

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE FÍSICA

CÁLCULO DAS FAIXAS DE ENERGIA NÃO-RELATIVÍSTICAS  
DO SULFETO DE CÁDMIO

NELY PADIAL AHMAD

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

MARÇO DE 1972

CÁLCULO DAS FAIXAS DE ENERGIA NÃO-RELATIVÍSTICAS  
DO SULFETO DE CÁDMIO\*

NELY PADIAL AHMAD

RESUMO

Neste trabalho calculamos as faixas de energia eletrônicas do CdS utilizando o método APW- $\vec{k}\cdot\vec{p}$  (não relativístico). Foi usado o valor  $a = 5,832 \text{ \AA}$  para o parâmetro da rede e  $V_{\text{const}} = -0,675 \text{ Ry}$  para o potencial constante fora das esferas na aproximação "muffin-tin". Foram obtidos nove (9) níveis de energia no ponto  $\Gamma$  - centro de zona de Brillouin - sendo quatro (4) triplamente degenerados (simetria  $\Gamma_{15}$ ), dois (2) duplamente degenerados (simetria  $\Gamma_{12}$ ) e três (3) não degenerados (simetria  $\Gamma_1$ ). O valor do "gap" direto obtido foi  $E_g = 3.43 \text{ ev}$  entre os níveis  $\Gamma_{15v}$  e  $\Gamma_{1c}$ . Com as funções de onda e os níveis de energia no ponto  $\Gamma$  foram calculados os elementos de matriz do momentum a serem utilizados na expansão  $\vec{k}\cdot\vec{p}$ , para obtermos as faixas nos eixos de simetria

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

Os resultados obtidos não diferem, qualitativamente, dos outros encontrados na literatura, embora houvesse discrepância entre os cálculos existentes quanto aos níveis em  $\Gamma$ , provenientes do nível 4d do cádmio. O valor que encontramos não difere muito do nível atômico 4d do cádmio. É de se esperar que correções devido ao fato do potencial não ser constante fora das esferas "muffin-tin", bem como correções relativísticas devem alterar quantitativamente os resultados.

---

\* 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 Geral.

Ao velho Quincas e a D. Tina  
com muito amor

Ao Prof. Dr. Nelson de Jesus Parada, pela orientação firme e segura;

Aos operadores do C.C.U.E.C., pela dedicação amiga;

A Orlando Gilberto Feriani, pela elaboração dos gráficos;

A Sandra Ferreira, pelo cuidadoso trabalho de datilografia;

A FAPESP, CNPq, FNDCT, pelo suporte financeiro;

Às pessoas que suportaram meus entusiasmos, em alguns instantes  
e meu mau humor, em outros, e, principalmente, a meus amigos

Meus Agradecimentos.

# ÍNDICE GERAL

	Pg.
Resumo .....	2
Agradecimentos.....	4
Índice das Figuras.....	6
Índice das Tabelas.....	7
CAPÍTULO I : INTRODUÇÃO .....	8
CAPÍTULO II : O MÉTODO APW.....	10
II.1 - A Aproximação de um eletrón.....	10
II.2 - O Potencial "muffin tin".....	14
II.3 - As Ondas Planas Aumentadas.....	16
II.4 - Simetrias.....	18
a)- de Translação.....	18
b)- de Rotação.....	19
II.5 - Ondas Planas Aumentadas Simetrizadas.....	20
CAPÍTULO III: O MÉTODO k.p .....	25
III.1 : Introdução.....	25
III.2 : k.p não relativístico.....	25
III.3 : Elementos de Matriz do Momentum.....	26
CAPÍTULO IV : CÁLCULO DOS NÍVEIS DE ENERGIA NO PONTO $\Gamma$ .....	29
IV.1 : Introdução.....	29
IV.2 : Determinação do Potencial Cristalino.....	29
IV.3 : Cálculo dos Autovalores.....	33
IV.4 : Resultados.....	35
CAPÍTULO V : CÁLCULO DAS FAIXAS DE ENERGIA NOS EIXOS DE SIMETRIA..	40
V.1 : Cálculo dos Elementos de Matriz de $\vec{p}$ .....	40
V.2 : Resultados para as Faixas de Energia nos Eixos de Simetria .....	47
CAPÍTULO VI : CONCLUSÕES.....	52
APÊNDICE A : OPERADORES DO GRUPO DE PONTO $T_d$ .....	54
APÊNDICE B : DETERMINAÇÃO DOS VETORES $g$ 's A SEREM CONSIDERADOS NA EXPANSÃO .....	58

ÍNDICE DAS FIGURAS

	Pg
Figura II.1 - Relação entre os vetores $\vec{k}$ , $\vec{r}_0$ e $\vec{r}$ .....	15
Figura II.2 - Relação entre $\vec{R}_p$ , $\vec{r}'$ e $\vec{r}$ .....	17
Figura IV.1 - Estrutura Cristalina do CdS.....	30
Figura IV.2 - Zona de Brillouin para a Estrutura "Zinc Blende".....	31
Figura IV.3 - Potencial Cristalino e Raio das Es- feras "muffin-tin".....	34
Figura V.1 - Faixas de Energia no Eixo $\Delta$ .....	48
Figura V.2 - Faixas de Energia no Eixo $\Sigma$ .....	49
Figura V.3 - Faixas de Energia no Eixo $\Lambda$ .....	50
Figura V.4 - Faixas de Energia no Eixo $\Delta$ , cal- culadas pelo método $\vec{k} \cdot \vec{p}$ , utilizando o "gap" experimental.....	51

ÍNDICE DAS TABELAS

	Pg
Tabela IV.1 - Número de átomos de cada tipo (1 ou 2) em cada camada .....	32
Tabela IV.2 - Níveis de Energia no ponto $\Gamma$ da Zona de Brillouin .....	36
Tabela IV.3 - Variação do "gap" e dos Níveis de Energia no Ponto em função da variação no Potencial Constante .....	38
Tabela IV.4 - Composição das funções de onda no ponto $\Gamma$ .....	39
Tabela V.1 - Tabela de Caracteres do grupo $p_x$ .....	41
Tabela V.2 - Redução das Representações Irredutíveis do Grupo Td em Representações Irredutíveis do Grupo $p_x$ .....	42
Tabela V.3 - Elementos de Matriz de $\vec{p}$ Diferentes de Zero (entre funções de onda transformadas).....	43
Tabela V.4 - Elementos de Matriz de $\vec{p}$ Diferentes de Zero .....	44
Tabela V.5 - Elementos de Matriz do Momentum $M_{\alpha,\beta}^{m,n}$ .....	45

## CAPÍTULO I

### INTRODUÇÃO

Neste trabalho, calculamos as faixas de energia eletrônicas do sulfeto de cádmio com estrutura "zincblend", usando o método  $APW-\vec{k}\cdot\vec{p}$  (ondas planas aumentadas -  $\vec{k}\cdot\vec{p}$ ). Este composto é um semicondutor do tipo II-VI, aparecendo com estrutura "zincblend" e hexagonal. Tem "gap" direto de 2,50 eV (4970Å), situado no ponto  $\Gamma$  e correspondendo à região do azul do espectro.

Em anos recentes, grande esforço teórico e experimental foi dedicado ao estudo da estrutura de faixas de energia e propriedades correlatas dos compostos II-VI. Embora o sulfeto de cádmio com estrutura hexagonal tenha merecido bastante atenção, muito pouco se preocupou com ele na estrutura "zincblend" e o único trabalho experimental de que temos notícia é o espectro de refletividade de filmes epitaxiais, realizado por Cardona, Weinstein e Wolff<sup>1</sup>.

Stuckel e outros<sup>2</sup> calcularam as faixas de energia deste composto, pelos métodos das ondas planas ortogonais (OPW) auto-consistente e o das ondas planas ortogonais empiricamente refinado. Podemos, no entanto, afirmar que o emprêgo do método APW tem acarretado melhores resultados que o método OPW, tanto quanto ao tempo computacional envolvido como quanto à precisão, pelo menos no que diz respeito a estruturas com grande fator de empilhamento.

Herman e outros<sup>3</sup> usaram o método que combina algumas características de uma aproximação de primeiros princípios e algumas características de uma aproximação empírica: primeiramente, utilizaram o método OPW (com exchange de Slater) para calcular as faixas de energia e, a partir daí, introduziram uma correção empírica.

Bergstresser e Cohen tiveram dificuldades em obter um modelo razoável de faixas para CdS cúbico usando fatores de forma obtidos por cálculo pseudopotencial, para Cd e S (embora o tenham feito com facilidade para CdS hexagonal).

O método APW foi proposto, originalmente, por Slater em 1937<sup>4</sup>, mas não foi usado, durante muito tempo, devido às dificuldades de cálculo. Com o desenvolvimento dos computadores eletrônicos, começou a ser grandemente utilizado e aperfeiçoado. Poderíamos nos servir dele para calcular os autovalores e as autofunções do hamiltoniano em qualquer ponto da Zona de Brillouin. Entretanto, o cálculo

lo se torna mais rápido, se o usarmos somente no ponto de maior simetria da zona e obtivermos, pelo método de extrapolação  $\vec{k} \cdot \vec{p}$ , as energias e as autofunções nos outros pontos.

Cardona e Pollack<sup>5</sup> foram os primeiros a usar o método  $\vec{k} \cdot \vec{n}$ , partindo de alguns dados experimentais. Entretanto, foi Parada<sup>6</sup> quem primeiro usou o  $\vec{k} \cdot \vec{p}$  baseado em primeiros princípios, em 1968, no cálculo de faixas do telureto de chumbo.

No Capítulo II deste trabalho, damos uma descrição do método APW. O Capítulo III traz uma discussão do esquema  $\vec{k} \cdot \vec{p}$  enquanto que os Capítulos IV e V trazem, respectivamente, os resultados dos níveis de energia no ponto  $\Gamma$  e as faixas de energia nos outros pontos da Zona de Brillouin e, finalmente, no Capítulo VI, apresentamos as conclusões à que chegamos.

CAPÍTULO II

O MÉTODO APW

II.1 - Aproximação de um eletrôn

Em cada átomo do cristal, podemos distinguir duas partes : a primeira, um caroço formado pelo núcleo e pelos eletrons das camadas interiores; a segunda, formada pelos eletrons de condução e de valência.

Designando os caroços por (a,b) e os eletrons exteriores - por (i,j) e, ainda, admitindo, somente, interação coulombiana, podemos escrever o hamiltoniano do sistema:

$$\hat{H} = \sum_a \left( -\frac{\hbar^2}{2M_a} \nabla_a^2 \right) + \sum_i \left( -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 \right) + \sum_{a<b} \frac{Z_a Z_b e^2}{r_{ab}} + \sum_{i<j} \frac{e^2}{r_{ij}} - \sum_{a,i} \frac{Z_a e^2}{r_{ai}} \quad (II.1)$$

onde

$Z_a e$  = carga do caroço a

$r_{ab}$  = distância entre os caroços a e b

$r_{ij}$  = distância entre os eletrons i e j

$r_{ai}$  = distância entre o caroço a e o eletrôn i

$M_a$  = massa do caroço a

$m_e$  = massa do eletrôn

Em seguida, vamos usar a aproximação de Born-Oppenheimer.

Primeiramente, suponhamos os núcleos fixos em certas posições  $R_a$ . O hamiltoniano para o sistema de eletrons é:

$$\hat{H}_e = \sum_i \left( -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 \right) + \sum_{i<j} \frac{e^2}{r_{ij}} - \sum_{a,i} \frac{Z_a^2 e^2}{r_{ai}} \quad (II.2)$$

Sejam  $\psi_e(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_a, \dots)$  e  $\epsilon_e$ , respectivamente, as autofunções e os autovalores de  $H_e$ . Neste caso, temos:

$$H_e \psi_e = \epsilon_e \psi_e \quad (III.3)$$

Segundo o método de Born-Oppenheimer, devemos admitir que cada autofunção do hamiltoniano completo (II.1) é produto de uma autofunção  $N_n(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_a, \dots)$  dos caroços por uma autofunção  $\psi_e(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_i)$  do sistema de eletrons:

$$\begin{aligned} \psi (\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{p}_1, \dots, \vec{R}_a) &= \\ = N_N (\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_a, \dots) \psi_e (\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_a, \dots) & \quad (II.4) \end{aligned}$$

Substituindo a função  $\psi$  na equação de Schroedinger e, desprezando os termos não adiabáticos, encontramos, para os caroços:

$$\left[ \sum_a \left( -\frac{\hbar^2}{2M_a} \nabla_a^2 \right) + \epsilon_e (\vec{R}_a) + \sum_{a < b} \frac{Z^2 e^2}{r_{ab}} \right] N_N (\dots \vec{R}_a \dots) = \epsilon N_N (\dots \vec{R}_a \dots) \quad (II.5)$$

$\psi_e$  é uma função de onda de muitos eletrons e depende dos vetores de posição  $\vec{R}_a$  dos caroços, que entram como parâmetros, pois os supusemos fixos nestas posições.  $\epsilon_e (\vec{R}_a)$ , também função das coordenadas dos caroços, é a energia total do sistema de eletrons e a contribuição adiabática destes eletrons à energia total do cristal.

Nosso interesse, entretanto, é resolver a Equação (II.3) para determinar as funções de onda e os níveis de energia eletrônicos. Usaremos, para isso, o método do campo auto-consistente de Hartree<sup>(7)</sup>: o movimento de um eletron, no campo de todos os caroços e demais 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 fôsse a média esférica da distribuição de carga real e que os eletrons se movessem independentemente uns dos outros nesse campo médio. A função de onda, desse modo, pode ser escrita como produto de funções de onda de um só eletron

$$\psi_e (\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \phi_1 (\vec{r}_1) \phi_2 (\vec{r}_2) \dots \phi_n (\vec{r}_n) \quad (II.6)$$

Nesta aproximação, a função do eletron  $i$ ,  $\phi_i (\vec{r}_i)$ , depende, somente, da coordenada  $\vec{r}_i$  deste eletron.

Podemos, assim, notar que o modelo de Hartree ignora a correlação espacial de qualquer par de eletrons devido à sua repulsão coulombiana instantânea. Além disso, não leva em conta o princípio de exclusão de Pauli, que exige uma função anti-simétrica nas coordenadas dos eletrons.

Esta propriedade de anti-simetria é levada em conta na aproximação de Hartree-Fock<sup>8</sup>, que usa a função de onda anti-simétrica:

$$\psi_e = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\nu} (-1)^{\nu} P_{\nu} \left[ \phi_1 (\vec{r}_1) \phi_2 (\vec{r}_2) \dots \phi_n (\vec{r}_n) \right] \quad (II.7)$$

onde  $P_V$  é a permutação de ordem  $V$  entre os eletrons e  $\vec{r}_i$  simboliza as coordenadas e o spin do eletron  $i$ .

