

Universidade Estadual de Campinas

Instituto de Física "Gleb Wataghin"

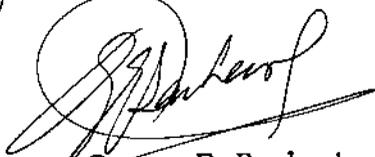
# Estudo da estrutura eletrônica dos semicondutores PbTe, PbS e PbSe

José Arturo Valdivia León

Orientador : Prof. Dr. Gastón Eduardo Barberis

*Este exemplar corresponde  
à redação final da tese  
defendida pelo aluno  
José Arturo Valdivia León  
e aprovada pela Comissão  
Julgadora.*

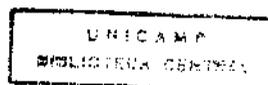
Tese apresentada como pre-requisito  
para a obtenção do Título de Mestre em  
Física pela Universidade Estadual de  
Campinas



Gaston E. Barberis

Fevereiro 1994

*M/7/94*



# Agradecimentos

Meu maior reconhecimento ao professor Gaston Barberis, que além de orientar esta tese, orientou as minhas decisões profissionais no Brasil.

Agradeço ao CNPq pelo apoio financeiro.

Ao povo brasileiro, por que sem a hospitalidade deles a minha estada no Brasil tivesse sido muito pesada; e por que sem eles não existiria o CNPq, e não existiria esta tese.

A vinte e dois milhões de pessoas, que nas piores condições, ainda continuam na luta.

A Yuko e Adriana, pela ajuda e pela infinita gentileza.

A todas as pessoas, que de uma ou outra forma, com seu apoio, seu exemplo ou sua companhia, têm ajudado a que esta tese chegasse ao seu fim.

## Resumo

Este trabalho apresenta a estrutura de bandas e a densidade de estados eletrônicos para os sais de chumbo PbTe, PbS e PbSe, usando o método de Combinação Linear de Orbitais Atômicos parametrizado de Slater e Koster com a base de Vogl  $sp^3s^*$ . O cálculo é feito considerando-se apenas primeiros vizinhos e o hamiltoniano relativista de Pauli. Os resultados mostram que com este simples modelo, que gera uma matriz  $20 \times 20$  e treze parâmetros ajustáveis, é possível reproduzir aceitavelmente as bandas de valência e as primeiras bandas de condução obtidas por cálculos relativistas de Pseudopotenciais Empírico local.

## Abstract

We present here the band structure and the density of states of the lead salts PbTe, PbS and PbSe, resulting from the parametrized Linear Combination of Atomic Orbitals method of Slater and Koster, with the Vogl base  $sp^3s^*$ ; by considering first neighbors and the Pauli's relativistic hamiltonian. Our results show that with this simple model, a  $20 \times 20$  matrix and thirteen adjustable parameters, we can acceptly reproduce the valence and the first conduction bands calculated by relativistic local Empirical Pseudopotential Method.

# Conteúdo

Introdução . . . . .	1
Capítulo 1	
Estrutura Eletrônica em Cristais . . . . .	4
<b>1.1 A estrutura eletrônica e as propriedades dos cristais</b> . . . . .	4
<b>1.2 Aproximação de elétrons independentes</b> . . . . .	5
<b>1.3 Métodos de cálculo de bandas</b> . . . . .	12
1.3.1 Ondas planas . . . . .	14
1.3.2 Ondas quase planas . . . . .	15
1.3.3 Tight Binding (TB) . . . . .	18
Capítulo 2	
Bandas com Orbitais Localizados . . . . .	20
<b>2.1 A ligação forte : «Tight Binding»</b> . . . . .	20
<b>2.2 Parametrização de Slater e Koster</b> . . . . .	25
<b>2.3 O modelo <math>sp^3</math> para semicondutores</b> . . . . .	27
<b>2.4 Teorema de Cancelamento</b> . . . . .	28
<b>2.5 O método Tight Binding de Louie</b> . . . . .	30
<b>2.6 O orbital <math>s^*</math> de Vogl et al.</b> . . . . .	35

## Capítulo 3

Spin - Órbita em LCAO . . . . .	37
<b>3.1 Geralidades</b> . . . . .	37
<b>3.2 Spin-Órbita em cristais</b> . . . . .	40
<b>3.3 Spin-Órbita em LCAO</b> . . . . .	43

## Capítulo 4

Densidade de Estados . . . . .	51
<b>4.1 Geralidades</b> . . . . .	51
<b>4.2 Métodos de integração numérica</b> . . . . .	54
<b>4.3 Integração em Tetraedros</b> . . . . .	57

## Capítulo 5

Estrutura Eletrônica para os sais de chumbo . . . . .	62
<b>5.1 Introdução</b> . . . . .	62
<b>5.2 Estrutura Eletrônica para os sais de chumbo</b> . . . . .	66
5.2.1 O hamiltoniano relativista . . . . .	66
5.2.2 Bandas dos sais de chumbo usando LCAO . . . . .	67
5.2.3 Densidade de estados eletrônicos . . . . .	74

Conclusões . . . . .	81
----------------------	----

Referências . . . . .	82
-----------------------	----

## Introdução

Há aproximadamente sessenta anos iniciou-se o desenvolvimento do cálculo de estados eletrônicos em sólidos cristalinos e durante esse tempo foram estabelecidos poderosos métodos de cálculo que atualmente permitem explicar a maioria das propriedades mensuráveis em cristais. Isto conseguiu-se principalmente com o sucessivo aumento da capacidade computacional com a qual é possível trabalhar com volumes de cálculo cada vez maiores e chegar à precisão necessária.

O cálculo de níveis de energia em sólidos (cálculo de bandas), é uma ferramenta imprescindível para a compreensão das propriedades elétricas, magnéticas e ópticas dos materiais. Porém, o processamento numérico envolvido constitui um formidável trabalho computacional, ainda com as atuais vantagens computacionais. É por esta razão que neste trabalho busca-se estabelecer a eficiência de métodos de cálculo que sejam possíveis usar com computadores pequenos em um tempo razoável. Um caminho para alcançar este objetivo é usar o método LCAO parametrizado<sup>/11/</sup>, que será extensamente discutido aqui. Este método provou ser eficaz para obter modelos universais para as bandas de valência dos rock-salt<sup>/18/</sup> e dos zinc-blenda<sup>/19-20/</sup>, porém não teve sucesso na reprodução das bandas de condução, a não ser que se utilize com um grande número de orbitais de base, o que torneia o cálculo complicado ao ponto de perder a simplicidade que é seu principal objetivo. Esta dificuldade foi resolvida nos trabalhos de S.Louie<sup>/13,28/</sup> e de Vogl et al.<sup>/33/</sup> que formam a base conceitual de nosso trabalho. Vogl et al. introduziram um pseudo orbital chamado  $s^*$  para melhorar as bandas de condução que resultam de um simples modelo  $sp^3$ , isto é, um orbital tipo atômico de simetria tipo s e três de simetria tipo p por cada átomo

da célula unitária, desta forma com a pequena base  $sp^3s^*$  é possível reproduzir aceitavelmente as bandas de valência e as primeiras de condução obtidas por métodos mais sofisticados e computacionalmente muito mais caros. Com a base de Vogl é necessário trabalhar apenas com cinco orbitais por cada átomo da célula unitária e com dez no caso de se estar considerando a variável de spin.

Como objeto de estudo tomamos os compostos IV-VI de sulfeto de chumbo (PbS), telureto de chumbo (PbTe) e seleneto de chumbo (PbSe), família conhecida como os sais de chumbo; estes são semicondutores extremamente interessantes, com propriedades físicas possivelmente únicas entre os compostos polares, o que tem motivado fortemente o estudo da sua física básica a fim de ter uma base científica adequada para otimizar a tecnologia respectiva.

Os sais de chumbo têm uma estrutura de bandas complicada, com importantes efeitos relativistas; em particular a interação spin-órbita nestes compostos é maior que os gaps medidos, o que faz obrigatória a inclusão da variável de spin no cálculo. Apresentaremos aqui as bandas destes semicondutores resultantes do cálculo pelo método LCAO parametrizado com a base de Vogl, que gera matrizes  $20 \times 20$  com 13 parâmetros ajustáveis, utilizando o hamiltoniano totalmente relativista de duas componentes (hamiltoniano de Pauli). Os parâmetros foram ajustados por mínimos quadrados aos resultados obtidos por cálculos relativistas com o Método de Pseudopotenciais Empírico local (EPM)<sup>66/</sup>. Das bandas obtidas, calculamos a densidade de estados eletrônicos usando o método dos tetraedros de Lehmann e Taut<sup>57/</sup>.

Esta tese está escrita de forma de fazer cada capítulo o mais autoconsistente possível, de forma que permita que cada tema tratado possa ser lido independentemente dos outros (tal vez com o custo de alguma repetição em alguns pontos particulares).

No primeiro capítulo, discutimos a aproximação de elétrons independentes, que é a base de qualquer cálculo de estrutura eletrônica. Restringimo-nos ao método autoconsistente de Hartree-Fock e não consideramos correlações fortes entre elétrons. No final do capítulo são comentados superficialmente os principais métodos de cálculo de bandas. No segundo capítulo, é extensamente discutido o método LCAO, os problemas associados à falta de ortogonalidade da base e os efeitos de cancelamento. Introduzimos os métodos de Louie e Vogl e a relação entre eles. O terceiro capítulo apresenta a introdução de spin-órbita em LCAO, previamente é discutido como deve ser entendida a interação em sólidos e o significado da constante de acoplamento partindo do caso atômico. No quarto capítulo expomos as principais idéias do cálculo de propriedades espectrais em sólidos e tratamos em forma especial a densidade de estados. Finalmente no último capítulo, são apresentadas as estruturas eletrônicas dos sais de chumbo, as matrizes Tight Binding (TB) e os parâmetros de ajuste e, como cálculo final, a densidade de estados eletrônicos.

# Capítulo 1

## Estrutura Eletrônica em Cristais

### 1.1 A estrutura eletrônica e as propriedades dos cristais

A compreensão das propriedades macroscópicas dos sólidos, cristalinos ou não, baseada no comportamento dos seus átomos isolados, teve um impressionante desenvolvimento neste século, e foi fortemente motivado pela criação de novas tecnologias nas décadas passadas. No caso de sólidos cristalinos houve um refinamento e uma ampliação das teorias fundamentais, que fizeram possíveis a compreensão de novos experimentos e a solução de antigos problemas não explicados em detalhe.

O método de solução que é conhecido como "aproximação de elétrons independentes" conseguiu a maturidade com a aparição de poderosas técnicas de cálculo e suas aplicações bem sucedidas em cristais reais. Atualmente cálculos empíricos, semi-empíricos e de primeiros princípios, que podem reproduzir os níveis eletrônicos em cristais, dão uma descrição qualitativa e em muitos casos quantitativa dos experimentos realizados. Estas razões, junto à impossibilidade de entender as propriedades dos metais, isolantes e semicondutores sem o conhecimento de suas estrutura de bandas de energia, têm feito deste cálculo e o das respectivas funções de onda, um objetivo de primeira importância na indústria do estado sólido.

## 1.2 Aproximação de elétrons independentes

A teoria que é base conceitual do cálculo dos níveis de energia de um elétron é conhecida como «aproximação de elétrons independentes» e que vamos descrever a seguir. O ponto de partida da estrutura eletrônica, como de qualquer propriedade do estado sólido, é a equação de Schrödinger. O hamiltoniano de nosso sistema envolve as energias cinéticas de todos os elétrons e dos núcleos do sólido, além das interações entre eles, isto é, depende das coordenadas de aproximadamente  $10^{23}$  corpos -problema de muitos corpos-, que obviamente não é possível resolvê-lo exatamente; para enfrentar este problema faremos algumas aproximações que descrevemos em seguida.

Vamos começar por dividir nosso sistema de estudo: por um lado os elétrons de valência, que contribuem nas ligações do cristal e que são descritos pelas funções de Bloch (elétrons não localizados); por outro lado os elétrons que estão fortemente ligados aos núcleos, que têm pouca influência da vizinhança e têm funções de onda tipo atômica (elétrons localizados). Desta forma, vamos subdividir o sólido em um subsistema de elétrons de valência, que daqui em diante chamaremos só de «elétrons» e um outro subsistema composto pelos núcleos e os elétrons localizados, que daqui em diante chamaremos de «íons», e os estudaremos como subsistemas independentes<sup>(a)</sup>. O hamiltoniano, então, pode ser escrito como:

$$H = H_{el} + H_{ion} + H_{el-ion} = H(R_1, \dots, R_n; r_1, \dots, r_n) \quad (1.1)$$

$R_1$  representa as posições dos íons e  $r_j$  as posições dos elétrons;  $H_{el}$  o hamiltoniano dos elétrons,  $H_{ion}$  dos íons e  $H_{el-ion}$  a interação entre os subsistemas. Na equação (1.1)

---

<sup>(a)</sup> Esta divisão não é sempre válida, os limites de aplicação estão discutidos em detalhe em : "Introduction to Solid State Theory" por O.Madelung. Springer Series in Solid State Science. New York 1978. Seção 2.2.16.

considerou-se a ausência de campos externos. Devemos enfatizar que não é possível resolver o hamiltoniano (1.1) considerando isoladamente só os elétrons ou só os íons, pois estes seriam sistemas sem balançamento de carga que não teriam estados estáveis, e conseqüentemente, não poderiam formar o sólido; para resolver separadamente os termos, seria necessário adicionar uma distribuição de carga constante de forma de ter carga líquida nula: isto é conhecido como o modelo da gelatina. Outra opção é considerar o modelo de campo cristalino, que descrevemos mais adiante.

Voltemos primeiro à equação (1.1), o hamiltoniano dos íons pode ser escrito explicitamente como<sup>(b)</sup>:

$$H_{ion} = \sum_i \frac{P_i^2}{2M_i} + \frac{1}{2} \sum_{ij'} V_{ion}(R_i - R_{j'}) + H_- \quad (1.2)$$

onde o primeiro termo é a energia cinética dos íons, o segundo é a interação entre íons, que nos assumimos poder ser expressada como a soma de interações de duas partículas, que dependem só das posições relativas, e o último termo representaria a distribuição de carga constante (negativa neste caso), sobre a qual falamos no parágrafo anterior. O estudo deste hamiltoniano nos conduz ao conhecimento da dinâmica da rede.

Uma consideração adicional que permite o estudo de  $H_{el}$  é a de tomar os íons fixos nas posições de equilíbrio, de forma que a rede e o potencial tenham simetria total de translação; isto é conhecido como aproximação adiabática, ou método de Born-Oppenheimer, e é baseado na grande diferença das massas entre elétrons e íons ( $m_{ion}/m_{el} \approx 1800$ ), e devido à qual o sistema de elétrons pode responder adiabaticamente ao movimento dos íons, enquanto os íons só podem responder de forma lenta a uma mudança na

---

<sup>(b)</sup> Vamos usar letras maiúsculas para referirnos aos íons e letras minúsculas para os elétrons.

configuração dos elétrons. Desta maneira, o hamiltoniano adequado para o sistema de elétrons será<sup>(6)</sup> :

$$\begin{aligned}
 H &= H_{el} + H_{el-ion}^0 \\
 &= \frac{-\hbar^2}{2m} \sum_{\mathbf{k}} \nabla_{\mathbf{k}}^2 + \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'}' \frac{1}{|\mathbf{r}_{\mathbf{k}} - \mathbf{r}_{\mathbf{k}'}|} + H_{el-ion}^0
 \end{aligned} \quad (1.3)$$

$H_{el-ion}^0$  representa o potencial atrativo da rede de íons e o superíndice 0 assinala que estes estão fixos nas posições de equilíbrio; a interação entre elétrons escreveu-se explicitamente de tipo coulombiano.

Até aqui podemos dividir o problema do sólido no movimento dos elétrons numa rede estacionária e o movimento dos íons numa distribuição uniforme de carga negativa devida aos elétrons.

A equação de Schrödinger para o hamiltoniano (1.3) será:

$$(H_{el} + H_{el-ion}^0) \psi = E_{el} \psi \quad (1.4)$$

onde  $\psi$  tem como variáveis as coordenadas de todos os elétrons. A dificuldade de resolver esta equação está na forte interação entre elétrons (segundo termo da equação (1.3)). Se escrevermos para a interação elétron-íon

$$H_{el-ion}^0 = \sum_j V(\mathbf{r}_j) \quad \text{com} \quad V(\mathbf{r}_j) = \sum_i V_i(\mathbf{r}_j - \mathbf{R}_i^0) \quad (1.5)$$

---

<sup>(6)</sup> A linha na somatoria assinala que deve ser excluído o termo  $\mathbf{k} = \mathbf{k}'$

que representaria o potencial eletrostático devido à rede de íons (potencial cristalino), poderemos escrever nosso hamiltoniano da seguinte forma :

$$H = \frac{-\hbar^2}{2m} \sum_j \nabla_j^2 + \sum_j V(\mathbf{r}_j) + \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \sum_{j \neq j'} \frac{1}{|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{j'}|} \quad (1.6)$$

onde percebe-se que os dois primeiros termos são somas de operadores agindo sob uma partícula, enquanto que o último termo impede que o hamiltoniano total seja somas de hamiltonianos de partículas individuais. Para resolver parcialmente esta dificuldade usaremos o procedimento de Hartree<sup>10</sup>, que consiste em resolver variacionalmente a equação (1.6) com uma função de teste que resultaria de ter  $H = \sum H_i(\mathbf{r}_i)$ , isto é :

$$\phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \varphi_1(\mathbf{r}_1) \varphi_2(\mathbf{r}_2) \dots \varphi_N(\mathbf{r}_N) \quad (1.7)$$

e assim obter a melhor solução de (1.6) que possa ser expressada na forma (1.7), e desta maneira considerar parcialmente a interação entre elétrons.

Como é usual, calculamos o valor médio da energia com a função de onda (1.7) e o hamiltoniano (1.6), obtendo

$$E = \sum_j \langle \varphi_j | \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_j^2 + V(\mathbf{r}_j) | \varphi_j \rangle + \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \sum_{j \neq j'} \langle \varphi_j \varphi_{j'} | |\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{j'}|^{-1} | \varphi_j \varphi_{j'} \rangle \quad (1.8)$$

Para minimizar esta expressão, variamos as funções  $\{\varphi_j\}$  e incluímos a normalização do conjunto usando multiplicadores de Lagrange com coeficientes  $E_j$ , então

$$\left[ \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{k \neq j} \int \frac{|\varphi_k(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\tau' \right] \varphi_j(\mathbf{r}) = E_j \varphi_j(\mathbf{r}) \quad (1.9)$$

que é uma equação para uma partícula que considera o elétron  $j$  na posição  $\mathbf{r}$  sob a influência do potencial cristalino  $V(\mathbf{r})$ , e o último termo do operador representa uma distribuição média de carga devido a todos os outros elétrons ( $k \neq j$ ).

