potencial cristalino $V(\vec{r})$ e escolhida a expansão da função de onda em SAPW's, estamos em condições de determinar os autovalores da energia; se ϕ_i é um conjunto completo de funções, estes autovalores correspondem às combinações lineares $\psi = \sum_i C_i \phi_i$ tais que

$$\sum_i \langle \phi_i | H - E | \phi_j \rangle C_j = 0 \quad .$$

Este sistema de equações homogêneas é usado para determinar os autovalores e só admite solução não trivial quando

$$\det |\langle \phi_i | H - E | \phi_j \rangle| = 0$$

Sabemos que os $A_{m\ell}$ são os mesmos quando expandimos parceiros de uma mesma representação irredutível e, além disso, o teorema de Wigner-Eckart garante que

$$\langle \psi_i^{\Gamma_\alpha} | H - E | \psi_j^{\Gamma_\beta} \rangle = 0 \quad , \quad (II.28)$$

a menos que $\alpha = \beta$ e $i = j$.

Ainda, como o elemento de matriz não depende do parceiro, i.e.,

$$\langle \psi_i^{\Gamma_\alpha} | H - E | \psi_i^{\Gamma_\alpha} \rangle = \langle \psi_j^{\Gamma_\alpha} | H - E | \psi_j^{\Gamma_\alpha} \rangle \quad , \quad (II.29)$$

podemos fixar a atenção em apenas um dos parceiros de uma representação irredutível de cada vez.

Estas quantidades são as mesmas para cada parceiro da base e a degenerescência de qualquer autovalor é, justamente, a dimensão da

representação que, por sua vez é igual ao número de parceiros da base.

Então, o procedimento típico para um cálculo APW é, em resumo: sabendo que a função de onda deve se transformar de acordo com os parceiros de uma representação irredutível do grupo $G_0(\vec{k})$, fixamos nossa atenção em uma representação irredutível deste grupo encontrando as funções de onda e os níveis de energia para esta representação. Procede-se assim com todas as representações, uma de cada vez.

Expandimos a função de onda ψ em termos de um conjunto de SAPW's, cada uma delas caracterizada por vetores de onda no conjunto $\{\vec{k} + \vec{k}_m\}$. Os coeficientes desta expansão são determinados por um procedimento variacional:

$$\delta \langle \psi_i^{\Gamma_\alpha} | H - E | \psi_i^{\Gamma_\alpha} \rangle = 0$$

Substituindo $\psi_i^{\Gamma_\alpha}$ por sua expressão em termos das SAPW's na expressão

$$\langle \psi_i^{\Gamma_\alpha} | H - E | \psi_i^{\Gamma_\alpha} \rangle, \text{ obtemos:}$$

$$\langle \psi^{\Gamma_\alpha} | H - E | \psi^{\Gamma_\alpha} \rangle = \sum_{m\ell} \sum_{m'\ell'} \langle A_{m,\ell}^{\Gamma_\alpha} \psi_{i\ell, \vec{k}+\vec{k}_m}^{\Gamma_\alpha}(\vec{r}) | H - E | A_{m',\ell'}^{\Gamma_\alpha} \psi_{i\ell', \vec{k}+\vec{k}_m}^{\Gamma_\alpha}(\vec{r}) \rangle \quad (\text{II.30})$$

donde um típico elemento de matriz na equação secular será:

$$\langle \psi_{i\ell, \vec{k}+\vec{k}_m}^{\Gamma_\alpha}(\vec{r}) | H - E | \psi_{i\ell', \vec{k}+\vec{k}_m}^{\Gamma_\alpha}(\vec{r}) \rangle$$

Lembrando que as SAPW's foram obtidas através do operador de projeção, o elemento de matriz acima pode ser simplificado.

$$\langle \psi_{i\ell, \vec{k}+\vec{k}_m}^{\Gamma_\alpha}(\vec{r}) | H - E | \psi_{i\ell', \vec{k}+\vec{k}_m}^{\Gamma_\alpha}(\vec{r}) \rangle = \langle \rho_{i\ell}^{\Gamma_\alpha} \phi_{\vec{k}+\vec{k}_m}^{\text{APW}}(\vec{r}) | H - E | \rho_{i\ell'}^{\Gamma_\alpha} \phi_{\vec{k}+\vec{k}_m}^{\text{APW}}(\vec{r}) \rangle \quad (\text{II.31})$$

e, como $H - E$ comuta com as operações R do grupo $G_0(\vec{k})$ obtemos, usando as regras de operadores de projeção para representações irredutíveis-unitárias:

$$\begin{aligned} & \langle \rho_{i\ell}^{\Gamma_\alpha} \phi_{\vec{k}+\vec{k}_m}^{\text{APW}}(\vec{r}) | H - E | \rho_{i\ell'}^{\Gamma_\alpha} \phi_{\vec{k}+\vec{k}_m}^{\text{APW}}(\vec{r}) \rangle = \\ & = \frac{G}{n_\alpha} \langle \phi_{\vec{k}+\vec{k}_m}^{\text{APW}}(\vec{r}) | H - E | \rho_{\ell, \ell'}^{\Gamma_\alpha} \phi_{\vec{k}+\vec{k}_m}^{\text{APW}}(\vec{r}) \rangle, \end{aligned} \quad (\text{II.32})$$

onde G é a ordem do grupo e n_α é a dimensão de Γ_α .

Substituindo $\rho_{\ell\ell}$, por sua expressão :

$$\frac{G}{n_\alpha} \langle \phi_{\vec{k}+\vec{k}_m}^{APW}(\vec{r}) | H - E | \rho_{\ell,\ell}^\alpha \phi_{\vec{k}+\vec{k}_m}^{APW}(\vec{r}) \rangle = \frac{G}{n_\alpha} \sum_R \Gamma_\alpha^*(R)_{\ell\ell} \times$$

$$\times \langle \phi_{\vec{k}+\vec{k}_m}^{APW}(\vec{r}) | H - E | R \phi_{\vec{k}+\vec{k}_m}^{APW}(\vec{r}) \rangle \quad (II.32)$$

vemos que o elemento de matriz entre duas SAPW's é uma combinação linear definida de elementos de matriz entre duas APW's.

Slater¹⁷ desenvolveu a expressão para o elemento de matriz - acima, para o caso de um átomo por cela unitária, localizado na origem. Para o caso de estrutura "zinc-blende" a expressão deste elemento de matriz é :

$$\frac{n_\alpha}{G} \Omega (H - E_n)_{\vec{g}\vec{g}'} = \beta_{\vec{g}\vec{g}'} - E_n \alpha_{\vec{g}\vec{g}'} + 4\pi \sum_{\ell=0}^L \sum_p \gamma_{\vec{g}\vec{g}',\ell} \left. \frac{R_p^2 u_\ell'(r, E_n)}{u_\ell(r, E_n)} \right|_{r=R_p}$$

onde $\vec{g} = \vec{k} + \vec{k}_m$

$$\vec{g}' = \vec{k} + \vec{k}_m' \quad (II.33)$$

e

$$\alpha_{\vec{g}\vec{g}'} = \sum_R \Gamma_\alpha^*(R)_{mm'} \left[\Omega \delta_{\vec{k}_g, R\vec{k}_{g'}} - 4\pi \sum_p R_p^2 \frac{j_1(|R\vec{k}_{g'} - \vec{k}_g| R_p)}{|R\vec{k}_{g'} - \vec{k}_g|} \cdot e^{i(R\vec{k}_{g'} - \vec{k}_g) \cdot \vec{r}_p} \right] \quad (II.34)$$

$$\beta_{\vec{g}\vec{g}'} = \sum_R \Gamma_\alpha^*(R)_{mm'} (\vec{k}_g \cdot R\vec{k}_{g'}) \left[\Omega \delta_{\vec{k}_g, R\vec{k}_{g'}} - 4\pi \sum_p R_p^2 \frac{j_1(|R\vec{k}_{g'} - \vec{k}_g| R_p)}{|R\vec{k}_{g'} - \vec{k}_g|} \cdot e^{i(R\vec{k}_{g'} - \vec{k}_g) \cdot \vec{r}_p} \right] \quad (II.35)$$

$$\gamma_{\vec{g}\vec{g}',\ell} = (2\ell + 1) j_\ell(k_g R_p) j_\ell(k_{g'} R_p) \sum_R \Gamma_\alpha^*(R)_{mm'} P_\ell \frac{\vec{k}_g \cdot R\vec{k}_{g'}}{|\vec{k}_g| |\vec{k}_{g'}|} \quad (II.36)$$

p é o número de átomos na cela primitiva, \vec{r}_p é a posição do átomo da p-ésima esfera, R_p é o raio da p-ésima esfera e Ω é o volume da cela-primitiva.

Como estamos somente interessados em calcular os zeros do determinante como função da energia não precisamos considerar os termos Ω e $\frac{G}{n_\alpha}$ que aparecem na Equação (II.33).

CAPÍTULO III

O MÉTODO $\vec{k} \cdot \vec{p}$

III-1) Preliminares

Até 1955, praticamente apenas as funções de Bloch, que constituem um conjunto completo de funções ortonormais, eram amplamente utilizadas para resolver problemas ligados com o comportamento de elétrons em sólidos. Em 1955, contudo, Kohn e Luttinger introduziram um novo conjunto completo de funções que são caracterizadas também por um índice de faixa n e vetor de onda \vec{k} mas são diferentes das funções de Bloch; ainda mais, este conjunto pode ser determinado se as funções de Bloch são conhecidas num ponto particular \vec{k}_0 do espaço recíproco.

Suponhamos conhecidos os autovalores e as autofunções da Hamiltoniana de um elétron num ponto \vec{k}_0 . Podemos construir o conjunto de funções de Kohn-Luttinger e então expandir as funções de Bloch, autofunções da Hamiltoniana, em qualquer ponto \vec{k} do espaço recíproco em termos de funções deste conjunto. Os coeficientes da expansão são determinados uma equação secular e se todos os níveis de energia no ponto \vec{k}_0 são considerados na matriz secular o resultado é exato. Contudo, na prática estaremos limitados a um número finito de faixas de condução e de valência, próximas ao "gap"; porque assim se conseguem resultados com precisão razoável e, claramente, faz-se economia de tempo de computação empregado.

Para o caso de faixas não-relativísticas, os termos fora da diagonal da matriz secular envolvem os elementos de matriz do operador $\frac{\hbar}{m} \vec{k} \cdot \vec{p}$ entre funções de Bloch no ponto \vec{k}_0 ; \vec{p} é o momento linear e $\vec{k} = \vec{k} - \vec{k}_0$. Contudo, se as correções relativísticas são levadas em conta, o operador adequado é $\frac{\hbar}{m} \vec{k} \cdot \vec{\pi}$, onde $\vec{\pi}$ difere de \vec{p} pelos termos das correções relativísticas.

Ao método acima esquematizado para se determinar faixas de energia num ponto qualquer da zona de Brillouin dá-se o nome de $\vec{k} \cdot \vec{p}$.

Este foi inicialmente usado por Cardona e Pollak¹⁰ para o germânio e o silício: partindo de alguns dados experimentais para o "gap" e os elementos de matriz do momento entre estados em \vec{k}_0 , usaram estes últimos como parâmetro ajustáveis até que os resultados coincidissem, dentro dos limites de erros, com as faixas experimentais medidas por reflexão no ultra-violeta.

Entretanto, Parada^{11,19}, motivado pelo sucesso de Cardona e Pollak, mostrou ser possível chegar a bons resultados, formulando uma teoria baseada apenas em primeiros princípios que calcula os ele-

mentos de matriz entre estados em \vec{k}_0 e, depois, as faixas de energia num ponto qualquer da zona de Brillouin. Nossos cálculos para o AlSb são baseados na sua versão não relativística do $\vec{K}\cdot\vec{P}$, se bem que, - sem muita dificuldade, pode-se efetuar um cálculo relativístico $\vec{K}\cdot\vec{\pi}$.

III-2) $\vec{K}\cdot\vec{P}$ Não Relativístico

Vimos que um autoestado eletrônico da Hamiltoniana não relativística de um elétron \vec{e} é definido por uma função de Bloch :

$$H \psi_{n,i}^{\Gamma_\alpha}(\vec{k}, \vec{r}) = E_n(\vec{k}) \psi_{n,i}^{\Gamma_\alpha}(\vec{k}, \vec{r}) \quad (\text{III.1})$$

onde n é o índice de faixa e $\psi_{n,i}^{\Gamma_\alpha}(\vec{k}, \vec{r})$ se transforma de acordo com o parceiro i da representação irredutível Γ_α do grupo $G_0(\vec{k})$.

Vamos utilizar um outro conjunto completo de funções, que não o de Bloch, para expandir uma autofunção de H num ponto \vec{k} : o conjunto das funções de Kohn-Luttinger que são definidas por:

$$\chi_{n,i}(\vec{k} - \vec{k}_0, \vec{r}) = e^{i(\vec{k} - \vec{k}_0) \cdot \vec{r}} \psi_{n,i}^{\Gamma_\alpha}(\vec{k}_0, \vec{r}) \quad (\text{III.2})$$

em que \vec{k}_0 é um ponto qualquer do espaço recíproco e, no nosso caso, o ponto Γ .

Suponhamos que as funções de Bloch $\psi_{n,i}^{\Gamma_\alpha}(\vec{k}_0, \vec{r})$ e os níveis de energia $E_n(\vec{k}_0)$ são conhecidos em \vec{k}_0 e que queiramos resolver a equação de Schrödinger estacionária em um outro ponto \vec{k} :

$$H \psi_{n,i}^{\Gamma_\alpha}(\vec{k}, \vec{r}) = E_n(\vec{k}) \psi_{n,i}^{\Gamma_\alpha}(\vec{k}, \vec{r}) \quad (\text{III.3})$$

Podemos escrever uma autofunção de H em termos das χ 's, uma vez que elas formam um conjunto completo :

$$\psi_{n,i}^{\Gamma_\alpha}(\vec{k}, \vec{r}) = \sum_{m,j} c_{n,m}^{i,j} \chi_{m,j}(\vec{k} - \vec{k}_0, \vec{r}) \quad (\text{III.4})$$

onde na soma devemos considerar todos os parceiros de todas as representações irredutíveis a que correspondem as faixas.

Substituindo (III.4) em (III.3) nós obtemos :

$$\begin{aligned} H \psi_{n,i}^{\Gamma_\alpha}(\vec{k}) &= \sum_{m,j} c_{n,m}^{i,j} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \left\{ \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m} + E_m(\vec{k}_0) + \frac{\hbar}{m} \vec{k} \cdot \vec{P} \right\} \psi_{m,j}^{\Gamma_\alpha}(\vec{k}_0, \vec{r}) \\ &= E_n(\vec{k}) \sum_{m,j} c_{n,m}^{i,j} \psi_{m,j}^{\Gamma_\alpha}(\vec{k}_0, \vec{r}) \end{aligned} \quad (\text{III.5})$$

com $\vec{k} = \vec{k} - \vec{k}_0$.

Se multiplicarmos ambos os membros da equação (III.5) por $\chi_{m',j}(\vec{k}, \vec{r})$ e integrarmos sobre o volume do cristal, obtemos :

$$\sum_{m,j} c_{n,m}^{i,j} \left\{ \left[E_m(\vec{k}_0) + \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m} - E_n(\vec{k}) \right] \delta_{mm'} \delta_{i,j} + \frac{\hbar}{m} \vec{k} \cdot \vec{p}_{m,m'}^{i,j} \right\} \Psi_{m,j}^{\Gamma_\alpha(\vec{k}_0)}(\vec{k}, \vec{r}) = 0 \quad (III.6)$$

Para que o sistema (III.6) tenha solução é necessário que :

$$\det \left\{ \left[E_m(\vec{k}_0) - E_n(\vec{k}) + \frac{\hbar^2}{2m} \vec{k}^2 \right] \delta_{mm'} \delta_{ij} + \frac{\hbar}{m} \vec{k} \cdot \vec{p}_{mm'}^{i,j} \right\} = 0 \quad (III.7)$$

Resolvendo este sistema encontramos os níveis de energia e os coeficientes da expansão .

O operador $\vec{p}_{mm'}^{i,j}$ é definido por

$$\vec{p}_{mm'}^{i,j} = \int_{\text{cristal}} d\vec{r} \Psi_{m,i}^*(\vec{k}, \vec{r}) \vec{p} \Psi_{m',j}(\vec{k}, \vec{r}) \quad (III.8)$$

Notamos que na matriz da equação secular, os únicos elementos fora da diagonal são os termos $\vec{k} \cdot \vec{p}$, o que justifica o nome adotado para este método de extrapolação de faixas de energia.

Até agora nenhuma aproximação foi feita. Contudo, a matriz secular (III.7) tem dimensão infinita e tem que ser truncada em algum ponto. Mas como estamos interessados em apenas alguns níveis de condução e de valência (acima e abaixo do "gap") é razoável esperar que se um pequeno número de soluções em \vec{k}_0 for considerado, teremos bons resultados para estas faixas mais importantes. É claro que o bom resultado do método irá depender não só deste número como também da precisão com que foram obtidos os níveis em \vec{k}_0 e os elementos de matriz do momento.

III-3) Elementos de Matriz do Momento

Seja σ um operador que comuta com todas as operações do grupo do vetor de onda \vec{k}_0 . Neste caso, o grupo G_{op} de σ é, no mínimo, igual a $G_0(\vec{k}_0)$ e o elemento de matriz de σ entre duas SAPW's é :

$$\begin{aligned} & \langle \Psi_{I,J}^{\Gamma_\Omega}(\vec{k}_0 + \vec{k}_m, \vec{r}) | \sigma | \Psi_{ij}^{\Gamma_\omega}(\vec{k}_0 + \vec{k}_m, \vec{r}) \rangle = \\ & = \delta_{iI} \delta_{\Omega\omega} \frac{G}{n_\omega} \langle \Psi^{APW}(\vec{k}_0 + \vec{k}_m, \vec{r}) | \sigma | \Psi_{J,j}^{\Gamma_\omega}(\vec{k}_0 + \vec{k}_m, \vec{r}) \rangle \end{aligned} \quad (III.9)$$

Portanto o problema se reduz ao elemento de matriz entre uma APW e uma SAPW.

Isto não acontece, porém, no caso do operador momento \vec{P} , no ponto Γ , porque o grupo de \vec{P} é um subgrupo de $G_0(\vec{k}_0)$. Neste caso o operador \vec{P} comuta com apenas algumas das operações de $G_0(\vec{k}_0)$ e as representações de $G_0(\vec{k}_0)$ são redutíveis em uma ou mais representações do grupo de \vec{P} . Ainda mais, só haverá elementos de matriz diferentes de zero entre SAPW's que se transformem de acordo com o mesmo parceiro da mesma representação deste último subgrupo.

Para as operações R que pertencem ao grupo do operador \vec{P} existem transformações unitárias U e u que reduzem as matrizes das representações $\Gamma_\Omega(R)$ e $\Gamma_\omega(R)$ à forma diagonal em blocos :

$$\begin{aligned} \Gamma'_\Omega(R) &= U^* \Gamma_\Omega(R) U \\ \Gamma'_\omega(R) &= u^* \Gamma_\omega(R) \bar{u} \end{aligned} \quad (III.10)$$

Chamemos B e T , respectivamente, as operações do fator do subgrupo G_{Op} e as operações de $G_0(\vec{k}_0)$. Então :

$$\begin{aligned} &\langle \Psi_{I,J}^{\Gamma'_\Omega}(\vec{k}_0 + \vec{k}_m, \vec{r}) | \vec{P} | \Psi_{i,j}^{\Gamma'_\omega}(\vec{k}_0 + \vec{k}_m, \vec{r}) \rangle = \\ &= S_{L,\ell} \frac{G_{Op}}{n_I} \sum_{T,B} \sum_{Mm} U_{L,M}^* \Gamma_\Omega(T)_{M,J} u_{\ell,m} \Gamma_\omega(B)_{m,j}^* \cdot \\ &\cdot \langle \Psi^{APW}(\vec{k}_0 + \vec{k}_m, \vec{r} | T^{-1} \vec{P} B | \Psi^{APW}(\vec{k}_0 + \vec{k}_m, \vec{r}) \rangle \end{aligned} \quad (III.11)$$

onde $S_{L,\ell}$ é a soma dos possíveis valores de L e ℓ que satisfazem - $\Gamma'_\Omega(Y)_{I,L}$ e $\Gamma'_\omega(Y)_{i,\ell}$ corresponderem à mesma posição (linha e coluna) e à mesma representação irredutível, de dimensão n_I , do grupo G_{Op} ao qual Y pertence.