As autofunções para cada eletron, assim, satisfazem a equação (para espectro não-degenerado) :

$$\left[ \hat{H}_i + \sum_{j \neq i} \int \frac{e^2 |\phi_j(\vec{r}_j)|^2}{r_{ij}} d\tau_j + \hat{T} \right] \phi_i(\vec{r}_i) = \epsilon_i \phi_i(\vec{r}_i) \quad (\text{II.8})$$

onde

$$\hat{H}_i = \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \right) + V_i \quad (\text{II.9})$$

sendo  $V_i$  o potencial do eletron  $i$  no campo dos caroços.

$T$  é o operador integral tal que :

$$T \phi_i(\vec{r}_i) = \sum_{j \neq i} e^2 \int \frac{d\vec{r}_k \phi_j^*(\vec{r}_k) \phi_i(\vec{r}_i) \phi_i(\vec{r}_k)}{r_{ik}} \quad (\text{II.10})$$

Este é o chamado termo de exchange (troca)

O termo

$$\sum_{j \neq i} \int \frac{e^2 |\phi_j(\vec{r}_j)|^2 d\vec{r}_j}{r_{ij}} \quad (\text{II.11})$$

é o potencial da distribuição de carga tridimensional.

Para cada configuração eletrônica, há diferentes combinações dos números quânticos que são consistentes com sua simetria, correspondendo, a cada uma delas, uma das funções  $\psi_e$ . Devemos, neste caso, usar uma combinação linear destas funções. No caso de uma camada fechada, há somente uma possibilidade e, desta forma, só precisamos de uma função de onda antissimétrica.

Havíamos suposto que eletrons diferentes movem-se num potencial efetivo, esfericamente simétrico, produzido pelos caroços e por todos os outros eletrons. Desta forma podemos expressar cada uma das funções  $\phi_i(\vec{r}_i)$  que aparecem na Equação (II.8) como produtos de funções de ondas radiais  $R(r)$  por funções de onda angulares ou harmônicos esféricos  $Y(\theta, \phi)$  e funções de spin  $\eta$ .

No entanto, o tratamento dos termos de exchange ainda traz grande dificuldade. Vamos usar a simplificação feita por Slater<sup>9</sup> que propôs que se usasse o potencial de exchange de um gás de eletrons livres.

Fazendo uma analogia com o caso eletrostático, podemos expressar o potencial de exchange em termos de uma densidade de carga fictícia, a densidade de carga de exchange. Para um gás de eletrons livres, a densidade de carga de exchange, na posição do eletron cuja

função de onda estamos encontrando, tem módulo igual à densidade total de carga correspondendo a todos os eletrons de mesmo spin que - aquele em questão.

Pensando em t̄rmos f̄sicos, ẽ como se removẽssemos da região envolvendo o eletron estudado uma carga eletrônica unitária, de modo que ao considerar este eletron, devemos considerar com ele uma nuvem de carga positiva. Assim, a carga de exchange representa a remoção - de uma carga eletrônica unitária do conjunto de todos os eletrons de mesmo spin que aquele onde atua o potencial de exchange que estamos encontrando.

No ḡs de eletrons livres, o potencial de exchange pode ser escrito

$$V_{\text{exch}}^{\text{Slater}}(\rho) = - \frac{3}{\pi} \left[ 3\pi^2 |\rho| \right]^{1/3} \quad (\text{II.12})$$

onde estamos supondo número igual de spins para cima e para baixo e sendo  $\rho$  a densidade eletrônica total. As distâncias são medidas em unidades atômicas e as energias em Rydbergs.

Cumpra lembrar que há outras aproximações usadas para o termo de exchange. J.E. Robinson, J.R. Schrieffer e outros<sup>10</sup>, levando em conta a repulsão coulombiana instantânea, introduziram um fator-corretivo no exchange de Slater, dependente da densidade do sistema. Kohn e Sham<sup>11</sup> usaram um ḡs de Fermi, onde os eletrons interagem, no lugar do ḡs de eletrons livres, encontrando um termo com valor 2/3 daquele de Slater. L.G. Ferreira<sup>12</sup> encontrou uma expressão para o potencial de exchange que leva em conta os fenômenos de correlação-estatística e coulombiana e, também, a energia cinética dos eletrons.

Nesse trabalho, usando a aproximação de Hartree-Fock-Slater, reduzimos o problema do movimento de muitos eletrons ao problema do movimento de um único eletron num potencial efetivo produzido pelos caroços atômicos e por todos os outros eletrons. Sabemos que, devido à estrutura da rede cristalina ser periódica, o operador energia potencial de um eletron num sólido tem, também, a mesma periodicidade da rede.

Usando a representação

$$\phi_i(\vec{r}_i) = R_{n,\ell}(r) Y_{\ell,m}(\theta, \phi) \eta \quad (\text{II.13})$$

e, aplicando o método de separação de variáveis, reduzimos as equações de onda a equações radiais:

$$\left[ \frac{d^2}{dr^2} + V(r) + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} \right] ru_{\ell,E}(r) = Eru_{\ell,E}(r) \quad (\text{II.14})$$

onde  $R_{n,\ell}(r) = ru_{\ell,E}(r)$

## II.2 - O Potencial "Muffin-Tin"

Na seção anterior, vimos que o hamiltoniano de um eletrón num cristal pode ser escrito

$$H = \frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\vec{r}) \quad (\text{II.15})$$

onde  $V(\vec{r})$  é o potencial periódico, com mesma periodicidade da rede.

Vamos usar, para este potencial, a aproximação "muffin-tin"<sup>13</sup>: centradas em cada átomo da rede, colocam-se esferas que se tocam - mas não se superpõem. Dentro de cada esfera, consideramos o potencial esfericamente simétrico e, fora delas, constante.

O potencial esfericamente simétrico dentro de cada esfera é - aproximado pela soma do potencial atômico, com a média esférica da - contribuição dos átomos vizinhos.

O potencial coulombiano, em Rydbergs, pode ser escrito:

$$V(r) = -\frac{2Z}{r} + \frac{2}{r} \int_0^r r'^2 4\pi\rho(r') dr' + 2 \int_r^\infty r' 4\pi\rho(r') dr' \quad (\text{II.16})$$

onde  $\rho(r)$  é a densidade de carga atômica:

$$\rho(r) = \sum_{n,\ell} \frac{1}{4\pi} u_{n,\ell}^2(r) \omega_{n,\ell} \quad (\text{II.17})$$

sendo  $\omega_{n,\ell}$  o número de eletróns na camada  $n,\ell$  e  $u_{n,\ell}(r)$  é a função radial normalizada, que é solução da equação radial de Hartree-Fock-Slater (II.14).

O potencial atômico é o potencial coulombiano somado ao termo de exchange.

Para encontrarmos o potencial dentro de cada esfera devemos, ainda, encontrar a média esférica da contribuição dos átomos vizinhos. Suponha que  $f(\vec{\xi})$  seja uma função esfericamente simétrica do vetor  $\vec{\xi}$ , centrada no ponto  $\vec{r}_0$ , como mostrado na Figura II.1.

A média da função  $f$ , numa superfície esférica de raio  $r$ , em - torno da origem, é dada por:

$$\langle f \rangle = \frac{1}{4\pi r^2} \oint_S f(\xi) ds = \frac{1}{4\pi r^2} \oint f(\xi) r^2 \sin\theta d\theta d\phi = \frac{1}{2} \int f(\xi) \sin\theta d\theta$$

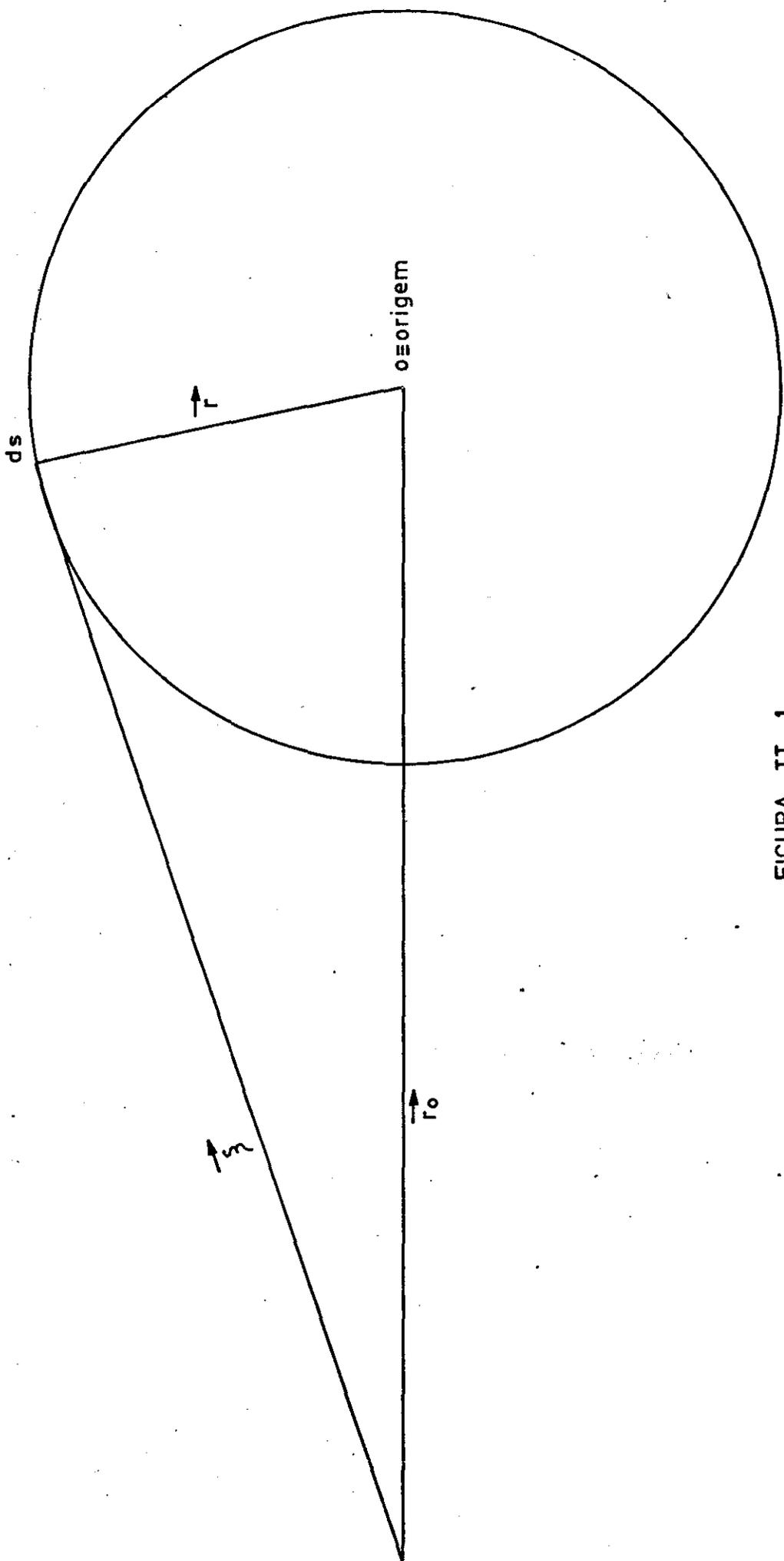


FIGURA II-1

RELAÇÃO ENTRE OS VETORES  $\uparrow r$ ,  $\uparrow r_0$  e  $\uparrow r$

Mas

$$\xi^2 = r^2 + r_0^2 - 2r r_0 \cos\theta$$

donde

$$\text{sen}\theta d\theta = \frac{1}{r r_0} \xi d\xi$$

que, substituindo na Equação (II.18), acarreta:

$$\langle f \rangle_{\text{numa superfície esférica}} = \frac{1}{2\pi r r_0} \int_{|\vec{r}_0 - \vec{r}|}^{\vec{r}_0 + \vec{r}} f(\vec{\xi}) \xi d\xi \quad (\text{II.19})$$

Com esta fórmula, podemos calcular a média esférica da contribuição dos átomos vizinhos, tanto para o potencial, como para a densidade de carga.

Para calcular o valor constante do potencial fora das esferas deveríamos ou calcular a média espacial do potencial cristalino nestas regiões ou achar um valor, exigindo-se que, numa cela unitária, a carga total fôsse nula. Nesse trabalho, como justificaremos adiante, tomaremos simplesmente a metade do valor do potencial cristalino no ponto em que as esferas se tocam.

### II.3 - As Ondas Planas Aumentadas (APW)

Tendo assumido a aproximação "muffin-tin" para o potencial, devemos encontrar as soluções da equação de Schroedinger para um elétron.

Dentro das esferas, onde o potencial é esfericamente simétrico, as soluções podem ser expressas como combinação linear de produtos de funções de ondas radiais por harmônicos esféricos:

$$\Psi(\vec{r}) = \sum_{\ell, m} C_{\ell, m} u_{\ell, E}(r) Y_{\ell, m}(\theta, \phi) \quad (\text{II.20})$$

onde  $u_{\ell, E}(r)$  deve satisfazer a equação radial (II.14) sendo  $V(\vec{r})$  o potencial cristalino.

Fora das esferas, onde o potencial é constante, as soluções são ondas planas que, por sua vez, também podem ser expandidas em harmônicos esféricos<sup>14</sup>

$$e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}'} = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_p} 4\pi \sum_{e=d}^{\infty} \sum_{m=-\ell}^{\ell} i^{\ell} j_{\ell}(kr) Y_{\ell, m}(\theta, \phi) Y_{\ell, m}^*(\theta_K, \phi_K) \quad (\text{II.21})$$