A equação (1.9) «equação de Hartree» não considera a antissimetria total da função de onda que é necessária para um sistema de férmions; para incluir esta característica vamos substituir a função de teste (1.7) pelo determinante de Slater do mesmo conjunto  $\{\varphi_j(\mathbf{r}_j)\}$

$$\Phi(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \dots, \mathbf{q}_N) = (N!)^{-\frac{1}{2}} \begin{vmatrix} \varphi_1(\mathbf{q}_1) & \dots & \varphi_N(\mathbf{q}_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_1(\mathbf{q}_N) & \dots & \varphi_N(\mathbf{q}_N) \end{vmatrix} \quad (1.10)$$

onde denotamos por  $\mathbf{q}_j$  as coordenadas do elétron  $j$ , que inclui a posição  $\mathbf{r}_j$  além do spin; o fator  $(N!)^{-1/2}$  na equação (1.10) garante a normalização de  $\Phi$  se  $\{\varphi_j\}$  é normalizado.

Calculando o valor médio da energia com a função de onda (1.10), temos :

$$\begin{aligned}
 E = \sum_j \langle \varphi_j | \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_j^2 + V(\mathbf{r}_j) | \varphi_j \rangle + \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \sum_{j \neq j'} \langle \langle \varphi_j \varphi_{j'} | |\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{j'}|^{-1} | \varphi_j \varphi_{j'} \rangle \rangle \\
 - \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \sum_{j \neq j'} \int \frac{\varphi_j^*(\mathbf{q}_1) \varphi_j(\mathbf{q}_2) \varphi_{j'}^*(\mathbf{q}_2) \varphi_{j'}(\mathbf{q}_1)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\tau_1 d\tau_2
 \end{aligned}
 \tag{1.11}$$

nesta última equação os produtos internos e a integração incluem as coordenadas de spin. Novamente, minimizamos variando as funções  $\{\varphi_j\}$  e incluindo a ortonormalidade das funções com multiplicadores de Lagrange; deste processo resulta um sistema não linear de equações íntegro-diferenciais acopladas para o conjunto  $\{\varphi_j\}$  que, por ser hermitiano, pode ser diagonalizado (desacoplado) usando uma transformação unitária, e tomar a seguinte forma :

$$\begin{aligned}
 \left[ \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] \varphi_j(\mathbf{r}) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_k \int \frac{|\varphi_k(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\tau' \varphi_j(\mathbf{r}) - \\
 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\substack{k \\ \text{spin}}} \int \frac{\varphi_k^*(\mathbf{r}') \varphi_j(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\tau' \varphi_k(\mathbf{r}) = E_j \varphi_j(\mathbf{r})
 \end{aligned}
 \tag{1.12}$$

que conhece-se como equação de Hartree-Fock<sup>2/</sup>. Novamente,  $E_j$  são os coeficientes de Lagrange no sistema de equações diagonalizado. É importante assinalar que os  $E_j$  representam a energia necessária para tirar o elétron  $j$  do sistema, para um sistema eletronicamente relaxado, resultado que foi estabelecido originalmente por Koopman.

Definamos as "densidades de carga" da forma seguinte :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_j -e |\varphi_j(\mathbf{r})|^2 \quad (1.13)$$

e

$$\rho_j^{HF}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -e \sum_{\substack{k \\ \text{spin}}} \frac{\varphi_k^*(\mathbf{r}') \varphi_j(\mathbf{r}') \varphi_j^*(\mathbf{r}) \varphi_k(\mathbf{r})}{\varphi_j^*(\mathbf{r}) \varphi_j(\mathbf{r})} \quad (1.14)$$

e a equação (1.12) torna-se

$$\left[ \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\mathbf{r}') - \rho_j^{HF}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\tau' \right] \varphi_j(\mathbf{r}) = E_j \varphi_j(\mathbf{r}) \quad (1.15)$$

Podemos ver que o operador (entre colchetes) depende da incógnita  $\varphi_j$  mediante as distribuições de carga (equações (1.13) e (1.14)) pelas quais a solução têm que ser achada usando o método iterativo ou aproximação de campo autoconsistente; outro problema é que  $\rho_j^{HF}$  depende de  $j$ , e por isso tem-se uma equação de Hartree-Fock para cada elétron; Slater<sup>31</sup> propos substituir a densidade de carga (1.14) por uma média ponderada sob todos os estados

$$\overline{\rho}_{HF} = \frac{\sum_j |\varphi_j(\mathbf{r})|^2 \rho_j^{HF}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{\sum_j |\varphi_j(\mathbf{r})|^2} \quad (1.16)$$

com a qual elimina-se a dificuldade e consegue-se finalmente :

$$\left[ \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\mathbf{r}) - \overline{\rho_{HF}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\tau' \right] \phi_j(\mathbf{r}) = E_j \phi_j(\mathbf{r}) \quad (1.17)$$

Obtivemos uma equação que aproxima o problema de muitos corpos a um de só um corpo, isto é, a uma equação de onda para um elétron que considera parcialmente a interação entre elétrons e satisfaz a antissimetria total da função de onda do sistema de férmions.

### 1.3 Métodos de cálculo de bandas

Vimos que, na aproximação de elétrons independentes, o problema eletrônico do sólido consiste em resolver a equação de valores próprios

$$\mathbf{H}\Phi = \left( \sum_{\mathbf{k}} H_{\mathbf{k}} \right) \Phi = \left( \sum_{\mathbf{k}} E_{\mathbf{k}} \right) \Phi = \mathbf{E}\Phi \quad (1.18)$$

com a propriedade

$$H_{\mathbf{k}} \phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}_{\mathbf{k}}) = E_{\mathbf{k}} \phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}_{\mathbf{k}}) \quad (1.19)$$

O fato de existir uma simetria total de translação no potencial cristalino (que para um cristal de dimensões finitas consegue-se com as condições periódicas de Born-Von Karman), traduz-se na comutação do hamiltoniano com todos os operadores de translação, que em consequencia podem ser diagonalizados simultaneamente; neste caso a função de onda eletrônica ao ser afetada por uma translação  $\mathbf{R}_j$  só poderá ser modificada por uma constante multiplicativa, da forma :

$$\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}+\mathbf{R}_j) = \alpha \varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (1.20)$$

o que é satisfeito se temos a função de onda do tipo

$$\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (1.21)$$

onde a nova função  $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  tem a periodicidade da rede; assim a equação de autovalores (1.19) torna-se uma equação para calcular as energias  $E_n(\mathbf{k})$  e as autofunções correspondentes  $\varphi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ , onde  $\mathbf{k}$  é restrito à primeira Zona de Brillouin (ZB); este resultado foi obtido por Félix Bloch <sup>151</sup> em sua primeira discussão sobre as autofunções do hamiltoniano cristalino, e constitui a base para toda a teoria quântica dos sólidos.

Obtidos os níveis de energia  $E_n(\mathbf{k})$ , o cálculo das propriedades físicas é feito contando-se o número de estados em cada intervalo de energia (função densidade de estados  $D(E)$ ), e uma média estatística. Por exemplo, se queremos calcular a propriedade física  $\chi$  no cristal, temos que avaliar

$$\langle \chi \rangle = \int_{\varepsilon} \chi(\varepsilon) D(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon \quad (1.22)$$

onde  $\chi(\varepsilon)$  é o valor da propriedade para a energia  $\varepsilon$  e  $f(\varepsilon)$ , a densidade de probabilidade de Fermi-Dirac.

Passemos agora a uma revisão das técnicas atuais para calcular estrutura eletrônica. A idéia geral do cálculo é escrever a função de onda como combinação linear de algum conjunto no espaço das funções, depois usar a propriedade variacional do hamiltoniano para achar as energias e os coeficientes da expansão, isto é, as funções de onda.

$$\Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha} c_{\alpha} \varphi_{\alpha}(\mathbf{r}) \quad \{\varphi_{\alpha}(\mathbf{r})\}: \text{base} \quad (1.23)$$

$$E = \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \rightarrow E_n(\mathbf{k}) \text{ e } c_{\alpha} \quad (1.24)$$

As soluções obtidas através deste procedimento serão as projeções das autofunções exatas do hamiltoniano no sub-espaço que gera o conjunto usado na expansão  $\{\varphi_{\alpha}(\mathbf{r})\}$ . A função de onda exata é em princípio calculável, se considerarmos uma base completa (de dimensão infinita); logicamente isto não é possível, pois a base tem que se restringir a um conjunto reduzido de funções que gerem um sub-espaço que contenha funções parecidas com às funções de onda reais.

Os métodos de cálculo diferenciam-se pelos requisitos inicialmente satisfeitos pelas funções de onda (Teorema de Bloch, ortogonalidade a estados localizados, etc.); os demais requisitos têm que ser satisfeitos pelos coeficientes da expansão e na escolha do conjunto de funções usado como base. Com isto diferenciam-se também a dimensão do espaço de trabalho e a dificuldade numérica do processo.

Antes de comentar alguns dos mais importantes métodos de cálculo, mencionamos que o método variacional das equações (1.23) e (1.24) é equivalente a diagonalizar a matriz do hamiltoniano na base  $\{\varphi_{\alpha}(\mathbf{r})\}$  quando esta é ortonormal<sup>14/</sup>.

**1.3.1 Ondas planas** .- Um conjunto de funções para a expansão que apresenta-se muito simples e direto, é o de ondas planas com vetores de onda que correspondem a

pontos da rede recíproca, isto é, resolver a equação de autovalores (1.18) na representação de Fourier, onde a equação secular tem a forma :

$$\left| \left[ \frac{1}{2}(\mathbf{k}-\mathbf{g})^2 - E \right] \delta_{gg'} + V_{gg'} \right| = 0 \quad (1.25)$$

A matriz deve ser truncada de modo a ter um tamanho adequado. Como não fizemos nenhuma restrição ao potencial cristalino, este pode ser arbitrariamente forte<sup>(d)</sup>, o que de fato acontece devido à atração dos íons; nesse caso, é necessário um número muito grande de ondas planas para obter uma convergência adequada; por exemplo no caso do alumínio são necessárias  $\sim 10^6$  ondas planas, e ainda mais para elementos mais pesados, gerando-se enorme dificuldade computacional.

Na prática, este método só é aplicável quando se tem potenciais fracos. Se não for este o caso, nenhum método baseado na expansão da função de onda como combinação linear de onda planas funcionará corretamente, pois nas regiões de potencial forte as funções de onda sempre terão as rápidas variações características dos estados ligados e uma transformada de Fourier não localizada (no espaço  $\mathbf{k}$ ). No cristal, na vizinhança dos núcleos, a existência de elétrons internos ligados aos íons (1s, 2s, etc.) força os elétrons "do sólido" a terem funções de onda com oscilações curtas devido à ortogonalidade.

**1.3.2 Ondas quase planas** .- Para resolver os problemas gerados pela ortogonalidade às funções de onda de estados localizados, foram desenvolvidos dois métodos que consideram o problema desde o início. Em 1937 J.Slater apresentou o método de ondas planas aumentadas (Augmented Planes Waves - APW)<sup>/6/</sup>, e em 1940 C.Heering e A.G.Hill o de ondas planas ortogonalizadas (Ortogonalized Planes Waves - OPW)<sup>/7/</sup>. Em

---

<sup>(d)</sup> Uma definição muito descritiva de potencial «forte» é quando este tem pelo menos um estado ligado; do contrário considera-se o potencial «fraco». Por exemplo, um potencial forte dá origem a níveis atômicos, enquanto que um potencial fraco a um gas de Fermi.

ambos os casos as ondas planas nas regiões próximas aos núcleos são modificadas de forma a ter caráter tipo atômico, enquanto que entre os íons são conservadas as características de ondas planas. A expansão das autofunções do hamiltoniano é feita com o novo conjunto "preparado", de forma que se espera ser necessário apenas um número razoavelmente pequeno de funções de base para produzir a convergência; em muitos casos só é necessário resolver equações seculares de dimensão menor que 100. Uma vantagem adicional da "preparação" da base é a garantia de que o resultado variacional convergirá a estados de valência ou condução e não a estados localizados.

Duas décadas depois do surgimento destes métodos, J.C.Phillips e L.Kleinman<sup>87</sup> publicaram uma discussão que mostra claramente o significado dos termos de ortogonalização no método OPW, que originaram o que hoje é conhecido como pseudo-potenciais.

Tanto em APW como em OPW, a equação secular resultante pode ser escrita de forma equivalente à de ondas planas (1.25), se substitui-se o potencial cristalino por um operador que inclua nele os termos de preparação da base. Isto pode ser visto claramente usando a notação de Dirac no caso OPW<sup>(e)</sup>.

$$|\Psi\rangle = |\varphi\rangle - \sum_c |\psi_c\rangle \langle\psi_c|\varphi\rangle \quad (1.26)$$

onde  $|\varphi\rangle$  é um estado de comportamento suave (tipo onda plana),  $|\psi_c\rangle$  os estados localizados e  $|\psi\rangle$  a função de estado eletrônica; a relação (1.26) pode ser substituída na equação de Schrödinger

---

<sup>(e)</sup> Para o caso APW a álgebra é mais complicada, porém chega-se a um resultado equivalente. Ver Solid State Physics Vol.24. p.6-10. Volker Heine.

$$(T + V)|\psi\rangle = E |\psi\rangle \quad (1.27)$$

de forma que

$$(T + V)|\varphi\rangle - \sum_c E_c |\psi_c\rangle \langle \psi_c | \varphi \rangle = E |\varphi\rangle - E \sum_c |\psi_c\rangle \langle \psi_c | \varphi \rangle \quad (1.28)$$

resultando numa pseudo equação de Schrödinger para  $|\varphi\rangle$

$$(T + V_{ps})|\varphi\rangle = E|\varphi\rangle \quad (1.29)$$

onde foi introduzido o novo operador

$$V_{ps} = V + \sum_c (E - E_c) |\psi_c\rangle \langle \psi_c| \quad (1.30)$$

que representa o pseudo potencial. Vemos que a pseudo equação (1.29) é uma transformação matemática da equação de Schrödinger (1.27) que conserva o autovalor do hamiltoniano, mas modifica as autofunções. Como já foi dito, os pseudo orbitais  $|\varphi\rangle$  são funções suaves que são soluções da pseudo equação de Schrödinger para o pseudo potencial.

Analisemos um pouco o operador  $V_{ps}$ ; este é a soma do potencial cristalino  $V$  com os termos de ortogonalização (1.30); o potencial  $V$  é o potencial atrativo forte dos íons, e os termos de ortogonalização são contribuições positivas que cancelam parcialmente,

totalmente ou em alguns casos sobre cancelam a atração de  $V^{(0)}$ , resultando num potencial  $V_{ps}$  fraco, cujas soluções  $|\varphi\rangle$  não apresentam as variações do tipo atômico das funções de onda eletrônicas reais, mas têm um comportamento suave semelhante a ondas planas.

Os métodos de ondas quase planas foram aplicados a muitas estruturas cristalinas, tendo-se obtido resultados muito bons tanto de primeiros princípios como de métodos empíricos; a limitação fundamental é que a complexidade numérica restringe o seu uso a pontos de alta simetria na ZB, precisando-se em geral de processos de interpolação para obter a estrutura de bandas completa.

Uma forma de fazer essa interpolação é usar o método de ligação forte (Tight Binding) que descrevemos superficialmente a seguir.

**1.3.3 Tight Binding (TB)** .- Usando ondas quase planas é possível obter uma boa exatidão nos cálculos dos níveis de energia aumentando a dimensão da base quanto for preciso, embora isto seja acompanhado de um aumento no custo computacional. No método TB, como foi originalmente formulado por Felix Bloch<sup>151</sup>, não são procuradas soluções exatas da equação de Schrödinger para um elétron, pois ao usar uma base de orbitais atômicos aceita-se o fato que estes não formam um conjunto completo; o método porém é uma técnica simples de se obter aproximadamente as posições dos níveis de energia em pontos arbitrários da ZB.

O método TB foi profundamente modificado tanto na sua base conceitual como no processo numérico. Atualmente, constitui uma forma simples de se obter estruturas eletrônicas e funções de onda exatas que podem ser derivadas inclusive de primeiros

---

<sup>151</sup> O «Teorema de Cancelamento» será visto novamente mais adiante; um tratamento conceitual encontra-se em Volker Heine, Solid State Physics, Vol 24, p.20

princípios como foi mostrado por Jepsen e Andersen<sup>19)</sup>. Como este método é usado neste trabalho, reservamos uma ampla discussão de conceitos e cálculo para o capítulo seguinte.

## Capítulo 2

### Bandas com Orbitais Localizados

#### 2.1 A ligação forte : «Tight Binding»

No cálculo da estrutura eletrônica, a escolha do método de cálculo deve considerar a magnitude da interação entre os elétrons e os íons. No caso de uma interação fraca, como por exemplo no caso dos metais, a estrutura eletrônica é determinada pela periodicidade do potencial, isto é, tem influência de todo o sólido; no outro extremo, quando tem-se uma interação forte, as propriedades do sólido (via sua estrutura eletrônica), dependem principalmente das primeiras camadas de vizinhos, quer dizer, de efeitos locais. Neste último caso, é mais apropriado considerar explicitamente o comportamento local dos estados eletrônicos, que pode ser feito usando uma base de funções localizadas para representá-los. Esta idéia que expressa uma ligação forte (Tight Binding), foi originalmente usada com uma base de orbitais atômicos puros, caso no qual o método é chamado LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals).

Este método de cálculo apresenta grandes vantagens, entre as quais destaca-se a simplicidade do cálculo (na forma parametrizada), as adequadas propriedades de simetria das soluções e, de um ponto de vista local das interações, a possibilidade de transferência de informação entre diferentes cristais. A precisão numérica que apresentam os resultados do LCAO parametrizado não é comparável a métodos de ondas quase planas, porém o LCAO é rápido e útil sobretudo no que se refere à interpretação dos resultados.

Obviamente seu uso dependerá do grau de exatidão necessária nos níveis de energia, e isto dependerá da propriedade que esteja sendo estudada : momentos dipolares, constantes de força, espectro óptico, etc.

O LCAO nasce junto com toda a teoria de estados eletrônicos em cristais, no artigo clássico de Félix Bloch em 1928<sup>15/</sup>; como diz o próprio nome, consiste em expressar as funções de onda monoelétrônicas em termos de um conjunto apropriado de orbitais atômicos

$$\Psi(\mathbf{r}) = \sum_{\beta} \sum_{\alpha} C_{\alpha\beta} \varphi_{\alpha}(\mathbf{r}-\mathbf{R}_{\beta}) \quad (2.1)$$

onde  $\{\varphi_{\alpha}\}$  são os orbitais atômicos e  $\{\mathbf{R}_{\beta}\}$  percorre toda a rede direta. Formulado desta maneira é mais adequado quando a superposição de átomos vizinhos é pequeno, caso no qual as funções de onda eletrônicas conservam muito do comportamento atômico, por exemplo bandas p em haletos alcalinos e d em metais de transição. No caso em que potenciais de átomos vizinhos se superpõem consideravelmente, são destruídos os estados ligados e espera-se que os elétrons tenham um comportamento similar ao do elétron livre, onde os números quânticos de estados atômicos não têm nenhuma relevância<sup>16/</sup>.