Desse modo, o elemento de matriz entre duas SAPW's se reduz ao elemento de matriz entre duas APW's. No caso particular do momento, consideremos as duas APW's :

$$\begin{aligned} \Psi_{E_a}^{APW}(\vec{k}_i, \vec{r}) &= \delta e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}} + \rho \sum_P e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r} + P} 4\pi \sum_{\ell=0}^{+\ell} \sum_{m=-\ell}^{+\ell} i^\ell x \\ &\times \frac{j_\ell(k_i R_p)}{u_\ell^a(R_p)} u_\ell^a(r') Y_{\ell,m}^*(\theta_i, \phi_i) Y_{\ell,m}(\theta', \phi') e \end{aligned}$$

$$\psi_{E_b}^{APW}(\vec{k}_j, \vec{r}) = \delta e^{i\vec{k}_j \cdot \vec{r}} + \rho \sum_P e^{i\vec{k}_j \cdot \vec{r}_P} 4\pi \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m=-\ell}^{\ell} i^\ell \times$$

$$\times \frac{j_\ell(k_j R_p)}{u_\ell^b(R_p)} u_\ell^b(r') Y_{\ell,m}^*(\theta'_j, \phi'_j) Y_{\ell,m}(\theta', \phi')$$

Tomando, então, \vec{p} na direção de z, temos :

$$\langle \psi_{E_a}^{APW}(\vec{k}_i, \vec{r}) | \vec{p} | \psi_{E_b}^{APW}(\vec{k}_j, \vec{r}) \rangle =$$

$$= \frac{k_{iz} + k_{jz}}{\Omega} \left[\Omega \delta_{ij} - \sum_P e^{i(\vec{k}_j - \vec{k}_i) \cdot \vec{r}_P} \cdot 4\pi R_p^2 \frac{j_1(|\vec{k}_j - \vec{k}_i| R_p)}{|\vec{k}_j - \vec{k}_i|} \right]$$

$$+ \sum_P \frac{4\pi}{\Omega} e^{i(\vec{k}_j - \vec{k}_i) \cdot \vec{r}_P} \sum_{\ell=0}^{\infty} \left[j_\ell(k_i R_p) j_{\ell+1}(k_j R_p) F(\ell, j, i) \times \right.$$

$$\times I_R(a, b, \ell, 1) + j_{\ell+1}(k_i R_p) j_\ell(k_j R_p) F(\ell, i, j) I(a, b, \ell, 2) \quad \text{(III.12)}$$

onde :

$$F(\ell, j, i) = 4\pi \sum_m \left[\frac{(\ell + 1)^2 - m^2}{4(\ell + 1)^2 - 1} \right]^{1/2} Y_{\ell m}(\theta'_i, \phi'_i) Y_{\ell+1, m}(\theta'_j, \phi'_j)$$

e

$$I_R(a, b, \ell, 1) = \frac{R_p^2}{P_\ell^a(R_p) P_{\ell+1}^b(R_p)} \int_0^{R_p} \left[P_\ell^a(r') P_{\ell+1}^b(r') - P_{\ell+1}^b(r') P_\ell^a(r') \right.$$

$$\left. + \frac{2\ell + 1}{r'} P_\ell^a(r') P_{\ell+1}^b(r') \right] dr'$$

com

$$P_\ell^a(r') = r' u_\ell^a(r') \quad e$$

$$I(a, b, \ell, 2) = I(b, a, \ell, 1) .$$

Na expressão do elemento de matriz de \vec{P} a primeira parte, isto é,

$$\frac{k_{iz} + k_{jz}}{\Omega} \left[\Omega \delta_{ij} - \sum_p e^{i(\vec{k}_j - \vec{k}_i) \cdot \vec{r}_p} 4\pi R_p^2 \frac{j_1(|\vec{k}_j - \vec{k}_i|R)}{|\vec{k}_j - \vec{k}_i|} \right]$$

vem da integração realizada na região de onda plana (fora das esferas) enquanto que a parte restante vem da integração dentro das esferas.

CAPÍTULO IV

CÁLCULO DOS NÍVEIS DE ENERGIA NO PONTO Γ

IV-1) Preliminares

A estrutura "zinc-blende" é constituída por duas sub-estruturas f.c.c. formadas, no caso do AlSb, com átomos de Al e Sb, deslocadas, uma em relação à outra, de $d = \frac{1}{4} (\vec{a}_1 + \vec{a}_2 + \vec{a}_3)$, onde \vec{a}_1 , \vec{a}_2 e \vec{a}_3 são os vetores primitivos de translação da rede, que valem :

$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2} (\hat{x} + \hat{y})$$

$$\vec{a}_2 = \frac{a}{2} (\hat{x} + \hat{z}) \tag{IV.1}$$

$$\vec{a}_3 = \frac{a}{2} (\hat{y} + \hat{z})$$

A origem do sistema de coordenadas é colocada, por exemplo, sobre o átomo de alumínio e usamos o parâmetro da rede a do material, tabelado por Sawson²⁰ como sendo

$$a = 6.1347 \text{ \AA} .$$

Outros valores de a podem ser encontrados na literatura . Pearson²¹, por exemplo, traz o valor 6.1355 \AA para a .

Os vetores \vec{k}_m da rede recíproca, usados na construção das SAPW's são :

$$\vec{k}_m = m_1 \vec{b}_1 + m_2 \vec{b}_2 + m_3 \vec{b}_3 ,$$

com m_1, m_2, m_3 inteiros e $\vec{b}_i = 2\pi \frac{\hat{a}_j \times \hat{a}_k}{\hat{a}_i \cdot (\hat{a}_j \times \hat{a}_k)}$,

onde i, j, k aparecem na ordem cíclica.

Estes vetores \vec{k}_m geram a primeira zona de Brillouin para o AlSb, mostrada na Figura IV.1 .

A estrutura cristalina do AlSb vem mostrada na Figura (IV.2).

O grupo espacial correspondente a esta estrutura é simórfico, formado pelas operações $\{\alpha | \vec{R}_n\}$, onde o grupo das translações $\{\epsilon | \vec{R}_n\}$ é o da rede f.c.c. constituído pelas translações $\vec{R}_n = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3$, com n_1, n_2, n_3 inteiros e o grupo de ponto do cristal $\{\alpha | 0\}$ é constituído pelas 24 operações α do grupo de ponto tetraédrico Td.

Passemos, agora, a apresentar sucintamente as técnicas utilizadas no cálculo dos autovalores de energia eletrônicas para o ponto Γ .

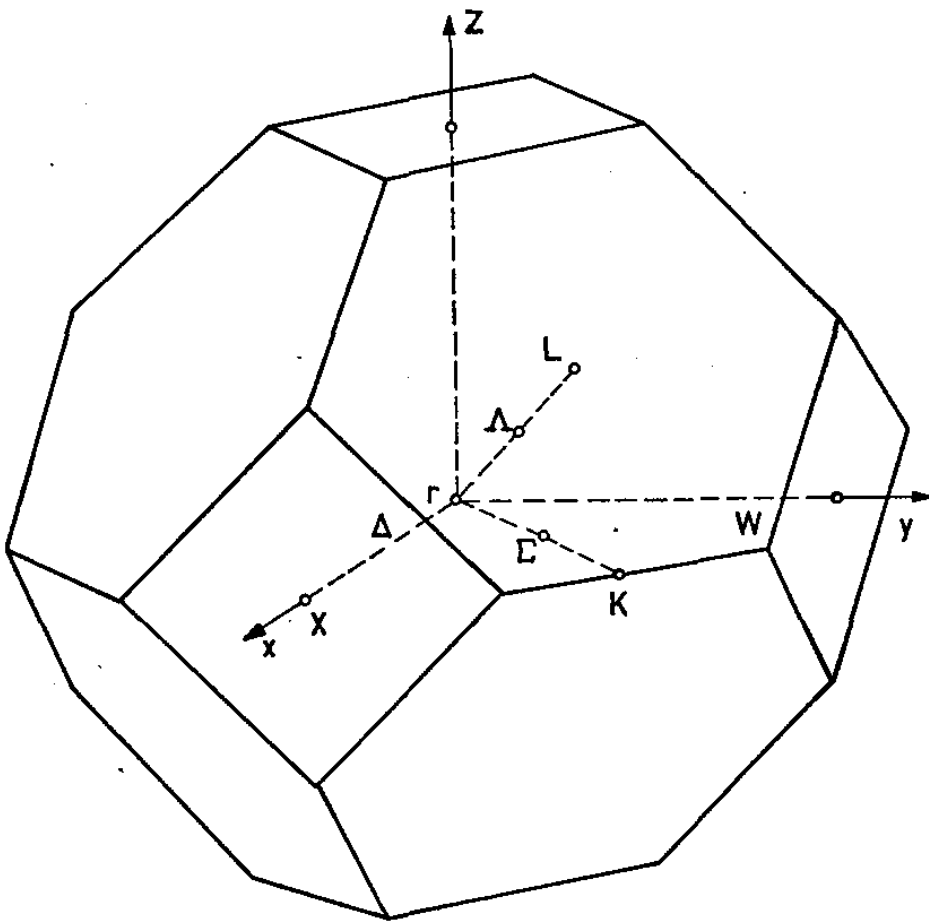


FIGURA IV_1

ZONA DE BRILLOUIN PARA A ESTRUTURA
ZINC BLENDE

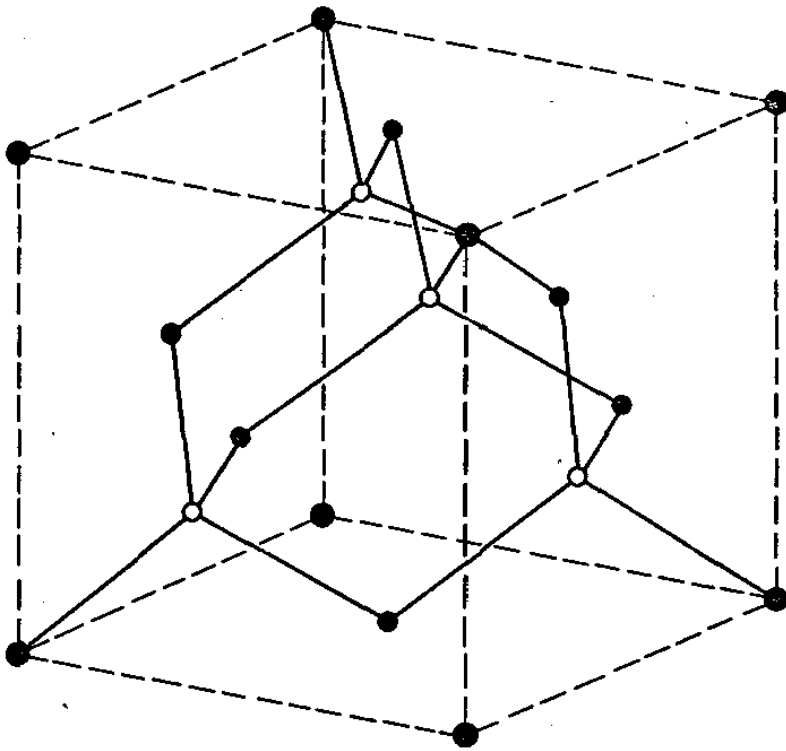


FIGURA IV-2

ESTRUTURA CRISTALINA DO ZnS

IV-2) Determinação do Potencial Cristalino

Na Secção II.2 vimos que, na aproximação "muffin-tin", o potencial cristalino, visto por um eletrón na região dentro das esferas é a soma do potencial atômico do átomo em questão com a média esférica da contribuição dos átomos vizinhos.

Para achar o potencial atômico usamos o esquema proposto por Herman e Skillman²² que apresentam o potencial visto por um eletrón para os átomos de Al e Sb livres. Os orbitais atômicos calculados - por Herman e Skillman já incluem o exchange (de Slater), de forma - que a partir deles se calcula a densidade de carga atômica (Equação-II.11) e a partir desta se calcula o potencial coulombiano, que difere do potencial visto por um eletrón pelo termo de exchange.

Para a obtenção do potencial coulombiano é necessário observar que este e a densidade de carga são a soma das contribuições devidas a todos os átomos do cristal. Assim, dentro de uma esfera "muffin-tin" contendo um átomo de Al ou Sb, ao potencial coulombiano e carga deste átomo deve ser somada a média esférica da carga e do potencial dos átomos vizinhos, conforme a Equação (II.15).

A contribuição dos átomos vizinhos foi encontrada distribuindo os átomos em esferas centradas em Al e Sb e determinando quantos e de que tipo são os átomos em cada camada.

O resultado é mostrado na Tabela IV.1, onde se pode notar - quantos átomos estão a uma dada distância da origem e de que tipo são estes átomos. O átomo de tipo 1 pode ser Al ou Sb, conforme a esfera esteja centrada em Al ou Sb.

Foi utilizado o programa de Herman e Skillman para o cálculo do potencial atômico e foi feito um programa para obter o potencial-cristalino visto pelos átomos de Al e Sb.

Os orbitais atômicos, os potenciais e todas as funções radiais com que lidamos em problemas atômicos variam rapidamente para pequenos raios e lentamente para grandes distâncias do núcleo. Então, na solução numérica destes problemas Herman e Skillman usaram uma rede de pontos mais densa para pequenos raios e mais espaçada para grandes distâncias. Para integrações numéricas usaram a regra de Simpson.

$$y_{n+2} - y_n = \frac{h}{3} (y'_{n+2} + 4y'_{n+1} + y'_n) ,$$

onde y é a integral da variável y' e n , $n+1$ e $n+2$ são três pontos da rede radial separados pela distância h . Como a regra de Simpson só dá o valor da integral nos pontos pares, temos que fazer a interpolação para os pontos ímpares de acordo com a fórmula :

TABELA IV.1 - Número de átomos de cada tipo nas diversas camadas de átomos vizinhos a um átomo de tipo 1 localizado na origem.

Camada	Tipo de Átomo	Número de Átomos na Camada	Raio da Camada em Unidades de a
1	1	1	0
2	2	4	$\sqrt{3}/4$
3	1	12	$\sqrt{2}/2$
4	2	12	$\sqrt{11}/4$
5	1	6	1
6	2	12	$\sqrt{19}/4$
7	1	24	$\sqrt{6}/2$
8	2	16	$\sqrt{27}/4$
9	1	12	$\sqrt{2}$
10	2	24	$\sqrt{35}/4$
11	1	24	$\sqrt{10}/2$
12	2	12	$\sqrt{43}/4$
13	1	8	$\sqrt{3}$
14	2	24	$\sqrt{51}/4$
15	1	48	$\sqrt{14}/2$
16	2	36	$\sqrt{59}/4$
17	1	6	2
18	2	12	$\sqrt{67}/4$
19	1	36	$\sqrt{18}/2$
20	2	28	$\sqrt{75}/4$

1 : Átomo de Al

2 : átomo de Sb

$$y_{n+1} = \frac{1}{2} (y_{n+2} + y_n) + \frac{h}{4} (y'_n - y'_{n+2})$$

Na aproximação "muffin-tin" do potencial, o raio das esferas e o valor do potencial constante fora delas são parâmetros para os quais é preciso escolher o valor mais conveniente. A experiência tem mostrado que se obtêm melhor convergência no método quando as esferas são as maiores possíveis sem se superporem; então, a partir do gráfico do potencial cristalino, achando o ponto de potencial comum aos átomos de - Al e Sb mais próximos, determinamos o raio das esferas "muffin-tin" como mostrado na Figura IV.3.

O potencial constante fora das esferas deveria ter sido calculado efetuando-se a média do potencial real nesta região ou impondo-se que a cela unitária fosse neutra. Escolhemos, entretanto, o potencial constante como metade do valor do potencial comum citado acima, no ponto onde as esferas se tocam :

$$V_c = - 0.725 \text{ Ry} .$$

Obtidos os níveis Γ para este valor arbitrário de V_c e localizado o "gap" de energia, podemos ver como os níveis do "gap" são afetados com a variação de V_c ; este seria, então, o único parâmetro ajustável no método APW.

IV.3.a) Cálculo dos Autovalores

Conforme a teoria apresentada no Capítulo II, resolver a equação de Schrödinger para um elétron significa resolver o conjunto de equações homogêneas que levam a $\det |H - E|_{\vec{g}\vec{g}} = 0$, que é de dimensão infinita. Sendo, contudo, o ponto Γ o ponto de maior simetria do espaço recíproco, basta um pequeno número de \vec{g} 's para se obter uma boa convergência na energia. Usamos 15 valores de \vec{g} , que foram suficientes para garantir uma boa convergência também nos elementos de matriz de \vec{P} entre funções de onda no ponto Γ .

Como as APW's se transformam sob as operações R do grupo $G_0(\vec{k}_0)$ como ondas planas comuns, temos que encontrar um número de \vec{g} 's tal que

$$\rho_{ij}^{\Gamma_\alpha} e^{i\vec{g}\cdot\vec{r}} \propto \sum_R \Gamma(R)_{ij}^* R e^{i\vec{g}\cdot\vec{r}} \neq 0 \quad \text{variando } j \text{ e tomando}$$

apenas os termos para os quais os resultados dão combinações lineares diferentes de ondas planas. Foram suficientes 15 valores para cada representação Γ_α de $G_0(\vec{k}_0)$.

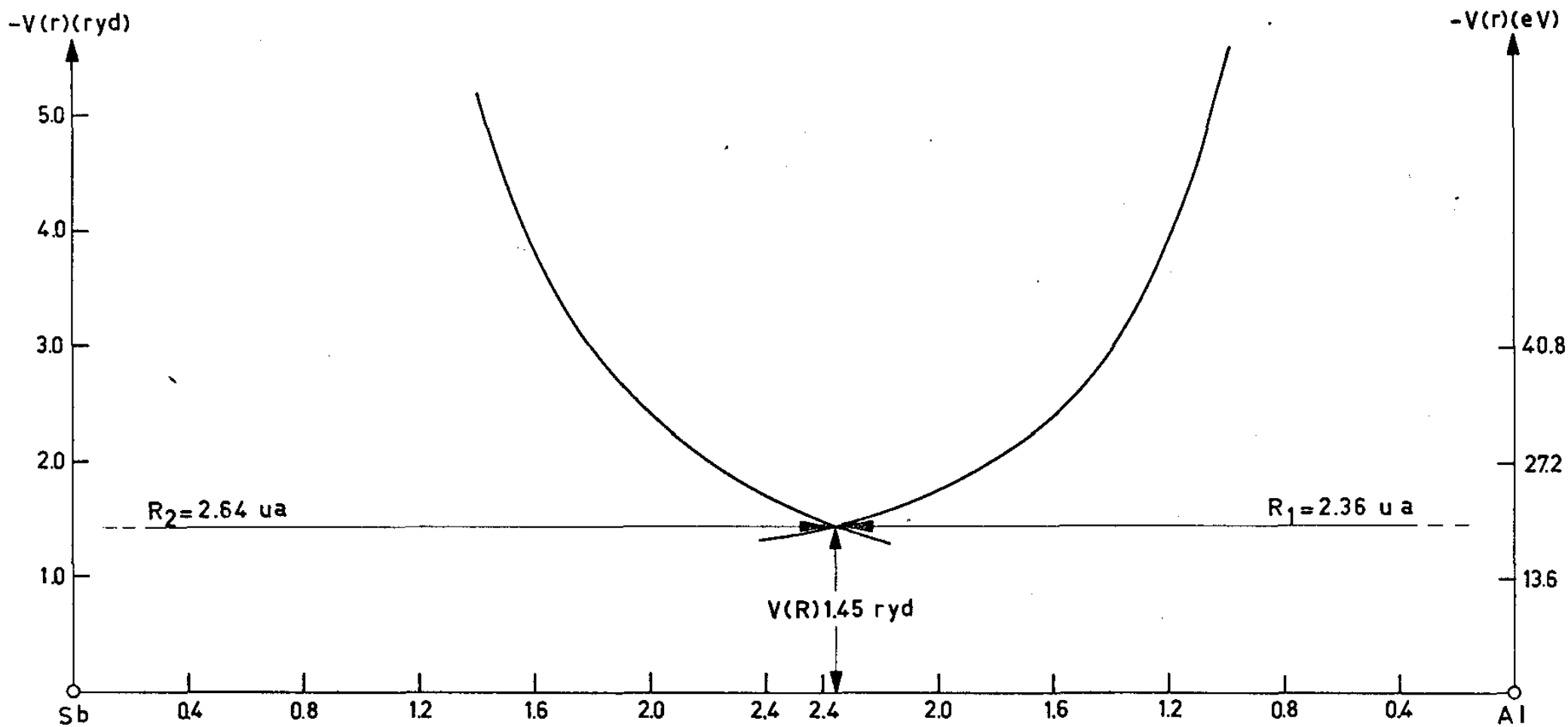


FIGURA IV-3

POTENCIAL CRISTALINO DO AISb E RAI0 DAS ESFERAS "MUFFIN TIN"

IV.3.b) As Derivadas Logarítmicas

Para resolver a equação de Schrödinger temos que resolver, basicamente, os elementos da matriz secular (II.33). Notamos, inicialmente, que nela aparecem as quantidades

$$\left. \frac{R_p^2 u'_{\ell, E}(r)}{u_{\ell, E}(r)} \right|_{r = R_p},$$

que não dependem das simetrias do cristal nem dos vetores \vec{k}_g e \vec{k}'_g , mas dependem da energia E e do potencial cristalino $V(r)$. Estas quantidades, chamadas "derivadas logarítmicas", devem ser calculadas para cada átomo e deveriam ser calculadas para todos os valores do momento angular orbital ℓ ($\ell = 0, \dots, \infty$). Entretanto, a experiência tem mostrado que um pequeno número de ℓ 's é suficiente para se obter boa convergência no valor da energia. Usamos 13 valores de ℓ para isso.