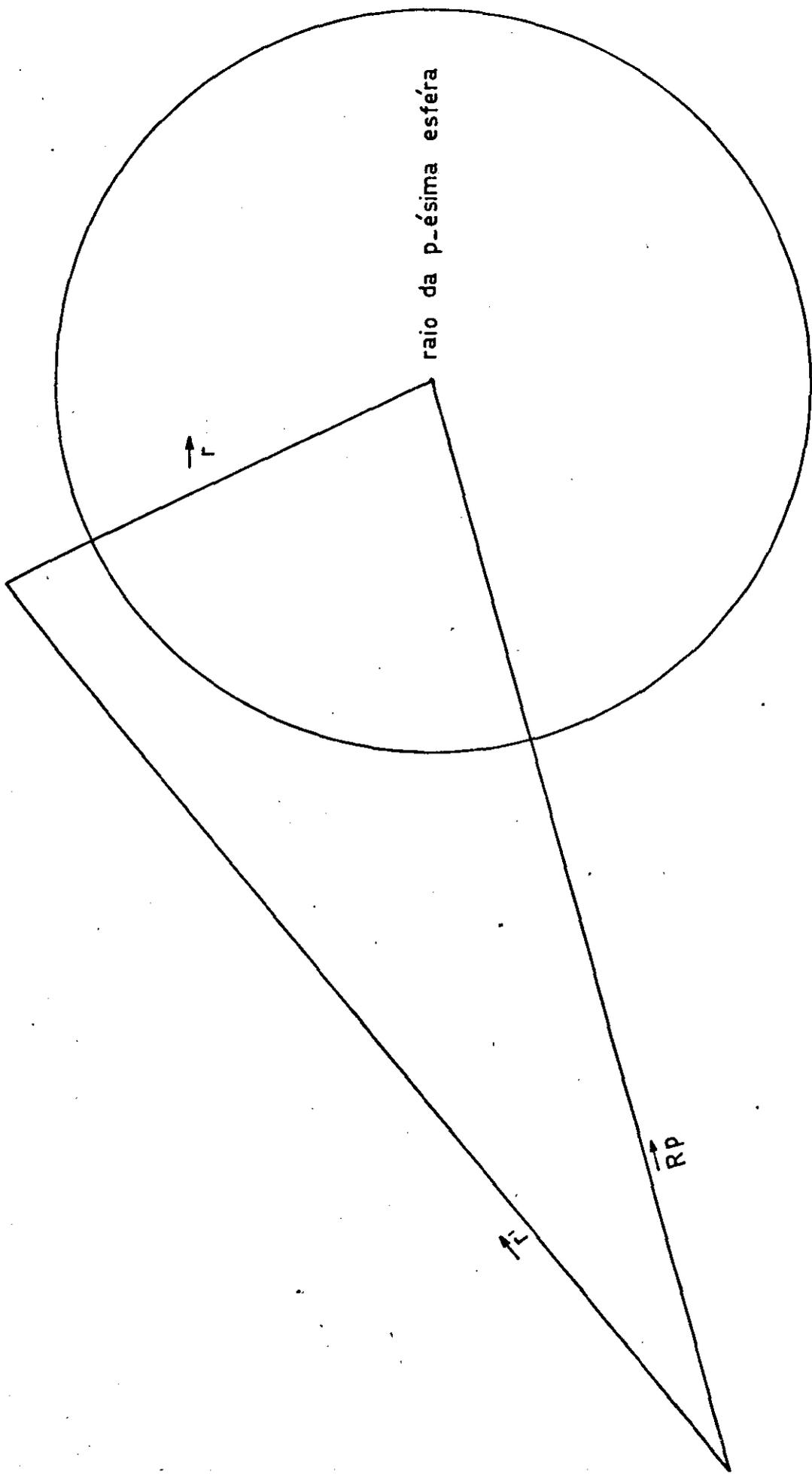


FIGURA III-1a

RELAÇÃO ENTRE  $\vec{RP}$ ,  $\vec{r}'$  e  $\vec{r}$

onde  $(\theta_K, \phi_K)$  são as coordenadas angulares do vetor  $\vec{k}$ ;  $j_\ell(kr)$  é a função de Bessel esférica de ordem  $\ell$  e a relação entre  $\vec{R}_p$ ,  $\vec{r}'$  e  $\vec{r}$  é mostrada na Figura II.2 .

Para encontrar os coeficientes  $C_{\ell,m}$ , exigimos que a função de onda seja contínua na superfície da esfera. Obtemos, assim, a onda plana aumentada (Augmented Plane Wave):

$$\phi^{APW} = \delta e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}'} + \rho e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_p} \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m=-\ell}^{\ell} 4\pi i^\ell j_\ell(kR_p) \frac{u'_{p,\ell,E}(r)}{u_{p,\ell,E}(R_p)} Y_{\ell,m}^*(\theta_K, \phi_K)$$

$$Y_{\ell,m}(\theta, \phi) \quad (II.22)$$

onde

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

No caso de sólidos cuja cela unitária contém mais de um tipo de átomo, o potencial do cristal pode variar de uma esfera para outra, exigindo o índice  $p$ , que aparece na parte radial da função de onda.

## II.4 - Simetrias

### a) de Translação

A hamiltoniana de um eletrôn, sendo a soma da energia cinética com a energia potencial periódica na rede, é, também, periódica na rede, ou seja, invariante por translação. Assim, a autofunção, solução de

$$H \Psi_n(\vec{r}, \vec{k}) = E_{n,k} \Psi_n(\vec{r}, \vec{k}) \quad (II.23)$$

deve satisfazer ao teorema de Bloch:

$$\Psi(\vec{k}, \vec{r} + \vec{R}_n) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_n} \Psi(\vec{k}, \vec{r}) \quad (II.24)$$

(Deste modo,  $\vec{k}$  nos informa como  $\Psi(\vec{k}, \vec{r})$  se comporta sob uma translação).

Agora, como  $\Psi(\vec{k}, \vec{r})$  deve ser determinada expandindo-a como uma combinação linear de funções conhecidas com coeficientes desconhecidos (a serem determinados por um processo variacional), estas funções conhecidas 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 fato, vejamos como uma onda plana com vetor de onda no conjunto  $\left\{ \vec{k} + \vec{K}_m \right\}$  se transforma sob uma translação primitiva  $T_n$  :

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

porque  $e^{i\vec{K}_m \cdot \vec{R}_n} = 1$  (II.25)

Ora, mas este é o mesmo resultado que se obtém quando se aplica  $T_n$  sobre uma onda plana comum.

Ainda, pela expressão da  $\psi^{APW}(\vec{k}, \vec{r})$  vemos que ela se transforma da mesma maneira que uma onda plana comum.

### b) 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 do ZnS são deixados invariantes pelas 24 operações do grupo  $T_d$  (grupo de ponto tetraédrico), o qual é subgrupo do grupo espacial.

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

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

$$R\vec{k} = \vec{k} + \vec{K}_m \tag{II.26}$$

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

Ao conjunto de operações  $R \subset T_d$  que satisfazem a Eq. (II.26) damos o nome de grupo do vetor de onda  $\vec{k}$ , que, de agora em diante, será chamado  $G_0(\vec{k})$ .

Explicando melhor (II.26), 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.

As operações de  $T_d$  que não têm esta propriedade levarão  $\vec{k}$  em outros vetores, que, conjuntamente com  $\vec{k}$ , constituem a "estrela de  $\vec{k}$ ".

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  $\psi(\vec{k}, \vec{r})$ .

Queremos encontrar os autovalores  $E_{\vec{k}}$  e as autofunções  $\psi(\vec{k}, \vec{r})$  da hamiltoniana  $H$  de um eletrón. Sabemos que as operações  $R$  de  $G_0(\vec{k})$  comutam com  $H$  e, portanto,  $R$  e  $H$  possuem um espectro comum de autofunções.

Ainda:

$$HR\psi_j^\alpha = RH\psi_j^\alpha = ER\psi_j^\alpha \quad (II.27)$$

o que mostra que  $R\psi_j^\alpha$  é também uma autofunção de  $H$ , com a mesma energia  $E$ . Isto quer dizer que  $R\psi_j^\alpha$  é, no máximo, igual a uma combinação linear das demais. Analiticamente:

$$R\psi_j^\alpha(\vec{k}, \vec{r}) = \sum_{i=1}^{n_\alpha} \Gamma_\alpha(R)_{ij} \psi_i^\alpha(\vec{k}, \vec{r}) \quad (II.28)$$

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

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

## II.5 - Ondas Planas Aumentadas Simetrizadas (SAPW)

As ondas planas aumentadas, cujo vetor de onda pertence ao conjunto  $\left\{ \vec{k} + \vec{k}_m \right\}$ , usadas na expansão de  $\psi(\vec{k}, \vec{r})$ , não formam um conjunto completo. Fora das esferas, elas são ondas planas e por isso, formam um conjunto completo; entretanto, dentro das esferas isso não acontece. Nesta região, elas são, simplesmente, soluções da equação de Schroedinger com energia  $E$ , servindo, portanto, somente como base para expansão de funções com este mesmo valor de energia  $E$ .

Seja  $\left\{ \psi_m^{APW}(\vec{k} + \vec{k}_m, \vec{r}) \right\}$  um conjunto destas APW, cuja parte de onda plana tem vetor de onda  $\left\{ \vec{k} + \vec{k}_m \right\}$ . Precisamos formar, a partir dessas funções, um outro conjunto que tenha as propriedades de transformação desejada, ou seja, cujas funções transformem-se de acordo com um parceiro de uma representação irredutível do grupo do vetor de onda  $G_0(\vec{k})$ . Para isso, usamos operadores de projeção para cada representação irredutível  $\Gamma_\alpha$  do grupo  $G_0(\vec{k})$ . As ondas planas aumentadas  $\psi_m^{APW}(\vec{k} + \vec{k}_m, \vec{r})$  são projetadas em funções que se transformam de acordo com os parceiros daquela representação, formando as ondas pla

nas aumentadas simetrizadas (SAPW):

$$\psi_{j\ell}^{\Gamma\alpha}(\vec{k} + \vec{K}_m, \vec{r}) = \rho_{j\ell}^{\Gamma\alpha} \psi^{\text{APW}}(\vec{k} + \vec{K}_m, \vec{r}) = \sum_R \Gamma_{\alpha}^*(R)_{j\ell} R \psi^{\text{APW}}(\vec{k} + \vec{K}_m, \vec{r}) \quad (\text{II.29})$$

onde  $R$  é uma operação de  $G_o(\vec{k})$ .  $\rho_{j\ell}^{\Gamma\alpha}$  é o operador de projeção

$$\rho_{j\ell}^{\Gamma\alpha} = \sum_R \Gamma_{\alpha}^*(R)_{j\ell} R \quad (\text{II.30})$$

onde a soma se estende a todas as operações  $R$ .

A SAPW  $\psi_{j\ell}^{\Gamma\alpha}(\vec{k} + \vec{K}_m, \vec{r})$  se transforma de acordo com a  $j$ -ésima coluna da representação  $\Gamma_{\alpha}$  do grupo do vetor de onda  $\vec{k}$ :

$$R \psi_{j\ell}^{\Gamma\alpha}(\vec{k} + \vec{K}_m, \vec{r}) = \sum_{n=1}^{n_{\alpha}} \Gamma_{\alpha}(R)_{nj} \psi_{n\ell}^{\Gamma\alpha}(\vec{k} + \vec{K}_m, \vec{r}) \quad (\text{II.31})$$

Assim, as SAPW são parceiros numa base para a representação  $\Gamma_{\alpha}$ . Se esta representação for unidimensional, teremos, somente, uma função

$$\psi_{11}^{\Gamma\alpha}(\vec{k} + \vec{K}_m, \vec{r})$$

Se for bidimensional teremos o par de funções

$$\psi_{11}^{\Gamma\alpha}(\vec{k} + \vec{K}_m, \vec{r}) \text{ e } \psi_{21}^{\Gamma\alpha}(\vec{k} + \vec{K}_m, \vec{r})$$

e também o par

$$\psi_{12}^{\Gamma\alpha}(\vec{k} + \vec{K}_m, \vec{r}) \text{ e } \psi_{22}^{\Gamma\alpha}(\vec{k} + \vec{K}_m, \vec{r})$$

cujas funções podem ser ou não linearmente independentes das funções do primeiro par. Se for tridimensional teremos assim três grupos de funções que podem ser ou não linearmente independentes.

Sabendo como construir as SAPW's a partir das APW's, estamos em condições de expandir as funções de Bloch como combinações lineares de SAPW's com diferentes  $\vec{K}_m$ .

$$\psi_i^{\Gamma\alpha} = \sum_{m\ell} A_{m\ell}^{\Gamma\alpha} \psi_{i\ell}^{\Gamma\alpha}(\vec{k} + \vec{K}_m, \vec{r}) \quad (\text{II.32})$$

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

Sabemos, ainda, que os  $A_{m\ell}^{\Gamma\alpha}$  são os mesmos quando expandimos parceiros de uma mesma representação irredutível. Além disso, o teorema de Wigner-Eckart garante que

$$\langle \psi_i^\alpha | H-E | \psi_j^\beta \rangle = 0 \quad \text{se } \alpha \neq \beta \text{ e } i \neq j \quad (\text{II.33})$$

e como o elemento de matriz não depende do parceiro

$$\langle \psi_i^\alpha | H-E | \psi_i^\alpha \rangle = \langle \psi_j^\alpha | H-E | \psi_j^\alpha \rangle \quad (\text{II.34})$$

podemos fixar a atenção em apenas um dos parceiros da representação irredutível.

Os coeficientes  $A_{m\ell}$  devem ser determinados por um processo variacional:

$$\delta \langle \psi_i^\alpha | H-E | \psi_i^\alpha \rangle = 0 \quad (\text{II.35})$$

Estas quantidades serão as mesmas para cada parceiro da base, como podemos ver pelas Equações (II.33) e (II.34). Assim, a degenerescência de qualquer autovalor  $\epsilon$ , justamente, a dimensão da representação, que, por sua vez, é igual ao número de parceiros na base.

Recapitulando o que fizemos até aqui : desejávamos encontrar os autovalores e as autofunções da equação de Schroedinger num determinado ponto  $\vec{k}$  da primeira zona de Brillouin. Sabendo que a função de onda deve se transformar de acordo com uma representação do grupo do vetor de onda  $G_0(\vec{k})$ , concentramos nossa atenção em uma representação irredutível deste grupo, encontrando as funções de onda e os níveis de energia para esta representação.

Expandimos então a função de onda  $\psi$  em termos de um conjunto de SAPW's, cada uma caracterizada por um vetor de onda do tipo  $\{\vec{k} + \vec{k}_m\}$ . Os coeficientes desta expansão são determinados por um procedimento variacional.

Substituindo na expressão  $\langle \psi_i^\alpha | H-E | \psi_i^\alpha \rangle$  por sua expansão em termos das SAPW's, obtemos:

$$\langle \psi_i^\alpha | H-E | \psi_i^\alpha \rangle = \left\langle \sum_{m,\ell} A_{m,\ell}^\alpha \psi_{i,\ell}^\alpha(\vec{k} + \vec{k}_m, \vec{r}) \middle| H-E \right. \\ \left. \sum_{m',\ell'} A_{m',\ell'}^\alpha \psi_{i,\ell'}^\alpha(\vec{k} + \vec{k}_m, \vec{r}) \right\rangle \quad (\text{II.36})$$

Assim, um elemento de matriz típico na equação secular será:

$$\langle \psi_{i,\ell}^\alpha(\vec{k} + \vec{k}_m, \vec{r}) | H-E | \psi_{i,\ell'}^\alpha(\vec{k} + \vec{k}_m, \vec{r}) \rangle \quad (\text{II.37})$$

Lembrando que as SAPW's foram obtidas através do operador de projeção, podemos simplificar o elemento de matriz acima. Assim:

$$\begin{aligned} & \langle \psi_{i,\ell}^{\Gamma_\alpha}(\vec{k} + \vec{K}_m, \vec{r}) | H-E | \psi_{i',\ell'}^{\Gamma_\alpha}(\vec{k} + \vec{K}_m, \vec{r}) \rangle = \\ & = \langle \rho_{i,\ell}^{\Gamma_\alpha} \psi_{i,\ell}^{APW}(\vec{k} + \vec{K}_m, \vec{r}) | H-E | \rho_{i',\ell'}^{\Gamma_\alpha} \psi_{i',\ell'}^{APW}(\vec{k} + \vec{K}_m, \vec{r}) \rangle \end{aligned} \quad (II.38)$$

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,

$$\begin{aligned} & \langle \rho_{i,\ell}^{\Gamma_\alpha} \psi_{i,\ell}^{APW}(\vec{k} + \vec{K}_m, \vec{r}) | H-E | \rho_{i',\ell'}^{\Gamma_\alpha} \psi_{i',\ell'}^{APW}(\vec{k} + \vec{K}_m, \vec{r}) \rangle = \\ & = \frac{G}{n_\alpha} \langle \psi^{APW}(\vec{k} + \vec{K}_m, \vec{r}) | H-E | \rho_{\ell,\ell'} \psi^{APW}(\vec{k} + \vec{K}_m, \vec{r}) \rangle \end{aligned} \quad (II.39)$$

onde G é a ordem de  $G_0(\vec{k})$  e  $n_\alpha$  é a dimensão de  $\Gamma_\alpha$ .