Nas seis décadas passadas o método LCAO sofreu grandes mudanças conceituais e numéricas, sendo usado hoje, na maioria das vezes na forma parametrizada<sup>11/</sup> e com bases diferentes de orbitais atômicos puros<sup>12-15/</sup>. Atualmente entende-se que a expansão de autofunções em LCAO de alguma banda particular não deve ser considerada unicamente como uma expansão variacional na qual, adicionando-se mais e mais orbitais à base chegar-se-á resultados exatos; mas ao contrário o método LCAO (que deveria ser corretamente chamado Combinação Linear de Orbitais Localizados), entende-se como a possibilidade de definir, usando conceitos de pseudo potenciais, um conjunto de funções localizadas de

forma que a expansão das autofunções eletrônicas seja *exata* e as funções localizadas sejam tipo atômicas<sup>14/</sup>.

Em geral a função (2.1) aplicada ao problema de autovalores do hamiltoniano, conduz à seguinte equação secular<sup>14/</sup> para as energias E :

$$\det(H_{\alpha\beta} - ES_{\alpha\beta}) = 0 \quad (2.2)$$

onde  $H_{\alpha\beta} = \langle \varphi_\alpha | H | \varphi_\beta \rangle$  e  $S_{\alpha\beta} = \langle \varphi_\alpha | \varphi_\beta \rangle$  é a matriz de superposição da base. Em algum problema particular tem se matrizes  $H_{\alpha\beta}$  e  $S_{\alpha\beta}$  de dimensão igual à dimensão da base; no caso do sólido isto significaria matrizes de  $10^{23} \times 10^{23}$ ; afortunadamente a simetria total de translação do hamiltoniano reduz o problema a matrizes de dimensão igual ao número de orbitais por célula unitária, sendo os elementos de matriz dependentes de  $\mathbf{k}$  (posição na ZB), e conseqüentemente, os autovalores também dependentes de  $\mathbf{k}$  ( $E(\mathbf{k}) \rightarrow$  estrutura eletrônica).

Em seguida, apresenta-se uma breve discussão dos detalhes de cálculo com LCAO.

Vamos supor que os orbitais localizados são ortonormais<sup>(a)</sup>. Sejam  $\varphi_\alpha(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j)$  tais orbitais, onde  $\alpha$  é um conjunto adequado de números quânticos. Usando os  $\varphi_\alpha$  constrói-se um novo conjunto de funções de base "extendidas" em todo o sólido, que chamam-se «somadas de Bloch» e que denotaremos por  $\chi_{\mathbf{k}\alpha}$  :

$$\chi_{\mathbf{k}\alpha}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \varphi_\alpha(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \quad (2.3)$$

---

<sup>(a)</sup> A discussão geral do problema de falta de ortogonalidade se apresentará mais adiante, ainda neste capítulo.

onde novamente  $\mathbf{R}$  percorre todas as posições equivalentes na rede direta, e o fator em  $N$  dá a normalização do novo conjunto ( $N$  é o número de células unitárias no cristal, sob a qual está definida a normalização). A vantagem das somas de Bloch é que, devido à forma como são construídas, são automaticamente autofunções dos operadores de translação, isto é, satisfazem o teorema de Bloch, e em conseqüência disso não existem elementos não diagonais do hamiltoniano entre somas de Bloch com diferente  $\mathbf{k}$ , e vem daí que  $\mathbf{k}$  pode permanecer como um parâmetro na matriz.

Neste ponto vamos substituir a expansão dos autoestados  $\psi$  da equação (2.1) por uma expansão usando as somas de Bloch acima definidas, temos então

$$\Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha} C_{\alpha} \chi_{\mathbf{k}\alpha}(\mathbf{r}) \quad (2.4)$$

O índice  $n$  permite distinguir as várias soluções possíveis para um mesmo valor de  $\mathbf{k}$ . O método variacional aplicado às funções (2.4) conduz à equação secular (2.2) com  $S_{\alpha\beta} = \delta_{\alpha\beta}$ , isto é, à diagonalização da matriz do hamiltoniano na base das somas de Bloch. Calculando os elementos de matriz, temos

$$\begin{aligned} H_{\alpha\beta} &= \langle \chi_{\mathbf{k}\alpha} | H | \chi_{\mathbf{k}\beta} \rangle \\ &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}_i} \sum_{\mathbf{R}_j} e^{-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)} \langle \varphi_{\alpha}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) | H | \varphi_{\beta}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) \rangle \end{aligned} \quad (2.5)$$

umas das somas pode cancelar o fator  $(1/N)$ , devido à simetria de translação, ficando da forma

$$H_{\alpha\beta} = \sum_{\mathbf{R}_i} e^{-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)} \langle \varphi_{\alpha}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) | H | \varphi_{\beta}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) \rangle \quad (2.6)$$

Analisemos em detalhe o produto interno da última equação. Se escrevermos o hamiltoniano como soma da energia cinética com a energia potencial, temos que calcular

$$T_{\alpha\beta}(\mathbf{R}_p, \mathbf{R}_j) = \int \varphi_{\alpha}^*(\mathbf{r}-\mathbf{R}_j) \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 \varphi_{\beta}(\mathbf{r}-\mathbf{R}_p) d\Omega \quad (2.7)$$

e

$$V_{\alpha\beta}(\mathbf{R}_p, \mathbf{R}_j) = \int \varphi_{\alpha}^*(\mathbf{r}-\mathbf{R}_j) V(\mathbf{r}) \varphi_{\beta}(\mathbf{r}-\mathbf{R}_p) d\Omega \quad (2.8)$$

e como o potencial cristalino tem a periodicidade da rede, poderemos escrevê-lo como

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} V_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}-\mathbf{R}_{\mathbf{k}}) \quad (2.9)$$

onde  $V_{\mathbf{k}}$  é algum potencial local, centrado em  $\mathbf{R}_{\mathbf{k}}$ . Usando (2.9) a equação (2.8) tornar-se-á

$$V_{\alpha\beta}(\mathbf{R}_p, \mathbf{R}_j) = \sum_{\mathbf{k}} V_{\alpha\beta}(\mathbf{R}_p, \mathbf{R}_j, \mathbf{R}_{\mathbf{k}}) \quad (2.10)$$

onde

$$V_{\alpha\beta}(\mathbf{R}_p, \mathbf{R}_j, \mathbf{R}_{\mathbf{k}}) = \int \varphi_{\alpha}^*(\mathbf{r}-\mathbf{R}_j) V_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}-\mathbf{R}_{\mathbf{k}}) \varphi_{\beta}(\mathbf{r}-\mathbf{R}_p) d\Omega \quad (2.11)$$

ou seja, teremos integrais de funções centradas em três lugares diferentes, por isso chamadas integrais de três centros. O cálculo rigoroso destas integrais conduz a grandes problemas computacionais e realmente torna pouco prático o método LCAO: inicialmente teríamos que conhecer de alguma forma o potencial cristalino, depois teríamos que calcular os orbitais  $\varphi_{\alpha}$  que, como foi dito, não correspondem a orbitais atômicos puros, e finalmente

avaliar as integrais (2.11), que resultaria em um número enorme por cada elemento de matriz (2.6). É necessário então introduzir algumas simplificações, que embora abandonem os primeiros princípios, transformam o LCAO em um método simples e poderoso de interpolação de bandas. Esta modificação proposta por Slater e Koster<sup>111</sup> é a que vamos descrever a continuação.

## 2.2 Parametrização de Slater e Koster

A dificuldade numérica associada ao cálculo do produto interno (2.6), além de que o seu valor independe de  $k$  (tem um valor fixo para toda a ZB), levou a Slater e Koster<sup>111</sup> a proporem sua substituição por parâmetros disponíveis que deveriam ser ajustados para reproduzir os níveis obtidos experimentalmente o por cálculos de ondas quase planas em pontos de alta simetria na ZB. O cálculo desta maneira torna-se um problema de ajuste numérico de um conjunto de parâmetros, e a sua complexidade (e custo computacional) está diretamente associada à quantidade de parâmetros a ajustar, em consequência para obter simplicidade (baixo custo computacional), é preciso identificar quais são os mais importantes no cálculo e quantos deles poderão ser aceitos ao máximo, logicamente deverá ser um número finito e pequeno, pois só teremos um número finito e pequeno de níveis «exatos» que serão usados como padrão de ajuste. É importante enfatizar o fato de que um processo de ajuste com um número muito alto de parâmetros pode se tornar um problema tão complicado que a dificuldade numérica seria comparável a cálculos com ondas quase planas, perdendo-se a vantagem mais importante do LCAO parametrizado que é a sua simplicidade numérica.

Podemos escolher arbitrariamente na equação (2.6)  $R_j=0$ , de onde

$$H_{\alpha\beta} = \sum_{\mathbf{R}_i} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_i} \langle \varphi_\alpha(\mathbf{r}-\mathbf{R}_i) | H | \varphi_\beta(\mathbf{r}) \rangle \quad (2.12)$$

Aqui os orbitais localizados  $\varphi_\alpha$  e  $\varphi_\beta$  estão centrados em  $\mathbf{R}_i$  e na origem respectivamente; o hamiltoniano aplicado em  $\varphi_\beta$  pode produzir alguma mudança no grau de localização do orbital, mas não pode delocalizá-lo totalmente, pois  $H\varphi_\beta$  será ainda localizado e centrado na origem. Agora, o produto interno  $\langle \varphi_\alpha | H | \varphi_\beta \rangle$  que mede a superposição de  $\varphi_\alpha$  com  $H\varphi_\beta$  será evidentemente menor a medida que  $|\mathbf{R}_i|$  seja maior, razão pela qual é razoável desprezar todos os termos que resultam de um  $|\mathbf{R}_i| > R_0$ , onde  $R_0$  é alguma distância específica; assim, nosso cálculo vai se restringir até primeiros vizinhos, ou primeiros e segundos vizinhos ou primeiros, segundos e terceiros vizinhos, etc. Esta aproximação reduz o número de parâmetros ajustáveis de infinitos -considerando todos os termos da soma (2.12)- a só algumas dezenas ou menos, dependendo do sólido particular que estejamos estudando; dito de outra forma, com esta aproximação o problema torna-se solúvel.

Adicionalmente as operações de simetria que permite o cristal relacionam alguns parâmetros na mesma camada de vizinhos, reduzindo o número de parâmetros independentes a ajustar.

A última simplificação resulta de considerar orbitais cuja energia seja próxima às bandas de interesse (geralmente as próximas ao nível de Fermi). O método variacional não produzirá convergência a estados ligados (internos) dos íons, devido ao fato de que os parâmetros fixaram as energias nos pontos de alta simetria na ZB, prevenindo-nos deste possível erro.

Vimos que a parametrização do LCAO permite um cálculo simples da estrutura eletrônica de cristais. No que se refere às funções de onda (2.4), nota-se que a parametrização, ao absorver a forma específica dos orbitais de base (vide (2.12)), produz a perda de informação na forma exata das funções  $\{\varphi_\alpha\}$ , ou seja, da sua dependência analítica com a posição  $\varphi_\alpha(\mathbf{r})^{16/}$  e, em consequência, a perda das funções de onda monoelétrica.

### 2.3 O modelo $sp^3$ para semicondutores

O método LCAO teve grande aplicação na forma parametrizada de Slater e Koster, foi principalmente usado para a estrutura eletrônica de semicondutores e isolantes; nestes trabalhos a base usada foi de um orbital tipo s e três tipo p por cada átomo da célula unitária (modelo  $sp^3$ ), que com dois átomos por célula unitária, geram matrizes  $8 \times 8$  a diagonalizar (sem considerar o spin).

Com este modelo e na aproximação de primeiros vizinhos foram obtidos modelos "universais" para as bandas de valência dos rock-salt e gases raros<sup>18/</sup> e para os zinc-blenda<sup>19-20/</sup>, porém, os esforços para calcular modelos para as bandas de condução com a base  $sp^3$  foram sempre infrutíferos; em particular Chadi e Cohen<sup>17/</sup> enfatizam que nesse modelo simples não é possível obter gaps indiretos que caracterizam semicondutores tão importantes como o silício ou o PGa ( $\Gamma \rightarrow X$ ), ainda que fazendo o cálculo considerando segundos vizinhos, com a consequente proliferação de parâmetros de ajuste.

A mais importante motivação para obter bons resultados para as bandas de condução usando uma base localizada, é a enorme influência que têm em configurações locais como defeitos, impurezas, interfaces, etc<sup>21/</sup>.

Assim para melhorar os resultados de LCAO nas bandas de condução, foram incluídos efeitos de hibridização com estados excitados, pois era entendido que para obtê-las corretamente era imprescindível a inclusão de orbitais  $d$ <sup>/17,21/</sup> para os elementos depois do primeiro período e de maneira particular para sistemas covalentes<sup>/22,23/</sup>, isto é, resultados numéricos de precisão estavam associados necessariamente a cálculos com um número grande de orbitais de base<sup>/21,24/</sup>. Porém, usando uma reformulação do método variacional proposto por Kohn para o cálculo de funções de Wannier<sup>/25/</sup>, Tejedor e Vergés<sup>/26/</sup> apresentaram as bandas do silício usando a base  $sp^3$ , obtendo resultados satisfatórios tanto para as bandas de valência como para as primeiras de condução; desta forma se põe em dúvida a necessidade da inclusão explícita de orbitais  $d$ , acima destacada.

Independentemente Steven Louie<sup>/13,28/</sup> publicou um novo método para considerar os efeitos de hibridização que surgem das interações com orbitais de maior energia, que é baseado no cancelamento por ortogonalização. Antes de discutí-lo em detalhe, apresentemos uma discussão sobre o cancelamento na física, seguindo de perto o artigo de Louie<sup>/13/</sup>.

## 2.4 Teorema de Cancelamento

O cancelamento no estado sólido é uma justificativa para limitar cálculos computacionais e eliminar conceitualmente termos do hamiltoniano, isto é, algumas interações de difícil tratamento que aparecem no hamiltoniano podem ser reagrupadas de modo que os seus efeitos se anulem mutuamente, pelo menos de forma aproximada.

Em geral, a origem do cancelamento está na preparação dos orbitais de base que serão usados na aproximação variacional; o caso mais ilustrativo é a aplicação no método de pseudo potenciais de Phillips e Kleinmann<sup>/8/</sup>; neste método, são preparados os estados eletrônicos usando a relação

$$|\Psi\rangle = |\varphi_{ps}\rangle - \sum_c \langle \chi_c | \varphi_{ps} \rangle |\chi_c\rangle \quad (2.13)$$

de forma que, por construção, sejam automaticamente ortogonais a estados internos ligados denotados por  $|\chi_c\rangle$ . Com esta representação do estado eletrônico  $|\Psi\rangle$ , pode reformular-se a equação de Schrödinger para a pseudo função  $|\varphi_{ps}\rangle$ , com os termos de ortogonalização agindo como um potencial repulsivo que cancela (pelo menos de forma aproximada), o potencial atrativo dos íons.

Outro exemplo do uso do conceito de cancelamento é o trabalho de Phillips para o cálculo de parâmetros de campo cristalino<sup>29)</sup>, onde os íons ligantes são modelados por cargas pontuais. Ao escrever a função de onda do íon  $|\psi_{ion}\rangle$  como a função de onda do íon livre  $|\psi_{ion}^0\rangle$  ortogonalizada à dos vizinhos ligantes  $|\varphi_L\rangle$ , da forma

$$|\Psi_{ion}\rangle = |\Psi_{ion}^0\rangle - \sum_L \langle \varphi_L | \Psi_{ion}^0 \rangle |\varphi_L\rangle \quad (2.14)$$

novamente como no caso anterior, é reformulada a equação de Schrödinger de modo que  $|\psi_{ion}^0\rangle$  "sente" o efeito dos ligantes como cargas pontuais, pois os termos de ortogonalização que agem nas posições dos ligantes e são pequenos ou nulos em outras regiões cancelam os efeitos da extensão finita destes.

Depois dos exemplos apresentados, podemos enunciar o Teorema de Cancelamento da forma seguinte: "Se a preparação dos estados é na região que tem estados internos ligados, então o pseudo potencial nesta região é aproximadamente zero e, em consequência disso, seus elementos de matriz são pequenos para uma base de funções suaves em relação às dimensões da região de preparação".

Depois de terem sido apresentados os conceitos básicos do cancelamento, passamos ao detalhe do método de cálculo de Louie.

## 2.5 O método Tight Binding de Louie

Como já foi antecipado, o trabalho de Louie<sup>[13,28]</sup> apresenta uma nova forma de introduzir os efeitos de orbitais excitados, tanto orbitais  $d$ <sup>[21,24]</sup> como outros com número quântico principal maior<sup>[30]</sup>, sem a necessidade de incluí-los explicitamente na equação secular. O método é baseado na otimização dos efeitos de cancelamento, que resulta de ortogonalizar os orbitais localizados usados como base; deve-se enfatizar, porém, que o tipo de cancelamento que é usado neste método é diferente do usado em pseudo potenciais<sup>[8]</sup> -ortogonalização a estados internos ligados-, ou do de pseudo potencial químico de Anderson<sup>[15]</sup> -cancelamento por outros estados de valência-; neste caso, o cancelamento provém da preparação de estados excitados, isto é, com maior energia aos estados de interesse.

A essência do trabalho é perceber que a origem primária da forte influência de orbitais excitados nas bandas de condução, é devida à falta de ortogonalidade da base (dependência linear parcial), e que depois de um processo de ortogonalização estes estados afastam-se energeticamente e ficam apenas com um fraco acoplamento aos estados de interesse (por exemplo  $sp^3$ ), de forma que podem ser tratados "a posteriori" como por exemplo usando teoria de perturbações, ou ainda mais, no caso de ter um desacoplamento quase total, os estados preparados poderiam ser eventualmente desprezados. Aqui é preciso salientar o resultado de Kane<sup>[21]</sup>, onde é mostrado que o valor numérico da superposição entre orbitais localizados tipo  $s$  e  $p$  com orbitais tipo  $d$  foram, em muitos casos, próximos a unidade, pelo que a ortogonalização deve produzir também consideráveis efeitos de cancelamento.

Os orbitais preparados de Louie apresentam uma forte dependência no valor de  $k$ , por isso são chamados de Phase Dependent Chemical Orbitals (PDCO). A seguir expomos brevemente como são obtidos.