Notamos que as derivadas logarítmicas são função da energia E ; o programa APW calcula, então, estas quantidades para os valores do momento angular ℓ e para um certo número de energias escolhidas a priori. Fornecendo como dados de entrada o potencial cristalino dentro de cada esfera APW, o valor do potencial constante fora das esferas, o número de ℓ 's e o conjunto de energias E_n , as derivadas logarítmicas são facilmente calculadas.

É preciso integrar a equação radial de Schrödinger

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} + V(r) + \frac{\ell(\ell + 1)}{r^2} \right] r u_{\ell, E}(r) = E r u_{\ell, E}(r) \quad (IV.2)$$

Chamando $p = ru(r)$ ela se transforma em :

$$-\frac{d^2 p}{dr^2} + V(r) p(r) + \frac{\ell(\ell + 1)}{r^2} p(r) = E p(r) \quad (IV.3)$$

Para resolver esta equação usamos o método de Numerov que se baseia na seguinte relação entre a função y e suas derivadas, calculados nos pontos n , $n - 1$ e $n - 2$ do "mesh" de intervalo h entre os pontos considerados :

$$y_n - 2y_{n-1} + y_{n-2} = \frac{h^2}{12} (y_n'' - 2y_{n-1}'' + y_{n-2}'') + h^2 y_{n-1}'' \quad (IV.4)$$

A Equação IV.3 pode também ser escrita na forma

$$\begin{aligned} & \left[1 - f(r_n)p(r_n) \right] - 2 \left[1 - f(r_{n-1}) \right] p(r_{n-1}) + \left[1 - f(r_{n-2}) \right] p(r_{n-2}) = \\ & = 12 f(r_{n-1}) p(r_{n-1}) \quad \text{de onde se obtêm :} \end{aligned}$$

$$p(r_n) = \frac{2 \left[\frac{h^2}{12} - 5g(r_{n-1}) \right] p(r_{n-1}) - \left[\frac{h^2}{12} + g(r_{n-2}) \right] p(r_{n-2})}{\frac{h^2}{12} + g(r_n)} \quad \text{(IV.5)}$$

onde :

$$f(r_n) = \left[V(r_n) - E + \frac{\ell(\ell + 1)}{r_n^2} \right] \frac{h^2}{12}$$

$$g(r_n) = - \frac{12}{h^2} f(r_n)$$

Com isto a equação radial (IV.3) pode ser reescrita como :

$$\frac{h^2}{12} \frac{d^2 p}{dr^2} = fp .$$

Obtêm-se os dois primeiros valores de p através da solução assintótica da equação radial para $r \ll 1$. Portanto, obtêm-se os valores de p nos pontos r_n da rede de integração e, em seguida, $u = \frac{p}{r}$ e $\left. \frac{u}{r} \right|_{r=R_p}$.

IV.3.c) As Partes que Dependem da Simetria

A seguir, o programa calcula as partes do elemento de matriz da equação secular que dependem dos elementos de simetria do composto e dos vetores da rede recíproca; são os termos $\alpha_{\vec{g}\vec{g}'}$, $\beta_{\vec{g}\vec{g}'}$, e $\gamma_{\vec{g}\vec{g}'}$.

São elas calculadas independentemente dos valores da energia e para cada representação, isoladamente.

Fornecem-se, como dados de entrada : a estrutura cristalina do material, o número de átomos na cela unitária e suas coordenadas, as matrizes que correspondem às 24 operações de T_d na representação considerada, o parâmetro de rede e raios das esferas, e os quadrivetores.

Também são calculadas as funções de Bessel

$$j_\ell(k_g R_p) \text{ e } j_1(|R\vec{k}_{g'} - \vec{k}_g|R_p) \text{ e os polinômios de Legendre } P_{\frac{\vec{k}_g \cdot R\vec{k}_{g'}}{k_g k_{g'}}} .$$

As funções de Bessel esféricas são as soluções da equação radial de Schrödinger com potencial nulo. Há, entre elas, a seguinte fórmula de recorrência :

$$\frac{2\ell + 1}{x} j_{\ell}(x) = j_{\ell-1}(x) + j_{\ell+1}(x)$$

Além disso temos :

$$j_0(x) = \frac{\text{sen } x}{x}$$

$$j_1(x) = \frac{\text{sen } x - x \cos x}{x^2}$$

Então, a partir destas informações, um programa para o cálculo das funções de Bessel pode ser feito sem muita dificuldade.

Os polinômios de Legendre também podem ser obtidos a partir de uma fórmula de recorrência :

$$n P_n(x) + (n - 1) P_{n-2}(x) - 2(n - 1)x P_{n-1}(x) = 0$$

e das informações

$$P_0(x) = 1$$

$$P_1(x) = x$$

Então, para um dado conjunto de APW's o programa calcula as derivadas logarítmicas para um conjunto de energias E_n e os termos $\alpha_{\vec{g}\vec{g}'}$, $\beta_{\vec{g}\vec{g}'}$ e $\gamma_{\vec{g}\vec{g}'}$ para todos os pares $\vec{g}\vec{g}'$. Constrói, em seguida, a matriz $\frac{n}{G} \Omega (H - E)_{\vec{g}\vec{g}'}$ e calcula o valor de seu determinante para cada E_n .

O método utilizado para calcular o determinante é o da triangulação, que consiste em aplicar uma série de transformações unitárias à matriz de modo a tornar nulos todos os elementos de um lado da diagonal. Com isto o valor do determinante reduz-se ao produto dos elementos da diagonal.

O processo se repete até que sejam calculados os valores do determinante para todos os valores de E_n , fornecidos como dados do programa, num "mesh" arbitrário. Os valores de E_n que anulam o valor do determinante são os autovalores de energia procurados.

Em geral, o primeiro "mesh" de energias fornecido tem intervalo razoavelmente largo e com isto consegue-se localizar os autovalores apenas aproximadamente. Em seguida, um novo "mesh" é fornecido com intervalo muito menor e no entorno do autovalor localizado. Assim sucessivamente, conseguem-se autovalores com muito boa precisão.

Finalmente, um programa calcula os coeficientes das SAPW's na expansão da função de onda, o que nos fornece, então, também as autofunções da equação de Schrödinger estacionária para um elétron.

IV.4) Resultados e Conclusões

Usando o método exposto neste Capítulo, procuramos as raízes do determinante da equação secular para cada uma das cinco representações de $G_0(\vec{k}_0)$, contidas num intervalo de aproximadamente $3 R_y$ em torno de $E = 0$ e encontramos, para o AlSb, os níveis de energia apresentados na Tabela IV.2. Cada nível é caracterizado pela representação irredutível segundo a qual a sua função de onda se transforma. Os vários estados de uma mesma simetria são distinguidos por um segundo-sub-índice ($\Gamma_{m,n}$ é o n-ésimo nível correspondendo à representação irredutível Γ_m). Os níveis Γ_1 são não degenerados, os níveis Γ_{15} são triplamente degenerados e o nível Γ_{12} é duplamente degenerado; neles podem então ser permitidos 2, 6 e 4 elétrons, respectivamente.

Com o objetivo de identificar quais são os níveis de valência e condução e, particularmente, encontrar o gap direto no centro da zona de Brillouin foi calculada a composição de cada função de onda, isto é, a percentagem correspondente a onda plana (o quanto uma função é não-localizada, na região fora das esferas) e aos termos $\ell = 0$ (tipo s), $\ell = 1$ (tipo p), etc., (na região dentro das esferas, o quanto a função de onda é localizada em torno dos átomos de Al ou Sb). A Tabela IV.3 mostra o resultado dessa composição.

As configurações eletrônicas do Al e do Sb são, respectivamente, $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p$ e $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^3$, o que mostra que o alumínio tem 3 elétrons de valência e o antimônio tem 5, num total de oito elétrons de valência. Levando em conta isto na Tabela IV.2 notamos que o "gap" de energia está entre os níveis $\Gamma_{15,1}$ e $\Gamma_{1,2}$, pois os níveis $\Gamma_{1,1}$ e $\Gamma_{15,1}$ esgotam os oito elétrons de valência. A diferença em energia entre $\Gamma_{1,2}$ e $\Gamma_{15,1}$ é o valor do "gap" encontrado : 0,7 eV, que é um resultado bem menor que o usualmente encontrado na literatura.

Fazendo uma análise para os níveis próximos ao gap, em comparação com os resultados de Herman e Skillman, notamos que $\Gamma_{1,1}$ é um nível cuja função de onda apresenta grande percentagem de onda plana e é pouco localizada em torno do átomo de Sb, apresentando uma contribuição do tipo s ($\ell = 0$) podendo ser associado em parte com o orbital atômico 5s do Sb.

O nível $\Gamma_{15,1}$ apresenta também boa porcentagem de onda plana e uma contribuição do tipo p ($\ell = 1$) em torno do átomo de Sb, podendo ser associado em parte ao orbital 5p do Sb.

O nível $\Gamma_{1,2}$ apresenta uma contribuição do tipo s, mais loca-

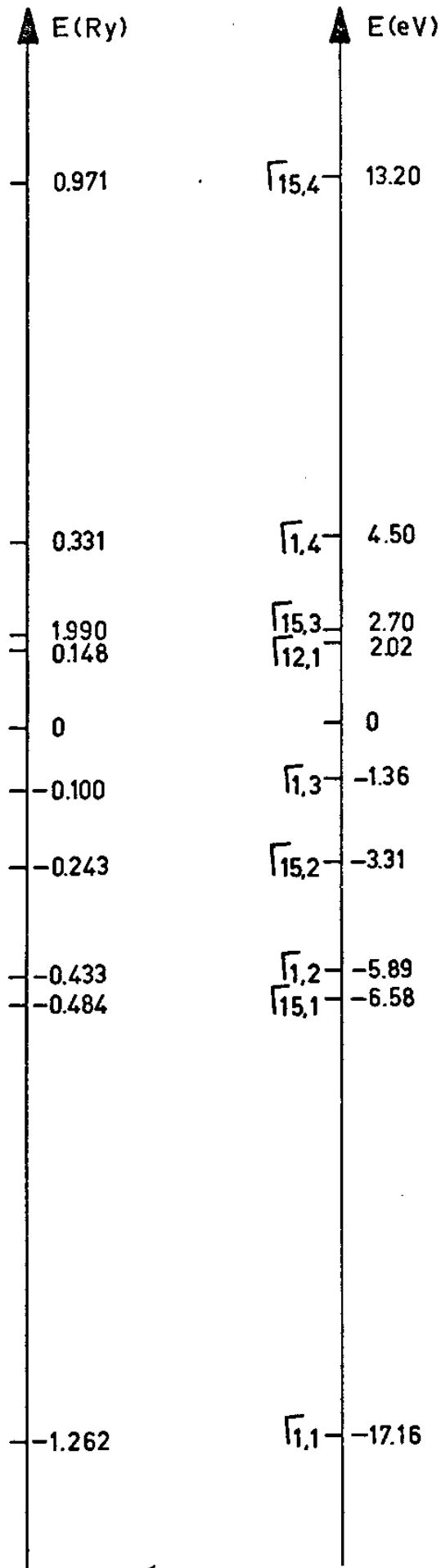


TABELA IV-2

Níveis de energia não relativísticos do AISb no ponto Γ .

TABELA IV-3 COMPOSIÇÃO DAS FUNÇÕES DE ONDA NO PUNTO 1

REPRESENTAÇÃO	ENERGIA	ONDA PLANA	% $l = 0$		% $l = 1$		% $l = 2$		% $l = 3$	
			ÁTOMO AI	ÁTOMO Sb	ÁTOMO AI	ÁTOMO Sb	ÁTOMO AI	ÁTOMO Sb	ÁTOMO AI	ÁTOMO Sb
$\Gamma_{1,1}$	-1.2622	0.70360	0.07876	0.21393	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00313	0.00027
$\Gamma_{1,2}$	-0.43300	0.36568	0.19436	0.43062	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00363	0.00476
$\Gamma_{1,3}$	-0.10022	0.10181	0.01998	0.87317	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00115	0.00370
$\Gamma_{1,4}$	0.33090	0.36743	0.02025	0.60411	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00139	0.00305
Γ_{12}	0.14849	0.67420	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.15873	0.16320	0.00000	0.00000
$\Gamma_{15,1}$	0.48410	0.56807	0.00000	0.00000	0.03385	0.33532	0.05497	0.00224	0.00075	0.00451
$\Gamma_{15,2}$	-0.24360	0.48295	0.00000	0.00000	0.29408	0.14490	0.01587	0.05705	0.00046	0.00058
$\Gamma_{15,3}$	0.19900	0.37927	0.00000	0.00000	0.00394	0.51179	0.08107	0.00870	0.00171	0.01267
$\Gamma_{15,4}$	0.97080	0.43418	0.00000	0.00000	0.06357	0.44735	0.00524	0.01003	0.00203	0.03313

lizado em torno do Sb do que do Al, podendo ser associado em parte ao nível 5s do Sb e ao nível 3s do Al.

Já o nível $\Gamma_{15,2}$ apresenta uma porcentagem pouco menor de onda plana na função de onda, pouco localizada em torno dos átomos de Al e Sb, podendo ser este nível associado em parte aos orbitais 3p do Al e 5p do Sb.

Ainda com o intuito de observar a influência do potencial constante fora das esferas nos níveis de energia, principalmente os do "gap", repetimos o cálculo para alguns valores diferentes deste potencial. O resultado está mostrado na Figura IV.4.

Por ela podemos notar que os níveis de valência e condução de crescem quase linearmente com o aumento do potencial constante V_c . O nível de condução decresce apenas um pouco mais rapidamente que o de valência, de modo que o "gap" não varia muito com a variação do potencial constante, o que mostra que V_c não é um parâmetro muito importante no cálculo para o AlSb.

Em conclusão, notamos que o valor do "gap" teórico encontrado é bem menor do que o valor do "gap" experimental. Isto mostra que em sua versão simples não relativística e ainda dotando a aproximação "muffin-tin" para o potencial, que considera esfericamente simétrico o potencial dentro das esferas, o método APW não descreve bem a estrutura de faixas de um composto como o AlSb. Este modelo muffin-tin é certamente menos apropriado para semicondutores do que para metais, onde tem dado excelentes resultados. Uma das razões disso é a diferença de estruturas: em estruturas "zinc-blende" a região fora das esferas ocupa um volume de cerca de 70% do volume da cela unitária, o que mostra um grande espaço vazio onde se aproxima o potencial por uma constante. Uma segunda razão está relacionada com o tipo de ligação: o AlSb é um material de ligações covalentes e uma ligação covalente é fortemente direcional, não podendo ser representada muito bem por potenciais esféricos, como faz a aproximação "muffin-tin".

É evidente a necessidade de correções ao potencial "muffin-tin", bem como de se resolver o problema através de autoconsistência. Contudo, tentaremos ver, no Capítulo VI, como as correções relativísticas interferem nos níveis de energia no ponto Γ .

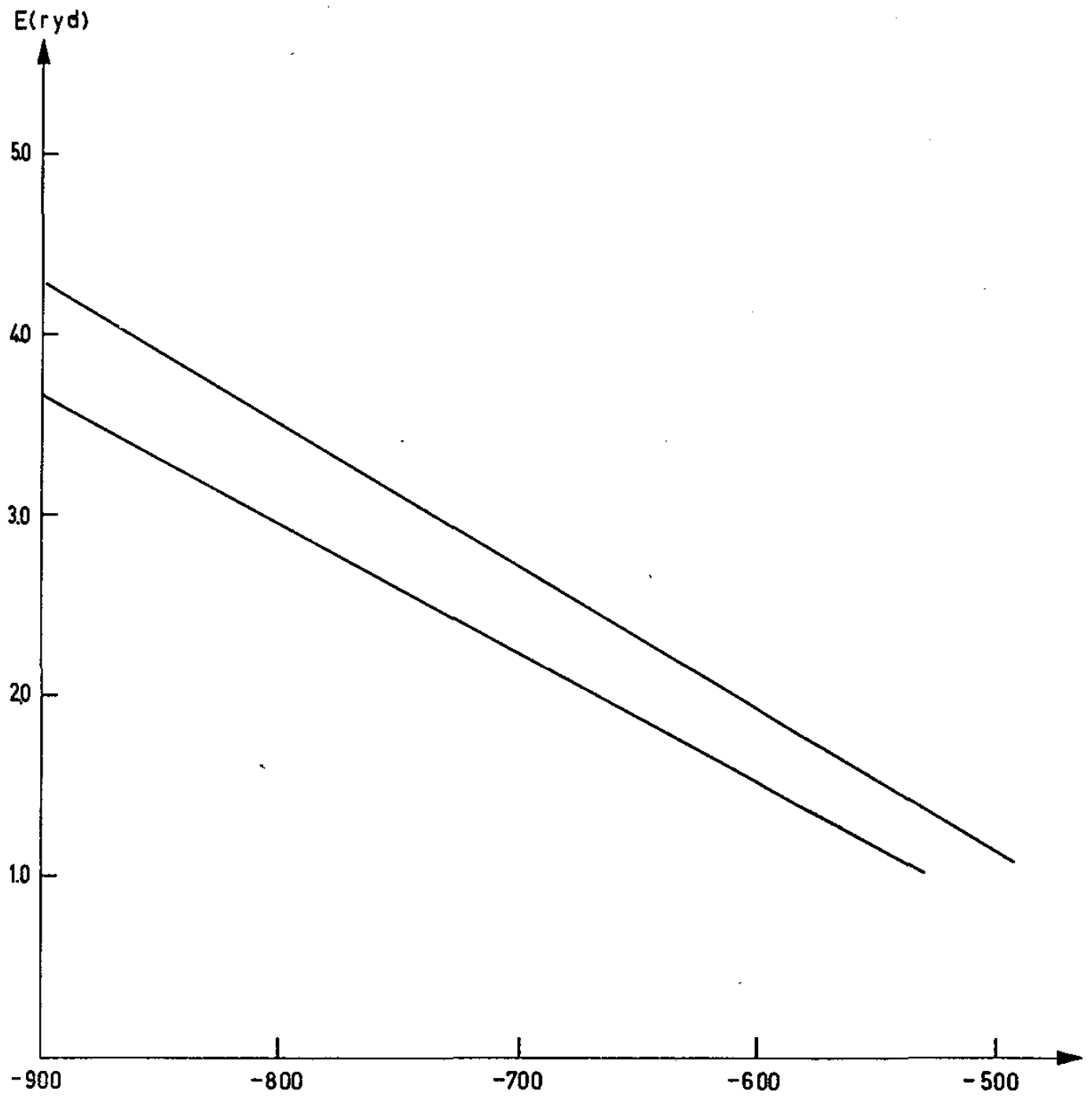


FIGURA IV_4

VARIAÇÃO DOS NÍVEIS DO "GAP" COM O
POTENCIAL CONSTANTE

CAPÍTULO V

CÁLCULO DOS NÍVEIS DE ENERGIA NOS EIXOS DE SIMETRIA

V.1) Os Elementos de Matriz do Momento

Uma vez obtidos os níveis de energia e as funções de onda no ponto Γ , aplicamos o método $\vec{k} \cdot \vec{p}$, cuja teoria foi desenvolvida no Capítulo III, para encontrar os níveis de energia em qualquer outro ponto da zona de Brillouin. Escolhemos dez pontos de cada um dos eixos de simetria Δ (direção 1, 0, 0) Σ (direção 1, 1, 0) e Λ (direção 1, 1, 1).