Substituindo  $\rho_{\ell,\ell'}$  pela sua expressão:

$$\begin{aligned} & \frac{G}{n_\alpha} \langle \psi^{APW}(\vec{k} + \vec{K}_m, \vec{r}) | H-E | \rho_{\ell,\ell'}^{\Gamma_\alpha} \psi^{APW}(\vec{k} + \vec{K}_m, \vec{r}) \rangle = \\ & = \frac{G}{n_\alpha} \sum_R \Gamma_\alpha(R)_{\ell,\ell'} \langle \psi^{APW}(\vec{k} + \vec{K}_m, \vec{r}) | H-E | R \psi^{APW}(\vec{k} + \vec{K}_m, \vec{r}) \rangle \end{aligned} \quad (II.40)$$

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

Finalmente, podemos escrever a expressão geral para o elemento de matriz do hamiltoniano entre duas SAPW's:

$$\Omega(H-E)_n)_{gg'} = \beta_{gg'} - E_n \alpha_{gg'} + 4\pi \sum_{\ell=0}^L \sum_p \gamma_{gg',\ell} \left( \frac{R_p^2 u_\ell'(r, E_n)}{u_\ell(r, E_n)} \right) \Big|_{r=R_p} \quad (II.41)$$

onde

$$\begin{aligned} \vec{g} &= \vec{k} + \vec{K}_m \\ \vec{g}' &= \vec{k} + \vec{K}'_m \end{aligned}$$

e

$$\begin{aligned} \alpha_{gg'} &= \sum_R \Gamma_\alpha^*(R)_{mm'} \left[ \Omega \delta_{\vec{k}_g, R\vec{k}_{g'}} - 4\pi \sum_p R_p^2 \frac{j_1(|R\vec{k}_{g'} - \vec{k}_g| R_p)}{|R\vec{k}_{g'} - \vec{k}_g|} \right. \\ & \left. e^{i(R\vec{k}_g - \vec{k}_g) \cdot \vec{r}_p} \right] \end{aligned} \quad (II.42)$$

$$\beta_{g g'} = \sum_R \Gamma_{\alpha}^*(R)_{mm'} (\vec{k}_g \cdot R\vec{k}_{g'}) \left[ \delta_{\vec{k}_g, R\vec{k}_{g'}} - 4\pi \sum_P R_P^2 \frac{j_{\ell}(|R\vec{k}_{g'} - \vec{k}_g| R_P)}{|R\vec{k}_{g'} - \vec{k}_g|} e^{i(R\vec{k}_{g'} - \vec{k}_g) \cdot \vec{r}_P} \right] \quad (\text{II.43})$$

$$\gamma_{g g', \ell} = (2\ell+1) j_{\ell}(k_g R_P) j_{\ell}(k_{g'} R_P) \sum_R \Gamma_{\alpha}^*(R)_{mm'} P_{\ell} \left( \frac{\vec{k}_g \cdot R\vec{k}_{g'}}{|\vec{k}_g| |\vec{k}_{g'}|} \right) \quad (\text{II.44})$$

Como estamos somente interessados em considerar os zeros do determinante como função da energia, não precisamos levar em consideração os termos  $\Omega$  e  $G/n_{\alpha}$  que aparecem na Equação (II.40), visto - que eles não alteram o resultado.

CAPÍTULO III

O MÉTODO  $\vec{k} \cdot \vec{p}$

III.1 - Introdução

Um autoestado do hamiltoniano  $H$  de um eletrôn é definido por uma função de Bloch  $\psi_{n,i}^{\Gamma_{\alpha}}(\vec{k}, \vec{r})$  :

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

onde  $\psi_{n,i}^{\Gamma_{\alpha}}(\vec{k}, \vec{r})$  se transforma de acordo com o parceiro  $i$  da representação irredutível  $\Gamma_{\alpha}$  do grupo do vetor de onda  $G_0(\vec{k})$  e  $n$  é o índice de faixa. Para cada  $\vec{k}$ , estas autofunções formam um conjunto completo.

Se conhecemos os autoestados e os autovalores de  $H$  num ponto  $\vec{k}_0$  da rede recíproca, podemos determinar, usando o método  $\vec{k} \cdot \vec{p}$ , os autovalores e as autofunções em qualquer outro ponto.

Este método foi, primeiramente, usado por Cardona e Pollack<sup>5</sup>, para o Germânio e o Silício. Partiram eles de resultados experimentais para alguns "gaps" e elementos de matriz do momentum, utilizando os restantes como parâmetros ajustáveis, até que os resultados coincidissem com as faixas medidas por reflexão no ultravioleta.

Parada<sup>6</sup>, entretanto, mostrou ser possível chegar a bons resultados, partindo de uma teoria baseada apenas em primeiros princípios. Nossos cálculos, para o CdS, foram baseados na sua versão não-relativística do  $\vec{k} \cdot \vec{p}$ , que iremos desenvolver a seguir.

III.2-  $\vec{k} \cdot \vec{p}$  não relativístico

Em lugar do conjunto de funções de Bloch, usaremos, para expandir uma autofunção de  $H$  num ponto  $\vec{k}$ , o conjunto completo das funções de Kohn-Luttinger definidas por:

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

Podemos, então, escrever uma autofunção de  $H$  em termos dos  $\chi$  :

$$\psi_{n,i}^{\Gamma_{\alpha}}(\vec{k}, \vec{r}) = \sum_{m,j} c_{n,i}^{m,j} \chi_{m,j}(\vec{k} - \vec{k}_0, \vec{r}) \quad (III.3)$$

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

Substituindo essa expansão na Eq. (III.1), obtemos

$$\begin{aligned} \langle \Psi_{n,i} | \Gamma_{\alpha}(\vec{k}) | \Psi_{m,j} \rangle &= \sum_{m,j} c_{n,i}^{m,j} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \left\{ \frac{\hbar^2}{2m} (\vec{k})^2 + E_m(\vec{k}_0) + \frac{\hbar}{m} \vec{k}\cdot\vec{p} \right\} \psi_{m,j}^{\Gamma_{\alpha}(\vec{k}_0)}(\vec{k}_0, \vec{r}) = \\ &= E_n(\vec{k}) \sum_{m,j} c_{n,i}^{m,j} \psi_{m,j}^{\Gamma_{\alpha}(\vec{k}_0)}(\vec{k}_0, \vec{r}) \end{aligned} \quad (\text{III.4})$$

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

que multiplicada (ambos os membros) por  $\chi_{m,i}^*(\vec{k} - \vec{k}_0, \vec{r})$  e integrada em todo o volume, acarreta:

$$\begin{aligned} \sum_{m,j} c_{n,i}^{m,j} \left\{ \left[ \frac{\hbar^2}{2m} \vec{K}^2 + E_m(\vec{k}_0) - E_n(\vec{k}) \right] \delta_{mm'} \delta_{ij} + \right. \\ \left. + \frac{\hbar}{m} \vec{K}\cdot\vec{p}_{m',m}^{i,j} \right\} \psi_{m,j}^{\Gamma_{\alpha}(\vec{k}_0)}(\vec{k}, \vec{r}) = 0 \end{aligned} \quad (\text{III.5})$$

para cada n e cada i.

Resolvendo, então, a equação secular:

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

encontramos os níveis de energia  $E_n(\vec{k})$  e os coeficientes da expansão.

Podemos observar 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 o método.

No entanto, para resolvermos o problema completamente, deveríamos calcular um determinante de ordem infinita. Podemos contornar esta dificuldade utilizando apenas um pequeno número de soluções para o ponto  $\vec{k}_0$ , visto que estamos interessados em apenas alguns níveis de condução e de valência acima e abaixo do "gap". O bom resultado do método irá depender deste número e também da precisão com que foram obtidos os níveis em  $\vec{k}_0$ .

### III.3 - Elementos de matriz do momentum

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

$$\begin{aligned} & \langle \psi_{I,J}^{\Gamma_{\Omega}}(\vec{k}_0 + \vec{k}_m, \vec{r}) | \sigma | \psi_{i,j}^{\Gamma_{\omega}}(\vec{k}_0 + \vec{k}_m, \vec{r}) \rangle = \\ & = \delta_{iI} \delta_{\Omega\omega} \frac{G}{n_{\omega}} \langle \psi^{APW}(\vec{k}_0 + \vec{k}_m, \vec{r}) | \sigma | \psi_{j,j}^{\Gamma_{\omega}}(\vec{k}_0 + \vec{k}_m, \vec{r}) \rangle \end{aligned} \quad (III.7)$$

reduzindo o problema ao cálculo do elemento de matriz entre uma APW e uma SAPW.

No caso do operador momentum  $\vec{p}$ , no ponto  $\Gamma$ , isto não acontece, visto ser o grupo de  $\vec{p}$  um subgrupo de  $G_0(\vec{k}_0)$ . Desta forma o operador  $\vec{p}$  comuta apenas com algumas das operações do grupo do vetor de onda  $\vec{k}_0$ , sendo as representações deste último redutíveis em uma ou mais representações de  $G_{op}$ . Além disso, podemos afirmar que só haverá elemento de matriz diferente 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:

$$\begin{aligned} \Gamma'_{\Omega}(R) &= U^* \Gamma_{\Omega}(R) \tilde{U} \\ \Gamma'_{\omega}(R) &= u^* \Gamma_{\omega}(R) \tilde{u} \end{aligned} \quad (III.8)$$

Sejam  $B$  e  $T$ , respectivamente, as operações do fator do subgrupo  $G_{op}$  e as operações de  $G_0(\vec{k}_0)$ . Neste caso:

$$\begin{aligned} & \langle \psi_{I,J}^{\Gamma'_{\Omega}}(\vec{k}_0 + \vec{k}_m, \vec{r}) | \vec{p} | \psi_{i,j}^{\Gamma'_{\omega}}(\vec{k}_0 + \vec{k}_m, \vec{r}) \rangle = \\ & = S_{L,\ell} \frac{G_{op}}{n_I} \sum_{T,B} \sum_{Mm} U_{L,M}^* \Gamma_{\Omega}(T)_{M,J} u_{\ell,m} \Gamma_{\omega}(B^*)_{m,j} . \\ & \langle \psi^{APW}(\vec{k}_0 + \vec{k}_m, \vec{r}) | T^{-1} \vec{p} B | \psi^{APW}(\vec{k}_0 + \vec{k}_m, \vec{r}) \rangle \end{aligned} \quad (III.9)$$

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

Reduzimos, dessa forma, o elemento de matriz entre duas -

SAPW's ao elemento de matriz entre duas APW's.

Consideremos as duas APW's:

$$\psi_{E_a}^{APW}(\vec{k}_i, \vec{r}) = \delta e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}} + \rho \sum_p e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{R}_p} 4\pi \sum_{\ell=0}^{\ell} \sum_{m=-\ell}^{\ell} i^{\ell} \cdot \frac{j_{\ell}(k_i R_p)}{u_{\ell}^a(R_p)} u_{\ell}^a(r') Y_{\ell, m}^*(\theta_i', \phi_i') Y_{\ell, m}(\theta', \phi') \quad (III.10)$$

$$\psi_{E_b}^{APW}(\vec{k}_j, \vec{r}) = \delta e^{i\vec{k}_j \cdot \vec{r}} + \rho \sum_p e^{i\vec{k}_j \cdot \vec{R}_p} 4\pi \sum_{\ell=0}^{\ell} \sum_{m=-\ell}^{\ell} i^{\ell} \cdot \frac{j_{\ell}(k_j R_p)}{u_{\ell}^b(R_p)} u_{\ell}^b(r') Y_{\ell, m}^*(\theta_j', \phi_j') Y_{\ell, m}(\theta', \phi') \quad (III.11)$$

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

$$\langle \psi_{E_a}^{APW}(\vec{k}_i, \vec{r}) | \vec{p} | \psi_{E_b}^{APW}(\vec{k}_j, \vec{r}) \rangle = \frac{k_{iz} + k_{jz}}{\Omega} \left[ \Omega \delta_{ij} - \sum_p e^{i(\vec{k}_j - \vec{k}_i) \cdot \vec{R}_p} \cdot 4\pi R_p^2 \frac{j_1(|\vec{k}_j - \vec{k}_i| R_p)}{|\vec{k}_j - \vec{k}_i|} \right] + \sum_p \frac{4\pi}{\Omega} e^{i(\vec{k}_j - \vec{k}_i) \cdot \vec{R}_p} \sum_{\ell=0}^{\infty} \left[ j_{\ell}(k_i R_p) j_{\ell+1}(k_j R_p) F(\ell, j, i) \cdot \right. \\ \left. \times I_R(a, b, \ell, 1) + j_{\ell+1}(k_i R_p) j_{\ell}(k_j R_p) F(\ell, i, j) I(a, b, \ell, 2) \right] \quad (III.12)$$

onde

$$F(\ell, j, i) = 4\pi \sum_m \left[ \frac{(\ell+1)^2 - m^2}{4(\ell+1)^2 - 1} \right]^{1/2} Y_{\ell, m}(\theta_i', \phi_i') Y_{\ell+1, m}(\theta_j', \phi_j')$$

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

com

$$P_{\ell}^a(r') = r' u_{\ell}^a(r')$$

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

CAPÍTULO IV

CÁLCULO DOS NÍVEIS DE ENERGIA NO PONTO  $\Gamma$

IV.1 - Introdução

Os vetores de translação da rede, para a estrutura "zinc blende", são :

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

$$\vec{a}_2 = \frac{a}{2} (\vec{x} + \vec{z})$$

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

e os vetores  $\vec{k}_m$  da rede recíproca são

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

com

$$\vec{b}_i = \frac{2\pi (\vec{a}_j \times \vec{a}_k)}{\vec{a}_i \cdot (\vec{a}_j \times \vec{a}_k)} \quad i, j, k \text{ na ordem cíclica.}$$

A estrutura cristalina do CdS é mostrada na figura IV.1. Usamos o parâmetro da rede citado por Pearson<sup>15</sup> :

$$a = 5,832 \text{ \AA}$$

Há outros valores encontrados na literatura. L.Roth<sup>16</sup>, por exemplo, cita 5,820 \AA e Stuckel e outros<sup>2</sup> usaram, em seu trabalho, o valor 6,081 \AA .

IV.2 - Determinação do potencial cristalino

Na Secção II.2, vimos que o potencial cristalino, na aproximação "muffin-tin", é a soma do potencial atômico com a média esférica dos átomos vizinhos.