Denotamos por  $\{\varphi_1, \dots, \varphi_N; \chi_1, \dots, \chi_M\}$  a base para construir estados monoelétrônicos, onde  $\{\varphi_i\}$  representa a base mínima (por exemplo  $sp^3$ ) e  $\{\chi_i\}$  os estados extra necessários para conseguir a exatidão numérica (por exemplo  $d^5$ ); com eles construímos somas de Bloch

$$\Phi_i(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \varphi_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \quad (2.15)$$

e

$$\mathbf{X}_\mu(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \chi_\mu(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \quad (2.16)$$

Com as novas funções podemos calcular as autoenergias em ambos conjuntos

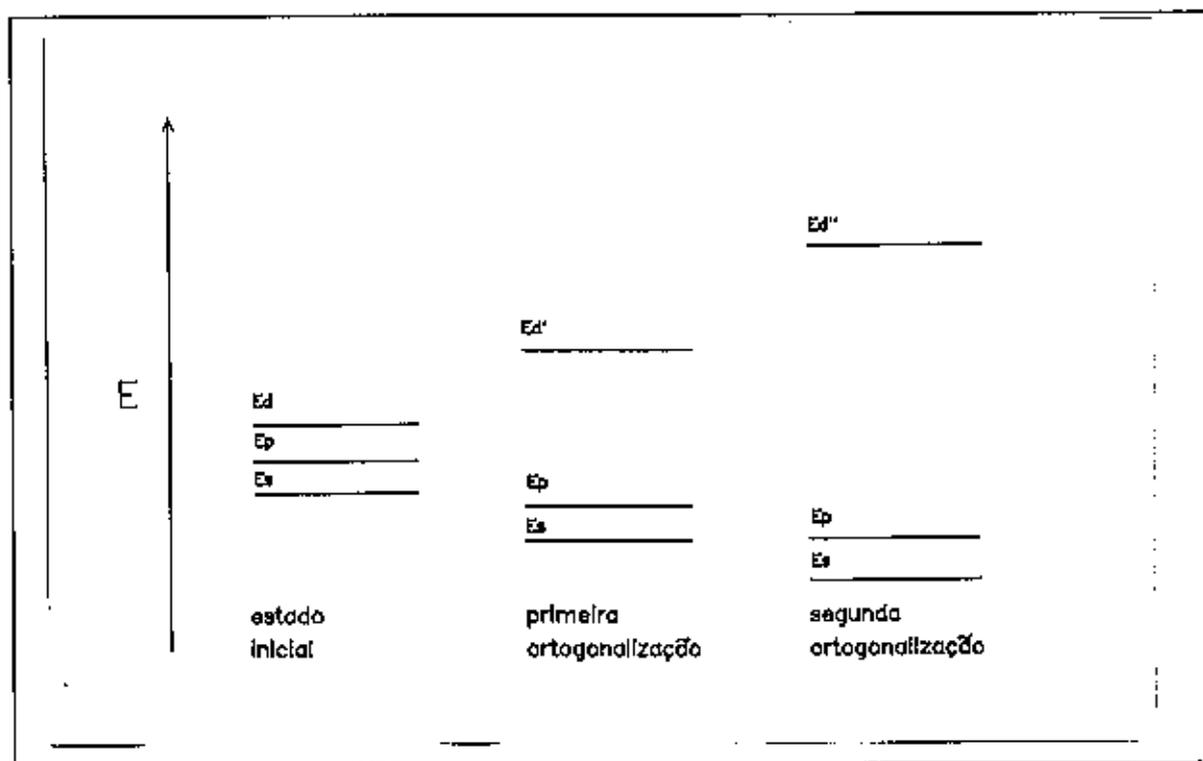
$$H_{ii} = \langle \Phi_i | H | \Phi_i \rangle \quad (2.17)$$

e

$$H_{\mu\mu} = \langle \mathbf{X}_\mu | H | \mathbf{X}_\mu \rangle \quad (2.18)$$

que, segundo a discussão anterior, serão próximas energeticamente, ou seja,  $|H_{ii} - H_{\mu\mu}| \sim$  (energia de hibridização), além de apresentar uma superposição considerável  $S_{i\mu} = \langle \Phi_i | \mathbf{X}_\mu \rangle$  e interações fortes  $H_{i\mu} = \langle \Phi_i | H | \mathbf{X}_\mu \rangle \sim |H_{ii} - H_{\mu\mu}|$ .

A interação forte, reconhecida por exemplo na necessidade de incluir orbitais d para as banda do silício ou germânio, está associada à falta de independência linear dos conjuntos  $\{\Phi_i\}$  e  $\{X_i\}$ , pois nestes semicondutores uma parte considerável de orbitais d em um átomo podem ser representados usando orbitais s e p centrados nos primeiros vizinhos. Na realidade, a interação forte mencionada deve ser entendida como um forte acoplamento dentro do sub-espaço mínimo que gera os  $\{\varphi_i\}$ , mais uma pequena interação com os orbitais ortogonais a este sub espaço.



**Figura 1** Afastamento energético para produzir exatidão nos cálculos no método Tight Binding de Louie.

Para conseguir o desacoplamento são realizados dois processos de ortogonalização consecutivos. Vamos tomar o caso onde  $\{\varphi_i\} = \{sp^3\}$  e  $\{X_i\} = \{d^5\}$ . Inicialmente, faz-se os orbitais  $\{d^5\}$  ortogonais ao sub espaço  $\{sp^3\}$ , de onde produz-se um primeiro afastamento energético, reduzindo a interação entre os conjuntos; em seguida, ortogonaliza-se as

funções transformadas (umas entre outras), afastando ainda mais as autoenergias  $H_{\mu\mu}$  de  $H_{ii}$ , obtendo-se o desacoplamento buscado, da forma mostrada na figura 1.

O exemplo numérico de Louie mostra a transformação de um orbital gaussiano tipo d ( $zxe^{-\alpha z^2}$ ) centrado nos segundos átomos da célula unitária do silício, nos pontos  $\Gamma$  e X da primeira ZB. Devido às duas transformações os orbitais adquirem maior estrutura e oscilações de amplitude mais rápidas (figura 2.).

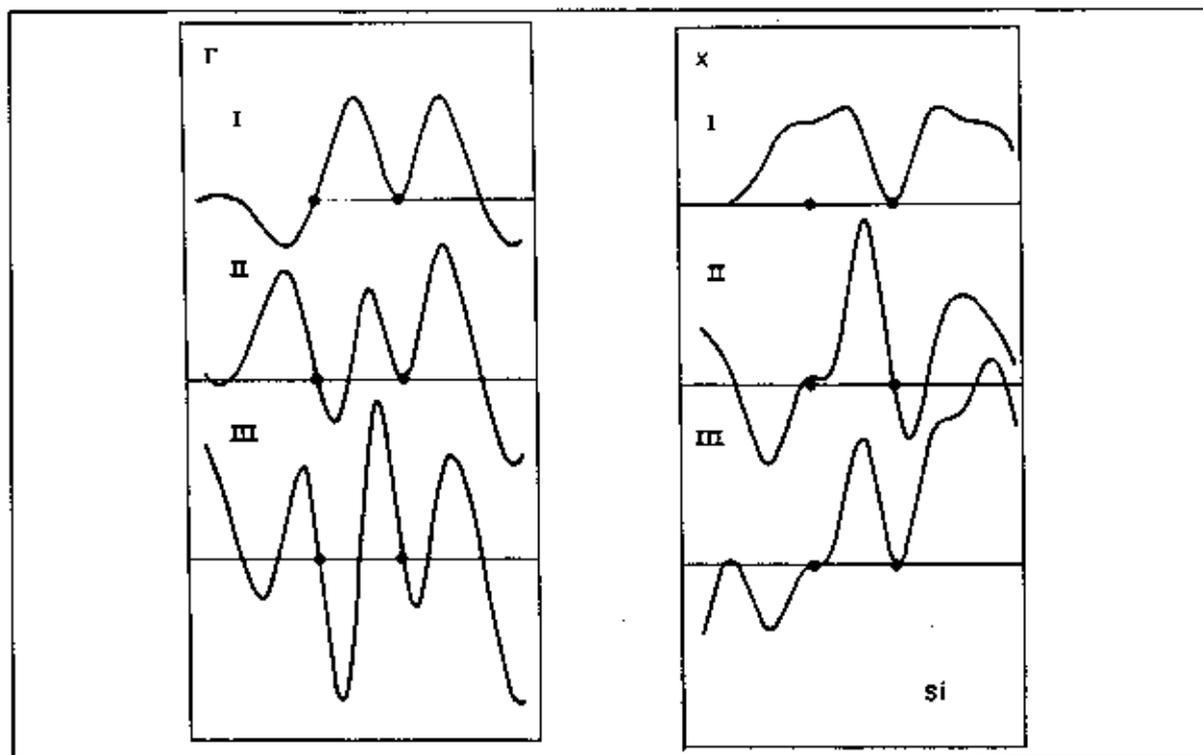


Figura 2 Modificações dos orbitais gaussianos tipo d nos pontos  $\Gamma$  e X.

Quantitativamente as transformações dos orbitais d produzem que a suas autoenergias vão de 5,2eV a 15,6eV depois do primeiro processo e a 30,5eV no estado final (vide figura 1.). É bom assinalar que os orbitais preparados têm características muito mais semelhantes a ondas planas, provando-se desta forma que se tem conseguido um pseudo potencial com grandes efeitos de cancelamento.

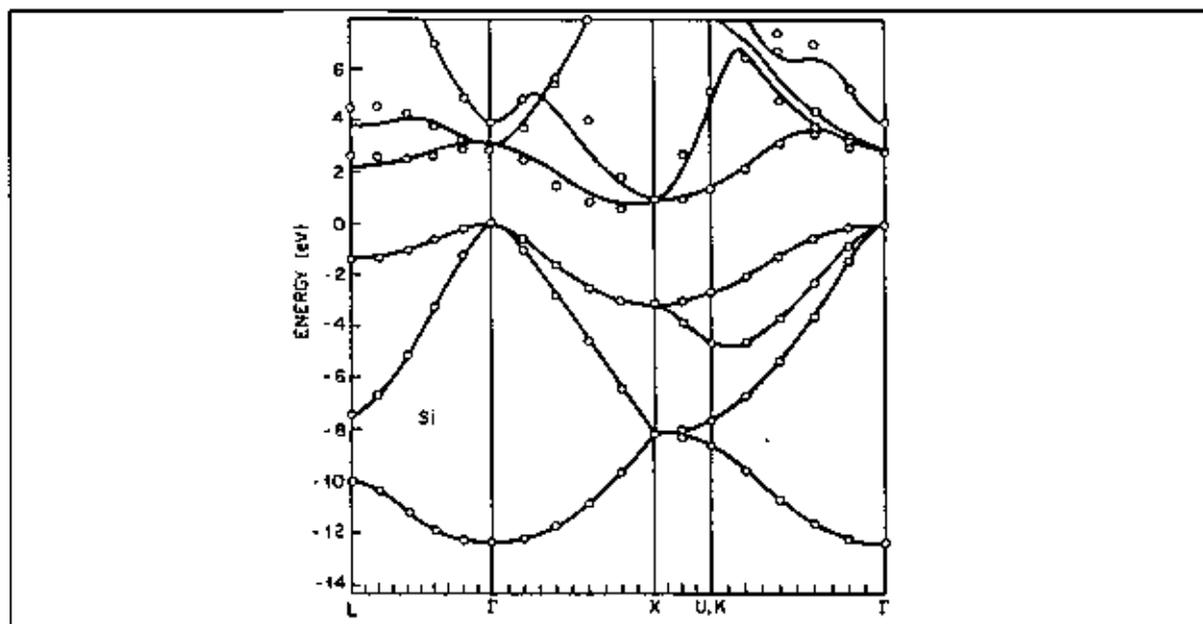


Figura 3 Bandas do silício obtidas por Louie.

O resultado final para o silício usando dois orbitais gaussianos tipo s e três tipo p, além de cinco funções periféricas tipo d, apresenta-se na figura 3, comparados a cálculos usando dez orbitais por cada átomo da célula unitária. Pode-se ver os excelentes resultados, tanto para as bandas de valência como para as primeiras bandas de condução. Neste caso, as funções periféricas transformadas foram consideradas usando teoria de perturbações.

Para terminar esta descrição, vamos mencionar que os efeitos da falta de ortogonalidade na base LCAO foram já destacados nos anos 30 por J.C.Slater<sup>31/</sup> e J.H.Van Vleck<sup>32/</sup>, porém um tratamento completo do problema foi feito só em 1950 por P.O.Löwdin<sup>12/</sup>. Löwdin fez uma ortogonalização de orbitais atômicos com conservação da simetria<sup>11/</sup>. A diferença conceitual entre os trabalhos de Löwdin e Louie, é que Löwdin não considera os termos de ortogonalização e, fazendo isto, perde a física associada ao cancelamento (que foi apresentada originalmente por Phillips e Kleinmann somente nove anos depois), enquanto que Louie identifica o cancelamento e o afastamento energético que este produz.

## 2.6 O orbital $s^*$ de Vogl et al.

Vogl et al.<sup>(33)</sup> publicaram um método TB semi empírico onde obtém-se satisfatoriamente as primeiras bandas de condução em semicondutores zinc blenda, usando a inclusão de um orbital de simetria esférica, que chamaram de  $s^*$ . Desta forma o orbital  $s^*$  representa os efeitos de orbitais ortogonais ao sub-espaço  $\{sp^3\}$ , que Louie destacou como pequenas, quer dizer,  $s^*$  pode ser considerado "a posteriori" (da mesma forma que quando é considerado por perturbações); obtém-se inicialmente as bandas com o modelo  $sp^3$  e depois expande-se a base à  $\{sp^3s^*\}$  para melhorar as bandas de condução.

Neste trabalho o hamiltoniano cristalino é substituído por um pseudo hamiltoniano que é obtido da consideração dos termos de ortogonalização do método de Löwdin para produzir cancelamento no potencial; desta forma busca-se obter pseudo orbitais mais suaves que poderam ser bem representados pelo  $s^*$  introduzido; além sabemos que os pseudo orbitais serão ainda de tipo atômico<sup>(26,34)</sup>.

Vogl assinala que não é necessária a inclusão de estados tipo d, pois qualquer orbital tipo atômico pode ser usado para melhorar as bandas do modelo  $sp^3$ , e ao usar um pseudo potencial com alto cancelamento espera-se pseudo orbitais tipo onda plana que podem ser aproximados usando o orbital esférico  $s^*$ .

Com os conceitos apresentados, chega-se a uma matriz  $10 \times 10$  e treze parâmetros de ajuste<sup>(b)</sup>, que melhoram consideravelmente as primeiras bandas de condução como mostra se na figura 4.

---

<sup>(b)</sup> Não são consideradas as interações  $s^*-s$  nem  $s^*-s^*$ , a primeira devido à grande separação energética entre eles, e a segunda por não ser relevânte, pois o orbital  $s^*$  é introduzido para melhorar as bandas e não representa um orbital real.

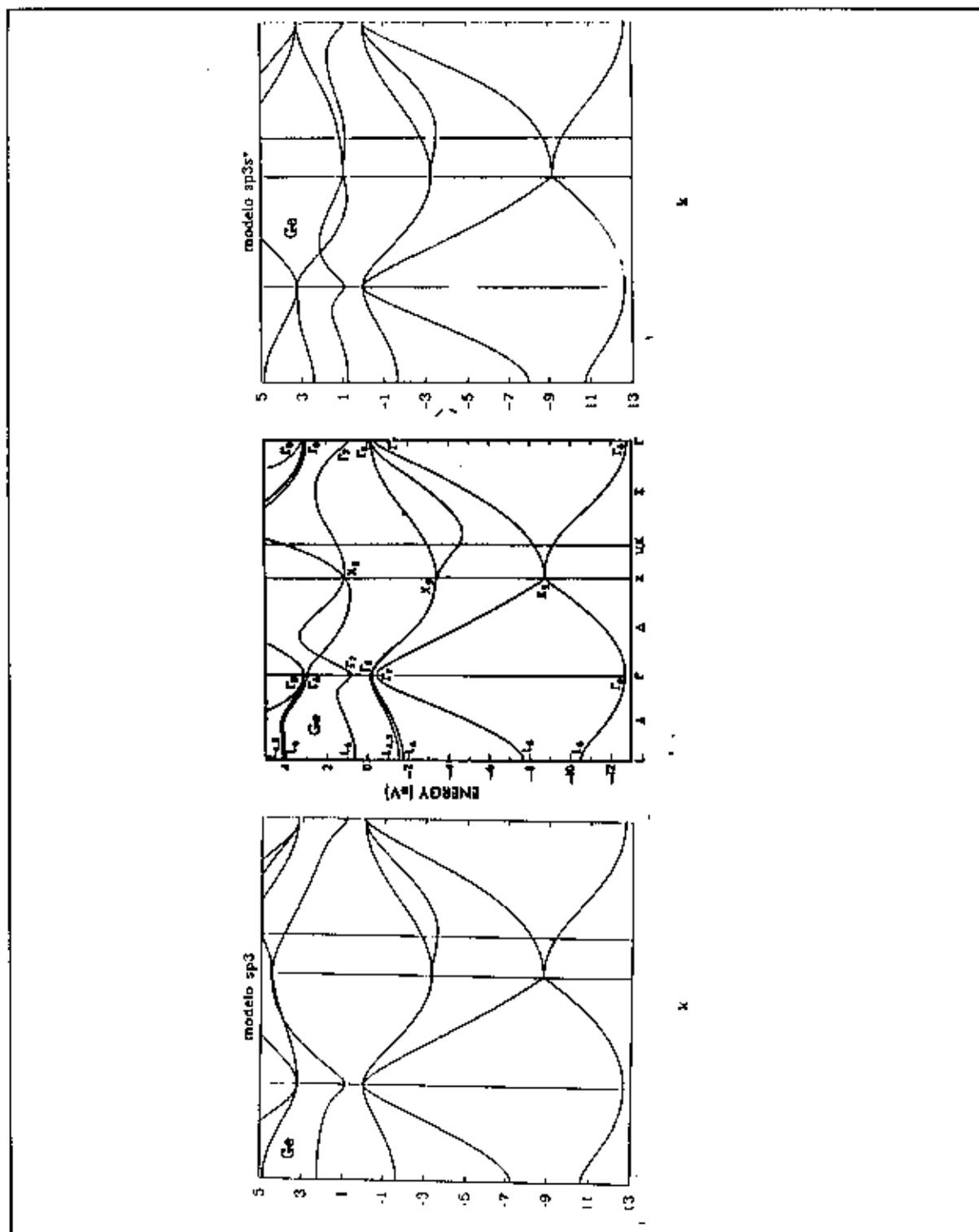


Figura 4 Bandas nos modelos  $sp^3$  (esquerda) e  $sp^3^*$  (direita) ajustadas a calculo de pseudo potenciais de M.L.Cohen.

## Capítulo 3

# Spin - Órbita em LCAO

### 3.1 Geralidades

Antes de apresentar o acoplamento spin-órbita (SO) em sólidos, vamos discutir alguns conceitos da sua origem desde o ponto de vista da física atômica e molecular.