Primeiramente, precisamos obter os elementos de matriz do momento \vec{p} entre as funções de onda calculadas em Γ . No cálculo APW tivemos usado 15 funções SAPW na expansão da função de onda, de modo que a dimensão da matriz secular era 15; aqui, notamos que boa convergência é obtida quando usamos 12 destas SAPW.

Obviamente não é necessário calcular os elementos de matriz de \vec{p} entre todas as funções de onda em Γ : por regras de seleção podemos eliminar os elementos de matriz que são nulos e, além disso, o operador \vec{p} é hermiteano, o que faz com que sua matriz seja auto-adjunta.

O grupo do operador \hat{P}_x , que é subgrupo de Td, é composto por quatro elementos, que são aqueles que deixam x invariante e cada um deles constitui uma classe. Na Tabela V.1 apresentamos a tabela de caracteres do grupo do operador \hat{P}_x .

Por meio de transformações unitárias convenientes, podemos transformar as matrizes das representações irredutíveis do grupo Td que representam os elementos do grupo de \hat{P}_x na forma diagonal em blocos, correspondentes às representações irredutíveis deste último. A Tabela V.2 mostra esta redução, bem como as transformações unitárias da redução e a base das representações irredutíveis. Para o grupo dos operadores \hat{P}_y e \hat{P}_z podem-se fazer reduções idênticas.

Por outro lado, sabemos que \hat{P} se transforma como Γ_{15} para as operações de Td e que

$$\Gamma_{15} \otimes \Gamma_1 = \Gamma_{15}$$

$$\Gamma_{15} \otimes \Gamma_{12} = \Gamma_{15} \oplus \Gamma_{25}$$

$$\Gamma_{15} \otimes \Gamma_{15} = \Gamma_1 \oplus \Gamma_2 \oplus \Gamma_{15} \oplus \Gamma_{25}$$

Com isto poderemos saber, a priori, quais os elementos de matriz de \hat{P} que poderão ser diferentes de zero. Com estas informações -

obtemos a Tabela V.3 onde estão indicados, para as representações irredutíveis de interesse (Γ_1 , Γ_{15} e Γ_{12}), os elementos de matriz de \hat{P} diferentes de zero. Na Tabela IV.4, utilizando as propriedades de transformação das bases das representações irredutíveis, bem como as reduções dos grupos dos operadores \hat{P}_y e \hat{P}_z , mostramos todos os elementos de matriz de \hat{P} diferentes de zero.

Com as funções de onda em Γ correspondentes às representações irredutíveis de interesse e lembrando as considerações anteriores podem ser calculados os elementos de matriz de \hat{P} entre as funções de onda transformadas, isto é, funções que, para as operações do grupo de \hat{P}_x , transformam-se de acordo com as representações irredutíveis do grupo deste último operador. Na Tabela V.5 apresentamos os resultados destes elementos de matriz.

V.2) Resultados do $\bar{K}.\bar{P}$

Os elementos de matriz do momento apresentados na Tabela V.5 são divididos por um fator de normalização e depois, juntamente com os níveis de energia no ponto Γ , entram como dados para o programa $\bar{K}.\bar{P}$. Como já dissemos, este método permite, conhecidos os níveis de energia no ponto Γ e os elementos de matriz entre funções de onda que se transformam como parceiros das representações irredutíveis neste ponto, conhecer os autovalores da energia em qualquer outro ponto da zona de Brillouin.

Tratamos de resolver a equação secular (III.7) para dez pontos de cada eixo de simetria Δ , Σ e Λ e os resultados do cálculo $\bar{K}.\bar{P}$ são as faixas de energias apresentadas nas Figuras V.1, V.2 e V.3.

Pelos resultados obtidos podemos observar que o método $\bar{K}.\bar{P}$ não forneceu bons resultados quantitativos e nem mostrou que o AlSb é um semicondutor de gap indireto. Isto é compreensível porque os resultados do cálculo APW sobre os quais o $\bar{K}.\bar{P}$ se baseou já foram ruins: o "gap" encontrado no centro da zona de Brillouin foi de aproximadamente 1/3 do "gap" real. Ora, a precisão do método $\bar{K}.\bar{P}$ é tanto melhor quanto melhores forem os resultados do APW; assim sendo, realmente não era de se esperar que o atual $\bar{K}.\bar{P}$ fornecesse resultados em completo acordo com os resultados experimentais.

A fim de estudarmos a influência do valor do "gap" no comportamento das faixas de energia variamos o seu valor para 2,2 eV, que é o gap experimental, mantendo todos os outros valores inalterados e calculamos novamente as faixas de energia no eixo Δ . Os resultados estão apresentados na Figura V.4 e por eles podemos ver que não houve uma mudança considerável no aspecto das faixas de energia, o que nos mostra que os elementos de matriz do momento ou, equivalentemente, as funções de onda não apresentam valores satisfatórios. Podemos, então, concluir que o AlSb é um semicondutor extremamente covalente, para o qual

a aproximação "muffin-tin" não pode acarretar bons resultados.

TABELA V.1 : Tabela de caracteres do Grupo do Operador \hat{P}_x .

	E	C_4^2	JC_2	JC_2
Δ_1	1	1	1	1
Δ_2	1	1	- 1	- 1
Δ_3	1	- 1	1	- 1
Δ_4	1	- 1	- 1	- 1

O grupo do operador \hat{P}_x (operações de Td que não mudam x) é constituído pelas operações :

$$E \rightarrow x, y, z$$

$$C_4^2 \rightarrow x, -y, -z$$

$$JC_2 \rightarrow x, -z, -y$$

$$JC_2 \rightarrow x, z, y$$

e tem as quatro representações irredutíveis unidimensionais mostradas-acima. Observando as Tabelas A-III e V-I, podemos fazer a decomposição das representações irredutíveis de Td nas representações irredutíveis de P_x da seguinte maneira :

$$\Gamma_1 = \Delta_1$$

$$\Gamma_2 = \Delta_2$$

$$\Gamma_{12} = \Delta_1 + \Delta_2$$

$$\Gamma_{15} = \Delta_1 + \Delta_3 + \Delta_4$$

$$\Gamma_{25} = \Delta_2 + \Delta_3 + \Delta_4$$

TABELA V.2 : Redução das Representações Irredutíveis do Grupo Td em Representações Irredutíveis do Grupo de \hat{P}_x (a = 1, - b = $\frac{1}{2}$, c = $\frac{3}{2}$).

Representação Irredutível do Grupo Td	Base da Representação	Matriz Unitária de Redução	Transformação da Base Reduzida
Γ_1	R	1	$\Gamma_1 \equiv \Delta_1$
Γ_{12}	$x^2 - y^2$	$\begin{bmatrix} c & -b \\ b & c \end{bmatrix}$	$\Gamma_{12,1}^{(T)} \equiv \Delta_1$ $\Gamma_{12,2}^{(T)} \equiv \Delta_2$
Γ_{15}	x y z	$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & a & a \\ 0 & a & a \end{bmatrix}$	$\Gamma_{15,1}^{(T)} \equiv \Delta_1$ $\Gamma_{15,2}^{(T)} \equiv \Delta_3$ $\Gamma_{15,3}^{(T)} \equiv \Delta_4$
Γ_2	$x^4(y^2 - z^2) +$ $y^4(z^2 - x^2) +$ $z^4(x^2 - y^2)$	1	$\Gamma_2 \equiv \Delta_2$
Γ_{25}	$yz(y^2 - x^2)$ $zx(z^2 - x^2)$ $xy(x^2 - y^2)$	$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & a & a \\ 0 & a & a \end{bmatrix}$	$\Gamma_{25,1}^{(T)} \equiv \Delta_2$ $\Gamma_{25,2}^{(T)} \equiv \Delta_3$ $\Gamma_{25,3}^{(T)} \equiv \Delta_4$

TABELA V.3 : Elementos de Matriz de \hat{p} diferentes de Zero (Entre Funções de Onda Transformadas).

$\langle \Gamma_1 \hat{p}_x \Gamma_{15,1} \rangle = \langle \Gamma_1 \hat{p}_x \Gamma_{15,1} \rangle \equiv M_{1;15}$
$\langle \Gamma_{12,1}^{(T)} \hat{p}_x \Gamma_{15,1} \rangle = \langle \Gamma_{12,1}^{(T)} \hat{p}_x \Gamma_{15,1} \rangle \equiv M_{12;15}$
$\langle \Gamma_{15,1}^{(T)} \hat{p}_x \Gamma_{15,1} \rangle = \langle \Gamma_{15,1} \hat{p}_x \Gamma_{15,1} \rangle \equiv {}^{(1)}M_{15;15}$
$\langle \Gamma_{15,2}^{(T)} \hat{p}_x \Gamma_{15,2} \rangle = \langle \Gamma_{15,2} \hat{p}_x \Gamma_{15,2} \rangle \equiv {}^{(2)}M_{15;15}$
$\langle \Gamma_{15,3}^{(T)} \hat{p}_x \Gamma_{15,3} \rangle = \langle \Gamma_{15,3} \hat{p}_x \Gamma_{15,3} \rangle \equiv {}^{(3)}M_{15;15}$

TABELA V.4 : Elementos de Matriz de \hat{p} Diferentes de Zero.

$$\langle \Gamma_1 | \hat{p}_x | \Gamma_{15,1} \rangle = \langle \Gamma_1 | \hat{p}_y | \Gamma_{15,2} \rangle = \langle \Gamma_1 | \hat{p}_z | \Gamma_{15,3} \rangle \equiv M_{1;15}$$

$$\begin{aligned} \langle \Gamma_{12,1} | \hat{p}_x | \Gamma_{15,1} \rangle &= - \langle \Gamma_{12,1} | \hat{p}_y | \Gamma_{15,2} \rangle = - \frac{1}{\sqrt{3}} \langle \Gamma_{12,2} | \hat{p}_x | \Gamma_{15,1} \rangle \\ &= - \frac{1}{3} \langle \Gamma_{12,2} | \hat{p}_x | \Gamma_{15,2} \rangle = \\ &= \frac{3}{2} \langle \Gamma_{12,2} | \hat{p}_x | \Gamma_{15,3} \rangle = \frac{\sqrt{3}}{2} M_{12;15} . \end{aligned}$$

$$\langle \Gamma_{15,1} | \hat{p}_x | \Gamma_{15,1} \rangle = \langle \Gamma_{15,2} | \hat{p}_y | \Gamma_{15,2} \rangle = \langle \Gamma_{15,3} | \hat{p}_z | \Gamma_{15,3} \rangle = {}^{(1)}M_{15;15}$$

$$\begin{aligned} \langle \Gamma_{15,1} | \hat{p}_x | \Gamma_{15,1} \rangle &= \langle \Gamma_{15,1} | \hat{p}_z | \Gamma_{15,1} \rangle = \langle \Gamma_{15,2} | \hat{p}_x | \Gamma_{15,2} \rangle = \\ &= \langle \Gamma_{15,2} | \hat{p}_z | \Gamma_{15,2} \rangle = \langle \Gamma_{15,3} | \hat{p}_x | \Gamma_{15,3} \rangle = \\ &= \langle \Gamma_{15,3} | \hat{p}_y | \Gamma_{15,3} \rangle \equiv {}^{(2)}M_{15;15} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle \Gamma_{15,1} | \hat{p}_z | \Gamma_{15,2} \rangle &= \langle \Gamma_{15,1} | \hat{p}_y | \Gamma_{15,3} \rangle = \langle \Gamma_{15,2} | \hat{p}_z | \Gamma_{15,1} \rangle = \\ &= \langle \Gamma_{15,2} | \hat{p}_x | \Gamma_{15,3} \rangle = \langle \Gamma_{15,3} | \hat{p}_y | \Gamma_{15,1} \rangle = \\ &= \langle \Gamma_{15,3} | \hat{p}_x | \Gamma_{15,2} \rangle = {}^{(3)}M_{15;15} \end{aligned}$$

TABELA V.5 : Elementos de Matriz do Momento $M_{\alpha,\beta}^{m,n}$
 (m e n designam os níveis correspondentes às representações irreduzíveis α e β respectivamente).

Elemento	Parte Real	Parte Imaginária
$M_{1,15}^{1,1}$	21.4009	- 1.75563
$M_{1,15}^{1,2}$	11.5347	- 1.73561
$M_{1,15}^{1,3}$	0.646838	0.083544
$M_{1,15}^{1,4}$	- 1.40531	2.28261
$M_{1,15}^{2,1}$	36.6985	3.48500
$M_{1,15}^{2,2}$	- 10.4412	- 0.602867
$M_{1,15}^{2,3}$	- 2.99559	- 1.08480
$M_{1,15}^{2,4}$	0.830992	- 1.24000
$M_{1,15}^{3,1}$	12.8454	2.56855
$M_{1,15}^{3,2}$	38.6941	5.87704
$M_{1,15}^{3,3}$	1.30206	0.540515
$M_{1,15}^{3,4}$	- 6.42941	6.09556
$M_{1,15}^{4,1}$	2.93074	- 7.59115
$M_{1,15}^{4,2}$	- 1.07626	3.30222

continuação

Elemento	Parte Real	Parte Imaginária
$M_{1,15}^{4,3}$	33.1829	- 46.3830
$M_{1,15}^{4,4}$	3.10265	4.52805
$M_{12,15}^{1,1}$	35.4984	- 11.8973
$M_{12,15}^{1,2}$	- 7.19933	2.85219
$M_{12,15}^{1,3}$	38.5870	- 2.82544
$M_{15,15}^{1,4}$	- 1.42096	5.43408
$M_{15,15}^{1,1}$	0.147302	0.000000
$M_{15,15}^{1,2}$	- 0.548984	- 15.6752
$M_{15,15}^{1,3}$	1.78839	- 7.27359
$M_{15,15}^{1,4}$	- 1.77651	- 0.906282
$M_{15,15}^{2,2}$	0.042314	0.000000
$M_{15,15}^{2,3}$	3.14977	- 10.5487
$M_{15,15}^{2,4}$	- 1.37413	- 1.11147
$M_{15,15}^{3,3}$	0.031416	0.000000
$M_{15,15}^{3,4}$	- 0.805437	- 0.441865
$M_{15,15}^{4,4}$	0.091574	0.000000

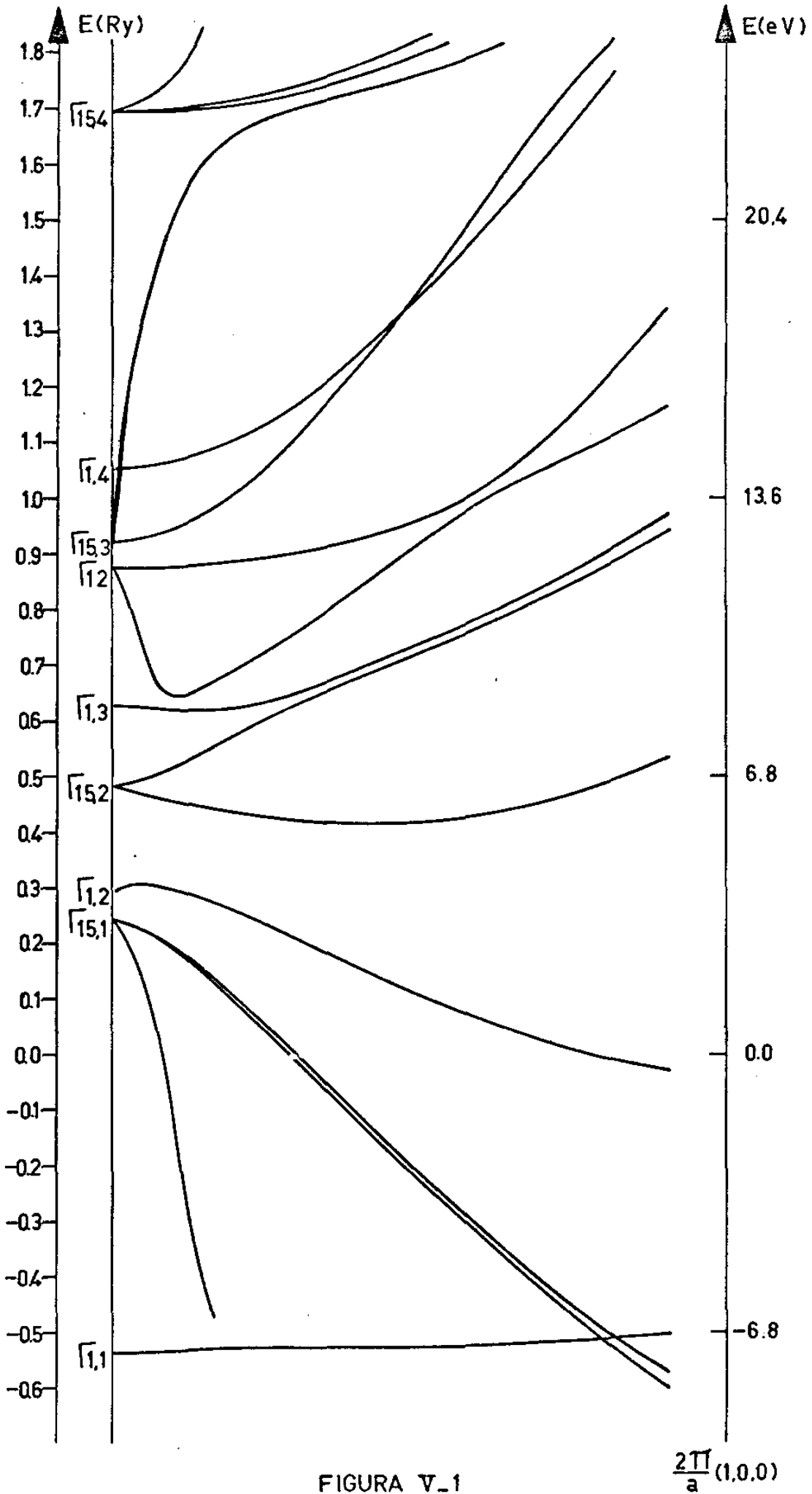


FIGURA V_1

Faixas de energia do AISb na direção Δ ,
calculadas pelo método $\vec{K} \cdot \vec{P}$.

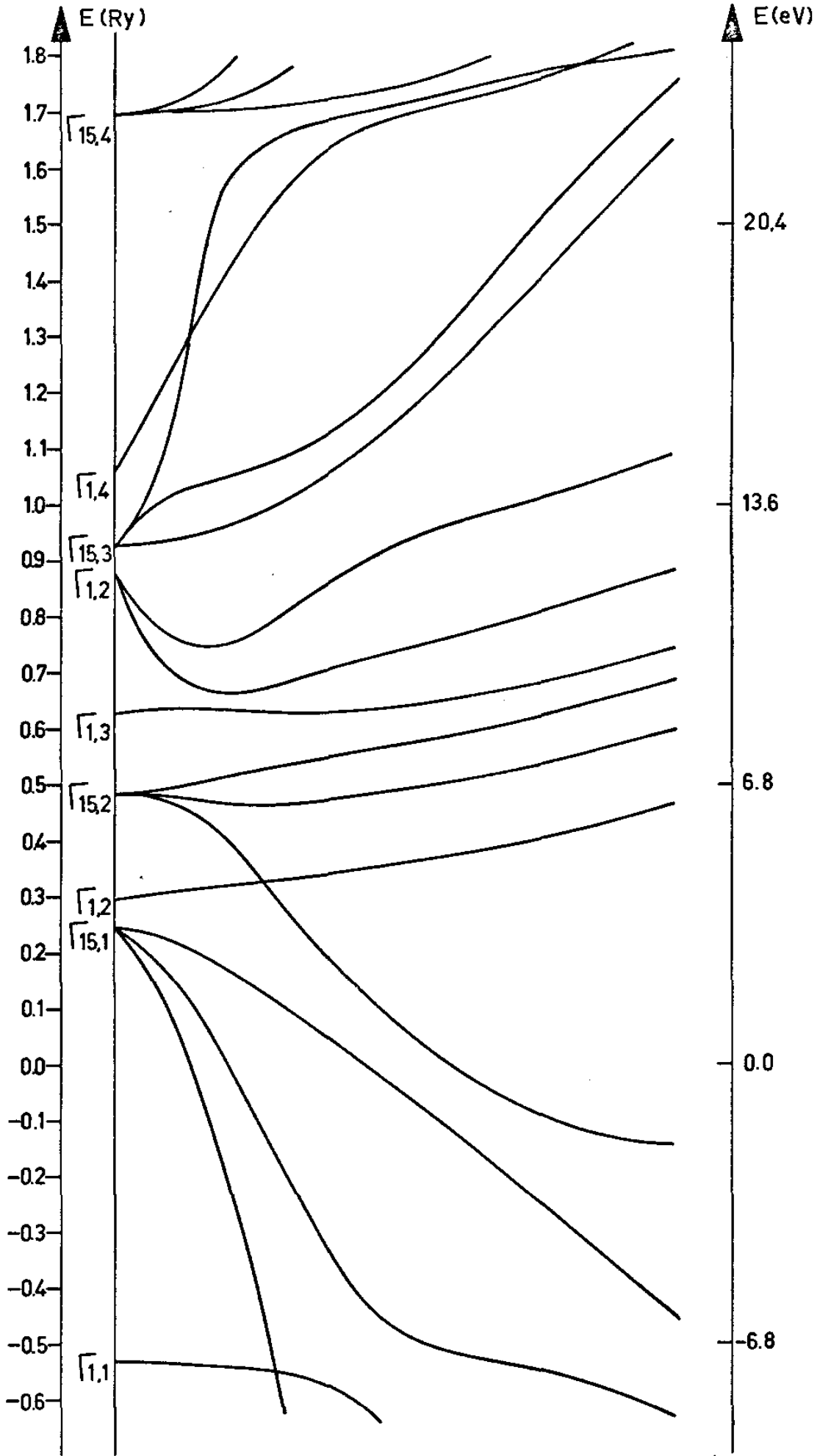


FIGURA V_2
Faixas de energia do AlSb na direção Σ ,
calculadas pelo método $\vec{K} \cdot \vec{P}$.