Para achar o potencial atômico, usamos o esquema proposto por Herman e Skillman<sup>17</sup> que apresentam o potencial visto por um elétron para os átomos de Cd e S livres. Entretanto, esse potencial já inclui o exchange (aproximação de Slater), de forma que é melhor partir dos orbitais tabelados por Herman e Skillman, calcular a densidade de carga atômica, de onde se obtém o potencial coulombiano - que difere do potencial visto por um elétron pelo tempo de exchange (vide Secção II.2).

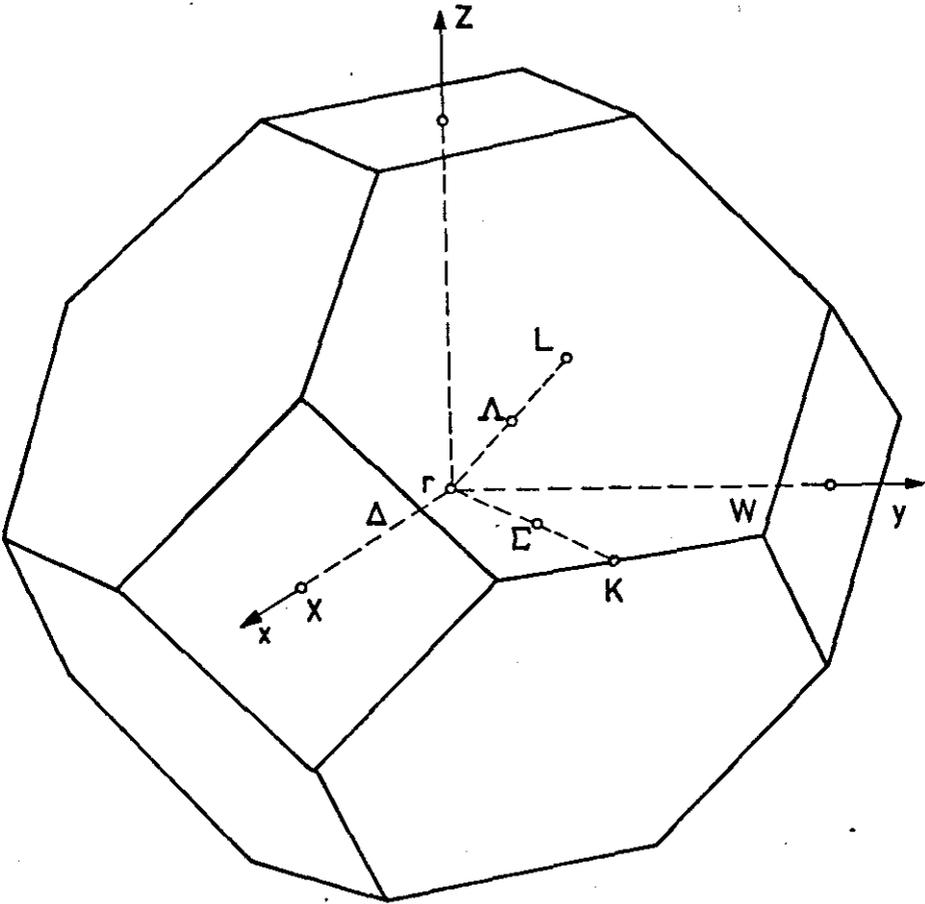


FIGURA IV\_1

ZONA DE BRILLOUIN PARA A ESTRUTURA  
ZINC BLENDE

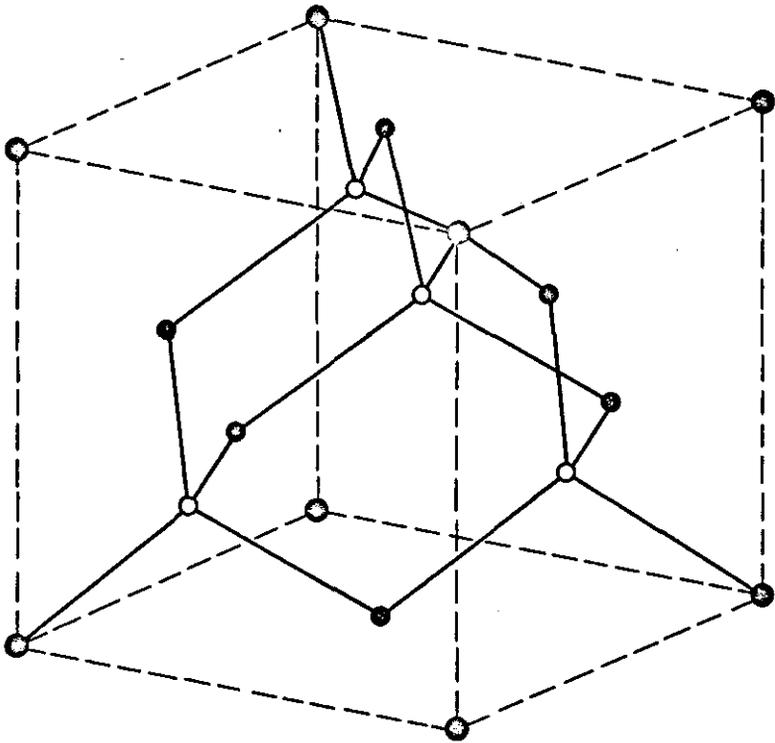


FIGURA IV\_2

ESTRUTURA CRISTALINA DO  $ZnS$

TABELA IV.1 - Número de átomos de cada tipo (1 ou 2) em cada camada.

C	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	$\sqrt{75}/4$

Para encontrar a contribuição devida aos átomos vizinhos, distribuimos os átomos em esferas centradas em Cd e S, determinando quantos átomos de cada tipo estão em cada camada. O resultado é mostrado na Tabela IV.1, onde o átomo tipo 1 pode ser Cd ou S, conforme a esfera esteja centrada em Cd ou S.

Conhecendo, então, a teoria desenvolvida no Capítulo II e, com auxílio de um programa simples, podemos obter o potencial cristalino, visto pelos átomos de Cd e S.

Em seguida, encontramos os raios das esferas "muffin-tin", achando o ponto de potencial comum a átomos de Cd e S mais próximos, como mostrado na Figura IV.3.

Escolhemos, inicialmente, o potencial constante como metade do valor do potencial comum, no ponto onde as esferas se tocam:

$$V_{\text{const.}} = -0,675 \text{ Ry}$$

Esta média, embora mais pobre que a obtida fazendo a média espacial do potencial cristalino na região de ondas planas, tem a vantagem de ser muito mais simples que a outra. Ademais, iremos variar este potencial constante e ver como isso afeta o "gap".

#### IV.3 - Cálculo dos autovalores

Para obtermos as funções de onda e os níveis de energia - num ponto  $\vec{k}_0$  da zona de Brillouin, usando a teoria apresentada na Seção II.5, devemos resolver a equação secular:

$$\det \left\{ H-E \right\}_{\vec{g}, \vec{g}'} = 0 \quad (\text{IV.1})$$

Vejamos, em linhas gerais, os passos seguidos para isso.

Devemos lembrar que a dimensão da matriz do determinante - desta equação é o número de APW's do conjunto de expansão das autofunções, que é infinito. A experiência, no entanto, tem mostrado - que um pequeno número de  $\vec{g}$ 's, próximos da origem, dá uma precisão - razoável. Sabendo que as APW's transformam-se, sob as operações R do grupo  $G_{\vec{g}}(\vec{k}_0)$ , como ondas planas comuns, podemos encontrar um número de  $\vec{g}$ 's, tais que:

$$\rho_{ij}^{\Gamma_{\alpha}} e^{i\vec{g}_j \cdot \vec{r}} \propto \sum_R \Gamma_{ij}^* (R) R e^{i\vec{g}_j \cdot \vec{r}} \neq 0 \quad (\text{IV.2})$$

onde, variando j, tomamos apenas aqueles para os quais os resultados dão combinações diferentes de ondas planas. Usamos, então, a - expansão da função de Bloch em quinze desses vetores, para cada representação irreduzível  $\Gamma_{\alpha}$  de  $G_0(\vec{k}_0)$ , onde escolhemos

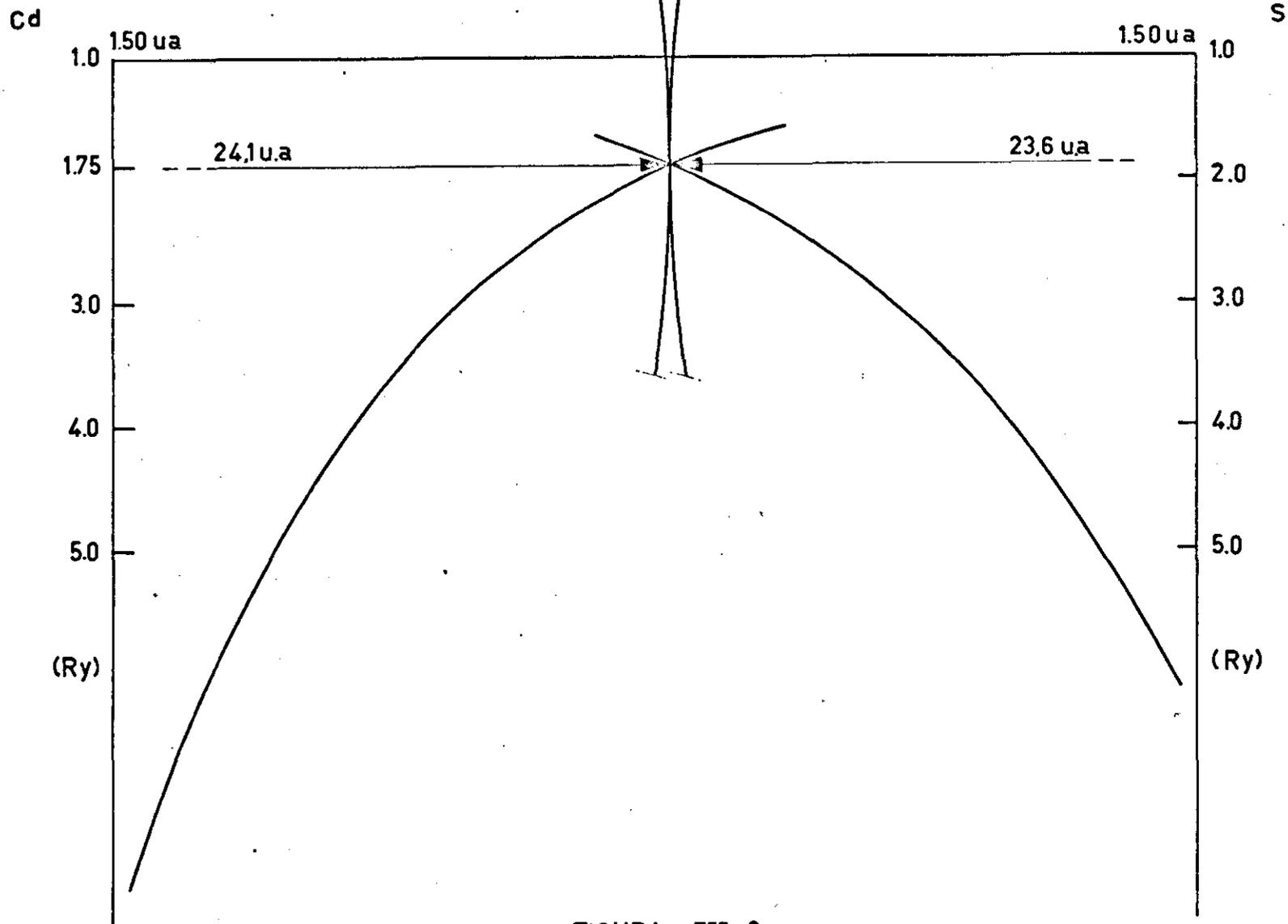


FIGURA IV-3

POTENCIAL CRISTALINO E RAIO DAS ESFÉRAS "MUFFIN-TIN"

$$\vec{k}_0 = \frac{\pi}{a} (0, 0, 0)$$

Foi escolhido o ponto  $\Gamma$  para se efetuar o cálculo APW inicial, por ser o ponto de maior simetria da zona, tornando, assim, o cálculo mais simples e abreviando o tempo de cálculo ao máximo possível.

Na Equação (II.41) aparece uma série em  $\ell$

$$4\pi \sum_{\ell=0}^{\infty} \gamma_{gg'\ell} \left. \frac{(R_p^2 u'_{\ell}(\vec{r}, E_n))}{u_{\ell}(r, E_n)} \right|_{r=R_p}$$

onde  $R_p$  é o raio da esfera  $p$  na aproximação "muffin-tin". O momento angular orbital  $\ell$  pode variar de 0 a  $\infty$ . No entanto, a série converge, rapidamente, de modo que um pequeno número de  $\ell$ 's é suficiente. A experiência tem mostrado que se somarmos de  $\ell = 0$  a  $\ell = 13$ , temos uma precisão muito boa.

Temos, então, um programa que calcula:

i) as derivadas logarítmicas

$$\frac{u'_{n,\ell,E}(R_n)}{u_{n,\ell,E}(R_n)}$$

onde  $u(r)$  é a solução da equação radial (II.14). O método de Noumerov é utilizado para resolver esta equação.

ii) os fatores  $\alpha_{g,g'}^{\vec{g},\vec{g}'}$ ,  $\beta_{g,g'}^{\vec{g},\vec{g}'}$  e  $\gamma_{g,g'}^{\vec{g},\vec{g}'}$ , que independem das energias. Estes fatores (II.42, II.43, II.44) dependem apenas dos elementos de simetria, dos vetores da rede recíproca e dos valores de  $\ell$ . Por causa disso, esta parte do cálculo é feita isoladamente para cada representação, independente da parte em que aparece o valor de  $E$ .

O programa, finalmente, substitui os resultados dos cálculos acima na matriz  $\{H-E\}_{g,g'}$ . O determinante é, então, encontrado pelo método da triangulação, para cada valor de  $E$ , admitido como parâmetro. Variando  $E$  numa região convenientemente larga, verificamos para quais de seus valores o determinante muda de sinal, obtendo, assim, as raízes da equação secular (Método de Newton).

#### IV.4 - Resultados

Procurando os zeros do determinante, para cada uma das cinco representações de  $G_0(\vec{k}_0)$ , numa faixa de 30 ev, encontramos os resultados apresentados da Tabela IV-2. O "gap" está entre os níveis  $\Gamma_{15v}$  e  $\Gamma_{1c}$  e tem o valor 3.45ev. Este resultado é maior que o

TABELA IV.2 - Níveis de Energia no ponto  $\Gamma$  da zona de Brillouin, obtidos pelo método APW. Deve-se somar  $V_{const} = -0,675 \text{ Ry}$ , para se obter os valores absolutos.

Pot. - 0.8

Nível	Energia (Ry)	Energia (ev)
$\Gamma_{15,4}$	1.089	14.81
$\Gamma_{12,2}$	0.912	12.40
$\Gamma_{1,3}$	0.902	12.26
$\Gamma_{15,3}$	0.624	8.48
$\Gamma_{1,2}$	0.151	2.05
↓ gap		
$\Gamma_{15,2}$	-0.103	-1.40
$\Gamma_{12,1}$ $\Gamma_{15,1}$	-0.734	-9.98
$\Gamma_{1,1}$	-0.999	-13.58

+1.1132

→ 0.9535

+0.6967

0.35  
0.24  
0.16  
0.11  
0.06  
0.04

+0.2084

+0.0241

-0.585286  
-0.5845

0.002

94.10  
-0.8715  
-1.1132

e

e

resultado experimental citado na literatura<sup>1</sup> que é de 2.50ev.