A interação SO para átomos de um elétron provém de reduzir a equação de Dirac à forma não relativista<sup>[35]</sup>, que dá um resultado

$$H_{SO} = \frac{\alpha^2}{2} \left\langle \frac{1}{r} \frac{\partial V}{\partial r} \right\rangle L.S = \xi L.S \quad (3.1)$$

onde  $\alpha$  é a constante de estrutura fina,  $V(r)$  o potencial coulombiano do núcleo e o promedio de uma função é definida em relação à parte radial (normalizada) da função de onda do elétron  $f(r)$ , da forma seguinte

$$\langle O(r) \rangle = \int_0^{\infty} r^2 f(r) O(r) f(r) dr \quad (3.2)$$

Desta forma fica definida a constante de acoplamento  $\xi$  para átomos de só um elétron. No caso de átomos com vários elétrons aparecem complicações devido ao fato de

que o potencial perde a simetria radial; ainda se usamos o potencial auto consistente de Hartree Fock do átomo, não fica claro se devemos assumir  $V$  como o potencial central de Hartree ou se deve ser considerada alguma contribuição devido à interação de troca; neste último caso, teríamos que definir um equivalente a  $(dV/dr)$  para um potencial não local.

Para evitar essas complicações, Blume e Watson<sup>36/</sup> derivaram a constante de acoplamento partindo das interações magnéticas entre dois corpos que envolvem coordenadas espaciais e de spin. Isto, aplicado ao caso de um átomo com  $N$  elétrons, é escrito como<sup>37/</sup> :

$$H_{SO} = \frac{\alpha^2 Z}{2} \sum_i \frac{1}{r_i^3} l_i s_i - \frac{\alpha^2}{2} \sum_{i \neq j} \left( \frac{r_{ij}}{r_{ij}^3} \times p_i \right) (s_i + 2s_j) + H_{dip} \quad (3.3)$$

onde

$$H_{dip} = \frac{\alpha^2}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{r_{ij}^3} \left( s_i \cdot s_j - \frac{3(s_i \cdot r_{ij})(s_j \cdot r_{ij})}{r_{ij}^2} \right) \quad (3.4)$$

O primeiro termo representa a interação SO de cada elétron no campo elétrico do núcleo; no segundo termo, a parte em  $s_i$  é a interação SO do elétron  $i$  no campo elétrico do elétron  $j$ , e a parte em  $s_j$  vem da interação do momento magnético de  $j$  com a corrente orbital de  $i$ ; por último, o terceiro termo é a interação dipolar magnética entre dois elétrons.

Para definir a constante de acoplamento, faz-se um rearranjo de (3.3) de forma a considerar tudo o que seja possível representar por um operador do tipo  $l_i s_i$ <sup>36/</sup> :

$$H = \xi' \sum_i l_r s_i - \left\{ \frac{\alpha^2}{2} \sum_{i \neq j} \frac{r_{ij}}{r_{ij}^3} \times p_i \cdot (s_i + 2s_j) + (\xi' - \xi_c) \sum_i l_r s_i \right\} + H_{ap}^{(3.5)}$$

A linha (\*) nas somatórias destaca que só estão extendidas sobre os elétrons da camada incompleta. A expressão entre chaves é a interação residual spin-outra-órbita, que não tem contribuição tipo  $l_r s_i$  para uma configuração dada. Desta forma, fica formalmente definida a constante de acoplamento SO ( $\xi'$ ). A expressão analítica para  $\xi'$  como função das integrais radiais pode ser encontrada no artigo de Blume e Watson<sup>36'</sup>.

Agora podemos estender o tratamento, considerando os efeitos dos átomos vizinhos; para isto seguimos o artigo de Misetich e Buch<sup>38'</sup>, onde é apresentado o cálculo do fator  $g$  de uma impureza paramagnética usando teoria de campo ligante<sup>41'</sup>. Neste artigo mostra-se que o fator  $g$  tem uma dependência na constante de acoplamento SO dos ligantes.

Quando tem-se um acoplamento Russell-Sanders,  $S$  e  $L$  são bons números quânticos e os dois primeiros termos de (3.5) são proporcionais a  $L \cdot S$ <sup>39'</sup>, de modo que o caso atômico pode ser tratado com o hamiltoniano

$$H_{SO} = \lambda L \cdot S \quad (3.6)$$

Esta aproximação é ainda aceitável na teoria de campo cristalino, mas é inaceitável na teoria de campo ligante<sup>40'</sup>; para entender a influência de um composto covalente deve-se considerar a interação SO devido aos vizinhos ligantes, tanto núcleos como elétrons.

Se denotarmos com o subíndice  $C$  os termos referentes ao íon central e com  $L$  os ligantes, poderemos escrever os termos que contribuem ao SO da forma

$$H = \frac{\beta e}{mc} \left[ \sum_{i,\alpha=L,C} \frac{Z_\alpha}{r_{i\alpha}^3} (\mathbf{r}_{i\alpha} \times \mathbf{p}_i) \cdot \mathbf{s}_i - \sum_{i \neq j} \frac{1}{r_{ij}^3} (\mathbf{r}_{ij} \times \mathbf{p}_i) (\mathbf{s}_i + 2\mathbf{s}_j) \right] \quad (3.7)$$

Aqui não é considerado  $H_{dip}$  pois, como nota-se das equações (3.3) e (3.5), este termo não contribui ao SO. O hamiltoniano (3.7) pode ser aproximado por <sup>(6)</sup>

$$H = \frac{\beta e}{mc} \left[ \sum_i \xi_C(r_{iC}) \mathbf{l}_{iC} \cdot \mathbf{s}_i + \sum_{i,L} \xi_L(r_{iL}) \mathbf{l}_{iL} \cdot \mathbf{s}_i \right] \quad (3.8)$$

aqui  $\xi_\alpha(r_{i\alpha})$  são as funções SO modificadas definidas por Mistich e Buch<sup>38/</sup>. Para finalizar, escrevemos a relação (3.8) no caso em que somente um elétron é compartilhado; nesse caso, a soma em  $i$  referente aos elétrons desaparece, ficando

$$H = \frac{\beta e}{mc} \left[ \xi_C(r_C) \mathbf{l}_C \cdot \mathbf{s} + \sum_L \xi_L(r_L) \mathbf{l}_L \cdot \mathbf{s} \right] \quad (3.9)$$

esta relação será útil mais adiante.

## 3.2 Spin-Órbita em cristais

No caso de sólidos, devemos iniciar com a equação de Dirac para uma partícula em um potencial periódico<sup>42/</sup> :

---

<sup>(6)</sup> A prova disto é apresentada no apêndice da referência /38/.

$$[-c\boldsymbol{\alpha}\cdot\mathbf{p} - \beta mc^2 + V]\psi = E\psi \quad (3.10)$$

como o teorema de Bloch só depende da simetria de translação de  $H$ , ainda é válido para o caso relativista, de modo que podemos escrever

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (3.11)$$

onde agora  $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  é um spinor de quatro componentes.

A estrutura eletrônica que resulta da equação (3.10) difere fundamentalmente dos cálculos não relativistas no fato de que algumas degenerescências são levantadas; estas quebras da degenerescência também podem ser obtidas corretamente (de forma qualitativa), com a equação aproximada de Pauli que contém o termo SO :

$$\left[ \left(1 - \frac{E-V}{2mc^2}\right) \frac{p^2}{2m} + V - \frac{\hbar^2}{4m^2c^2} \nabla V \cdot \nabla + \frac{\hbar^2}{4m^2c^2} \boldsymbol{\sigma} \cdot (\nabla V \times \mathbf{p}) \right] \psi_{\mathbf{k}} = E_{\mathbf{k}} \psi_{\mathbf{k}} \quad (3.12)$$

A maioria dos cálculos são baseados nesta equação ao invés da equação (3.10), em (3.12),  $\psi_{\mathbf{k}}$  é o spinor de Pauli de duas componentes.

Ainda no caso do sólido, o valor do splitting SO atômico determinado pela constante de acoplamento é útil, pois está determinado pela distribuição de carga da camada incompleta (vide equações (3.5) e (3.8)), e o principal efeito do sólido é misturar a função de onda com harmônicos esféricos de ordem superior<sup>43f</sup>, devendo-se portanto, normalizar (ponderar) a constante de acoplamento<sup>44,45f</sup>.

Para analisar o efeito do termo SO, vamos desprezar os termos de correção de massa e o termo de Darwin; segundo e quarto da equação (3.12) respectivamente, ficando da forma

$$\left[ \frac{p^2}{2m} + V + \frac{\hbar}{4m^2c^2} \boldsymbol{\sigma} \cdot (\nabla V \times \mathbf{p}) \right] \psi_k = E_k \psi_k \quad (3.13)$$

Se entendermos o potencial  $V$  como a soma de potenciais locais dados pela aproximação de campo central (potencial de Hartree), poderemos escrever o termo SO como :

$$\begin{aligned} H_{SO} &= \sum_i \frac{\hbar}{4m^2c^2} \boldsymbol{\sigma} \cdot [\nabla_i V_i \times \mathbf{p}] = \frac{\hbar}{4m^2c^2} \sum_i \frac{1}{r_i} \frac{dV_i}{dr_i} (\mathbf{r}_i \times \mathbf{p}) \cdot \boldsymbol{\sigma} = \\ &= \sum_i \xi(r_i) L_i S_i \end{aligned} \quad (3.14)$$

com

$$\xi(r_i) = \frac{1}{4m^2c^2} \frac{1}{r_i} \frac{dV_i}{dr_i} \quad (3.15)$$

Porém, não é necessário usar esta aproximação, pois podemos estender a equação (3.9) considerando o íon central com infinitos ligantes<sup>(b)</sup>, assim, se juntamos as somas, recuperamos a forma (3.14) mas a constante de acoplamento estaria dada agora pelas funções de Missetich e Buch; ou seja, como passamos do caso do átomo monoelétrônico ao caso multieletrônico com uma reinterpretação da constante de acoplamento, é possível

---

<sup>(b)</sup> Um íon com infinitos ligantes representa uma função de onda espalhada no sólido todo, isto é, um estado eletrônico do cristal, representado pela função de Bloch.

passar da aproximação de campo central ao caso geral com outra reinterpretação da constante.

Se juntarmos as razões apresentadas, teremos que resolver o problema de autovalores

$$\left[ \frac{p^2}{2m} + \sum_i V_i + \sum_i \xi_i l_i s \right] \psi_k = E_k \psi_k \quad (3.16)$$

para o que usaremos o método LCAO como apresentamos na continuação.

### 3.3 Spin-Órbita em LCAO

Na aproximação TB, as ondas de Bloch são construídas a partir de uma base para um hamiltoniano "local"

$$H = \frac{p^2}{2m} + V(r) + \xi(r) l \cdot s \quad (3.17)$$

e como agora estamos considerando o spin, devemos estender a base usada no capítulo 2 de forma a incluir o espaço de spin. Para isto, montamos o produto tensorial dos estados espaciais com os estados de spin  $\{|+\rangle, |-\rangle\}$

$$\{ |\varphi_m \alpha\rangle = |\varphi_m\rangle \otimes |\alpha\rangle \} \quad , \quad |\alpha\rangle = |+\rangle, |-\rangle \quad (3.18)$$

da qual podemos construir as somas de Bloch

$$|\chi_{kma}\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}} e^{ik\cdot\mathbf{R}} |\varphi_m(\mathbf{r}-\mathbf{R})\alpha\rangle \quad (3.19)$$

e como é costume, avaliar os elementos de matriz de (3.16) :

$$[H]_{mna\beta} = \langle \chi_{kma} | H | \chi_{kn\beta} \rangle \quad (3.20)$$

Como o primeiro e o segundo termos de (3.16) só dependem de variáveis espaciais, a parte de spin torna-se uma delta, de forma que

$$\left\langle \chi_{kma} \left| \frac{p^2}{2m} + \sum_i V_i \right| \chi_{kn\beta} \right\rangle = [H]_{mn} \delta_{\alpha\beta} \quad (3.21)$$

e  $[H]_{mn}$  está dado pela equação (2.5). Deste modo, o problema resume-se em calcular os elementos de matriz de  $H_{SO}$  na base (3.18).

$$[H_{SO}]_{mna\beta} = \left\langle \chi_{kma} \left| \sum_i \xi(r_i) \mathbf{J}_i \cdot \mathbf{S}_i \right| \chi_{kn\beta} \right\rangle \quad (3.22)$$

e, usando (3.19) e tirando a soma do bracket, pode-se escrever como

$$[H_{SO}]_{mna\beta} = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}_i, \mathbf{R}_j} e^{ik\cdot(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)} \sum_i \langle \varphi_m(\mathbf{r}-\mathbf{R}_j)\alpha | \xi(r_i) \mathbf{J}_i \cdot \mathbf{S}_i | \varphi_n(\mathbf{r}-\mathbf{R}_i)\beta \rangle \quad (3.23)$$

O bracket, que representa uma integral de três centros, pode reduzir-se a um só termo de um centro, devido à invariância global do operador  $l.s$  e à ortogonalidade da base (3.18), então, reduz-se a :

$$[H_{SO}]_{mn\alpha\beta} = \langle \varphi_m(r)\alpha | \xi(r)l.s | \varphi_n(r)\beta \rangle \quad (3.24)$$

É interessante notar que estes elementos de matriz não dependem de  $k$ , ou seja, a matriz é constante para toda a ZB.

Avaliando a parte radial da equação

$$[H_{SO}]_{mn\alpha\beta} = \int_0^{\infty} r^2 f_m^*(r) \xi(r) f_n(r) dr \langle \varphi_m^0(\theta, \phi)\alpha | l.s | \varphi_n^0(\theta, \phi)\beta \rangle \quad (3.25)$$

Para mostrar explicitamente o cálculo de (3.25) vamos resolver o exemplo de orbitais tipo p ( $l=1$ ), pois este problema é usado nos cálculos deste trabalho. Nesse caso, a base será

$$\{ |\varphi_m\alpha\rangle \} = \{ |x, +\rangle, |y, +\rangle, |z, +\rangle, |x, -\rangle, |y, -\rangle, |z, -\rangle \} \quad (3.26)$$

Ao invés de calcular diretamente a matriz de  $H_{SO}$  na base (3.26), é melhor calculá-la na base  $|J, m_j\rangle$  onde o operador é diagonal e depois fazer duas trocas de base sucessivas<sup>46</sup>

$$l.s = \frac{1}{2}(J^2 - l^2 - s^2) \rightarrow \langle J, m_j | l.s | J', m_j' \rangle = \frac{\hbar^2}{2}(j(j+1) - l(l+1) - s(s+1))\delta_{JJ'} \delta_{m_j m_j'} \quad (3.27)$$

Para o elétron p :  $l=1$ ,  $s=1/2$  e então  $J$  pode assumir os valores  $3/2$  e  $1/2$  ; e poderemos escrever a base da forma

$$\{ |J, m_j\rangle \} = \left\{ \left| \frac{3}{2}, \frac{3}{2} \right\rangle, \left| \frac{3}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle, \left| \frac{3}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle, \left| \frac{3}{2}, -\frac{3}{2} \right\rangle, \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle, \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle \right\} \quad (3.28)$$

assim, usando (3.27) e (3.28) teremos a matriz de  $L.S$  (3.29) dada por :

$$(L.S)_{|J, m_j\rangle} = \hbar^2 \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{2} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{2} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (3.29)$$

A primeira troca de base é feita passando esta matriz à base  $|m_l, m_s\rangle$  dada por

$$\{|m_l, m_s\rangle\} = \{ |1, +\rangle, |0, +\rangle, |-1, +\rangle, |1, -\rangle, |0, -\rangle, |-1, -\rangle \} \quad (3.30)$$

A matriz de troca de base é construída usando-se os coeficiente de Clebsch-Gordan<sup>39/</sup>, que permite expressar os  $|J, m_j\rangle$  em função dos  $|m_l, m_s\rangle$

$$\begin{aligned}
\left| \frac{3}{2}, \frac{3}{2} \right\rangle &= |1, +\rangle \\
\left| \frac{3}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle &= \sqrt{\frac{2}{3}} |0, +\rangle + \sqrt{\frac{1}{3}} |1, -\rangle \\
\left| \frac{3}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle &= \sqrt{\frac{1}{3}} |-1, +\rangle + \sqrt{\frac{2}{3}} |0, -\rangle \\
\left| \frac{3}{2}, -\frac{3}{2} \right\rangle &= |-1, -\rangle \\
\left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle &= -\sqrt{\frac{1}{3}} |0, +\rangle + \sqrt{\frac{2}{3}} |1, -\rangle \\
\left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle &= -\sqrt{\frac{2}{3}} |-1, +\rangle + \sqrt{\frac{1}{3}} |0, -\rangle
\end{aligned} \tag{3.31}$$

Estas relações determinam a matriz de troca de base, dada por

$$T = \frac{1}{\sqrt{3}} \begin{pmatrix} \sqrt{3} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{2} & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & -\sqrt{2} \\ 0 & 1 & 0 & 0 & \sqrt{2} & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{2} & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & \sqrt{3} & 0 & 0 \end{pmatrix} \tag{3.32}$$

como a matriz é ortogonal, sua inversa é igual a sua trasposta. A matriz da interação na nova base  $|m_1, m_2\rangle$  estará dada por

$$(\mathbf{I.S})_{|m_1, m_2\rangle} = T (\mathbf{I.S})_{|J, m_J\rangle} T^{-1} \tag{3.33}$$

então, usando (3.29), (3.32) e (3.33), obtemos :

$$(L.S)_{|m_x, m_y\rangle} = \frac{\hbar^2}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \sqrt{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 & \sqrt{2} & 0 \\ 0 & \sqrt{2} & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{2} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (3.34)$$

A segunda troca de base é feita para se escrever a matriz na base (3.26). Para isto usamos a própria definição<sup>(41)</sup>

$$\begin{aligned}
 |x, \pm\rangle &= -\frac{1}{\sqrt{2}} |1, \pm\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} |-1, \pm\rangle \\
 |y, \pm\rangle &= \frac{i}{\sqrt{2}} |1, \pm\rangle + \frac{i}{\sqrt{2}} |-1, \pm\rangle \\
 |z, \pm\rangle &= |0, \pm\rangle
 \end{aligned} \quad (3.35)$$

Estas relações determinam a inversa da matriz de troca de base  $U^{-1}$  <sup>(6)</sup>

---

<sup>(6)</sup> Note-se que aqui estamos expressando a nova base em função da antiga, enquanto que em (3.31) expressa-se a antiga em função da nova. Por isto, em um caso obtém-se  $T$  e no outro obtém-se a inversa  $U^{-1}$ .

$$U^{-1} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} -1 & i & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{2} & 0 & 0 & 0 \\ 1 & i & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & i & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \sqrt{2} \\ 0 & 0 & 0 & 1 & i & 0 \end{pmatrix} \quad (3.36)$$

como  $U$  é unitária, cumpre-se  $U^{-1} = U^+$  e  $U = (U^{-1})^+$ . A matriz que procuramos será dada pela expressão

$$(\mathbf{l.s})_{|\varphi_{\mathbf{n}\alpha}\rangle} = U (\mathbf{l.s})_{|m_p m_s\rangle} U^{-1} \quad (3.37)$$

então, usando (3.34), (3.36) e (3.37), obtemos :

$$(\mathbf{l.s})_{|\varphi_{\mathbf{n}\alpha}\rangle} = \frac{\hbar^2}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i & 0 & 0 & 0 & 1 \\ i & 0 & 0 & 0 & 0 & -i \\ 0 & 0 & 0 & -1 & i & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 & i & 0 \\ 0 & 0 & -i & -i & 0 & 0 \\ 1 & i & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (3.38)$$

Esta matriz pode ser colocada na relação (3.25) para obter a matriz SO dada por (3.24). A soma de (3.24) com os termos independentes do spin (3.21) produz a matriz do

hamiltoniano (3.20) em LCAO e, como já foi discutido no capítulo 2, esta pode ser diagonalizada usando-se  $k$  como parâmetro para obter a estrutura eletrônica.