$\frac{3\pi}{2a}(1,1,0)$

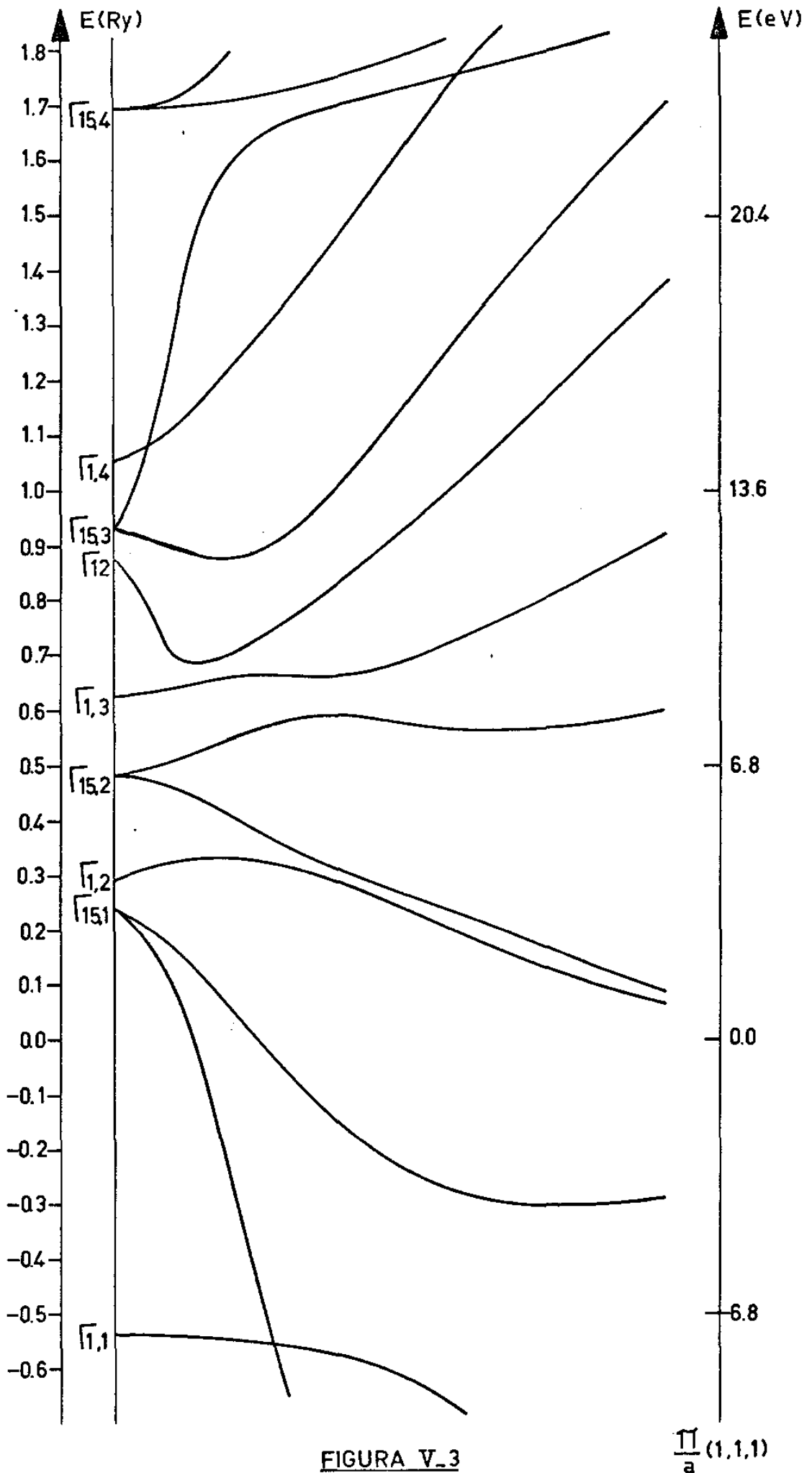


FIGURA V_3

Faixas de energia do AlSb na direção Λ , calculadas pelo método K.P.

$\frac{\pi}{a}(1,1,1)$

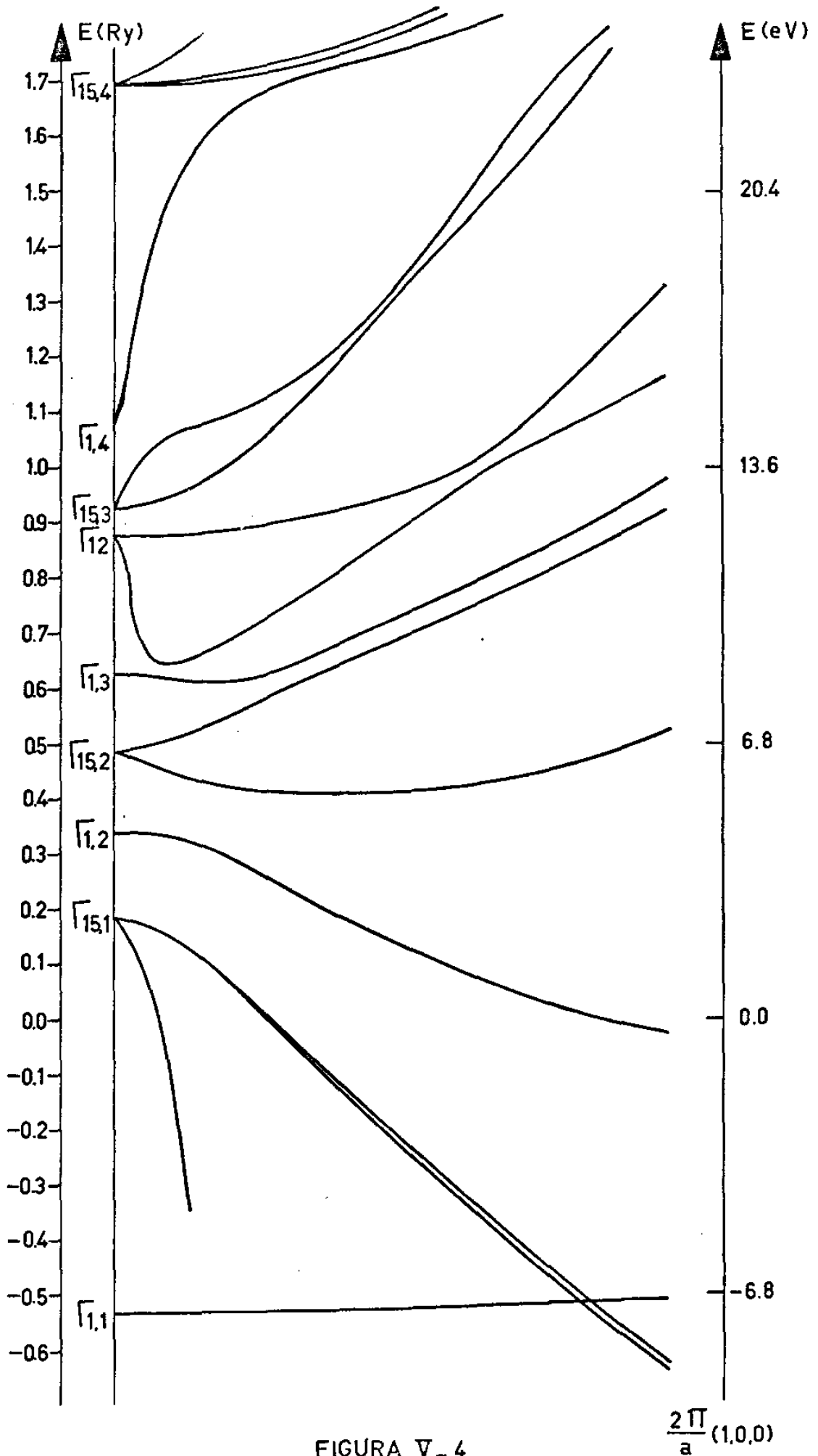


FIGURA V-4

Faixas de energia do AISb na direção Δ , com "GAP" modificado.

CAPÍTULO VI

EFEITOS RELATIVÍSTICOS

VI.1) Introdução

Trataremos agora de estender o método APW não relativístico, considerando uma Hamiltoniana que inclui termos relativísticos²³ e é obtida a partir da equação de Dirac por aplicações sucessivas da transformação unitária de Foldy-Wouthuysen^{24,25}.

Na ausência de campo magnético temos :

$$H = \frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\vec{r}) + \frac{\hbar}{4m^2 c^2} \vec{\sigma} \cdot (\vec{\nabla} V \times \vec{p}) + \frac{\hbar^2}{8m^2 c^2} (\nabla^2 V) - \frac{\vec{p}^4}{8m^3 c^2}$$

(VI.1)

Os dois primeiros termos desta Hamiltoniana são as energias cinética e potencial do caso não-relativístico; o terceiro termo é o da interação spin-órbita, que acarreta a separação dos níveis degenerados do grupo simples e os dois últimos termos são os de correção de Darwin e massa-velocidade, respectivamente, os quais, entretanto, não provocam a separação dos níveis degenerados do grupo simples. Isto ocorre porque eles têm a mesma simetria da Hamiltoniana não relativística; contudo eles afetam a função de onda cuja densidade de carga está localizada perto dos núcleos mais fortemente que aquela cuja densidade de carga se localiza longe dos núcleos. Assim, estes termos deslocam os vários níveis não relativísticos de uma maneira não uniforme, o que pode até levar a uma mudança na sua ordem alterando portanto, significativamente, o diagrama de faixas de energia.

O cálculo de faixas relativístico é feito através de três estágios distintos : o primeiro, já discutido nos Capítulos anteriores, fornece os autovalores e autofunções da Hamiltoniana não relativística, que consiste só dos termos das energias cinética e potencial; num segundo estágio são introduzidas as correções de Darwin e massa-velocidade como perturbação e novas energias e funções de onda são obtidas. Finalmente, o último passo envolve a inclusão do termo spin-órbita. Neste ponto o spin deve ser introduzido nas funções de onda, o que faz com que o chamado "grupo duplo" seja melhor entendido: a partir das autofunções não relativísticas constroem-se os spinores (funções de onda que dependem do spin) com a simetria desejada, isto é, que devem se transformar como funções de base para as representações irredutíveis do grupo duplo.

Numa seqüência cronológica, calculam-se os elementos de matriz da Hamiltoniana relativística entre estados descritos pelas funções de spin referidas acima e depois diagonaliza-se a matriz resultante para obter seus autovalores e suas autofunções, em forma de combinações lineares dos spinores originais.

VI.2) O Spin e as Considerações de Simetria

Trataremos de mostrar como um conjunto de funções spinoriais - que são parceiros para as representações irredutíveis do grupo duplo - podem ser geradas a partir das funções de base que são parceiros de cada representação do grupo simples e como os elementos de matriz da Hamiltoniana relativística entre aquelas funções podem ser simplificados com o auxílio da teoria de grupos.

Devido à inclusão explícita de termos que dependem de spin na Hamiltoniana devemos usar um conjunto de funções de base que também dependem explicitamente do spin para resolver a equação de Schrödinger; isto é, ao invés de ser uma função escalar que depende apenas das coordenadas, a função de onda deve ser um spinor de duas componentes, de modo que as operações de simetria devem incluir o seu efeito tanto em coordenadas de posição como em coordenadas de spin.

Um possível conjunto de funções de onda que dependem do spin - poderia ser construído a partir das funções de base das representações do grupo simples do seguinte modo. Seja $\phi_{n,i}^{\Gamma\alpha}$ uma função que se transforma de acordo com o i -ésimo parceiro da representação irredutível Γ_{α} do grupo simples Td correspondente à faixa n e sejam α e β as funções de spin que são autofunções de σ_z e σ^2 :

$$\sigma_z |\alpha\rangle = \frac{\hbar}{2} |\alpha\rangle \quad ; \quad \sigma^2 |\alpha\rangle = \frac{3}{4} \hbar^2 |\alpha\rangle$$

$$\sigma_z |\beta\rangle = -\frac{\hbar}{2} |\beta\rangle \quad ; \quad \sigma^2 |\beta\rangle = \frac{3}{4} \hbar^2 |\beta\rangle$$

As funções de onda spinoriais seriam, então, obtidas multiplicando-se $\phi_{n,i}^{\Gamma\alpha}$ por α ou β e constituiriam uma base para as representações irredutíveis obtidas pelo produto direto das representações irredutíveis do grupo simples pelas representações irredutíveis para as quais as funções α e β formam uma base. Entretanto, essas representações produto não são, em geral, representações irredutíveis do grupo duplo, isto é, do grupo de operadores que comutam com a Hamiltoniana; contudo é possível, por técnicas de Teoria de Grupos²⁶, achar as matrizes de transformação unitárias que reduzem as representações produto em somas diretas das representações irredutíveis do grupo duplo. As funções de base para estas últimas serão combinações lineares das funções de base da representação produto considerada.

Assim, os parceiros de cada representação irredutível do grupo duplo são da forma :

$$\begin{aligned}
 \Psi_{n,s}^{\Gamma_d} &= \sum_i C_{s,i}^{\Gamma_d, \Gamma_\alpha} \phi_{n,i}^{\Gamma_\alpha} \alpha + \sum_i D_{s,i}^{\Gamma_d, \Gamma_\alpha} \phi_{n,i}^{\Gamma_\alpha} \beta = \\
 &= \alpha \sum_i C_{s,i}^{\Gamma_d, \Gamma_\alpha} \phi_{n,i}^{\Gamma_\alpha} + \beta \sum_i D_{s,i}^{\Gamma_d, \Gamma_\alpha} \phi_{n,i}^{\Gamma_\alpha} = \\
 &= \alpha \Psi_{n,s}^{\Gamma_d; +} + \beta \Psi_{n,s}^{\Gamma_d; -} \tag{VI.2}
 \end{aligned}$$

Os coeficientes $C_{s,i}^{\Gamma_d, \Gamma_\alpha}$ e $D_{s,i}^{\Gamma_d, \Gamma_\alpha}$ não dependem do índice de faixa n e dependem somente das propriedades das representações envolvidas. São os elementos das matrizes unitárias que reduzem as representações produto a uma soma direta de representações irredutíveis do grupo duplo. Como as funções de onda $\Psi_{n,s}^{\Gamma_d}$ são normalizadas, os coeficientes acima devem satisfazer a condição :

$$\sum_i \left\{ |C_{s,i}^{\Gamma_d, \Gamma_\alpha}|^2 + |D_{s,i}^{\Gamma_d, \Gamma_\alpha}|^2 \right\} = 1. \tag{VI.3}$$

Na Tabela VI.1 estão apresentadas as funções base para as representações irredutíveis do grupo duplo escritas em termos das funções base para as representações irredutíveis do grupo simples (grupo Td). Nesta tabela $\Psi_i^{\Gamma_m}(\Gamma_n)$ representa o i -ésimo parceiro da representação irredutível Γ_m do grupo duplo, que se origina da representação irredutível Γ_n do grupo simples e α e β são as funções de spin \uparrow e spin \downarrow .

No ponto Γ_6 a representação de spin \bar{e} Γ_6 , de modo que as funções $\phi_i^{\Gamma_n} \alpha$ e $\phi_i^{\Gamma_n} \beta$ formam uma base para $\Gamma_n \otimes \Gamma_6$.

A decomposição das representações produto do grupo duplo associado a Td se dá da seguinte maneira :

$$\begin{aligned}
 \Gamma_1 \otimes \Gamma_6 &= \Gamma_6 \\
 \Gamma_2 \otimes \Gamma_6 &= \Gamma_7 \\
 \Gamma_{12} \otimes \Gamma_6 &= \Gamma_8 \\
 \Gamma_{15} \otimes \Gamma_6 &= \Gamma_7 \oplus \Gamma_8 \\
 \Gamma_{25} \otimes \Gamma_6 &= \Gamma_6 \oplus \Gamma_8 .
 \end{aligned}$$

TABELA VI.1 : Relação entre parceiros das representações irreduzíveis do grupo duplo e do grupo simples em Γ .

$\Psi_1 (\Gamma_1)$	$= \phi^{\Gamma_1} \alpha$
$\Psi_2 (\Gamma_1)$	$= \phi^{\Gamma_1} \beta$
$\Psi^{\Gamma_7} (\Gamma_2)$	$= \phi^{\Gamma_2} \alpha$
$\Psi^{\Gamma_7} (\Gamma_2)$	$= \phi^{\Gamma_2} \beta$
$\Psi_1^{\Gamma_8} (\Gamma_{12})$	$= -\phi_2^{\Gamma_{12}} \alpha$
$\Psi_2^{\Gamma_8} (\Gamma_{12})$	$= -\phi_1^{\Gamma_{12}} \beta$
$\Psi_3^{\Gamma_8} (\Gamma_{12})$	$= \phi_1^{\Gamma_{12}} \alpha$
$\Psi_4^{\Gamma_8} (\Gamma_{12})$	$= \phi_2^{\Gamma_{12}} \beta$
$\Psi_1^{\Gamma_7} (\Gamma_{15})$	$= \frac{1}{\sqrt{3}} \left\{ \left[-i \phi_1^{\Gamma_{15}} + \phi_2^{\Gamma_{15}} \right] \beta - i \phi_3^{\Gamma_{15}} \alpha \right\}$
$\Psi_2^{\Gamma_7} (\Gamma_{15})$	$= \frac{1}{\sqrt{3}} \left\{ \left[-i \phi_1^{\Gamma_{15}} - \phi_2^{\Gamma_{15}} \right] \alpha + i \phi_3^{\Gamma_{15}} \beta \right\}$
$\Psi_1^{\Gamma_8} (\Gamma_{15})$	$= \frac{1}{\sqrt{6}} \left[\left(i \phi_1^{\Gamma_{15}} + \phi_2^{\Gamma_{15}} \right) \alpha + 2i \phi_3^{\Gamma_{15}} \beta \right]$
$\Psi_2^{\Gamma_8} (\Gamma_{15})$	$= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(-i \phi_1^{\Gamma_{15}} - \phi_2^{\Gamma_{15}} \right) \beta$
$\Psi_3^{\Gamma_8} (\Gamma_{15})$	$= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(i \phi_1^{\Gamma_{15}} - \phi_2^{\Gamma_{15}} \right) \alpha$
$\Psi_4^{\Gamma_8} (\Gamma_{15})$	$= \frac{1}{\sqrt{6}} \left[\left(-i \phi_1^{\Gamma_{15}} + \phi_2^{\Gamma_{15}} \right) \beta + 2i \phi_3^{\Gamma_{15}} \alpha \right]$
$\Psi_1^{\Gamma_6} (\Gamma_{25})$	$= \frac{1}{\sqrt{3}} \left[\left(-i \phi_1^{\Gamma_{25}} + \phi_2^{\Gamma_{25}} \right) \beta - i \phi_3^{\Gamma_{25}} \alpha \right]$
$\Psi_2^{\Gamma_6} (\Gamma_{25})$	$= \frac{1}{\sqrt{3}} \left[\left(-i \phi_1^{\Gamma_{25}} - \phi_2^{\Gamma_{25}} \right) \alpha + i \phi_3^{\Gamma_{25}} \beta \right]$
$\Psi_1^{\Gamma_8} (\Gamma_{25})$	$= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(-i \phi_1^{\Gamma_{25}} + \phi_2^{\Gamma_{25}} \right) \alpha$
$\Psi_2^{\Gamma_8} (\Gamma_{25})$	$= \frac{1}{\sqrt{6}} \left[\left(-i \phi_1^{\Gamma_{25}} + \phi_2^{\Gamma_{25}} \right) \beta + 2i \phi_3^{\Gamma_{25}} \alpha \right]$
$\Psi_3^{\Gamma_8} (\Gamma_{25})$	$= \frac{1}{\sqrt{6}} \left[\left(\phi_1^{\Gamma_{25}} + \phi_2^{\Gamma_{25}} \right) \alpha + 2i \phi_3^{\Gamma_{25}} \beta \right]$
$\Psi_4^{\Gamma_8} (\Gamma_{25})$	$= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(i \phi_1^{\Gamma_{25}} + \phi_2^{\Gamma_{25}} \right) \beta$

VI.3) Os Elementos de Matriz da Hamiltoniana

Podemos escrever a Hamiltoniana relativística na forma :

$$H = H_0 + H_R + H_{S-O}$$

onde H_0 é o termo não relativístico; H_R é a parte da correção relativística que não depende do spin e H_{S-O} é o acoplamento spin-órbita, a parte dependente do spin. Adotaremos, para a Hamiltoniana, a forma matricial, para ser compatível com a notação adotada para o spinor Ψ :

$$\Psi = \begin{bmatrix} \Psi^- \\ \Psi^+ \end{bmatrix} ; \Psi^+ = [\Psi^{-*}, \Psi^{+*}]$$

Como H_0 e H_R não dependem do spin, podemos escrevê-los em termos de operadores escalares H_0 e H_R :

$$H_0 = \begin{bmatrix} H_0 & 0 \\ 0 & H_0 \end{bmatrix} ; H_0 = \frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\vec{r})$$

$$H_R = \begin{bmatrix} H_R & 0 \\ 0 & H_R \end{bmatrix} ; H_R = -\frac{\vec{p}^4}{8m^3 c^2} + \frac{\hbar^2}{8m^2 c^2} (\nabla^2 V)$$

As operações do grupo simples deixam os operadores H_0 e H_R invariantes e como na representação de spin a forma destes operadores é diagonal ela é um múltiplo da matriz unitária sendo, pois, invariante pelas operações do grupo duplo.