Variamos, então, o valor do potencial constante  $V_{const}$ , observando o efeito desta variação no "gap", como mostrado na Tabela IV.3. Podemos notar que:

- i) O nível de valência e o de condução decrescem quase que linearmente, com o aumento do módulo do potencial constante  $V_{const}$ . O nível de valência decresce mais lentamente que o de condução, fazendo com que o "gap" também decresça com o aumento do módulo de  $V_{const}$ .
- ii) O valor experimental de "gap" 2.5ev é obtido com o potencial de -0,825 Ry. Assim, variando o potencial de -0,675 para -0,825 (22%), variamos o "gap" de 3.45 ev para 2.50 ev (36%), o que mostrou que o "gap" é bastante sensível à variação do potencial constante.

Na Tabela IV.4, apresentamos a composição das funções de onda, ou seja, os termos correspondentes à onda plana (região fora das esferas) e aos membros  $L = 0$ ,  $L = 1$ ,  $L = 2$  e  $L = 3$  da expansão (região dentro das esferas, em torno dos átomos de Cd e S).

Podemos, também, notar que os níveis  $\Gamma_{12,1}$  e  $\Gamma_{15,1}$ , degenerados, correspondem a funções de onda fortemente localizadas no átomo de Cádmiu (Átomo 1), com  $L = 2$ . Isso nos leva a dizer que correspondem ao nível 4d do cádmiu.

TABELA IV.3 - Variação do "gap" e dos níveis de energia do ponto  $\Gamma$  função da variação do potencial constante.

Potencial Constante $V_c$ (Ry)	Nível $\Gamma_{15v}$ Energia		Nível $\Gamma_{1c}$ Energia		Gap	
	Relativa (Ry)	Absoluta (Ry)	Relativa (Ry)	Absoluta (Ry)	(Ry)	(ev)
-0,625	-0,146	-0,771	0,130	-0,495	0,276	3.75
-0,675	-0,103	-0,778	0,150	-0,525	0,253	3.43
-0,725	-0,060	-0,785	0,170	-0,555	0,230	3.13
-0,800	0,003	-0,797	0,199	-0,601	0,196	2.66
-0,900	0,088	-0,812	0,236	-0,664	0,148	2.01

(c. 100.000)

Esja...

100

- c. 625

c. 210

(n)

c. 210

Repr.	Energia	Onda Plana	L = 0		L = 1		L = 2		L = 3	
			Átomo 1	Átomo 2	Átomo 1	Átomo 2	Átomo 1	Átomo 2	Átomo 1	Átomo 2
parac. $\Gamma_{1,1}$	-0,999	0,509 0.636	0,031 0.010	0,456 0.346	0,000 0	0,000 0	0,000 0	0,000 0	0,002 0.006	0,000 0
parac. $\Gamma_{1,2}$	0,151	0,263 0.215	0,181 0.113	0,554 0.640	0,000 0	0,000 0	0,000 0	0,000 0	0,000 0	0,000 0
parac. $\Gamma_{1,3}$	0,901 0.9535	0,643 0.671	0,323 0.300	0,004 0.0	0,000 0.0	0,000 0.0	0,000 0.0	0,000 0.0	0,001 0.0	0,027 0.026
parac. $\Gamma_{12,1}$	-0,735	0,025 0.028	0,000 0	0,000 0	0,000 0	0,000 0	0,973 0.970	0,001 0.001	0,000 0	0,000 0
parac. $\Gamma_{12,2}$	0,912	0,592 0.612	0,000 0	0,000 0	0,000 0	0,000 0	0,048 0.066	0,355 0.317	0,000 0	0,000 0
parac. $\Gamma_{15,1}$	-0,735 -0.5875	0,053 0.047	0,000 0	0,000 0	0,000 0.0	0,024 0.021	0,919 0.929	0,001 0.001	0,000 0	0,000 0
parac. $\Gamma_{15,2}$	-0,103 0.024	0,426 0.429	0,000 0	0,000 0	0,015 0.012	0,496 0.480	0,055 0.071	0,000 0	0,004 0.003	0,001 0.001
parac. $\Gamma_{15,3}$	0,623 0.6567	0,516 0.543	0,000 0	0,000 0	0,193 0.243	0,141 0.06	0,000 0	0,145 0.143	0,003 0.002	0,000 0
parac. $\Gamma_{15,4}$	1,089 0.1132	0,169 0.056	0,000 idem	0,000 idem	0,026 0.00005	0,788 0.935	0,000 0.007	0,002 0.000	0,008 0	0,004 0

→ 30

CAPÍTULO V

CÁLCULO DAS FAIXAS DE ENERGIA NOS EIXOS DE SIMETRIA

V.1 - Cálculo dos elementos de matriz de  $\vec{p}$

Conhecendo os níveis de energia e as funções de onda em  $\Gamma$ , aplicamos o método  $\vec{k} \cdot \vec{p}$ , desenvolvido no Capítulo III, para encontrar os níveis de energia em qualquer outro ponto da zona de Brillouin.

Primeiramente, precisamos dos elementos de matriz de  $\vec{p}$ . Usando regras de seleção, podemos eliminar os elementos que são nulos, lembrando que a matriz do operador  $\vec{p}$  é auto-adjunta pois ele é um operador hermiteano.

O grupo do operador  $p_x$  é um subgrupo de Td constituído por quatro elementos, que são aqueles que deixam x invariante e cada um deles forma uma classe. Na Tabela V.1 apresentamos a tabela de caracteres do grupo de  $p_x$ . Por meio de transformações unitárias convenientes podemos transformar as matrizes das representações irredutíveis de Td, correspondentes aos elementos do grupo de  $p_x$ , na forma diagonal em blocos correspondentes às representações irredutíveis deste último. A Tabela V.2 mostra esta redução e, também as matrizes unitárias da redução e a base das representações irredutíveis. Para os grupos dos operadores  $p_y$  e  $p_z$  reduções idênticas são feitas.

Por outro lado, sabemos que  $\vec{p}$  se transforma como  $\Gamma_{15}$ , para as operações do grupo Td, e que

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

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

$$\Gamma_{15} \otimes \Gamma_{15} \equiv \Gamma_1 \oplus \Gamma_{12} \oplus \Gamma_{15} \oplus \Gamma_{25}$$

Assim, podemos, a priori, saber quais os elementos de matriz de  $\vec{p}$  que poderão ser diferentes de zero. Na Tabela V.3 mostramos estes elementos para as representações irredutíveis de interesse e, na Tabela V.4, utilizando as propriedades de transformações de base das representações irredutíveis e as reduções dos grupos dos operadores  $p_y$  e  $p_z$ , indicamos todos os elementos de  $\vec{p}$  diferentes de zero.

Na Tabela V.5, apresentamos os resultados encontrados para os elementos de matriz de  $\vec{p}$  entre as funções de onda transformadas, isto é, funções que, para as operações do grupo  $p_x$ , se transformam de acordo com as representações irredutíveis do grupo deste último operador.

TABELA V - 1 : Tabela de caracteres do grupo  $D_4$

	E	$C_4^2$	$JC_2$	JC
$\Lambda_1$	1	1	1	1
$\Lambda_2$	1	1	-1	-1
$\Lambda_3$	1	-1	1	-1
$\Lambda_4$	1	-1	-1	-1

TABELA V.2 - Redução das representações irreduzíveis do Grupo Td em representações irreduzíveis do Grupo de  $p_x$

( $a = \sqrt{2}/2$ ,  $b = 1/2$ ,  $c = 3/2$ )

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

TABELA V.3 - Elementos de matriz de  $\vec{p}$  diferente de zero (entre funções de onda transformadas)

$$\langle \Gamma_1 | \hat{p}_x | \Gamma_{15;1}^{(T)} \rangle = \langle \Gamma_1 | \hat{p}_x | \Gamma_{15;1} \rangle = M_{1;15}$$

$$\langle \Gamma_{12;1}^{(T)} | \hat{p}_x | \Gamma_{15;1}^{(T)} \rangle = \langle \Gamma_{12;1}^{(T)} | \hat{p}_x | \Gamma_{15;1} \rangle = M_{12;15}$$

$$\langle \Gamma_{15;1}^{(T)} | \hat{p}_x | \Gamma_{15;1} \rangle = \langle \Gamma_{15;1} | \hat{p}_x | \Gamma_{15;1} \rangle = {}^{(1)}M_{15;15}$$

$$\langle \Gamma_{15;2}^{(T)} | \hat{p}_x | \Gamma_{15;2}^{(T)} \rangle = {}^{(2)}M_{15;15}$$

$$\langle \Gamma_{15;3}^{(T)} | \hat{p}_x | \Gamma_{15;3}^{(T)} \rangle = {}^{(3)}M_{15;15}$$

TABELA V.4 - Elementos de matriz  $\vec{p}$  diferentes de zero.

$$\begin{aligned}
 \langle \Gamma_1 | p_x | \Gamma_{15,1} \rangle &= \langle \Gamma_1 | p_y | \Gamma_{15,2} \rangle &= \langle \Gamma_1 | p_z | \Gamma_{15,3} \rangle &= M_{1;15} \\
 \langle \Gamma_{12,1} | p_x | \Gamma_{15,1} \rangle &= -\langle \Gamma_{12,1} | p_y | \Gamma_{15,2} \rangle &= -(1/\sqrt{3}) \langle \Gamma_{12,2} | p_x | \Gamma_{15,1} \rangle \\
 &= -(1/\sqrt{3}) \langle \Gamma_{12,2} | p_x | \Gamma_{15,2} \rangle &= \\
 &= (\sqrt{3}/2) \langle \Gamma_{12,2} | p_x | \Gamma_{15,3} \rangle &= (\frac{\sqrt{3}}{2}) M_{12;15} \\
 \langle \Gamma_{15,1} | p_x | \Gamma_{15,1} \rangle &= \langle \Gamma_{15,2} | p_y | \Gamma_{15,2} \rangle &= \langle \Gamma_{15,3} | p_z | \Gamma_{15,3} \rangle &= {}^{(1)}M_{15;15} \\
 \langle \Gamma_{15,1} | p_x | \Gamma_{15,1} \rangle &= \langle \Gamma_{15,1} | p_z | \Gamma_{15,1} \rangle &= \langle \Gamma_{15,2} | p_x | \Gamma_{15,2} \rangle &= \\
 &= \langle \Gamma_{15,2} | p_z | \Gamma_{15,2} \rangle &= \langle \Gamma_{15,3} | p_x | \Gamma_{15,3} \rangle &= \\
 &= \langle \Gamma_{15,3} | p_y | \Gamma_{15,3} \rangle &= {}^{(2)}M_{15;15} \\
 \langle \Gamma_{15,1} | p_z | \Gamma_{15,2} \rangle &= \langle \Gamma_{15,1} | p_y | \Gamma_{15,3} \rangle &= \langle \Gamma_{15,2} | p_z | \Gamma_{15,1} \rangle &= \\
 &= \langle \Gamma_{15,2} | p_x | \Gamma_{15,3} \rangle &= \langle \Gamma_{15,3} | p_y | \Gamma_{15,1} \rangle &= \\
 &= \langle \Gamma_{15,3} | p_x | \Gamma_{15,2} \rangle &= {}^{(3)}M_{15;15}
 \end{aligned}$$

TABELA V.5 - Elementos de matriz do momentum  $M_{\alpha, \beta}^{m, n}$  ( $\alpha$  e  $\beta$  designar as representações,  $m$  e  $n$  designam os níveis correspondentes a  $\alpha$  e  $\beta$  respectivamente) em  $\hbar/m$  ua.

Elemento	Parte Real	Parte Imaginária
$M_{1;15}^{1;1}$	-0,6311	0,5435
$M_{1;15}^{2;1}$	0,5315	-0,2715
$M_{1;15}^{3;1}$	-0,09163	0,1717
$M_{1;15}^{1;2}$	-0,7618	0,9227
$M_{1;15}^{2;2}$	0,6348	-0,6357
$M_{1;15}^{3;2}$	0,002949	-0,02580
$M_{1;15}^{1;3}$	0,2508	-0,3414
$M_{1;15}^{2;3}$	-0,1107	0,09364
$M_{1;15}^{3;3}$	0,3965	-0,1796
$M_{1;15}^{1;4}$	-0,03451	0,03356
$M_{1;15}^{2;4}$	0,02880	0,001508
$M_{1;15}^{3;4}$	0,07859	-0,05897
$M_{12;15}^{1;1}$	0,03067	0,03269
$M_{12;15}^{2;1}$	0,6326	-0,7698
$M_{12;15}^{1;2}$	0,04212	0,1977
$M_{12;15}^{2;2}$	3,853	-2,462
$M_{12;15}^{1;3}$	-0,2974	-0,9758
$M_{12;15}^{2;3}$	-1,412	1,149
$M_{12;15}^{1;4}$	-0,1485	-0,09048

TABELA IV.5 - Continuação

Elemento	Parte Real	Parte Imaginária
$M_{12;15}^2 ; 4$	-0,3261	2,226
(3) $M_{15;15}^1 ; 1$	-0,01716	0,0000
(3) $M_{15;15}^1 ; 2$	-0,2450	-0,8531
(3) $M_{15;15}^1 ; 3$	-0,05817	-0,2713
(3) $M_{15;15}^1 ; 4$	-0,3891	0,6584
$M_{15;15}^2 ; 2$	-0,003365	0,0000
$M_{15;15}^2 ; 3$	-0,2407	1,652
$M_{15;15}^2 ; 4$	-0,0007119	0,0007349
$M_{15;15}^3 ; 3$	0,04598	0,0000
$M_{15;15}^3 ; 4$	0,3966	-0,4604
$M_{15;15}$	-0,0005381	0,0000

## V.2 - Resultados para as faixas de energia nos eixos de simetria

Tendo os valores dos elementos de matriz do momentum e dos níveis de energia no ponto  $\Gamma$ , podemos resolver a equação secular (III.6). Efetuamos o cálculo em dez pontos sôbre cada um dos eixos  $\Delta$ ,  $\Lambda$  e  $\Sigma$ , obtendo as faixas de energia apresentadas nas Figuras - V.1, V.2, V.3.

Pelos resultados obtidos podemos observar que o CdS é um semiconductor de "gap" direto, localizado no centro da zona de Brillouin ( ponto  $\Gamma$  )

Comparando nossos resultados com os outros já existentes, podemos afirmar que:

a) nossos resultados não diferem, qualitativamente, dos resultados de Herman e outros<sup>3</sup>, que calcularam as faixas num intervalo bem menor que os nossos (15ev). Quando comparados aos de Stuckel e outros<sup>2</sup>, verifica-se que a diferença fundamental consiste no facto de deles apresentar o nível correspondente do nível atômico 4d do cádmio muito baixo do encontrado por nós. Entretanto, Herman e Skillman<sup>17</sup> encontram para o nível 4d do cádmio atômico o valor - 1.344 Ry que está bastante próximo daquela por nós encontrado : -1.409 Ry .