Para encerrar este capítulo faremos dois comentários. O primeiro referente à inclusão de SO no modelo  $sp^3$  : neste modelo o orbital  $s$  não contribui pois tem momento angular nulo e portanto só é necessária a matriz SO para o elétron  $p$ . Outro ponto a ser comentado é que, na proposta de Vogl et al.<sup>[33]</sup> de representar os orbitais excitados usando uma função esférica, ter-se-á novamente um momento angular nulo e não haverá contribuição SO. Assim, em ambos casos, o cálculo aqui apresentado toma conta totalmente da interação SO, que além resulta extremamente simples para a-introduzir no cálculo de bandas; por outro lado a constante de acoplamento  $\xi$  de (3.25) está em função das funções SO de Misetich e Buch que pode ser obtida de cálculos atômicos; qualquer refinamento maior da constante de acoplamento estaria escondido entre as outras aproximações que faz o LCAO parametrizado de Slater e Koster.

## Capítulo 4

### Densidade de Estados

#### 4.1 Geralidades

A densidade de estados eletrônicos, isto é, o número de estados eletrônicos em um intervalo de energia é uma quantidade fundamental na teoria de bandas, do seu conhecimento é possível fazer cálculos de quantidades físicas mensuráveis, como foi destacado na equação (1.22). Seu cálculo é um caso particular do cálculo das propriedades espectrais em sólidos, que incluem uma variedade de campos, tais como espectros ópticos em cristais, absorção infravermelha, emissão de raios X, susceptibilidade magnética dinâmica, densidade de estados de excitações elementares e várias outras mais. O fator comum no cálculo das funções assinaladas é a integração na primeira ZB; este problema, embora unicamente numérico, tem uma óbvia relevância na física do estado sólido, razão pela qual dedicamos um capítulo para discutir conceitos e descrever detalhadamente o método de cálculo usado em nossa pesquisa.

As funções às quais nos referimos como "propriedades espectrais" têm a característica de ser funções tipo intensidade  $I(\omega)$ , que dependem de uma variável tipo energia  $\omega$ <sup>(a)</sup>. Aqui só vamos discutir métodos numéricos de cálculo de  $I(\omega)$ ; outros métodos que usam aproximações analíticas estão descritas na referência /47/. As propriedades

---

<sup>(a)</sup> Até o final deste capítulo, quando falarmos de "energia", estaremos fazendo referência à variável tipo energia  $\omega$ .

espectrais em sólidos cristalinos podem ser representadas matematicamente usando a função de Green<sup>(48)</sup>, definida por

$$G(\omega) = \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} F(\mathbf{k})(\omega - \omega(\mathbf{k}) - i\epsilon)^{-1} \quad (4.1)$$

com uma parte real  $R(\omega)$  e uma imaginária  $I(\omega)$ , dadas por

$$R(\omega) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} F(\mathbf{k})(\omega - \omega(\mathbf{k}))^{-1} \quad (4.2)$$

$$I(\omega) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} F(\mathbf{k})\delta(\omega - \omega(\mathbf{k})) \quad (4.3)$$

onde a soma percorre todos os  $\mathbf{k}$ 's na primeira ZB, tendo um total de  $N$   $\mathbf{k}$ 's diferentes; como  $N$  é da ordem de  $10^{23}$ , há uma alta densidade de  $\mathbf{k}$ 's na ZB, de modo que podemos trabalhar com os equivalentes integrais de (4.2) e (4.3), que são obtidos usando a transformação

$$\frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} = \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3k \quad (4.4)$$

onde  $V$  representa o volume do sistema, de modo que as equações tomam a forma<sup>(b)</sup>

---

<sup>(b)</sup> Para evitar sobrecarregar as equações, eliminamos as constantes multiplicativas, perdendo desta forma a escala absoluta.

$$I(\omega) = \int d^3k F(\mathbf{k})\delta(\omega - \omega(\mathbf{k})) \quad (4.5)$$

e

$$R(\omega) = \int d^3k F(\mathbf{k})(\omega - \omega(\mathbf{k}))^{-1} \quad (4.6)$$

Em muitos casos,  $F(\mathbf{k})$  tem a simetria total da ZB, e o valor das integrais é igual a um fator multiplicado pela mesma integral restrita à Zona de Brillouin Irredutível (ZBI);  $\omega(\mathbf{k})$  representa geralmente a energia de alguma excitação elementar do sólido, que comumente vem da diagonalização da matriz de um hamiltoniano que contém a interação que gera a excitação particular; por último  $F(\mathbf{k})$  é o elemento de matriz que acopla a excitação estudada com a sonda usada para a observação do espectro.

As equações (4.5) e (4.6) não são independentes, mas podem ser derivadas umas das outras usando as relações de Kramers-Krönig. O caso particular em que  $F(\mathbf{k}) = 1$  reduz  $I(\omega)$  à tradicional densidade de estados da excitação, que comumente é escrita como  $g(\omega)$ ; vamos restringir nossa discussão a este caso, dando as referências adequadas para a inclusão dos elementos de matriz  $F(\mathbf{k})$  na avaliação das integrais.

Uma maneira alternativa de representar a densidade dos estados  $g(\omega)$ , é usar uma integral sobre uma superfície de energia constante  $S(\omega)$ , dada por<sup>(49)(6)</sup>

$$g_n(\omega) = \int_{S_n(\omega)} \frac{ds}{|\nabla \omega_n(\mathbf{k})|} \quad (4.7)$$

<sup>(6)</sup> Vide nota de rodapé (b).

o índice  $n$  foi incluído para levar em conta as várias possíveis soluções para  $\omega$  associadas ao mesmo valor de  $\mathbf{k}$ , desta forma, (4.7) define a densidade "parcial" de estados associada à  $n$ -ésima solução; somando as contribuições de todos os  $n$  se obtém a função densidade de estados

$$g(\omega) = \sum_n g_n(\omega) \quad (4.8)$$

As equações (4.7) e (4.8) permitem calcular diretamente a densidade de estados se são conhecidas as relações de dispersão da excitação  $\omega_n(\mathbf{k})$ . Podemos notar que, ao ter  $\omega_n(\mathbf{k})$  limitadas, haverá valores tais que o módulo do gradiente de  $\omega_n(\mathbf{k})$  seja nulo, produzindo-se uma indeterminação no integrando de (4.7). Estes pontos, chamados "pontos críticos" ou singularidades de Van Hove, são integráveis usando uma expansão em série de Taylor em torno delas<sup>[50]</sup>; no caso de extremos (máximos ou mínimos), geram derivadas infinitas de  $g_n(\omega)$ , e no caso de pontos de inflexão geram descontinuidade na primeira derivada de  $g(\omega)$ .

## 4.2 Métodos de integração numérica

Os métodos de integração numérica dividem-se em métodos discretos e contínuos, dependendo do modo como o cálculo é feito : por amostragem ou por integração contínua; a idéia comum a todos eles são : (a) a divisão da ZBI em microzonas definidas por uma malha; (b) alguma aproximação da função integrando dentro das microzonas; e finalmente (c) o processo de integração no espaço  $\mathbf{k}$ .

O primeiro método, que foi chamado Root-Sampling (RS) e apareceu em 1937 implementado por Blackman<sup>[51]</sup>, consiste em calcular  $\omega_n(\mathbf{k})$  no centro de cada microzona da ZBI e fazer um histograma com o número de ocorrências de cada intervalo de energia

do tipo  $(\omega, \omega + \Delta\omega)$  onde  $\Delta\omega$  define a resolução do cálculo; deste modo o histograma final representará a função  $g(\omega)$ ; este método, bastante simples tem como desvantagens de ter uma convergência extremamente lenta e altas flutuações estatísticas. Estes problemas poderiam ser resolvidos diminuindo o tamanho das microzona de forma de aumentar o número de amostras  $\omega_n(\mathbf{k})$ , porém o cálculo de  $\omega_n(\mathbf{k})$  está associado geralmente a um processo de diagonalização de uma matriz, que tem um alto custo computacional, o que faz inviável esta solução. Para aumentar o número de amostras sem aumentar o número de diagonalizações desenvolveram-se os métodos Discreto Linear<sup>52/</sup> (DL) e Discreto Quadrático<sup>53/</sup> (DQ). Estes métodos expressam  $\omega_n(\mathbf{k})$  usando uma expansão em serie de Taylor ao redor do centro das microzonas e conservando até o termo linear (DL) ou o quadrático (DQ), isto é :

$$\omega(\mathbf{k}) = \omega(\mathbf{k}_c) + \nabla\omega \cdot (\mathbf{k} - \mathbf{k}_c) + \frac{1}{2}(\mathbf{k} - \mathbf{k}_c) \cdot \nabla\nabla\omega \cdot (\mathbf{k} - \mathbf{k}_c) \quad (4.9)$$

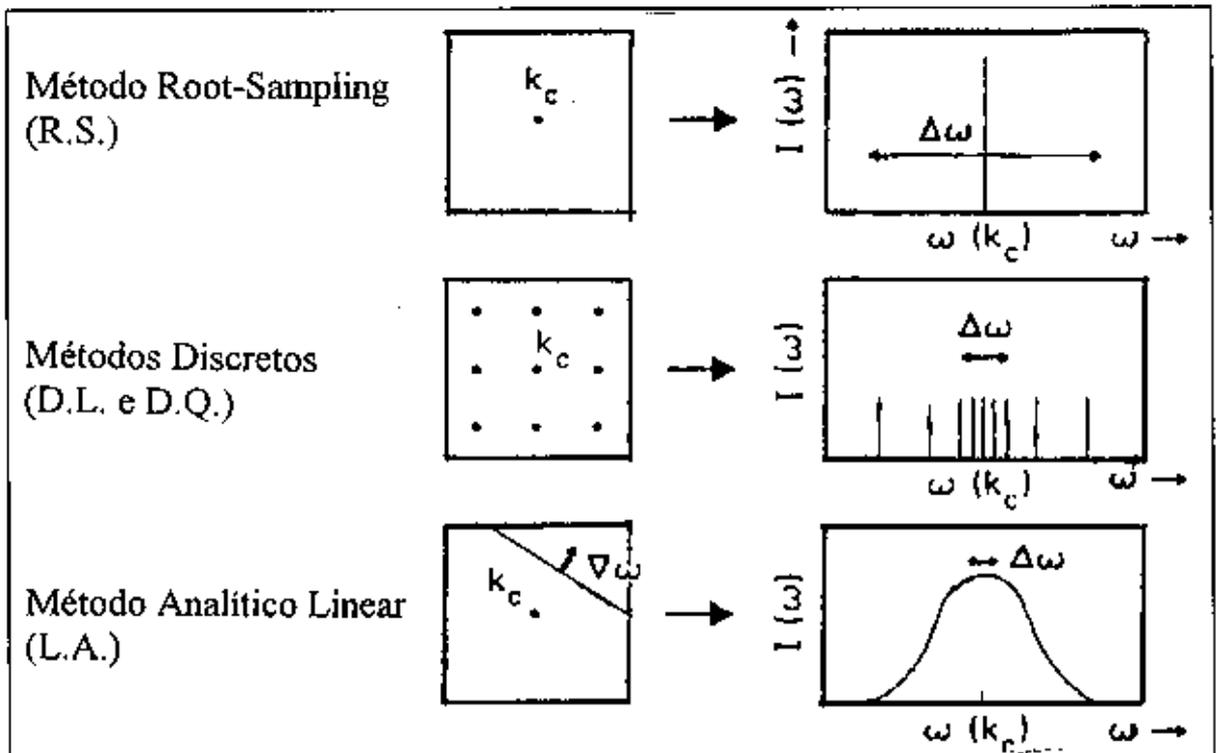
Os coeficientes da expansão  $\nabla\omega$  e  $\nabla\nabla\omega$  podem ser calculados rapidamente (comparados com uma diagonalização), de forma que a equação (4.9) é usada para avaliar amostras  $\omega_n(\mathbf{k})$  na vizinhança de  $\mathbf{k}_c$  (centro da microzona), sem ser necessário diagonalizações adicionais. Com esta idéia, é possível aumentar o número de amostras em fatores de ordem de  $10^2$  ou  $10^3$ , melhorando consideravelmente os resultados do método RS.

Os métodos apresentados até aqui estão baseados na equação (4.5), que é essencialmente uma contagem de ocorrências. Uma aproximação diferente parte da equação (4.7) e trata a integral de forma contínua; em geral, estes métodos substituem as relações de dispersão  $\omega_n(\mathbf{k})$  por aproximações dentro das microzonas, para depois fazer uma integração exata. A primeira proposta seguindo este caminho foi de Gilat e Raubenheimer que, em 1966<sup>54/</sup>, calcularam a densidade de estados de fônons para o Ni, Al e Na. No trabalho deles, a ZBI é dividida em microzonas cúbicas, no centro das quais resolve-se

$\omega_n(\mathbf{k}_c)$ , depois da mesma forma que no método DL, a função  $\omega_n(\mathbf{k})$  é escrita como a equação (4.9) sem o termo quadrático. A grande vantagem da aproximação linear é que as superfícies de energia constante são planos, e a área da intersecção entre tal superfície e as microzonas cúbicas pode ser calculada analiticamente, através de considerações geométricas. Desta forma obtém-se os dois termos ( $\omega_n(\mathbf{k})$  e  $dS$ ) que entram na avaliação da integral (4.7) dentro de cada microzona, e a soma de todas as contribuições nos dá a função densidade de estados, calculada em forma contínua.

Neste ponto é bom enfatizar que uma expansão quadrática para  $\omega_n(\mathbf{k})$  produziria uma superfície de energia constante tipo parabolóide, e o cálculo desta área dentro das microzonas é suficientemente complicado para tornar inviável esta aproximação. Outro ponto a ser destacado é que, excetuando as redes cúbicas, as ZBI não podem ser divididas exatamente em microzonas cúbicas, gerando problemas no cálculo das contribuições das fronteiras da ZBI; esta dificuldade foi resolvida escolhendo microzonas tetraédricas. Este método que usamos em nosso trabalho será visto em detalhe na seção seguinte.

A aparição do método de Gilat e Raubenheimer deu um grande impulso ao cálculo das propriedades espectrais dos sólidos, destacándose principalmente por obter uma contribuição contínua de cada microzona, diferentemente das contribuições discretas dos métodos de amostragem. Isto pode ser visto esquematicamente na figura 5. Para terminar, assinalamos que a inclusão dos elementos de matriz  $F(\mathbf{k})$  e o cálculo dos coeficientes da expansão linear para este método está discutida na referência /55/.



**Figura 5** Representação esquemática das contribuições à densidade de estados calculadas pelos métodos de amostragem e pelos métodos contínuos.

### 4.3 Integração em Tetraedros

A divisão da ZBI em tetraedros para o cálculo de propriedades espectrais foi proposta por Jepsen e Andersen<sup>[56]</sup> e, independentemente, por Lehmann e Taut<sup>[57]</sup>. Este procedimento tem diversas vantagens em relação ao da malha cúbica usada por Gilat e Raubenheimer, evita-se por exemplo, os efeitos de borda da ZBI pois quaisquer delas podem ser divididas exatamente em tetraedros, inclusive os sistemas hexagonais e trigonais; outra vantagem esta associada às integrações na superfície de Fermi pois quando uma microzona tetraedrica é intersecada pela superfície de Fermi, é dividida em um volume

ocupado e outro não ocupado, e estes volumes são também subdivisíveis exatamente em tetraedros menores.

O método usa uma interpolação linear do integrando dentro das microzonas, e uma integração contínua; para isto usa-se o resultado de Lehmann et al.<sup>159</sup> que estabeleceram que os coeficientes da interpolação linear estão determinados unicamente pelas diferenças das energias  $\omega_n(\mathbf{k})$  nos vértices e pelo volume do tetraedro. Apresentaremos agora o detalhe do procedimento de cálculo.

Das equações (4.7) e (4.8) temos que a densidade de estados é expressa por

$$g(\omega) = \sum_n \int_{S_n(\omega)} \frac{ds}{|\nabla \omega_n(\mathbf{k})|} \quad (4.10)$$

como na aproximação linear a superfície de energia constante é plana, novamente podemos obter expressões analíticas para sua área dentro dos tetraedros; se denotamos esta área por  $S_n(\omega, \mathbf{k}_i)$ , onde  $\mathbf{k}_i$  é um dos vértices do tetraedro, poderemos escrever de forma aproximada

$$g(\omega) \approx \sum_{n,i} \frac{S_n(\omega, \mathbf{k}_i)}{|\nabla \omega_n(\mathbf{k}_i)|} \quad (4.11)$$

onde o índice  $i$  representa a soma sobre todos os tetraedros na ZBI.

Para escrever as expressões analíticas consideremos a figura 6.

Podemos assumir, sem perda de generalidade que  $\omega_1 \leq \omega_2 \leq \omega_3 \leq \omega_4$ . No interior do tetraedro, é válida a aproximação linear.