Os operadores do grupo duplo, quando aplicados a uma função de spin, podem ser postos na forma²⁶ :

$$O_R = R u(R) ,$$

onde R é um operador do grupo simples, que opera sô nas coordenadas, e $u(R)$ é uma matriz unitária bidimensional, que depende de R e afeta somente as coordenadas de spin.

O efeito de uma das operações do grupo duplo sobre H_0 é então dado por :

$$\begin{aligned}
 H'_0 &= O_R H_0 O_R^{-1} = R u(R) \begin{bmatrix} H_0 & 0 \\ 0 & H_0 \end{bmatrix} [u(R)]^{-1} R^{-1} = \\
 &= R H_0 u(R) \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} [u(R)]^{-1} R^{-1} = \\
 &= R H_0 R^{-1} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} = H_0 \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} = H_0 .
 \end{aligned}$$

A mesma prova pode ser feita para H_R ; já o operador H_{S-0} tem a mesma simetria espacial do grupo simples mas ele acopla as coordenadas espaciais e de spin: então ele é invariante pelas operações do grupo duplo, que transformam simultaneamente as coordenadas espaciais e de spin.

É possível, então, usar uma regra de seleção para os elementos de matriz destes operadores devida à invariância dos mesmos sob a ação das operações do grupo duplo:

$$\langle \psi_{n,s}^{\Gamma_d} | H | \psi_{n',t}^{\Gamma_f} \rangle = \langle \psi_{n,u}^{\Gamma_d} | H | \psi_{n',u}^{\Gamma_d} \rangle \delta_{d,f} \delta_{s,t} \quad (\text{VI.4})$$

onde H pode ser H_0 , H_R , H_{S-0} ou a Hamiltoniana total, (o elemento de matriz da Hamiltoniana total entre dois estados quaisquer é a soma dos elementos de matriz de cada um de seus termos entre esses estados). O subíndice u refere-se a qualquer parceiro da representação irreduzível Γ_d do grupo duplo.

Ainda devido à propriedade de invariância de H_0 e H_R sob as operações do grupo simples podemos fazer a redução dos elementos de matriz diagonais destes operadores da seguinte maneira:

$$\begin{aligned}
 \langle \psi_{n,u}^{\Gamma_d} | H' | \psi_{n',u}^{\Gamma_d} \rangle &= \int dv \left\{ (\psi_{n,u}^{\Gamma_d;-})^*, (\psi_{n',u}^{\Gamma_d;+})^* \right\} \begin{bmatrix} H' & 0 \\ 0 & H' \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \psi_{n',u}^{\Gamma_d;-} \\ \psi_{n',u}^{\Gamma_d;+} \end{bmatrix} = \\
 &= \int dv \left\{ (\psi_{n,u}^{\Gamma_d;-})^* H' \psi_{n',u}^{\Gamma_d;-} \right\} + \int dv \left\{ (\psi_{n,u}^{\Gamma_d;+})^* H' \psi_{n',u}^{\Gamma_d;+} \right\} \quad (\text{VI.5})
 \end{aligned}$$

onde H' pode se referir a H_0 ou H_R .

Os spinores $\psi_{n,u}^{\Gamma_d;+}$ e $\psi_{n,u}^{\Gamma_d;-}$ podem ser expressos em termos das funções de base do grupo simples (Eq. VI.2) e tendo em mente que podem ter origem em funções escalares de diferentes representações, podemos escrever a Eq. VI.5 na forma:

$$\begin{aligned}
 \langle \Psi_{n,u}^{\Gamma_d} | H' | \Psi_{n',u}^{\Gamma_d} \rangle &= \int dv \sum_{i,j} \left[(D_{u,i}^{\Gamma_d, \Gamma_\alpha})^* D_{u,j}^{\Gamma_d, \Gamma_\beta} (\phi_{n,i}^{\Gamma_\alpha})^* H' \phi_{n',j}^{\Gamma_\beta} + \right. \\
 &+ \left. (C_{u,i}^{\Gamma_d, \Gamma_\alpha})^* C_{u,j}^{\Gamma_d, \Gamma_\beta} (\phi_{n,i}^{\Gamma_\alpha})^* H' \phi_{n',j}^{\Gamma_\beta} \right] = \\
 &= \sum_{i,j} \left\{ (D_{u,i}^{\Gamma_d, \Gamma_\alpha})^* D_{u,j}^{\Gamma_d, \Gamma_\beta} + (C_{u,i}^{\Gamma_d, \Gamma_\alpha})^* C_{u,j}^{\Gamma_d, \Gamma_\beta} \right\} \langle \phi_{n,i}^{\Gamma_\alpha} | H' | \phi_{n',j}^{\Gamma_\beta} \rangle
 \end{aligned}
 \tag{VI.6}$$

Ainda, como $\phi_{n,i}^{\Gamma_\alpha}$ e $\phi_{n',j}^{\Gamma_\beta}$ são parceiros para as representações irredutíveis do grupo simples e H' é invariante pelas operações - deste grupo, temos, conforme Equações (II.28) e (II.29) :

$$\langle \phi_{n,i}^{\Gamma_\alpha} | H' | \phi_{n',j}^{\Gamma_\beta} \rangle = \langle \phi_{n,k}^{\Gamma_\alpha} | H' | \phi_{n',k}^{\Gamma_\alpha} \rangle \delta_{\alpha\beta} \delta_{i,j} \tag{VI.7}$$

Em conclusão, sō teremos elementos de matriz de H_0 e H_R entre spinores que se originam de parceiros de mesma representação irredutível do grupo simples.

Como a Hamiltoniana total H é a soma de H_0 , H_R e $H_{s=0}$, os - seus elementos de matriz entre dois estados quaisquer do grupo duplo são da forma :

$$\begin{aligned}
 \langle \Psi_{n,s}^{\Gamma_d} | H | \Psi_{n',t}^{\Gamma_f} \rangle &= \delta_{d,f} \delta_{s,t} \left\{ E_n^0 \delta_{n,n'} + \langle \phi_{n,k}^{\Gamma_\alpha} | H_R | \phi_{n',k}^{\Gamma_\alpha} \rangle \cdot \right. \\
 &\cdot \left. \delta_{\alpha\beta} + \langle \Psi_{n,s}^{\Gamma_d} | H_{s=0} | \Psi_{n',s}^{\Gamma_d} \rangle \right\}
 \end{aligned}
 \tag{VI.8}$$

(Os spinores $\Psi_{n,s}^{\Gamma_d}$ e $\Psi_{n',t}^{\Gamma_f}$ originam-se, respectivamente, das representações irredutíveis Γ_α e Γ_β do grupo simples e a $\delta_{n,n'}$ aparece porque os parceiros da base do grupo simples são escolhidos - de modo a serem autofunções de H_0).

VI.3.1) Métodos

Como já dissemos na introdução deste Capítulo, a primeira parte do nosso cálculo relativístico de faixas de energia compreende a determinação de autovalores e autofunções da Hamiltoniana não-relativística de um eletrón; a segunda parte trata do cálculo dos -

elementos de matriz dos termos de Darwin e massa-velocidade

$$H_R = - \frac{\vec{p}^4}{8m^3 c^2} + \frac{\hbar^2}{8m^3 c^2} (\nabla^2 V)$$

entre estados desta Hamiltoniana e a terceira destina-se à determinação das funções de onda spinoriais em termos das autofunções do problema não relativístico e do cálculo dos elementos de matriz do termo spin-órbita entre estas funções. De acordo com a Equação VI.8, estes últimos somados às energias não relativísticas e aos elementos de matriz dos termos de Darwin e massa-velocidade entre funções de onda não relativísticas constituem os elementos de matriz da Hamiltoniana total que, diagonalizada, dá as energias relativísticas e as combinações lineares das funções spinoriais que são autofunções aproximadas da Hamiltoniana relativística VI.1.

VI.3.2) Os Elementos de Matriz dos Termos Darwin e Massa-Velocidade

Para calcular os elementos de matriz dos termos de Darwin e massa-velocidade devemos nos lembrar que a eles se aplicam as regras de seleção discutidas nesta Secção. Outras simplificações - decorrem do fato destes elementos de matriz estarem sendo calculados entre autofunções da Hamiltoniana não-relativística e ainda - devido à natureza "muffin-tin" do potencial : esfericamente simétrico dentro das esferas APW e constante fora delas.

Devido ao caráter hermiteano da Hamiltoniana o elemento de matriz de \vec{p}^4 entre duas funções de onda normalizadas deve satisfazer a relação :

$$\langle \phi | \vec{p}^4 | \phi' \rangle = \int \phi^* \vec{p}^4 \phi' dv = \int (\vec{p}^2 \phi^*) (\vec{p}^2 \phi') dv \quad (VI.9)$$

Como as autofunções da Hamiltoniana não relativística satisfazem

$$-\frac{\vec{p}^2}{2m} \phi = (E_0 - V) \phi$$

a Equação VI.9 fica :

$$\langle \phi | \frac{\vec{p}^4}{8m^3 c^2} | \phi' \rangle = \frac{1}{2mc^2} \int (E_0 - V)(E'_0 - V) \phi^* \phi' dv \quad (VI.10)$$

para as autofunções do problema não relativístico.

Para expressar o elemento de matriz do termo $\vec{\nabla}^2 V$ numa forma conveniente, recordemos que

$$\int \vec{\nabla} \cdot \left\{ \phi_\alpha^* \phi_\beta (\vec{\nabla} V) \right\} dv = \int_{\text{sup}} (\phi_\alpha^* \phi_\beta \vec{\nabla} V) \cdot \vec{ds} = 0 \quad (\text{VI.11})$$

com a integral sendo feita na região do espaço definida pelas condições de contorno periódicas. Mas :

$$\vec{\nabla} \cdot \left\{ \phi_\alpha^* \phi_\beta (\vec{\nabla} V) \right\} = \phi_\alpha^* \phi_\beta (\vec{\nabla}^2 V) + (\vec{\nabla} V) \cdot (\vec{\nabla} \phi_\alpha^*) \phi_\beta + (\vec{\nabla} V) \cdot (\vec{\nabla} \phi_\beta) \phi_\alpha^* \quad (\text{VI.12})$$

substituindo (VI.12) em (VI.11) obtemos

$$\begin{aligned} \langle \phi | \frac{\hbar^2 \vec{\nabla}^2 V}{8m^2 c^2} | \phi' \rangle = & - \frac{\hbar^2}{8m^2 c^2} \left\{ \int \phi_\alpha^* (\vec{\nabla} V) \cdot (\vec{\nabla} \phi') dv + \right. \\ & \left. + \int (\vec{\nabla} \phi_\alpha^*) \cdot (\vec{\nabla} V) \phi' dv \right\} \quad (\text{VI.13}) \end{aligned}$$

Os elementos de matriz dos termos de Darwin e massa-velocidade entre autofunções da Hamiltoniana não relativística é a soma das Equações VI.10 e VI.13.

Na região de onda plana a contribuição da Equação VI.13 é nula porque o potencial nesta região é constante e a da expressão VI.10 é pequena e fácil de calcular. Para calcular a contribuição destes termos na região dentro das esferas, podem ser feitas algumas simplificações que decorrem da simetria esférica do potencial nesta região.

VI.3.3) Elementos de Matriz do Termo Spin-Órbita

Vimos na Secção VI.2 que a função de onda relativística que se transforma de acordo com o parceiro \underline{s} da representação irredutível T_d do grupo duplo é expressa por :

$$\psi_{n,s}^{\Gamma_d}(\vec{k}_0, \vec{r}) = \alpha \sum_i C_{s,i}^{\Gamma_d, \Gamma_\alpha} \phi_{n,i}^{\Gamma_\alpha}(\vec{k}_0, \vec{r}) + \beta \sum_i D_{s,i}^{\Gamma_d, \Gamma_\alpha} \phi_{n,i}^{\Gamma_\alpha}(\vec{k}_0, \vec{r}) \quad (\text{VI.14})$$

onde $\phi_{n,i}^{\Gamma_\alpha}$ é a função de onda não relativística que se transforma de acordo com o parceiro i da representação irredutível Γ_α do grupo simples.

Como queremos uma função de onda normalizada devemos dividi-la

por N, sendo $N = \left\{ \langle \phi_{n,j}^{\Gamma_\alpha} | \phi_{n,j}^{\Gamma_\alpha} \rangle \right\}^{1/2}$, que é independente do par-
ceiro j e pode ser colocado fora da somat6ria :

$$\psi_{n,s}^{\Gamma_d} = N^{-1} \left\{ \alpha \sum_i C_{s,i}^{\Gamma_d, \Gamma_a} \phi_{n,i}^{\Gamma_\alpha} + \beta \sum_i D_{s,i}^{\Gamma_d, \Gamma_\alpha} \phi_{n,i}^{\Gamma_\alpha} \right\} \quad (VI.15)$$

As funç6es $\phi_{n,i}^{\Gamma_\alpha}$ s6o autofunç6es obtidas a partir do c6lculo -
n6o relativ6stico e, como vimos, s6o combinaç6es lineares de SAPW's:

$$\phi_{n,i}^{\Gamma_\alpha}(\vec{k}_0, \vec{r}) = \sum_{t, \vec{k}} C_{i,t}^{\Gamma_\alpha, n}(\vec{k}) \phi_{i,t}^{\Gamma_\alpha, n}(\vec{k}, \vec{r})$$

SAPW

onde t é o índice de coluna e $\vec{k} = \vec{k}_0 + \vec{K}$, sendo \vec{K} um vetor da rede
recíproca.

Mas, dentro das esferas APW, a SAPW pode ser escrita :

$$\phi_{i,t}^{\Gamma_\alpha, n}(\vec{k}, \vec{r}) = \sum_p e^{i\vec{k}_0 \cdot \vec{r}_p} \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m=-\ell}^{\ell} \tilde{C}_{\ell,m}^{\Gamma_\alpha, i, t}(\vec{k}) \cdot Y_{\ell,m}(\theta, \phi) \frac{u_{\ell,p,E_n}(r')}{u_{\ell,p,E_n}(R_p)}$$

SAPW

Ent6o, dentro das esferas a funç6o de onda n6o-relativ6stica -
normalizada é dada por :

$$\begin{aligned} \phi_{n,i}^{\Gamma_\alpha}(\vec{k}_0, \vec{r}) &= N^{-1} \sum_p e^{i\vec{k}_0 \cdot \vec{r}_p} \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m=-\ell}^{\ell} \left\{ \sum_{t, \vec{k}} \tilde{C}_{i,t}^{\Gamma_\alpha, n} \tilde{C}_{\ell,m}^{\Gamma_\alpha, i, t} \right\} \times \\ &\times Y_{\ell,m}(\theta, \phi) \frac{u_{\ell,p,E_n}(r')}{u_{\ell,p,E_n}(R_p)} = \\ &= \sum_p \sum_{\ell,m} \bar{A}_{\ell,m}^{\Gamma_\alpha, i}(\vec{k}_0) Y_{\ell,m}(\theta, \phi) \times \frac{u_{\ell,p,E_n}(r')}{u_{\ell,p,E_n}(R_p)} \end{aligned} \quad (VI.16)$$

onde

$$\begin{aligned} \bar{A}_{\ell,m}^{\Gamma_\alpha, i}(\vec{k}_0) &= N^{-1} e^{i\vec{k}_0 \cdot \vec{r}_p} \sum_{t, \vec{k}} \tilde{C}_{i,t}^{\Gamma_\alpha, n}(\vec{k}) 4\pi i^\ell j_\ell(k R_p) \cdot \\ &\cdot \sum_R e^{i(R\vec{k} - \vec{k}_0) \cdot \vec{r}_p} \Gamma_{\alpha}(R)_{i,t}^* \left\{ Y_{\ell,m}(\theta_{R\vec{k}}, \phi_{R\vec{k}}) \right\} \end{aligned}$$

A funç6o de onda relativ6stica normalizada dentro das esferas
é dada por :

$$\begin{aligned} \Psi_{n,s}^{\Gamma_d}(\vec{k}_0, \vec{r}) &= \sum_p \left\{ \alpha \sum_{\ell,m} \sum_i C_{s,i}^{\Gamma_d, \Gamma_\alpha} A_{\ell,m}^{\Gamma_\alpha, i}(\vec{k}_0) Y_{\ell,m}(\theta, \phi) \cdot \right. \\ &\cdot \left. \frac{u_{\ell,p,E_n}(r')}{u_{\ell,p,E_n}(R_p)} + \beta \sum_{\ell,m} \sum_i D_{s,i}^{\Gamma_d, \Gamma_\alpha} \tilde{A}_{\ell,m}^{\Gamma_\alpha, i}(\vec{k}_0) Y_{\ell,m}(\theta, \phi) \cdot \frac{u_{\ell,p,E_n}(r')}{u_{\ell,p,E_n}(R_p)} \right\} = \\ &= \sum_p e^{i\vec{k}_0 \cdot \vec{r}_p} \left\{ \alpha \sum_{\ell=0}^{\infty} \frac{u_{\ell,p,E_n}(r')}{u_{\ell,p,E_n}(R_p)} \sum_m A_{\ell,m(p)}^{\Gamma_d; s; n} Y_{\ell,m}(\theta, \phi) + \right. \\ &+ \left. \beta \sum_{\ell=0}^{\infty} \frac{u_{\ell,p,E_n}(r')}{u_{\ell,p,E_n}(R_p)} \sum_m B_{\ell,m(p)}^{\Gamma_d; s; n} Y_{\ell,m}(\theta, \phi) \right\} \quad (\text{VI.17}) \end{aligned}$$

onde

$$A_{\ell,m(p)}^{\Gamma_d; s; n} = \sum_i C_{s,i}^{\Gamma_d, \Gamma_\alpha} N^{-1} C_{\ell,m(p)}^{\Gamma_\alpha; i}$$

$$B_{\ell,m(p)}^{\Gamma_d; s; n} = \sum_i D_{s,i}^{\Gamma_d, \Gamma_\alpha} N^{-1} C_{\ell,m(p)}^{\Gamma_\alpha; i}$$

e ainda

$$C_{\ell,m(p)}^{\Gamma_\alpha; i} = \sum_{t, \vec{k}} \tilde{C}_{i,t}^{\Gamma_\alpha, n}(k) 4\pi i^\ell j_\ell(kR_p) \cdot \sum_R e^{i(R\vec{k} - \vec{k}_0) \cdot \vec{r}_p}$$

$$\cdot \Gamma_\alpha(R)_{i,t}^* \left\{ Y_{\ell,m}(\theta_{R\vec{k}}, \phi_{R\vec{k}}) \right\}$$

O termo de acoplamento spin-órbita é $\frac{\hbar}{4m^2c^2} \vec{\sigma} \cdot (\vec{\nabla}V \times \vec{p})$ ou, em unidades atômicas :

$$H_{s-o} = \frac{\bar{\alpha}^2}{4} \vec{\sigma} \cdot (\vec{\nabla}V \times \vec{p})$$

sendo $\bar{\alpha} = \frac{1}{137}$ a constante de estrutura fina.