A fim de estudarmos a influência do valor do "gap" no aspecto geral das faixas de energia, variamos o seu valor para 2,50 eV - (mantendo todos os outros valores inalterados) e calculamos as faixas de energia no eixo  $\Lambda$ . Os resultados estão apresentados na Figura V.4. Por ela pode-se observar que não houve mudança considerável, a não ser na região do "gap" próxima ao ponto  $\Gamma$ .

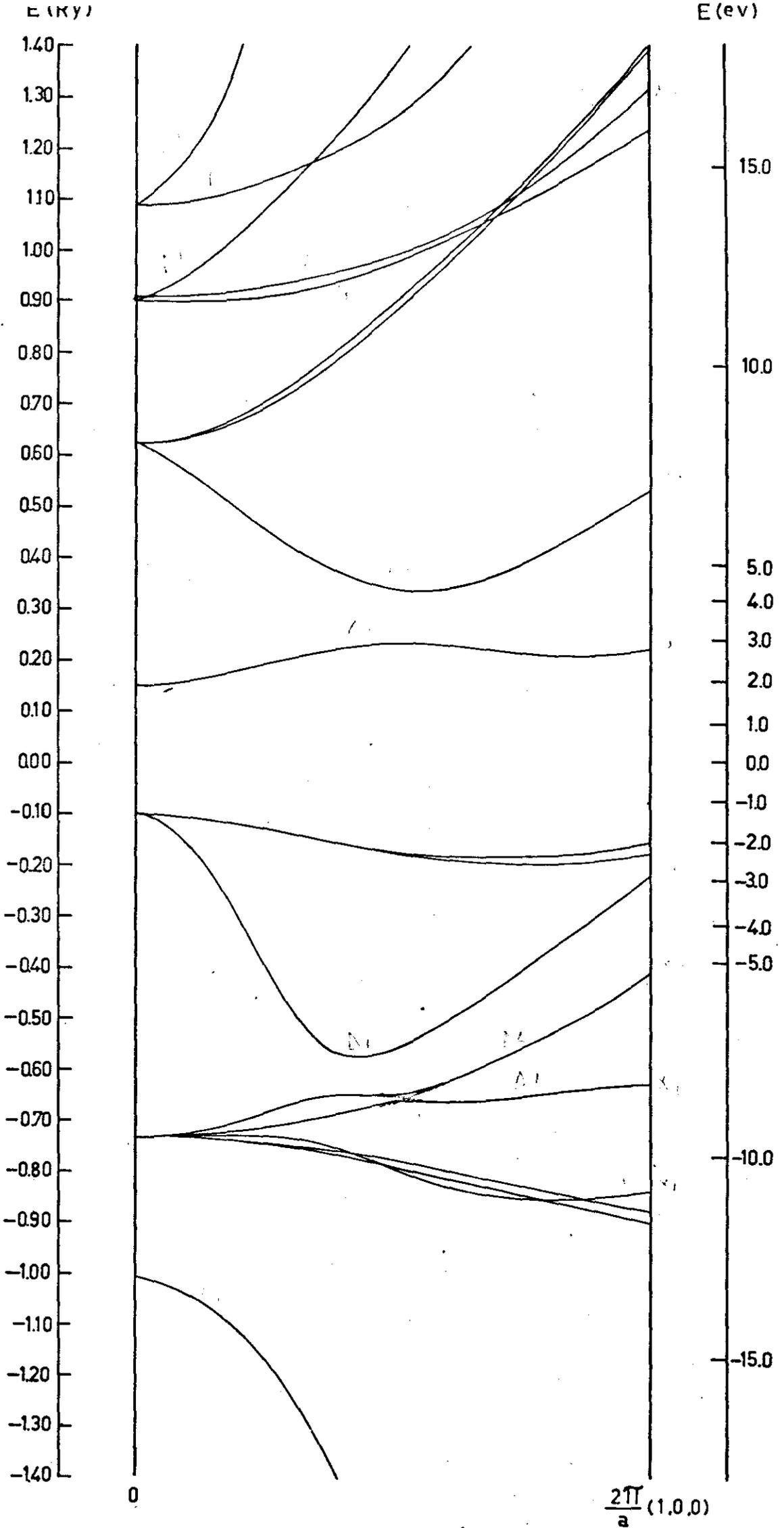


FIGURA V-1

FAIXAS DE ENERGIA PARA O EIXO  $\Delta$ , CALCULADAS PELO MÉTODO  $\vec{k} \cdot \vec{p}$ .

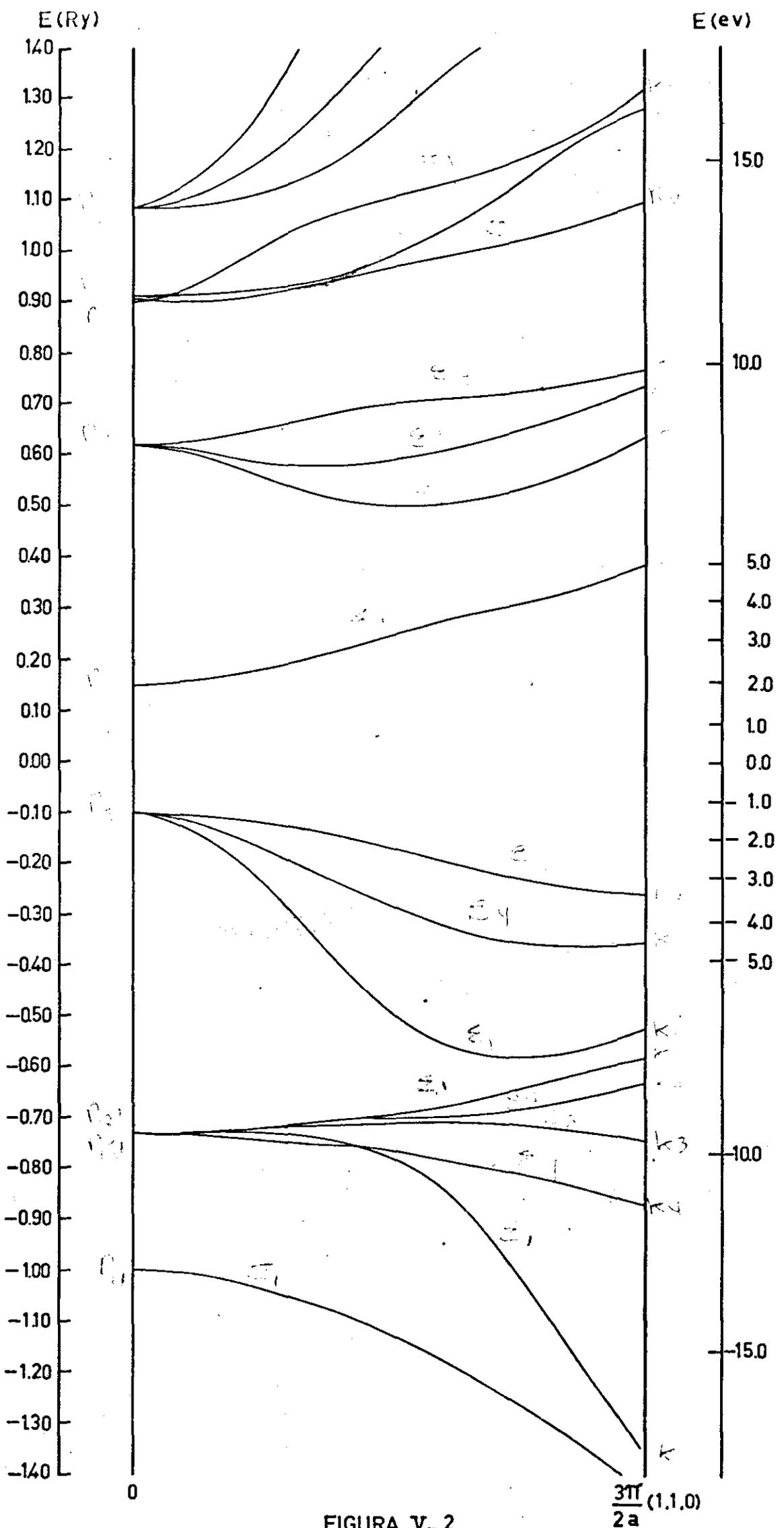


FIGURA V-2

FAIXAS DE ENERGIA NO EIXO  $\Sigma$  CALCULADAS  
PELO MÉTODO K. P.

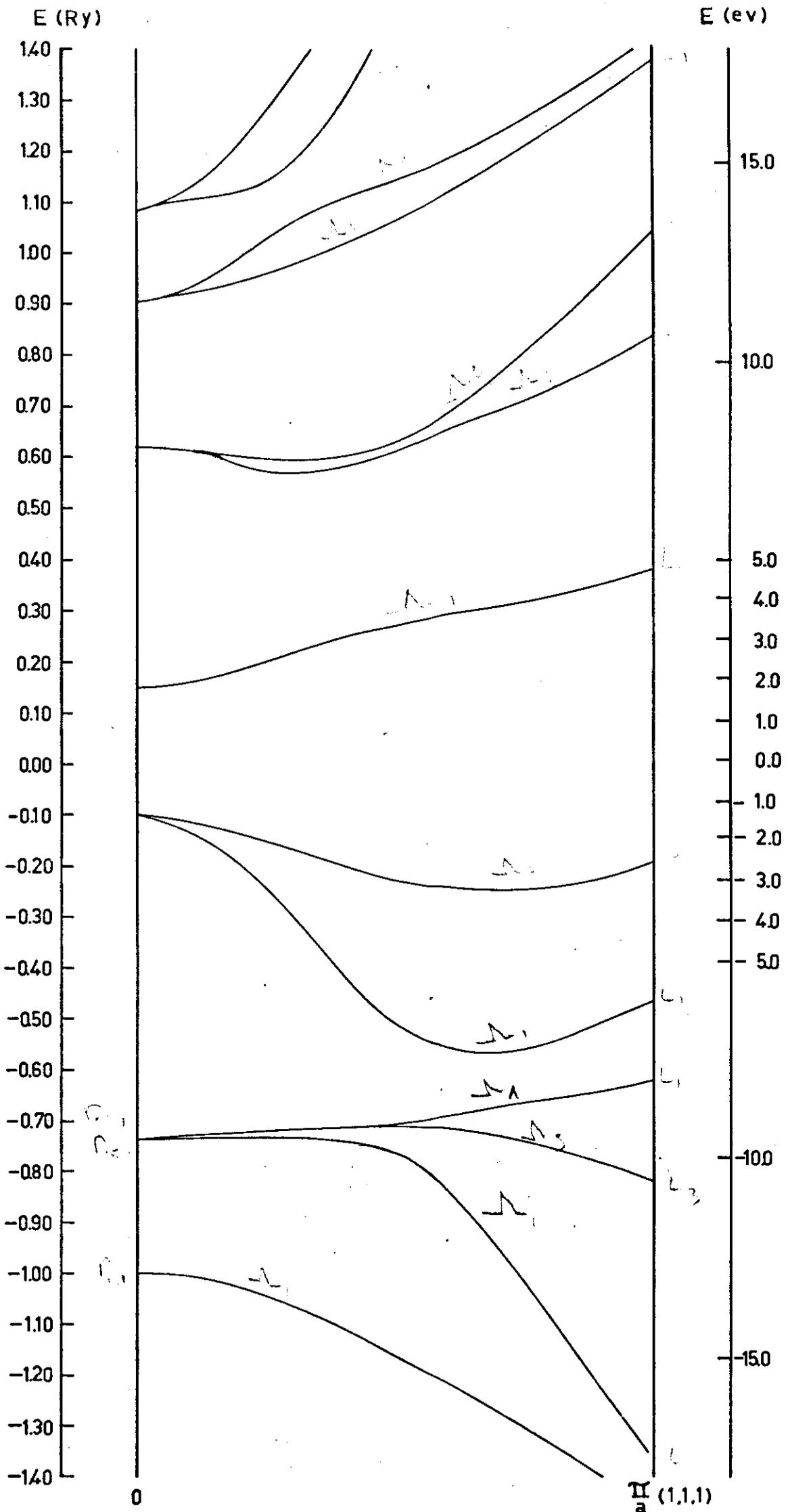


FIGURA V-3

FAIXAS DE ENERGIA PARA O EIXO  $\Lambda$  CALCULADAS PELO MÉTODO  $\vec{k} \cdot \vec{p}$ .

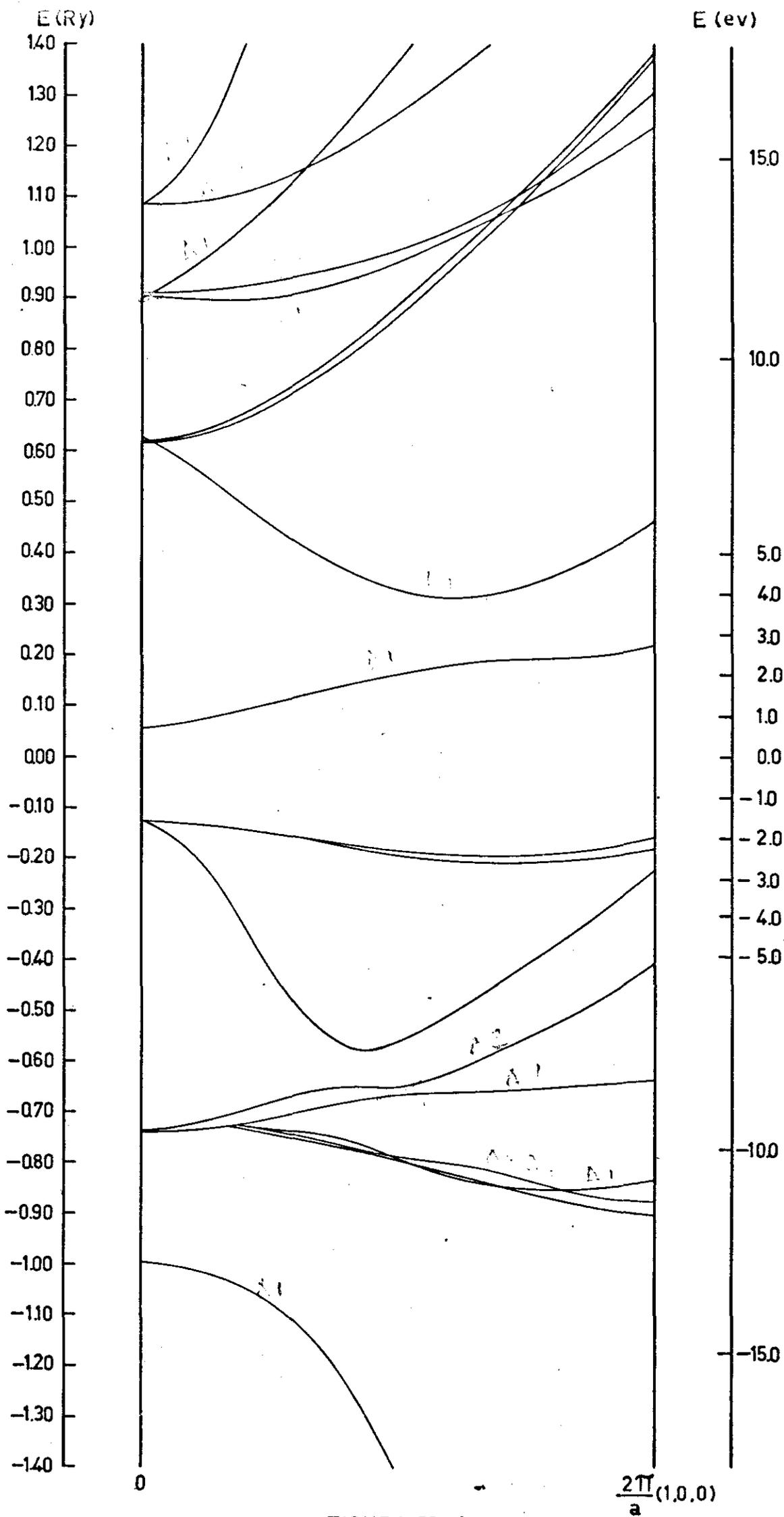


FIGURA V-4

FAIXAS DE ENERGIA DO CdS; PARA EIXO  $\Delta$ , USANDO "gap" EXPERIMENTAL.