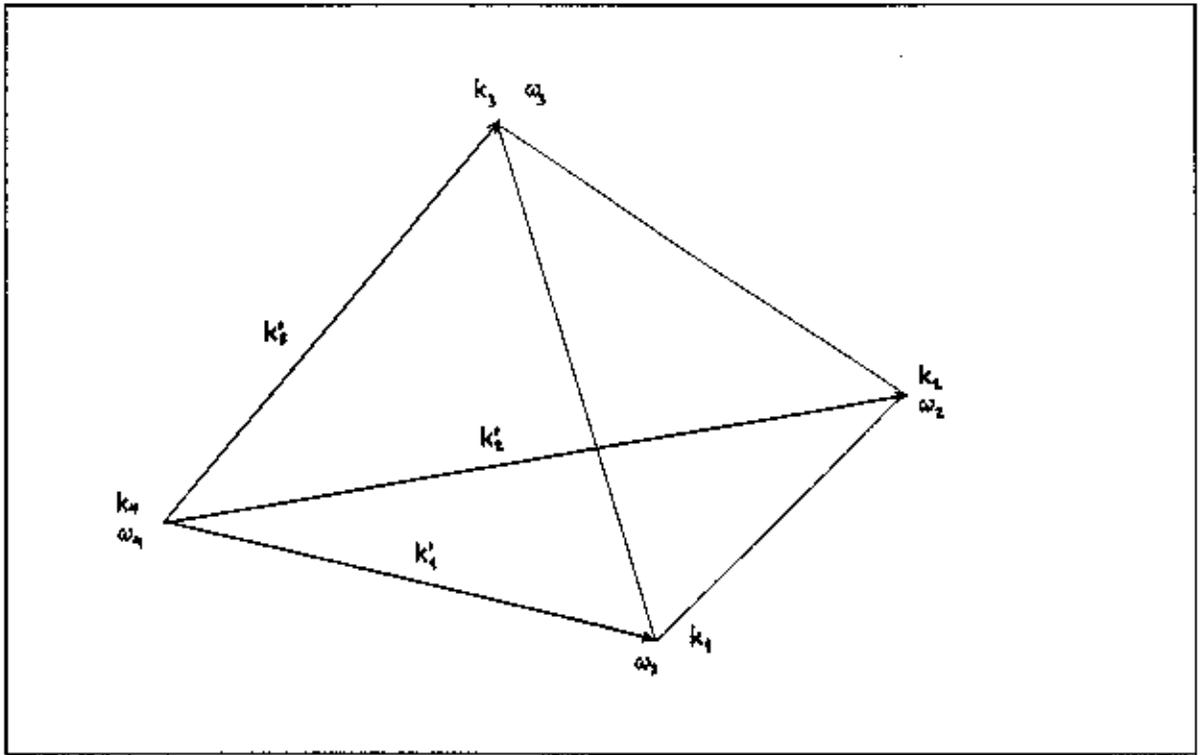


Figura 6 Definição dos vértices e notação de cálculo nos tetraedros

$$\omega(\mathbf{k}) \approx \omega(\mathbf{k}_d) + \mathbf{b} \cdot (\mathbf{k} - \mathbf{k}_d) \quad (4.12)$$

onde  $\mathbf{b} = \nabla\omega(\mathbf{k})$  para  $\mathbf{k} = \mathbf{k}_d$ , esta dado por

$$\mathbf{b} = \sum_{i=1}^3 [\omega(\mathbf{k}_i) - \omega(\mathbf{k}_d)] \mathbf{r}_i \quad (4.13)$$

e

$$\mathbf{r}_i \cdot \mathbf{k}'_j = \delta_{ij} \quad (4.14)$$

onde  $\mathbf{k}'_j$ , da forma mostrada na figura 6, vem definida por

$$\mathbf{k}'_j = \mathbf{k}_j - \mathbf{k}_4 \quad (4.15)$$

escrevemos então

$$\mathbf{r}_1 = \frac{1}{v} (\mathbf{k}'_2 \times \mathbf{k}'_3) \quad ; \quad \mathbf{r}_2 = \frac{1}{v} (\mathbf{k}'_3 \times \mathbf{k}'_1) \quad ; \quad \mathbf{r}_3 = \frac{1}{v} (\mathbf{k}'_1 \times \mathbf{k}'_2) \quad (4.16)$$

onde  $v = \mathbf{k}'_1 \cdot (\mathbf{k}'_2 \times \mathbf{k}'_3)$  é seis vezes o volume do tetraedro. Agora usando o módulo de  $\mathbf{b}$ , pode ser calculada a contribuição do  $i$ -ésimo tetraedro e a  $n$ -ésima solução  $\omega_n(\mathbf{k})$  à densidade de estados

$$N_{n,i} = \frac{dS(\omega)}{|\mathbf{b}|} \quad (4.17)$$

$dS(\omega)$  é a área da superfície de energia constante que interseca o tetraedro, e que vem dada por<sup>56,57</sup>

$$dS(\omega) = \begin{cases} f_0 & \omega_4 \leq \omega \leq \omega_3 \\ f_0 - f_1 & \omega_3 \leq \omega \leq \omega_2 \\ f_3 & \omega_2 \leq \omega \leq \omega_1 \\ 0 & \omega \leq \omega_4 \quad \omega_1 \leq \omega \end{cases} \quad (4.18)$$

onde os  $f_i$  estão definidos por

$$\begin{aligned}
 f_0 |\mathbf{b}|^{-1} &= \frac{v}{2} \frac{(\omega - \omega_4)^2}{(\omega_3 - \omega_4)(\omega_2 - \omega_4)(\omega_1 - \omega_4)} \\
 f_1 |\mathbf{b}|^{-1} &= \frac{v}{2} \frac{(\omega - \omega_3)^2}{(\omega_3 - \omega_4)(\omega_2 - \omega_3)(\omega_1 - \omega_3)} \\
 f_3 |\mathbf{b}|^{-1} &= \frac{v}{2} \frac{(\omega - \omega_1)^2}{(\omega_1 - \omega_4)(\omega_1 - \omega_3)(\omega_1 - \omega_2)}
 \end{aligned} \tag{4.19}$$

Com as equações (4.18) e (4.19), calcula-se a contribuição de cada tetraedro (4.17), que, somadas segundo (4.11), dá a densidade dos estados. O método descrito é de implementação bastante simples e produz resultados com boa exatidão, capazes de levar em conta de pontos críticos e pequenos detalhes. A inclusão de elementos de matriz encontra-se detalhadamente descrita na referência /58/. Os programas FORTRAN usados nesta tese estão listados na tese de G. Balster M.<sup>160/</sup>.

## Capítulo 5

# Estrutura Eletrônica para os sais de chumbo

### 5.1 Introdução

Os semicondutores IV-VI PbTe, PbS e PbSe, comumente conhecidos como sais de chumbo, foram objeto de intensa pesquisa teórica e experimental devido às interessantes propriedades que apresentam e à sua importância tecnológica. São utilizados na maiorias das vezes como geradores e detectores de radiação infravermelha, em tecnologia de lasers em bombeio óptico, como materiais termelétricos, etc. Estes materiais apresentam propriedades físicas pouco comuns tais como o aumento do gap com a temperatura ( $dE/dT > 0$ ) muito raro em compostos binários, uma alta constante dielétrica estática e uma das maiores mobilidades de portadores de qualquer material conhecido. Uma excelente revisão das propriedades físicas e químicas destes compostos com muitas referências encontra-se nos trabalhos de Scanlon<sup>61/</sup> e Dalven<sup>62/</sup>.

Os sais de chumbo são parcialmente polares, de gap pequeno e baixa resistividade (vide Tabela 1). Contrário à maioria de cristais polares, que devido à alta resistividade dificultam as medidas das propriedades elétricas, os sais de chumbo permitem medidas de efeito Hall, fenômenos de transporte, propriedades ópticas, mecanismos de dispersão, massas efetivas, etc. dificilmente realizáveis em outros cristais polares.

	Constante de rede (300°K)	gap a 300 K (eV)	Camada incompleta
PbTe	6.4603	0.196	[Pd] $s^2p^4$
PbS	5.9362	0.287	[Ne] $s^2p^4$
PbSe	6.1243	0.172	[Cu <sup>+</sup> ] $s^2p^4$

Tabela 1

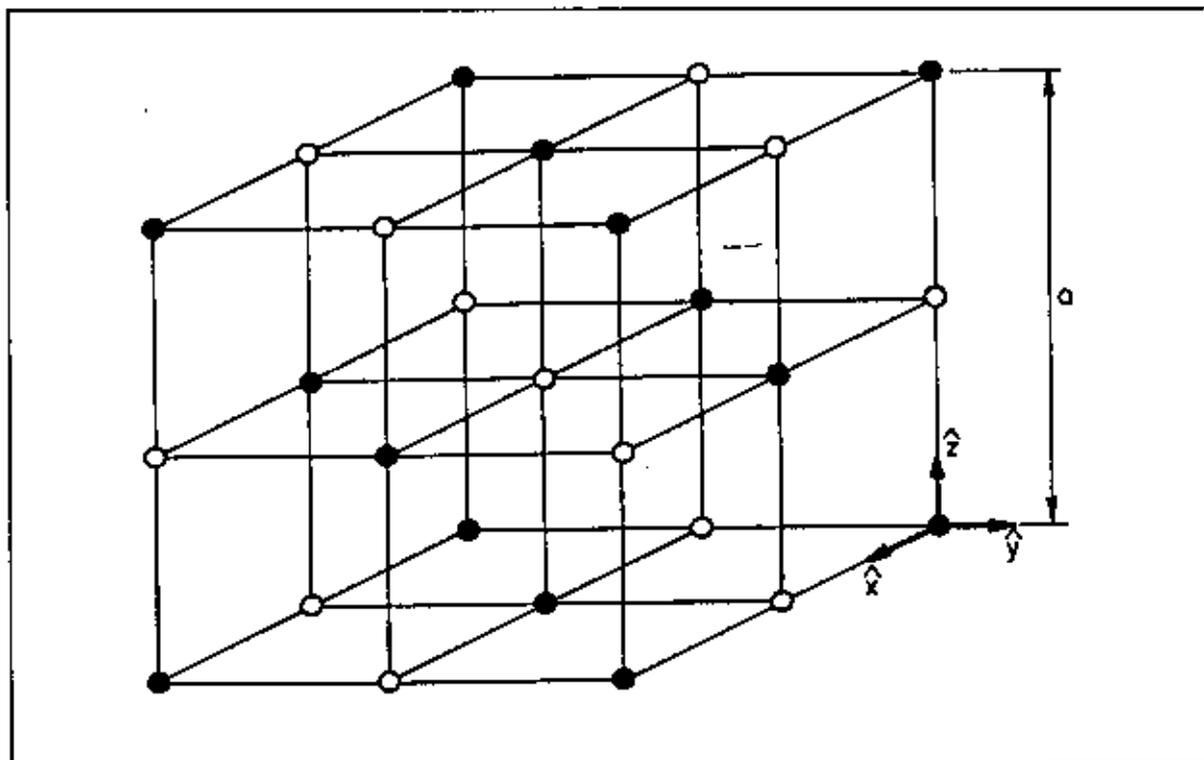
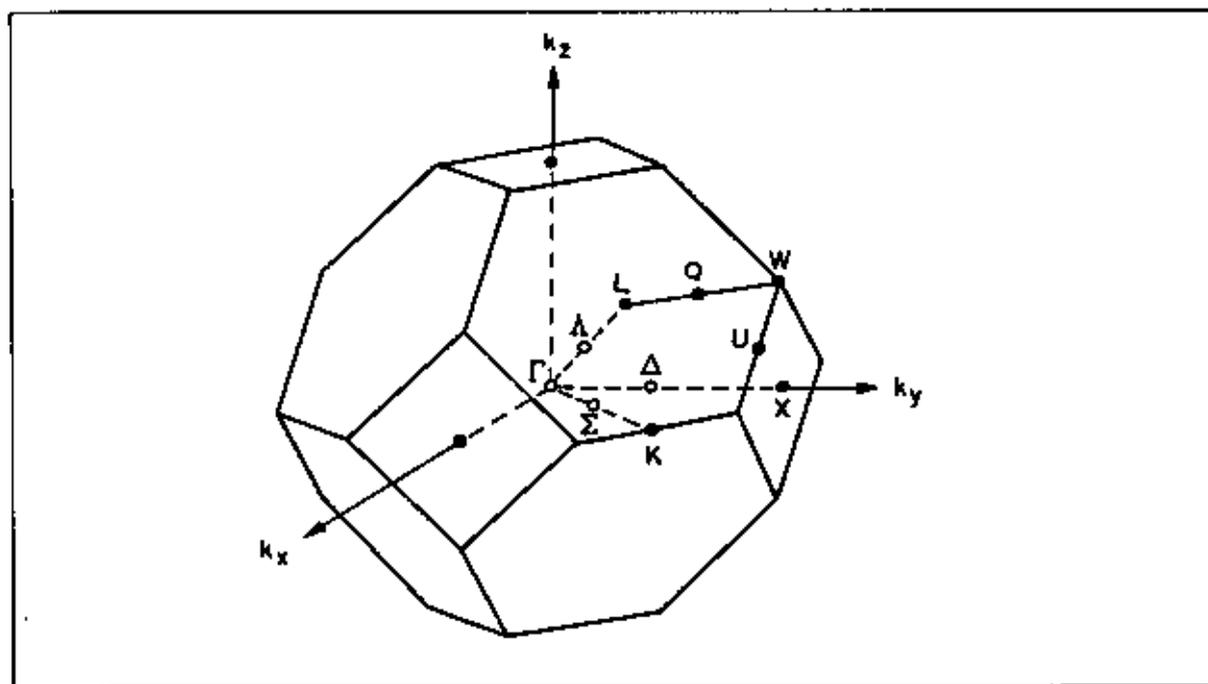


Figura 7 Estrutura cristalina tipo NaCl. A constante de rede é denotada por a.

A rede espacial fundamental (rede de Bravais) é FCC, com um átomo de chumbo em (0,0,0) e um ânion em  $(a/2,0,0)$  da mesma forma que a estrutura do NaCl. A constante

de rede é medida como a distância entre dois átomos de chumbo ou dois ânions, pelo qual há duas unidades  $PbX$  ( $X$ =ânion) em cada unidade cúbica de volume  $a^3$  (figura 7). Cada íon tem seis primeiros vizinhos do tipo oposto, quer dizer, tem coordenação seis; as coordenadas dos primeiros vizinhos estão dadas por  $(\pm a/2, 0, 0)$ ,  $(0, \pm a/2, 0)$  e  $(0, 0, \pm a/2)$ .

A primeira ZB de uma FCC é o octaedro truncado que é mostrado na figura 8, onde estão assinalados os pontos e linhas de alta simetria que são dados analiticamente na Tabela 2. Na figura 9 apresenta-se as curvas de nível da densidade de carga do  $PbTe$  em função da posição na célula unitária obtida por Tsang e Cohen<sup>163</sup>. Estas curvas mostram claramente a acumulação de carga na vizinhança dos íons de telúrio, denotando o caráter iônico do composto.



**Figura 8** Primeira Zona de Brillouin (ZB) da rede cúbica de face centrada. Mostra-se também os pontos e linhas de maior simetria.

Ponto especial	Coordenadas
$\Gamma$	(0,0,0)
X	$(2\pi/a)(1,0,0)$
L	$(2\pi/a)(1/2,1/2,1/2)$
$\Delta$	$(2\pi/a)(f,0,0)$
$\Lambda$	$(2\pi/a)(f/2,f/2,f/2)$
$\Sigma$	$(2\pi/a)(3f/4,3f/4,0)$
K	$(2\pi/a)(3/4,3/4,0)$
W	$(2\pi/a)(1,1/2,0)$
Q	$(2\pi/a)(1/2,[1+f]/2,[1-f]/2)$
U	$(2\pi/a)(1,1/4,1/4)$

Tabela 2

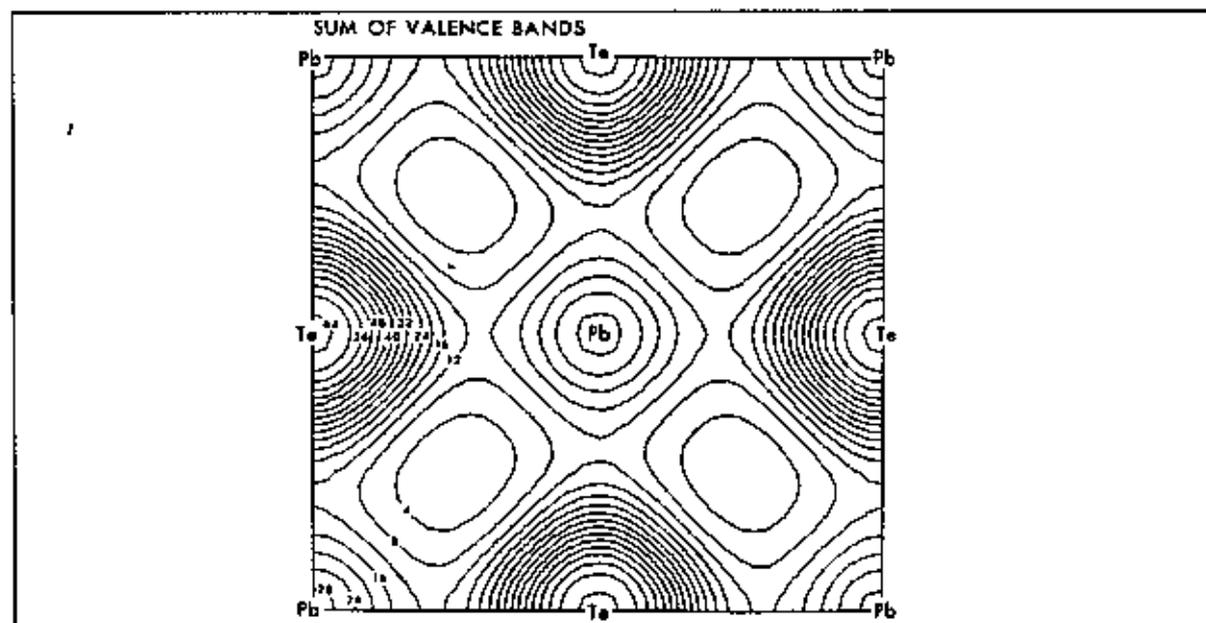


Figura 9 Curvas de nível da densidade de carga no plano (100) para o PbTe. A densidade de carga é graficada em unidades de  $(e/V)$ , onde  $V$  é o volume da célula primitiva unitária.

A compreensão da física básica desta família de materiais e das suas propriedades físicas constituem um excelente desafio para o método de cálculo de estrutura eletrônica, como apresentamos a continuação.

## 5.2 Estrutura Eletrônica para os sais de chumbo

**5.2.1 O hamiltoniano relativista.** - Para começar o cálculo da estrutura eletrônica dos sais de chumbo, temos inicialmente que analisar quais interações devem ser incluídas no hamiltoniano para um elétron do qual vamos obter as bandas de energia  $E_n(\mathbf{k})$ .

Obviamente qualquer interação de magnitude comparável ao valor do gap tem que ser incluída em nosso hamiltoniano, e as correções pequenas em relação a ele podem ser deixadas de lado. Como em nosso caso temos elementos pesados, a interação spin-órbita (SO) é muito importante e a sua inclusão será essencial para descrever os sais de chumbo. Os termos de correção de massa e de Darwin também são de grande importância, como foi destacado por Johnson et al.<sup>64</sup>, pois, embora não possam quebrar degenerescências, podem produzir inversão de bandas e modificações nas suas formas gerais. Isto pode ser entendido qualitativamente da forma seguinte : para um nível de energia dado haverá regiões próximas aos núcleos onde a atração coulombiana (energia potencial negativa), terá que ser compensada por altas energias cinéticas (energia positiva) estabelecendo-se assim, uma região relativista na qual o termo de correção de massa é de enorme importância; nesta região, que para o chumbo é aproximadamente de  $10^{-12}$  cm<sup>3</sup><sup>65</sup>, só serão afetadas as funções de Bloch com alguma componente tipo s, pois só os orbitais tipo s têm probabilidade diferente de zero de estar em regiões tão próximas aos núcleos; agora bem, o caráter tipo s dos estados eletrônicos depende do valor de  $\mathbf{k}$  (na ZB) que estejamos estudando, isto é, uma banda poderá ter caráter inteiramente tipo s em um  $\mathbf{k}_0$  particular e perdê-lo totalmente para um  $\mathbf{k}_1 \neq \mathbf{k}_0$ . Por estas razões as correções relativistas são

contribuições dependentes de  $k$  e não só contribuem na separação das bandas como também na forma geral delas e, desta forma, às massas efetivas e demais propriedades.