Como na região fora das esferas, na aproximação "muffin-tin", o potencial cristalino é constante, então $\vec{\nabla}V = 0$ e esta região não contribui aos elementos de matriz do termo spin-órbita. Ficamos - apenas com a região dentro das esferas, onde o potencial cristalino é esfericamente simétrico.

Então :

$$\vec{\nabla}V \times \vec{p} = \left(\frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \right) \vec{r} \times \vec{p} = \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \vec{L} ,$$

onde \vec{L} é o operador momento angular em torno do centro da esfera. Assim, dentro da p-ésima esfera, escrevemos :

$$H_{s=0} = \frac{\bar{\alpha}^2}{4} \frac{1}{r} \frac{dV_p}{dr} \vec{\sigma} \cdot \vec{L}_p \quad (\text{VI.18})$$

e a função de onda é dada por :

$$\Psi_{n,s}^{\Gamma_d}(k_0, r) = \sum_{\ell} \frac{u_{\ell,p,E_n}(r')}{u_{\ell,p,E_n}(R_p)} \sum_m Y_{\ell,m}(\theta, \phi) e^{i\vec{k}_0 \cdot \vec{r}_p} \left\{ \alpha A_{\ell,m(p)}^{\Gamma_d;s;n} + \beta B_{\ell,m(p)}^{\Gamma_d;s;n} \right\} \quad (\text{VI.19})$$

Entretanto, como os harmônicos-esféricos são expressos em termos de ângulos medidos em relação ao centro da esfera, eles são autofunções do momento angular \vec{L} em torno do centro da esfera, isto é :

$$L_z Y_{\ell,m}(\theta, \phi) = m Y_{\ell,m}(\theta, \phi)$$

$$L_+ Y_{\ell,m}(\theta, \phi) = (L_x + iL_y) Y_{\ell,m}(\theta, \phi) = \sqrt{\ell(\ell+1) - m(m+1)} Y_{\ell,m+1}(\theta, \phi)$$

$$L_- Y_{\ell,m}(\theta, \phi) = (L_x - iL_y) Y_{\ell,m}(\theta, \phi) = \sqrt{\ell(\ell+1) - m(m-1)} Y_{\ell,m-1}(\theta, \phi)$$

(VI.20)

As funções de spin α e β são funções próprias de $\vec{\sigma}$:

$$\sigma_z \alpha = \alpha \quad ; \quad \sigma_z \beta = -\beta$$

$$\sigma_+ \alpha = 0 \quad ; \quad \sigma_+ \beta = 2\alpha \quad (\text{VI.21})$$

$$\sigma_- \alpha = 2\beta \quad ; \quad \sigma_- \beta = 0$$

Como $\vec{\sigma} \cdot \vec{L} = \frac{1}{2} \sigma_+ L_- + \frac{1}{2} \sigma_- L_+ + \sigma_z L_z$, temos :

$$H_{s=0} = \frac{\bar{\alpha}^2}{4} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \left(\frac{1}{2} \sigma_+ L_- + \frac{1}{2} \sigma_- L_+ + \sigma_z L_z \right) \quad (\text{VI.22})$$

Então, o elemento de matriz deste termo entre duas funções que se transformam de acordo com a mesma representação (Γ_d) e o mesmo - parceiro (s) é, dentro da esfera P :

$$\begin{aligned}
 \frac{1}{N} \langle \Psi_{n,s}^{\Gamma_d} | H_{s=0} | \Psi_{n',s}^{\Gamma_d} \rangle &= \frac{\bar{\alpha}^2}{4} \sum_{\ell, \ell'} \left[\int_0^{R_p} dr r^2 \frac{u_{\ell,p,E_n}(r')}{u_{\ell,p,E_n}(R_p)} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \right. \\
 &\left. \frac{u_{\ell',p',E_{n'}}(r')}{u_{\ell',p',E_{n'}}(R_p)} \right] \sum_{m,m'} \int_0^{2\pi} d\phi \int_{-1}^1 d(\cos\theta) Y_{\ell,m}(\theta,\phi)^* \left[\alpha^\dagger (A_{\ell,m(p)}^{\Gamma_d;s;n})^* + \right. \\
 &+ \beta^\dagger (B_{\ell,m(p)}^{\Gamma_d;s;n})^* \left. \right] \times \left\{ \alpha \left[L_z Y_{\ell',m'}(\theta,\phi) A_{\ell',m'}^{\Gamma_d;s;n'} + L_- Y_{\ell',m'}(\theta,\phi) \times \right. \right. \\
 &\times \left. \left. B_{\ell',m'}^{\Gamma_d;s;n'} \right] + \beta \left[L_+ Y_{\ell',m'}(\theta,\phi) A_{\ell',m'}^{\Gamma_d;s;n'} - L_z Y_{\ell',m'}(\theta,\phi) B_{\ell',m'}^{\Gamma_d;s;n'} \right] \right\} \\
 &= \frac{\bar{\alpha}^2}{4} \sum_{\ell \ell'} \left[\int_0^{R_p} dr r^2 \frac{u_{\ell,p,E_n}(r')}{u_{\ell,p,E_n}(R_p)} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \frac{u_{\ell',p',E_{n'}}(r')}{u_{\ell',p',E_{n'}}(R_p)} \right] \times \\
 &\times \sum_{m,m'} \left\{ (A_{\ell,m(p)}^{\Gamma_d;s;n})^* \left[m' \delta_{\ell,\ell'} \delta_{m,m'} A_{\ell',m'}^{\Gamma_d;s;n'} + \sqrt{\ell'(\ell'+1)-m'(m'+1)} \times \right. \right. \\
 &\times \left. \left. \delta_{\ell,\ell'} \delta_{m',m'-1} B_{\ell',m'}^{\Gamma_d;s;n'} \right] + (B_{\ell,m(p)}^{\Gamma_d;s;n})^* \left[\sqrt{\ell'(\ell'+1)-m'(m'-1)} \delta_{\ell,\ell'} \times \right. \right. \\
 &\times \left. \left. \delta_{m,m'+1} A_{\ell',m'}^{\Gamma_d;s;n'} - m \delta_{\ell,\ell'} \delta_{m,m'} B_{\ell',m'}^{\Gamma_d;s;n'} \right] \right\} = \\
 &= \frac{\bar{\alpha}^2}{4} \sum_{\ell=0}^{\infty} \int_0^{R_p} dr r \frac{dV}{dr} \frac{u_{\ell,p,E_n}(r')}{u_{\ell,p,E_n}(R_p)} \frac{u_{\ell,p,E_n}(r')}{u_{\ell,p,E_n}(R_p)} \times \\
 &\times \sum_{m=-\ell}^{\ell} \left\{ m \left[(A_{\ell,m(p)}^{\Gamma_d;s;n})^* A_{\ell,m(p)}^{\Gamma_d;s;n'} - (B_{\ell,m}^{\Gamma_d;s;n})^* B_{\ell,m}^{\Gamma_d;s;n'} \right] + \right. \\
 &+ \left. \sqrt{\ell(\ell+1)-m(m+1)} (A_{\ell,m}^{\Gamma_d;s;n})^* B_{\ell,m+1}^{\Gamma_d;s;n'} + \sqrt{\ell(\ell+1)-m(m-1)} \times \right. \\
 &\times \left. (B_{\ell,m}^{\Gamma_d;s;n})^* A_{\ell,m-1}^{\Gamma_d;s;n'} \right\} \quad \text{(VI.23)}
 \end{aligned}$$

Notamos que se $\ell = 0, m = 0$ e o termo acima \bar{e} nulo; ele s \bar{o} \bar{e} diferente de zero para $\ell \neq 0$. Entretanto, c \bar{a} lculos feitos²³ mostram que

o termo $\ell = 1$ é da ordem de 10^3 vezes maior que os outros, o que mostra ser suficiente considerar apenas o termo $\ell = 1$. Nesta aproximação a contribuição ao elemento de matriz do termo spin-órbita é :

$$\begin{aligned} & \frac{1}{N} \langle \Psi_{n,s}^{\Gamma_d}(\vec{k}, \vec{r}) | H_{s-o} | \Psi_{n',s}^{\Gamma_d}(\vec{k}, \vec{r}) \rangle = \\ & = \frac{\alpha^2}{4} \sum_p \left[\int_0^{R_p} dr r \frac{dV}{dr} \frac{u_{1,p,E_n}(r')}{u_{1,p,E_n}(R_p)} \frac{u_{1,p,E_{n'}}(r')}{u_{1,p,E_{n'}}(R_p)} \right] \times \left\{ \left[(A_{1,1}^{\Gamma_d;s;n})^* \right. \right. \\ & A_{1,1}^{\Gamma_d;s;n'} - (A_{1,-1}^{\Gamma_d;s;n})^* A_{1,-1}^{\Gamma_d;s;n'} - (B_{1,1}^{\Gamma_d;s;n})^* B_{1,1}^{\Gamma_d;s;n'} + (B_{1,-1}^{\Gamma_d;s;n})^* B_{1,-1}^{\Gamma_d;s;n'} \\ & + \sqrt{2} \left[(A_{1,0}^{\Gamma_d;s;n})^* B_{1,1}^{\Gamma_d;s;n'} + (A_{1,-1}^{\Gamma_d;s;n})^* B_{1,0}^{\Gamma_d;s;n'} \right] + \\ & \left. + \sqrt{2} \left[(B_{1,1}^{\Gamma_d;s;n})^* A_{1,0}^{\Gamma_d;s;n'} + (B_{1,0}^{\Gamma_d;s;n})^* A_{1,-1}^{\Gamma_d;s;n'} \right] \right\} \quad (VI.24) \end{aligned}$$

Os coeficientes A e B dependem do índice da esfera p .

VI.4) Resultados

Usando a teoria exposta nas Secções anteriores, é construída a matriz Hamiltoniana total relativística e são calculados os seus elementos de matriz entre as funções de onda relativísticas. Um programa diagonaliza esta matriz resultante e então são obtidos os autovalores e as autofunções da Hamiltoniana relativística.

A Tabela VI.2 mostra os níveis de energia obtidos com a correção dos termos de Darwin e massa-velocidade; a Tabela VI.3 mostra os níveis obtidos incluindo-se o termo spin-órbita. Por se tratar de um nível muito longe do "gap", desprezamos nestas correções o nível $\Gamma_{15,4}$ obtido inicialmente no ponto Γ . A todos os níveis destas tabelas deve-se somar o valor do potencial constante $V_c = - 0.725 Ry$.

As correções relativísticas desdobram os níveis de energia degenerados e ainda reduzem o número de simetrias possíveis (antes tínhamos 5 representações irredutíveis no ponto Γ e agora temos apenas 3 : Γ_6 , Γ_7 e Γ_8). O desdobramento dos níveis se dá da seguinte maneira :

$$\begin{aligned} \Gamma_1 & \rightarrow \Gamma_6 \\ \Gamma_{15} & \rightarrow \begin{cases} \Gamma_7 \\ \Gamma_8 \quad (\text{bidimensional}) \end{cases} \\ \Gamma_{12} & \rightarrow \Gamma_8 \end{aligned}$$

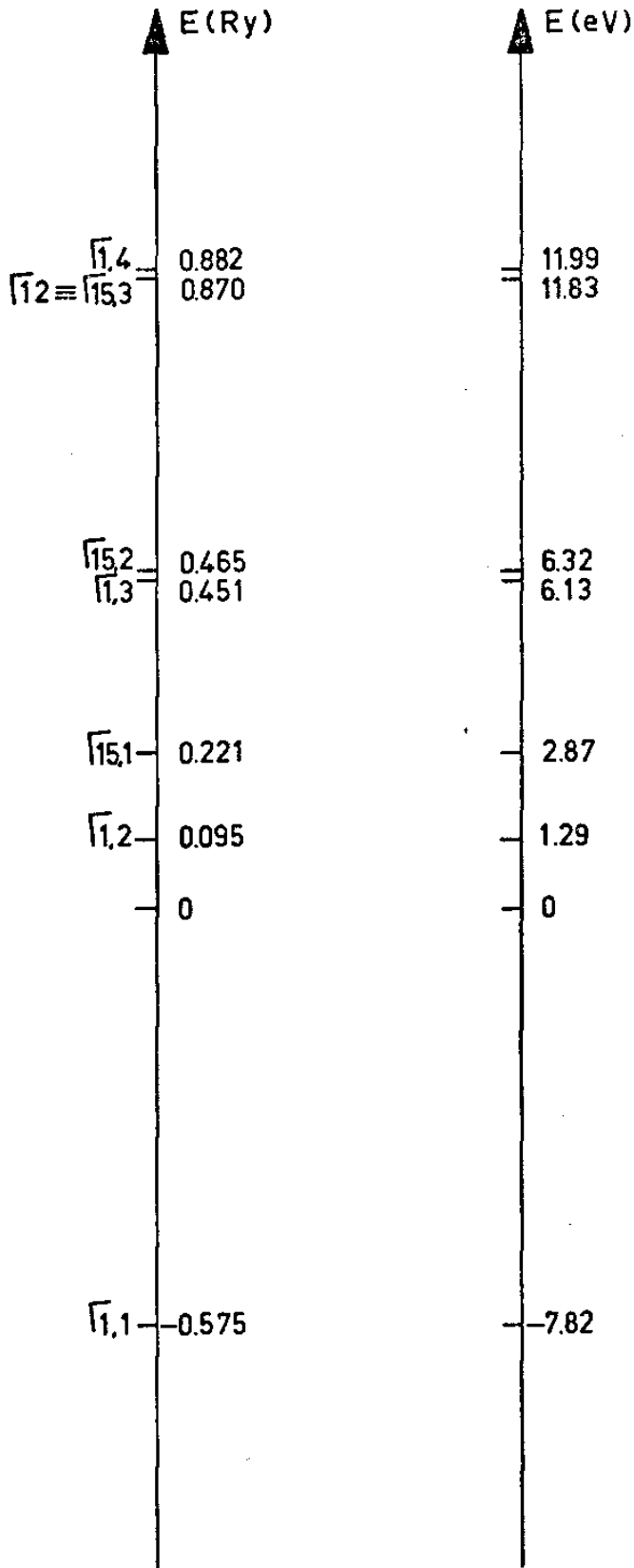


TABELA VI.2

Níveis de energia no ponto Γ , com correções de DARWIN e MASSA-VELOCIDADE.

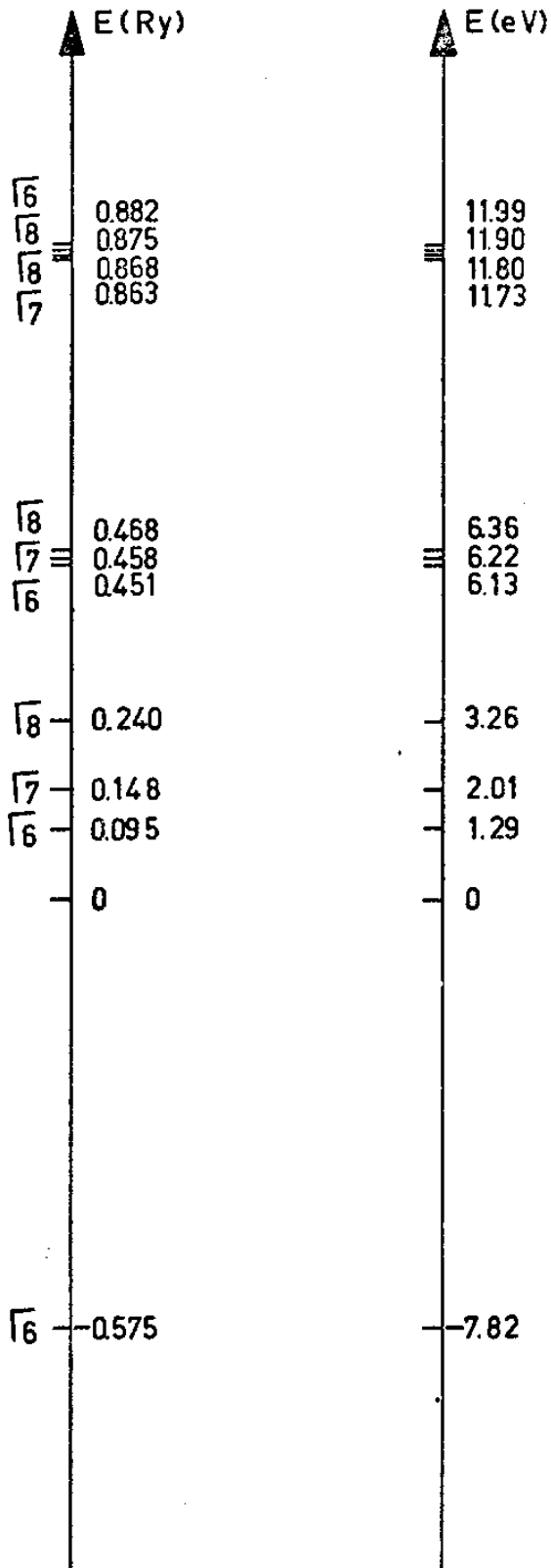


TABELA VI_3

Níveis de energia no ponto Γ , incluindo a correção do termo SPIN-ÓRBITA.

Analisando a Tabela VI.2 notamos que o efeito das correções de Darwin e massa-velocidade foi deslocar os vários níveis de energia no ponto Γ de uma maneira não uniforme. Os níveis mais afetados por estas correções são aqueles correspondentes a funções de onda mais localizadas perto dos núcleos. Notamos, desta análise, uma inversão na ordem dos níveis do "gap", que é compreensível por este argumento: a função de onda do nível de condução ($\Gamma_{1,2}$) é bastante mais localizada que a função de onda do nível de valência ($\Gamma_{15,1}$) (mais precisamente, 43% da função de $\Gamma_{1,2}$ em torno do Sb contra 33% da função de $\Gamma_{15,1}$ em torno do mesmo átomo, conforme tabela IV.3). Então as correções de Darwin e massa-velocidade afetam muito mais fortemente $\Gamma_{1,2}$ do que $\Gamma_{15,1}$, o que levou à inversão destes níveis acima notada. Os níveis com maior porcentagem de onda plana na função de onda não sofreram grande alteração devido a estas correções.

Na Tabela VI.3 notamos os desdobramentos dos níveis de energia degenerados em Γ ; o "splitting" spin-órbita entre os níveis do "gap" é aproximadamente 0,12 eV, que é menor que o usualmente encontrado na literatura^{6,31}. Podemos notar que precisaríamos de um "splitting" spin-órbita muito grande para compensar a inversão dos níveis $\Gamma_{1,2}$ e $\Gamma_{15,1}$ ocasionada pelas correções de Darwin e massa-velocidade e para restituir um valor do "gap" comparável com o resultado experimental.

VI.5) Conclusões

O presente trabalho é parte integrante do projeto do Grupo de Faixas de Energia e Dinâmica de Redes do Instituto de Física da UNICAMP que visa estudar a aplicabilidade do Método APW- $\vec{k}\cdot\vec{p}$ no cálculo de faixas de energia. Foi ele inicialmente utilizado, na sua versão relativística, no cálculo das faixas do PbTe^{23} , que é um semicondutor de "gap" pequeno e estrutura NaCl, portanto, com grande fator de empilhamento, apresentando resultados excelentes. Era preciso, a seguir, testá-lo em materiais, com estruturas de pequeno fator de empilhamento para os quais o método APW, que se baseia na aproximação "muffin-tin" para o potencial cristalino, certamente produziria resultados quantitativamente insuficientes, antevendo-se, portanto, a necessidade de correções, principalmente aquelas advindas da aproximação "muffin-tin". Entretanto, era preciso se conhecer, com detalhes, a influência dessa aproximação no cálculo de faixas. Deve aqui ser salientado, entretanto, que -

apenas recentemente é que o método APW está sendo empregado em estruturas de pequeno fator de empilhamento²⁷ (estrutura do diamante). Para elas normalmente é utilizado o método OPW e suas variações, bem como o método do pseudopotencial. Além disso, como já foi dito anteriormente, o método APW normalmente é utilizado apenas para pontos de alta simetria da zona de Brillouin, pois para pontos de baixa simetria necessita-se um número elevado de SAPW para se obter boa convergência na energia e função de onda, tornando o cálculo proibitivo, sob o ponto de vista computacional. Já a expansão $\vec{K} \cdot \vec{P}$ possibilita o cálculo em qualquer ponto da zona de Brillouin, tornando viável não apenas o cálculo de propriedades eletrônicas do material, como também, o que é mais importante para a precisão do método, o cálculo auto-consistente das faixas do material. Foi, então, escolhida a estrutura "zinc-bende" e cinco materiais que a apresentavam, mas com características diversas, a saber:

Grupo II-VI : CdS (cúbico), CdTe : semicondutores de gap direto no ponto Γ .