CAPÍTULO VI

CONCLUSÕES

Determinamos, no presente trabalho, as faixas de energia não-relativísticas do CdS, semicondutor II-VI de "gap" direto - (ponto  $\Gamma$ ) e estrutura "zinc-blend", através do método APW- $\vec{k} \cdot \vec{p}$ .

Como foi dito anteriormente, a aproximação muffin-tin para o potencial cristalino, na qual o método APW utilizado está baseado, deve apresentar bons resultados para estruturas de grande fator de empilhamento, daí ter sido o seu emprego praticamente confinado a tais casos. Só recentemente é que aplicações foram feitas às estruturas de pequeno fator de empilhamento (diamante<sup>(19)</sup> e zinc-blend<sup>(20)</sup>). Para estas o método convencionalmente utilizado é o OPW (ondas planas ortogonalizadas) e suas variações, combinado com o método do pseudopotencial.

Dentre os semicondutores II-VI de estrutura zinc-blend foi escolhido o CdS não apenas pelo seu interesse tecnológico geral, mas por estar ele sendo estudado por grupos experimentais do Departamento. Além disso, a determinação do esquema de faixas do material serviria para elucidar algumas discrepâncias básicas existentes entre os cálculos já existentes (principalmente quanto aos níveis, em  $\Gamma$ , provenientes do nível 4d do Cd), assim como explicar os dados experimentais publicados.

De um modo geral nossos resultados, apesar de não levarem em conta correções relativísticas e as devidas à utilização da aproximação "muffin-tin" para o potencial, não diferem qualitativamente dos resultados obtidos. Quantitativamente, entretanto, discrepâncias existem.

Da análise da Tabela V.4 várias conclusões podem ser obtidas, a saber:

- a) o nível de valência ( $\Gamma_{15,2}$ ) apresenta 43% de sua função de onda localizada na região fora das esferas e quase 50% em torno do átomo de S (função do tipo p), enquanto que o nível de condução ( $\Gamma_{1,2}$ ) apresenta apenas 26% na região de onda plana, 18% em torno do átomo de Cd (função do tipo S) e 55% em torno do átomo de S (função do tipo S). A sensibilidade de cada nível à variação do potencial constante depende da composição da função de onda. A primeira vista, como a função de onda correspondente ao nível  $\Gamma_{15,2}$  está mais localizada na região de onda plana que aquela correspondente ao nível  $\Gamma_{1,2}$ , poderíamos es-

perar variação mais forte no primeiro em comparação com o segundo. Entretanto, uma função do tipo S, deve ser muito mais sensível à variação do potencial constante que uma do tipo p. Desta forma, não é estranho que o nível  $\Gamma_{15,2}$  decresça mais lentamente que o de condução, acarretando uma diminuição do "gap" com o aumento do módulo de  $V_{const}$ .

Estas funções, ainda apresentam grande contribuição dentro das esferas, donde pode-se concluir que as correções relativísticas deveriam desempenhar papel importante. Entretanto, como a concentração ocorre principalmente em torno do átomo de S (o mais leve) não se devem esperar correções enormes.

b) abaixo do nível de valência (energia menor) aparecem os níveis  $\Gamma_{15,1}$  e  $\Gamma_{12,1}$  degenerados, os quais correspondem ao nível atômico 4d do Cd (mais de 90% das funções de onda desses níveis correspondem ao termo  $\ell = 2$  em torno do átomo de Cd). Estes níveis aparecem no cálculo de Herman<sup>3</sup>, mas não de Stukel e Euwema<sup>2</sup> e o valor de sua energia não difere muito daquela do nível atômico-4d do Cd<sup>17</sup>.

c) de um modo geral os níveis encontrados em  $\Gamma$  apresentam 40 a 60% de suas funções de onda situados na região de onda plana, excetuando-se os níveis de valência provenientes do nível atômico 4d do Cd e os níveis de condução  $\Gamma_{1,2}$  e  $\Gamma_{15,4}$ , que apresentam percentagem muito menor. É de se esperar, portanto, que as correções devido à utilização da aproximação "muffin-tin" - para o potencial não devam alterar substancialmente o esquema de faixas obtido, embora, certamente, irão modificar quantitativamente os resultados encontrados. A correção devido ao fato do potencial não ser constante fora da esfera pode ser facilmente levada em consideração, expandindo o potencial cristalino, na região considerada, em série de Fourier. Já as correções ao potencial muffin-tin na região dentro das esferas (contribuições não-esféricas) podem ser levadas em conta como perturbação. Correções relativísticas poderão ser importantes para alguns níveis, principalmente aquelas devidas à interação spin-órbita.

A influência das correções acima apontadas nas faixas  $k \cdot p$  obtidas não pode ser facilmente discutida, devido ao fato das faixas dependerem de um número grande de níveis de energia e funções de onda em  $\Gamma$ , nas quais as correções influenciam de modo diferente. Entretanto, o aspecto geral das faixas concorda com os já existentes e deixa-nos antever que as discrepâncias quantitativas existentes poderão desaparecer se as correções mencionadas forem realizadas.

APÊNDICE A

Operadores do grupo de ponto Td

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

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

A Tabela AI dá o resultado da aplicação de cada operador R sôbre o vetor:

$$\vec{r} = (x, y, z)$$

A Tabela III traz os traços  $\chi_{\Gamma_{\alpha}}$  das diferentes classes nas representações  $\Gamma_{\alpha}$ .

Devemos observar, ainda, que, para o vetor

$$\vec{k} = (\pi/a)(0, 0, 0),$$

o grupo  $G_0(k_0)$  é o próprio grupo Td.

TABELA AI - Resultado da aplicação de cada operador R sôbre o vetor  $\vec{r} = (x, y, z)$

Operação	Efeito em (x,y,z)	Classe
R <sub>1</sub>	(x,y,z)	E
R <sub>2</sub>	(-x,-y,z)	3C <sub>4</sub> <sup>2</sup>
R <sub>3</sub>	( x,-y,-z)	
R <sub>4</sub>	(-x, y,-z)	
R <sub>5</sub>	( z, x, y)	
R <sub>6</sub>	( y, z, x)	8C <sub>3</sub>
R <sub>7</sub>	( z,-x,-y)	
R <sub>8</sub>	(-y,-z, x)	
R <sub>9</sub>	(-z,-x, y)	
R <sub>10</sub>	(-y, z,-x)	
R <sub>11</sub>	(-z, x,-y)	
R <sub>12</sub>	( y,-z,-x)	
R <sub>13</sub>	( y,-x,-z)	
R <sub>14</sub>	(-y, x,-z)	
R <sub>15</sub>	(-x, z,-y)	
R <sub>16</sub>	(-x,-z, y)	
R <sub>17</sub>	(-z,-y, x)	
R <sub>18</sub>	( z,-y,-x)	
R <sub>19</sub>	(-y,-x, z)	6 JC <sub>2</sub>
R <sub>20</sub>	(-z, y,-x)	
R <sub>21</sub>	( x,-z,-y)	
R <sub>22</sub>	( y, x, z)	
R <sub>23</sub>	( z, y, x)	
R <sub>24</sub>	( x, z, y)	

TABELA AII - Matrizes e Tabela de caracteres das representações do grupo de ponto Td .

	E	$3C_4^2$			$8C_3$								$6C_2$						$6C_2$						
	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>	R <sub>6</sub>	R <sub>7</sub>	R <sub>8</sub>	R <sub>9</sub>	R <sub>10</sub>	R <sub>11</sub>	R <sub>12</sub>	R <sub>13</sub>	R <sub>14</sub>	R <sub>15</sub>	R <sub>16</sub>	R <sub>17</sub>	R <sub>18</sub>	R <sub>19</sub>	R <sub>20</sub>	R <sub>21</sub>	R <sub>22</sub>	R <sub>23</sub>	R <sub>24</sub>	
$(\Gamma_1)_{11}$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	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	-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	$\frac{\sqrt{3}}{2}$	$-\frac{\sqrt{3}}{2}$	$\frac{\sqrt{3}}{2}$	$-\frac{\sqrt{3}}{2}$	$\frac{\sqrt{3}}{2}$	$-\frac{\sqrt{3}}{2}$	$\frac{\sqrt{3}}{2}$	$-\frac{\sqrt{3}}{2}$	0	0	$-\frac{\sqrt{3}}{2}$	$-\frac{\sqrt{3}}{2}$	$\frac{\sqrt{3}}{2}$	$\frac{\sqrt{3}}{2}$	0	$\frac{\sqrt{3}}{2}$	$-\frac{\sqrt{3}}{2}$	0	$\frac{\sqrt{3}}{2}$	$-\frac{\sqrt{3}}{2}$	
$(\Gamma_{12})_{21}$	0	0	0	0	$\frac{\sqrt{3}}{2}$	$\frac{\sqrt{3}}{2}$	$-\frac{\sqrt{3}}{2}$	$-\frac{\sqrt{3}}{2}$	$\frac{\sqrt{3}}{2}$	$-\frac{\sqrt{3}}{2}$	$\frac{\sqrt{3}}{2}$	$-\frac{\sqrt{3}}{2}$	0	0	$-\frac{\sqrt{3}}{2}$	$-\frac{\sqrt{3}}{2}$	$\frac{\sqrt{3}}{2}$	$\frac{\sqrt{3}}{2}$	0	$\frac{\sqrt{3}}{2}$	$-\frac{\sqrt{3}}{2}$	0	$\frac{\sqrt{3}}{2}$	$-\frac{\sqrt{3}}{2}$	
$(\Gamma_{12})_{22}$	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	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	
$\chi_{\Gamma_{12}}$	2	2			-1								0						0						
$(\Gamma_{15})_{11}$	1	-1	1	-1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-1	-1	0	0	0	0	1	0	0	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	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	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	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	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	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	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	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	0

TABELA AII- Matrizes e Tabela de Caracteres das representações irreduzíveis do grupo de ponto Td.

(Continuação)

$\chi_{\Gamma_{15}}$	3	-1	0	1	-1
$(\Gamma_{25})_{11}$	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
$\chi_{\Gamma_{25}}$	3	-1	0	1	-1

APÊNDICE B

Determinação dos vetores  $\vec{g}$  a serem considerados na expansão das APW's

Como estamos interessados em calcular os estados eletrônicos, usando o método APW no ponto  $\Gamma$ , temos:

$$\vec{k}_0 = \frac{2\pi}{a} (0,0,0)$$

Os vetores  $\vec{g}$  serão, então, iguais a vetores da rede recíproca, que expressos em função dos versores  $\vec{e}_x, \vec{e}_y, \vec{e}_z$  ficam :

$$K_m = \frac{2\pi}{a} (M_1 \vec{e}_x + M_2 \vec{e}_y + M_3 \vec{e}_z)$$

sendo  $M_1, M_2, M_3$  ou todos pares ou todos ímpares.

Aplicando a (IV.2), podemos saber, para cada representação, quais os  $\vec{g}$ 's que contribuem na expansão. Assim, encontramos os resultados da Tabela B.1, onde a 4<sup>a</sup> componente é formada pelo índice  $j$ , conforme (IV.2), e por um sinal (que serve para distinguir representações de mesma dimensão). Os quinze vetores são escolhidos na ordem crescente do módulo.

TABELA B.1 - Vetores para a expansão da função de Bloch em APW's

⊕
⊖
⊕
⊖
⊖

$\Gamma_1$				$\Gamma_2$				$\Gamma_{12}$				$\Gamma_{15}$				$\Gamma_{25}$			
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	-3	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	0	-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.- M. Cardona, M. Weinstein e G.A. Wolff, Phys. Rev. 150, A633 (1965)
- 2.- D.J. Stuckel, R.N. Euwema, T.C. Collins, L.R. Kortum, Phys.Rev. 179, nº 3, 740 (1969)
- 3.- F. Herman, R.L. Kortum, C.D. Kuglin e J.L. Shay, II - VI Semiconducting Compounds - 1967 International Conference (pag.503)
- 4.- J.C. Slater, Phys. Rev. 51, 151 (1937)
- 5.- M. Cardona e F.H. Pollack, Phys. Rev. 142, 530 (1966)
- 6.- N.J. Parada, Phys. Rev. B3, 2042 (1971)
- 7.- D.R. Hartree, Proc. Cambridge Phil. Soc. 24, 111 (1928)
- 8.- V.A. Fock, Zs. Phys. 61, 126 (1930)  
62, 795 (1930)
- 9.- J.C. Slater, Phys. Rev. 81, 385 (1951)
- 10.- J.E. Robinson, F. Bassani, J.R. Schrieffer e R.S. Knox, Phys. Rev. Letters 9, 215 (1962)
- 11.- W. Kohn e L. Sham, Phys. Rev. 140, A1133 (1965)
- 12.- L.G. Ferreira, J. Phys. Chem. Solids 30, 1113 (1969)
- 13.- T. Loucks, The Augmented Plane Wave Method, Benjamin Inc. - New York (1967)
- 14.- J.D. Jackson, Classical Eletrodynamics, John Wiley & Sons, Inc. New York (1962)
- 15.- W.B. Pearson, Handbook of Lattice Spacing and Structure of Metals, Pergamon Press (1967)
- 16.- L. Roth, Physics and Chemistry of II-VI Compounds - Aven e Prenter (1965)
- 17.- F. Herman e S. Skillman, Atomic Structure Calculations - Prentice Hall - New Jersey - 1962
- 18.- J. Wood, APW Manual (MIT - Não Publicado)
- 19.- J. Rezende - Tese apresentada ao Instituto de Física da USP para obtenção do título de Doutor.
- 20.- I.C.C. Lima - Tese apresentada ao Instituto de Física da UEC para obtenção do título de Mestre em Ciências.