HgTe : semi-metal.

Grupo III-V : AlAs : semicondutor de gap indireto, mas com covalência não muito grande.

AlSb : semicondutor de gap indireto, mas com grande covalência.

A escolha do CdTe está ligada ao fator de que se pretendia estudar a liga $Hg_xCd_{1-x}Te$ de grande interesse tecnológico.

As faixas do CdS foram obtidas por N.P. Ahmad²⁸, enquanto que as de CdTe, HgTe e da liga $Hg_xCd_{1-x}Te$ foram estudadas por G.D. Mendes²⁹. O AlAs foi analisado por I.C.C. Lima³⁰ e o AlSb é o assunto deste trabalho.

Observou-se, claramente, que o método (sem correções) apresenta melhores resultados para os semicondutores do Grupo II-VI do que para os do Grupo III-V, embora tenha ficado evidenciada a necessidade de correções tanto ao potencial "muffin-tin" como as relativísticas. Quanto aos materiais do Grupo III-V analisados, o AlAs apresentou resultados razoáveis o mesmo não ocorrendo para o AlSb, mesmo com correções relativísticas. Tal discrepância, a nosso ver, está ligada ao fato do AlSb apresentar grande covalência.

Os resultados APW dos níveis de energia não relativísticos no ponto Γ não foram bons e isso deve-se ao fato do método utilizar a aproximação "muffin-tin". Como vimos ela assume como esférico-simétrico o potencial cristalino dentro das esferas e constante fora delas. A correção devido ao fato do potencial não ser constante fo

ra das esferas pode ser levada em conta, por exemplo, expandindo-se o potencial cristalino periódico em série de Fourier na região considerada.

Entretanto, a nosso ver, a correção mais importante é a correção ao potencial esfericamente simétrico dentro das esferas, porque o AlSb é um composto de ligações covalentes, que são altamente preferenciais e para o qual este caráter da aproximação "muffin-tin" - certamente deixa a desejar. Tal conclusão também está baseada no fato de que o "gap" direto de energias em Γ variou pouco com a variação do potencial constante fora das esferas, o que demonstra que as funções de ondas estão mais concentradas na região dentro das esferas. É claro que melhores resultados poderão ser obtidos se se encontrar o potencial autoconsistentemente: parte-se de um dado potencial, calculam-se as funções de onda, os quais são utilizadas - num novo cálculo do potencial, repetindo-se o processo até a convergência, isto é, até que o potencial de partida e o potencial recalculado não difiram significativamente. Este é um trabalho que nosso grupo se propõe realizar brevemente.

As conclusões a respeito dos resultados do método $\vec{k} \cdot \vec{p}$ já foram feitas no fim do Capítulo V, onde se mostrou que, partindo-se de resultados insatisfatórios do cálculo APW, a precisão do método de interpolação fica altamente comprometida. Se tivessem sido encontrados, pelo método APW, níveis de energia responsáveis por um "gap" próximo do real, certamente os resultados do cálculo nas direções de simetria do espaço recíproco teriam se aproximado mais da realidade, mostrando que o AlSb é um semiconductor de "gap" indireto. Os resultados insatisfatórios obtidos com o $\vec{k} \cdot \vec{p}$ estão muito mais ligados ao fato de que as funções de onda e, portanto, os elementos de matriz do momento, não estão corretos, o que vem reafirmar ainda - mais nosso ponto de vista. Esta conclusão está baseada no fato de que variamos os níveis de energia em Γ , de modo a que o "gap" direto fosse igual ao experimental, sem variar contudo os elementos de matriz do momento (funções de onda) e obtivemos resultados não muito diferentes dos obtidos anteriormente.

As correções relativísticas, que se impõem como absolutamente - necessárias num cálculo de faixas de energia, uma vez que também dependem dos valores da energia e funções de onda não relativísticas, deixaram a antever a necessidade de um potencial mais realístico para poder fornecer resultados quantitativos com a precisão desejada.

APÊNDICE A

A.1) AS OPERAÇÕES DO GRUPO Td

Vamos apresentar, neste Apêndice, as operações do grupo Td na notação por nós utilizada. Hã diferenças entre os vários autores quanto à definição de como um operador atua sobre uma função.

Definimos o resultado de uma operação R sobre uma função $f(\vec{r})$ como :

$$Rf(\vec{r}) = f(R^{-1}\vec{r}) .$$

Hã também diferenças, de autor para autor, na maneira de apresentar como uma operação age sobre (x,y,z) . A Tabela A.I traz o resultado da aplicação de cada operação R de Td sobre o vetor (x,y,z) .

Na Tabela A.II são apresentados os elementos de matriz das várias representações irredutíveis de Td e a Tabela A.III apresenta a tabela de caracteres das diferentes representações irredutíveis de Td e do grupo duplo associado a Td.

O grupo Td coincide com o grupo do vetor de onda \vec{k} , para $\vec{k} = \frac{2\pi}{a}(0,0,0)$ (centro da Zona de Brillouin).

TABELA A.I - Efeitos das Operações R e Td sobre $\vec{r} \equiv (x,y,z)$

Operação	Efeito em (x,y,z)	Classe
R_1	(x, y, z)	E
R_2	$(-x, -y, z)$	$3C_4^2$
R_3	$(x, -y, -z)$	
R_4	$(-x, y, -z)$	
R_5	(z, x, y)	$8C_3$
R_6	(y, z, x)	
R_7	$(z, -x, -y)$	
R_8	$(-y, -z, x)$	
R_9	$(-z, -x, y)$	
R_{10}	$(-y, z, -x)$	
R_{11}	$(-z, x, -y)$	
R_{12}	$(y, -z, -x)$	
R_{13}	$(y, -x, -z)$	$6JC_4$
R_{14}	$(-y, x, -z)$	
R_{15}	$(-x, z, -y)$	
R_{16}	$(-x, -z, y)$	
R_{17}	$(-z, -y, x)$	
R_{18}	$(z, -y, -x)$	
R_{19}	$(-y, -x, z)$	$6JC_2$
R_{20}	$(-z, y, -x)$	
R_{21}	$(x, -z, -y)$	
R_{22}	(y, z, x)	
R_{23}	(z, y, x)	
R_{24}	(x, z, y)	

	E	$3C_4^2$				$8C_3$								$6J_4$						$6J_2$					
	R_1	R_2	R_3	R_4	R_5	R_6	R_7	R_8	R_9	R_{10}	R_{11}	R_{12}	R_{13}	R_{14}	R_{15}	R_{16}	R_{17}	R_{18}	R_{19}	R_{20}	R_{21}	R_{22}	R_{23}	R_{24}	
$(\Gamma_1)_{11}$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
$(\Gamma_2)_{11}$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	
$(\Gamma_{12})_{11}$	1	1	1	1	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	-1	-1	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	-1	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	-1	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	
$(\Gamma_{12})_{12}$	0	0	0	0	$\sqrt{\frac{3}{2}}$	$-\sqrt{\frac{3}{2}}$	$\sqrt{\frac{3}{2}}$	$-\sqrt{\frac{3}{2}}$	$\sqrt{\frac{3}{2}}$	$-\sqrt{\frac{3}{2}}$	$\sqrt{\frac{3}{2}}$	$-\sqrt{\frac{3}{2}}$	0	0	$-\sqrt{\frac{3}{2}}$	$\sqrt{\frac{3}{2}}$	$\sqrt{\frac{3}{2}}$	$\sqrt{\frac{3}{2}}$	0	$\sqrt{\frac{3}{2}}$	$-\sqrt{\frac{3}{2}}$	0	$\sqrt{\frac{3}{2}}$	$-\sqrt{\frac{3}{2}}$	
$(\Gamma_{12})_{21}$	0	0	0	0	$\sqrt{\frac{3}{2}}$	$\sqrt{\frac{3}{2}}$	$-\sqrt{\frac{3}{2}}$	$\sqrt{\frac{3}{2}}$	$-\sqrt{\frac{3}{2}}$	$\sqrt{\frac{3}{2}}$	$-\sqrt{\frac{3}{2}}$	$\sqrt{\frac{3}{2}}$	0	0	$-\sqrt{\frac{3}{2}}$	$-\sqrt{\frac{3}{2}}$	$\sqrt{\frac{3}{2}}$	$\sqrt{\frac{3}{2}}$	0	$\sqrt{\frac{3}{2}}$	$-\sqrt{\frac{3}{2}}$	0	$\sqrt{\frac{3}{2}}$	$-\sqrt{\frac{3}{2}}$	
$(\Gamma_{12})_{22}$	1	1	1	1	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	1	1	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	1	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	1	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	
$(\Gamma_{15})_{11}$	1	-1	1	-1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-1	-1	0	0	0	0	1	0	0	1	
$(\Gamma_{15})_{12}$	0	0	0	0	0	1	0	-1	0	-1	0	1	1	-1	0	0	0	0	-1	0	0	1	0	0	
$(\Gamma_{15})_{13}$	0	0	0	0	1	0	1	0	-1	0	-1	0	0	0	0	0	-1	1	0	-1	0	0	1	0	
$(\Gamma_{15})_{21}$	0	0	0	0	1	0	-1	0	-1	0	1	0	-1	1	0	0	0	0	-1	0	0	1	0	0	
$(\Gamma_{15})_{22}$	1	-1	-1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-1	-1	0	1	0	0	1	0	
$(\Gamma_{15})_{23}$	0	0	0	0	0	1	0	-1	0	1	0	-1	0	0	1	-1	0	0	0	0	-1	0	0	1	
$(\Gamma_{15})_{31}$	0	0	0	0	0	1	0	1	0	-1	0	-1	0	0	0	0	1	-1	0	-1	0	0	1	0	
$(\Gamma_{15})_{32}$	0	0	0	0	1	0	-1	0	1	0	-1	0	0	0	-1	1	0	0	0	0	-1	0	0	1	
$(\Gamma_{15})_{33}$	1	1	-1	-1	0	0	0	0	0	0	0	0	-1	-1	0	0	0	0	1	0	0	1	0	0	

TABELA A.II - continuação

	E	$3C_4^2$	$8C_3$	$6JC_4$	$6JC_2$
$(\Gamma_{25})_{11}$	1	-1 1 -1	0 0 0 0 0 0 0 0	0 0 1 1 0 0	0 0 -1 0 0 -1
$(\Gamma_{25})_{12}$	0	0 0 0	0 1 0 -1 0 -1 0 1	-1 1 0 0 0 0	1 0 0 -1 0 0
$(\Gamma_{25})_{13}$	0	0 0 0	1 0 1 0 -1 0 -1 0	0 0 0 0 1 -1	0 1 0 0 -1 0
$(\Gamma_{25})_{21}$	0	0 0 0	1 0 -1 0 -1 0 1 0	1 -1 0 0 0 0	1 0 0 -1 0 0
$(\Gamma_{25})_{22}$	1	-1 -1 1	0 0 0 0 0 0 0 0	0 0 0 0 1 1	0 -1 0 0 -1 0
$(\Gamma_{25})_{23}$	0	0 0 0	0 1 0 -1 0 1 0 -1	0 0 -1 1 0 0	0 0 1 0 0 -1
$(\Gamma_{25})_{31}$	0	0 0 0	0 1 0 1 0 -1 0 -1	0 0 0 0 -1 1	0 1 0 0 -1 0
$(\Gamma_{25})_{32}$	0	0 0 0	1 0 -1 0 1 0 -1 0	0 0 1 -1 0 0	0 0 1 0 0 -1
$(\Gamma_{25})_{33}$	1	1 -1 -1	0 0 0 0 0 0 0 0	1 1 0 0 0 0	-1 0 0 -1 0 0

TABELA A.III - Tabela de Caracteres das Representações Irredutíveis do Grupo Td e do Grupo Duplo.

	E	$3C_4^2$	$8C_3$	$6C_4$	$6C_2$
χ_{Γ_1}	1	1	1	1	1
χ_{Γ_2}	1	1	1	-1	-1
$\chi_{\Gamma_{12}}$	2	2	-1	0	0
$\chi_{\Gamma_{15}}$	3	-1	0	-1	1
$\chi_{\Gamma_{25}}$	3	-1	0	1	-1
χ_{Γ_6}	2	0	1	$\sqrt{2}$	0
χ_{Γ_7}	2	0	1	$-\sqrt{2}$	0
χ_{Γ_8}	4	0	-1	0	0

APÊNDICE B

B.1) Os Quadrivetores para a Expansão da Função de Bloch

Examinando a expressão do elemento de matriz a ser calculado no método APW (Eq.II.33) notamos que os fatores $\alpha_{\vec{g}\vec{g}'}^j$, $\beta_{\vec{g}\vec{g}'}^j$ e $\Gamma_{\vec{g}\vec{g}'}^j$ dependem dos vetores \vec{g} , \vec{g}' e do índice de coluna j , que é o segundo índice do operador de projeção. Ao conjunto (\vec{g}, j) dá-se o nome de quadrivetor. Então, cada elemento de matriz (II.33) é identificado por um par de quadrivetores.

Os vetores \vec{g} que entram na expansão das APW são vetores da rede recíproca: $\vec{g} = \vec{k}_0 + \vec{k}_m$. Como $\vec{k}_0 = (0,0,0)$ os vetores \vec{g} são expressos por $\vec{k}_m = (M_1, M_2, M_3)$, sendo M_1, M_2, M_3 ou todos pares ou todos-ímpares.

Os vetores \vec{g} devem ser tais que nenhum deles possa ser obtido dos demais por uma operação de rotação pertencente a $G_0(\vec{k}_0)$. Se assim não fosse, o conjunto de SAPW's, obtido pela aplicação dos operadores de projeção às APW's seria redundante.

Quando se aplicam os operadores de projeção ρ_{ij} sobre uma $\phi_{\vec{g}}^{APW}$ para se obter a SAPW caracterizada pelo quadrivetor (\vec{g}, j) , é obviamente necessário que $\rho_{ij} \phi_{\vec{g}}^{APW}$ seja diferente de zero, ou seja, como $\phi_{\vec{g}}^{APW}$ se transforma como onda plana:

$$\rho_{ij} \phi_{\vec{g}}^{APW} = \sum_R \Gamma_{\alpha}(R)_{ij} R e^{i\vec{g} \cdot \vec{r}} \neq 0.$$

Aplicando esta fórmula podemos saber quantos \vec{g} 's contribuem na expansão e desta forma foram escolhidos 15 quadrivetores (\vec{g}, j) , na ordem crescente de seus módulos, que vem apresentados na Tabela B.1.

A quarta componente é o índice j precedido de um sinal, que serve para distinguir representações de mesma dimensão.

TABELA B.1 : Quadrivetores para a Expansão da Função de Bloch

Γ_1	Γ_2	Γ_{12}	Γ_{15}	Γ_{25}
0 0 0 +1	0 4 2 -1	0 2 0 +1	1 1 1 -1	2 0 2 +1
1 1 1 +1	5 3 1 -1	2 0 2 +1	1 -1 1 -1	1 3 1 +1
1 -1 1 +1	5 -3 1 -1	1 3 1 +1	0 2 0 -2	1 -3 1 +1
0 2 0 +1	0 6 2 -1	1 -3 1 +1	2 0 2 -1	3 1 3 +1
2 0 2 +1	0 6 4 -1	0 4 0 +1	2 0 2 -2	3 -1 3 +1
1 3 1 +1	6 4 2 -1	3 1 3 +1	1 3 1 -1	0 4 2 +1
1 -3 1 +1	6 -4 2 -1	3 -1 3 +1	1 3 1 -2	0 4 2 +2
2 2 2 +1	7 3 1 -1	0 2 4 +1	1 -3 1 -1	0 4 2 +3
2 -2 2 +1	7 -3 1 -1	0 2 4 +2	1 -3 1 -2	2 4 2 +1
0 4 0 +1	0 2 8 -1	2 4 2 +1	2 2 2 -1	2 -4 2 +1
3 1 3 +1	7 5 1 -1	2 -4 2 +1	2 -2 2 -1	1 5 1 +1
3 -1 3 +1	7 -5 1 -1	1 5 1 +1	0 4 2 -2	1 -5 1 +1
0 2 4 +1	0 4 8 -1	1 -5 1 +1	3 1 3 -1	4 0 4 +1
2 4 2 +1	8 4 2 -1	4 0 4 +1	3 1 3 -2	5 3 1 +1
2 -4 2 +1	8 -4 2 -1	5 3 1 +1	3 -1 3 -1	5 3 1 +2

BIBLIOGRAFIA

1. R.K. Willardson and A.C. Beer, "Physics of III-V Compounds" (Academic Press, New York-London, 1966).
2. J.E. Rowe, K.L. Shaklee and M. Cardona, Solid State Communications 7, 441 (1969).
3. K.M. Ghanekar and R.J. Sladek, Phys. Rev. 146, 505 (1966).
4. R.F. Blunt, H.P.R. Frederikse, J.H. Becker and W.R. Hosler, Phys. Rev. 96, 578 (1954).
5. M. Cardona, F.H. Pollak and K.L. Shaklee, Phys. Rev. Letters 16, 644 (1966).
6. F.H. Pollak, C.W. Higginbotham and M. Cardona, J. Phys. Soc. Japan Suppl. 21, 20 (1966).
7. Lucien D. Laude, M. Cardona and F.H. Pollak, Phys. Rev.B, 1, 1436 (1970).
8. J.C. Slater, Phys. Rev. 51, 151 (1937).
(Ver também "Descrição do Método APW em Sua Forma Mais Simples" , por L.G. Ferreira, 1970 e "Augmented Plane Wave Method", T. Loucks, W.A. Benjamin, Inc. - New York, Amsterdam).
9. E.O. Kane, Phys. Rev. B4, 1917 (1971).
10. M. Cardona and F.H. Pollak, Phys. Rev. 142, 530 (1966).
11. N.J. Parada, Ph.D. Thesis, E.E. Dept. MIT (1968).
12. D.R. Hartree, Proc. Cambridge Phil. Soc. 24, 111 (1928).
13. J.C. Slater and H.M. Krutter, Phys. Rev. 47, 559 (1935).
Ver também J.C. Slater, Phys. Rev. 81, 385 (1951).
14. W. Kohn e L. Sham, Phys. Rev. 140, A1133 (1965).
15. L.G. Ferreira, J. Phys. Chem. Solids 30, 1113 (1969).
16. J.D. Jackson, Classical Electrodynamics, John Wiley & Sons, Inc. New York (1967).
17. Slater J.C. Phys. Rev. 51, 846 (1937).
18. J.M. Luttinger and W. Kohn, Phys. Rev. 97, 869 (1955).
19. N.J. Parada, Phys. Rev. B3, 2042 (1971).
20. Sawson, NBS circular 539, 462 (1953).
21. W.B. Pearson, Handbook of Lattice Spacing and Structure of Metals, (Pergamon Press, 1967).
22. F. Herman e S. Skillman, Atomic Structure Calculations, (Prentice Hall - New Jersey, 1962).

23. J.B. Conklin, Jr., Ph.D. Thesis , E.E. Dept. MIT (1964).
24. J.D. Bjorken and S. D. Drell, Relativistic Quantum Mechanics, (McGraw-Hill Book Company, 1964).
25. A. Messiah, Quantum Mechanics, (North-Holland Publishing Co., Amsterdam, 1962).
26. E.P. Wigner, Group Theory and Its Application to the Quantum Mechanics of Atomic Spectra (Academic Press, Inc., New York, 1959).
27. J. Resende - Tese apresentada ao IFUSP para obtenção do título de Doutor.
28. N.P. Ahmad - Tese apresentada ao IFUEC para obtenção do título de Mestre em Ciências.
29. G.D. Meneses - Tese apresentada ao IFUEC para obtenção do título de Mestre em Ciências.
30. I.C.C. Lima - Tese apresentada ao IFUEC para obtenção do título de Mestre em Ciências.
31. D. Long, Energy Bands in Semiconductors.