Pelas considerações apresentadas, o hamiltoniano apropriado para os sais de chumbo é o hamiltoniano totalmente relativista de duas componentes, que obtém-se do hamiltoniano de Dirac com duas aplicações sucessivas da transformação de Foldy-Wouthuysen<sup>[37]</sup>, dado por

$$H = H_0 + \frac{\hbar}{4m^2c^2} \boldsymbol{\sigma} \cdot [(\nabla V) \times \mathbf{p}] + \frac{\hbar^2}{8m^2c^2} (\nabla^2 V) - \frac{1}{8m^3c^2} p^4 \quad (5.1)$$

onde  $H_0$  é o hamiltoniano não relativista

$$H_0 = \frac{p^2}{2m} + V \quad (5.2)$$

**5.2.2 Bandas dos sais de chumbo usando LCAO.**- A estrutura eletrônica que se obtém do hamiltoniano (5.1) foi extensamente tratada por métodos de ondas quase planas; há publicações usando EPM<sup>[66-68]</sup>, APW<sup>[69-71]</sup> e OPW<sup>[72]</sup> e todas elas apresentam um gap direto no ponto L da ZB além de outras características comuns. Porém apresentam diferenças de até 1 eV para as bandas fora do gap fundamental. Como já foi destacado no capítulo 2, embora estes métodos produzam resultados bons, o problema fundamental deles é o alto custo computacional que acarretam, pelo que o método LCAO parametrizado mostra-se como uma atrativa alternativa de cálculo.

Bandas dos compostos IV-VI usando LCAO parametrizado foram obtidas por Lent et al.<sup>73)</sup>, que usaram uma base  $\{sp^3d^5\}$  e primeiros vizinhos, tendo que ajustar 19 parâmetros de uma matriz  $36 \times 36$ . Em nosso trabalho, o objetivo principal é reproduzir aceitavelmente as bandas de valência e as primeiras bandas de condução obtidas por métodos de ondas quase planas, usando um número mínimo de parâmetros ajustáveis de forma de oferecer um método de cálculo que seja computacionalmente barato e de fácil implementação. Para isto usamos uma base  $\{sp^3s^*$  ortogonalizada segundo o processo de Löwdin<sup>12)</sup> e substituímos o hamiltoniano cristalino por um pseudo hamiltoniano que considera os termos de ortogonalização da base<sup>(a)</sup>; isto nos conduz, a matrizes  $20 \times 20$  com 13 parâmetros ajustáveis, considerando unicamente primeiros vizinhos.

Construímos a matriz LCAO do hamiltoniano (5.1) na base das funções tipo atômica :

$$\chi_{k\alpha}^a = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \varphi_{\alpha}^a(\mathbf{r}-\mathbf{R}) \quad (5.3)$$

onde a soma em  $\mathbf{R}$  percorre as posições equivalentes na rede de Bravais; o número quântico  $\alpha$  diferencia os orbitais  $s$ ,  $p_x$ ,  $p_y$ ,  $p_z$  e  $s^*$ ; o índice  $a$  pode ser  $+$  ou  $-$  segundo as possíveis orientações do spin, e  $\varphi_{\alpha}^a$  é o orbital localizado de simetria  $\alpha$  e spin  $a$ . As autofunções eletrônicas podem ser escritas em função da base (5.3) como :

$$\Psi_{nk}(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha,a} C_{\alpha}^a \chi_{k\alpha}^a(\mathbf{r}) \quad (5.4)$$

---

<sup>(a)</sup> Uma detalhada discussão do processo e das idéias de ortogonalização é apresentada no capítulo 2.

onde o índice  $n$  diferencia as 20 soluções para cada  $\mathbf{k}$  na ZB. Os elementos de matriz SO são calculados na base  $|J, m_j\rangle$  onde o operador é diagonal, e são levados à base (5.3) usando duas sucessivas trocas de base como foi exposto no capítulo 3. Devemos assinalar que em nossa base  $\{sp_3s^*\}$  só é necessário calcular os elementos de matriz para os estados  $p$ , pois como  $s$  e  $s^*$  têm simetria esférica, têm momento angular nulo e não contribuem ao SO.

A matriz do hamiltoniano se escreve da seguinte forma

$$[H] = \begin{bmatrix} [H]_{11} & [H]_{12} \\ & [H]_{22} \end{bmatrix} \quad (5.5)$$

onde as matrizes  $[H]_{11}$ ,  $[H]_{12}$  e  $[H]_{22}$  estão dadas por



$$[H]_{12} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{\epsilon_{p0}}{2} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{\epsilon_{p0}}{2} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{\epsilon_{p0}}{2} & i\frac{\epsilon_{p0}}{2} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{\epsilon_A}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{\epsilon_A}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{\epsilon_A}{2} & i\frac{\epsilon_A}{2} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (5.8)$$

Estas matrizes compõem a parte triangular superior da matriz 20 x 20 do hamiltoniano. Os outros elementos são obviamente obtidos da propriedade hermitiana.

Os elementos de matriz não diagonais são

$$H_{s_1s_2} = 2 E_{ss} (\cos(k_x a/2) + \cos(k_y a/2) + \cos(k_z a/2))$$

$$H_{s_1x_2} = 2i E_{sx}^1 \text{sen}(k_x a/2)$$

$$H_{s_1y_2} = 2i E_{sx}^1 \text{sen}(k_y a/2)$$

$$H_{s_1z_2} = 2i E_{sx}^1 \text{sen}(k_z a/2)$$

$$H_{s_2x_1} = 2i E_{sx}^2 \text{sen}(k_x a/2)$$

$$H_{s_2y_1} = 2i E_{sx}^2 \text{sen}(k_y a/2)$$

$$H_{s_2z_1} = 2i E_{sx}^2 \text{sen}(k_z a/2)$$

$$H_{x1x2} = 2 E_{xx}^1 \cos(k_x a/2) + 2 E_{xx}^2 (\cos(k_y a/2) + \cos(k_z a/2))$$

$$H_{y1y2} = 2 E_{xx}^1 \cos(k_y a/2) + 2 E_{xx}^2 (\cos(k_x a/2) + \cos(k_z a/2))$$

$$H_{z1z2} = 2 E_{xx}^1 \cos(k_z a/2) + 2 E_{xx}^2 (\cos(k_x a/2) + \cos(k_y a/2))$$

$$H_{x1s2}^* = -2i E_{s^*x}^2 \text{sen}(k_x a/2)$$

$$H_{y1s2}^* = -2i E_{s^*x}^2 \text{sen}(k_y a/2)$$

$$H_{z1s2}^* = -2i E_{s^*x}^2 \text{sen}(k_z a/2)$$

$$H_{x2s1}^* = -2i E_{s^*x}^1 \text{sen}(k_x a/2)$$

$$H_{y2s1}^* = -2i E_{s^*x}^1 \text{sen}(k_y a/2)$$

$$H_{z2s1}^* = -2i E_{s^*x}^1 \text{sen}(k_z a/2)$$

os elementos SO têm uma magnitude definida por<sup>46/</sup>

$$\xi_c = \hbar^2 \int_0^{\infty} [r^2 f_c(r)]^2 r^2 dr \quad (5.9)$$

onde c assinala se é chumbo ou algum ânion e  $f_c$  é a função de onda radial do íon c. Os parâmetros da matriz vêm definidos por

$$E_{ss} = \langle \varphi_s^{Pb}(\mathbf{r}) | H | \varphi_s^A(\mathbf{r}-\mathbf{R}_0) \rangle \quad ; \quad \mathbf{R}_0 = (a/2, 0, 0)$$

$$E_{sx}^1 = \langle \varphi_s^{Pb}(\mathbf{r}) | H | \varphi_{px}^A(\mathbf{r}-\mathbf{R}_0) \rangle$$

$$E_{sx}^2 = \langle \varphi_s^{Pb}(\mathbf{r}) | H | \varphi_{px}^A(\mathbf{r}-\mathbf{R}_0) \rangle$$

$$E_{xx}^1 = \langle \varphi_{px}^{Pb}(\mathbf{r}) | H | \varphi_{px}^A(\mathbf{r}-\mathbf{R}_0) \rangle$$

$$E_{xx}^2 = \langle \varphi_{px}^{Pb}(\mathbf{r}) | H | \varphi_{px}^A(\mathbf{r}-\mathbf{R}_1) \rangle \quad ; \quad \mathbf{R}_1 = (0, a/2, 0)$$

$$E_{s^*x}^1 = \langle \varphi_{s^*}^{Pb}(\mathbf{r}) | H | \varphi_{px}^A(\mathbf{r}-\mathbf{R}_0) \rangle$$

$$E_{s^*x}^2 = \langle \varphi_{px}^{Pb}(\mathbf{r}) | H | \varphi_{s^*}^A(\mathbf{r}-\mathbf{R}_0) \rangle$$

O superíndice A significa que é função de alguns dos ânions; os elementos diagonais são dados pelos parâmetros

$$S_{Pb} = \langle \varphi_s^{Pb}(\mathbf{r}) | H | \varphi_s^{Pb}(\mathbf{r}) \rangle$$

$$S_A = \langle \varphi_s^A(\mathbf{r}) | H | \varphi_s^A(\mathbf{r}) \rangle$$

$$P_{Pb} = \langle \varphi_{px}^{Pb}(\mathbf{r}) | H | \varphi_{px}^{Pb}(\mathbf{r}) \rangle$$

$$P_A = \langle \varphi_{px}^A(\mathbf{r}) | H | \varphi_{px}^A(\mathbf{r}) \rangle$$

$$S_{Pb}^* = \langle \varphi_{s^*}^{Pb}(\mathbf{r}) | H | \varphi_{s^*}^{Pb}(\mathbf{r}) \rangle$$

$$S_A^* = \langle \varphi_{s^*}^A(\mathbf{r}) | H | \varphi_{s^*}^A(\mathbf{r}) \rangle$$

Os termos de Darwin e de correção de massa não produzem elementos nos blocos não diagonais, seu efeito está inteiramente incluído nos parâmetros dos blocos diagonais, o que gera uma perda do sentido físico destes, pois os seus valores serão uma mistura das contribuições da energia cinética, pseudo potencial e termos relativistas sem spin.

Os valores SO não foram considerados como parâmetros ajustáveis, mas foram mantidos os valores atômicos obtidos do cálculo autoconsistente de Herman e Skillman<sup>174f</sup> e são  $\xi_{Pb}=0.848$ ,  $\xi_{Te}=0.560$ ,  $\xi_S=0.064$  e  $\xi_{Se}=0.279$ , todos em eV.

Os 13 parâmetros foram ajustados pelo método de mínimos quadrados às bandas EPM de Kohn et al.<sup>166f</sup> que apresentam também a densidade de estados eletrônicos para os três compostos, o que permite avaliar os resultados de nosso modelo. Para o ajuste foram usados as cinco bandas de valência e as três primeiras de condução, dando maior peso no ajuste aos pontos de alta simetria  $\Gamma$ , L, X e K. Seguindo a proposta de Vogl et al.<sup>133f</sup>, foi introduzido o orbital  $s^*$  "a posteriori", isto é, foram ajustados inicialmente os 9 parâmetros que não vêm do  $s^*$  e depois, conservado estes fixos, foram ajustados os 4 restantes para melhorar os resultados. Os parâmetros por nós obtidos estão na Tabela 3. As bandas que resultam de nosso modelo (figuras 10, 12 e 14) dão um gap direto no ponto L e estrutura similar aos resultados EPM (figuras 11, 13 e 15).

Parâmetro	PbSe	PbTe	PbS
$S_{Pb}$	-6.288	-6.760	-5.842
$S_A$	-24.204	-16.100	-27.193
$P_{Pb}$	-0.555	-0.396	-0.753
$P_A$	2.067	1.950	2.476
$S_{Pb}^*$	7.518	7.375	9.292
$S_A^*$	6.766	6.000	8.820
$E_{ss}$	-0.456	-0.249	-0.011
$E_{sx}^1$	0.719	0.543	1.108
$E_{sx}^2$	0.0002	0.002	0.018
$E_{xx}^1$	2.141	1.793	2.386
$E_{xx}^2$	-0.214	-0.239	-0.218
$E_{s*x}^1$	1.249	1.090	1.781
$E_{s*x}^2$	1.182	1.244	1.469

Tabela 3

**5.2.3 Densidade de estados eletrônicos.**- As bandas obtidas na seção anterior foram usadas para calcular a densidade de estados eletrônicos. O cálculo foi realizado usando a divisão em tetraedros da Zona de Brillouin Irredutível e uma interpolação linear da forma proposta por Lehmann e Taut<sup>157</sup> e Jepsen e Andersen<sup>156</sup>. Este método, que foi discutido detalhadamente no capítulo 4, produz rápida convergência e bons resultados. Nossos resultados são apresentados nas figuras 16, 18 e 20. Nota-se a obtenção de uma estrutura similar ao padrão de ajuste usado de Kohn et al.<sup>166</sup> (figuras 17, 19 e 21).

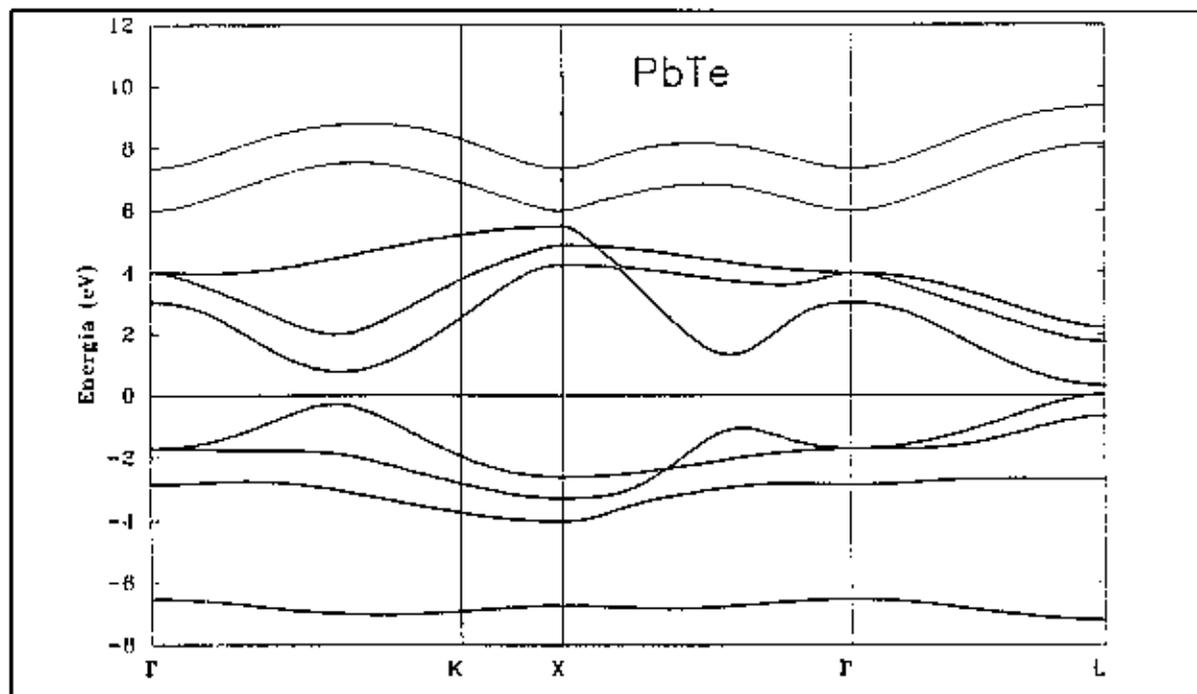


Figura 10

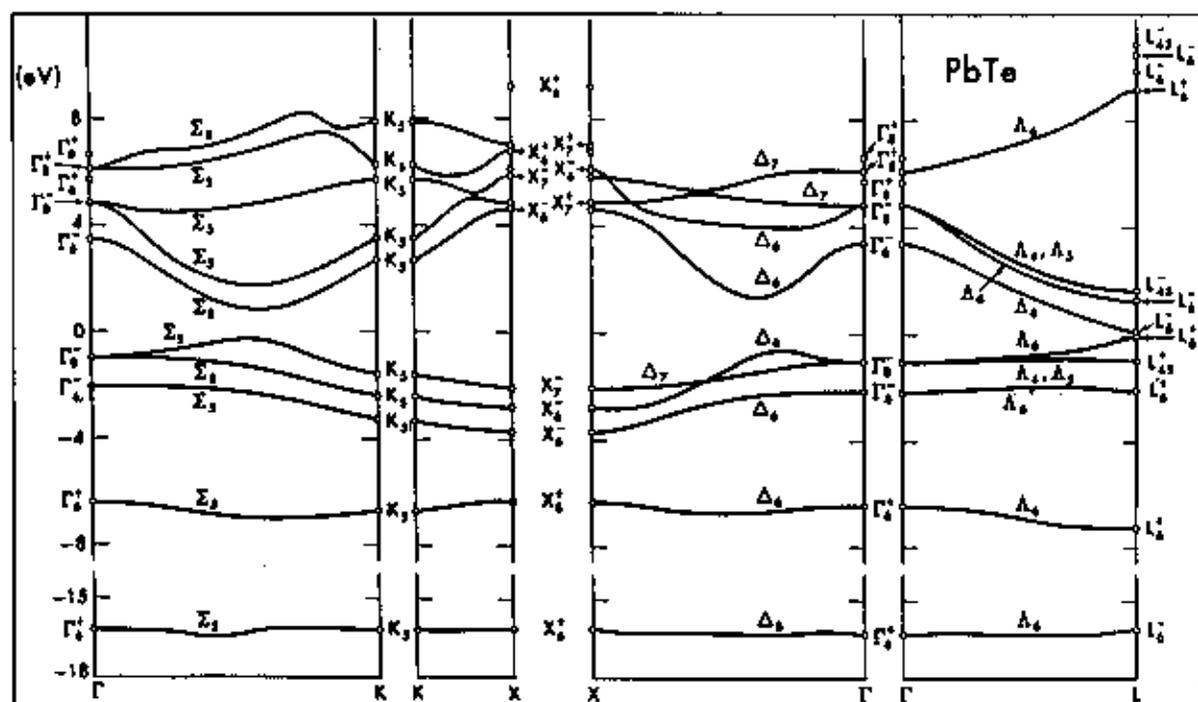


Figura 11





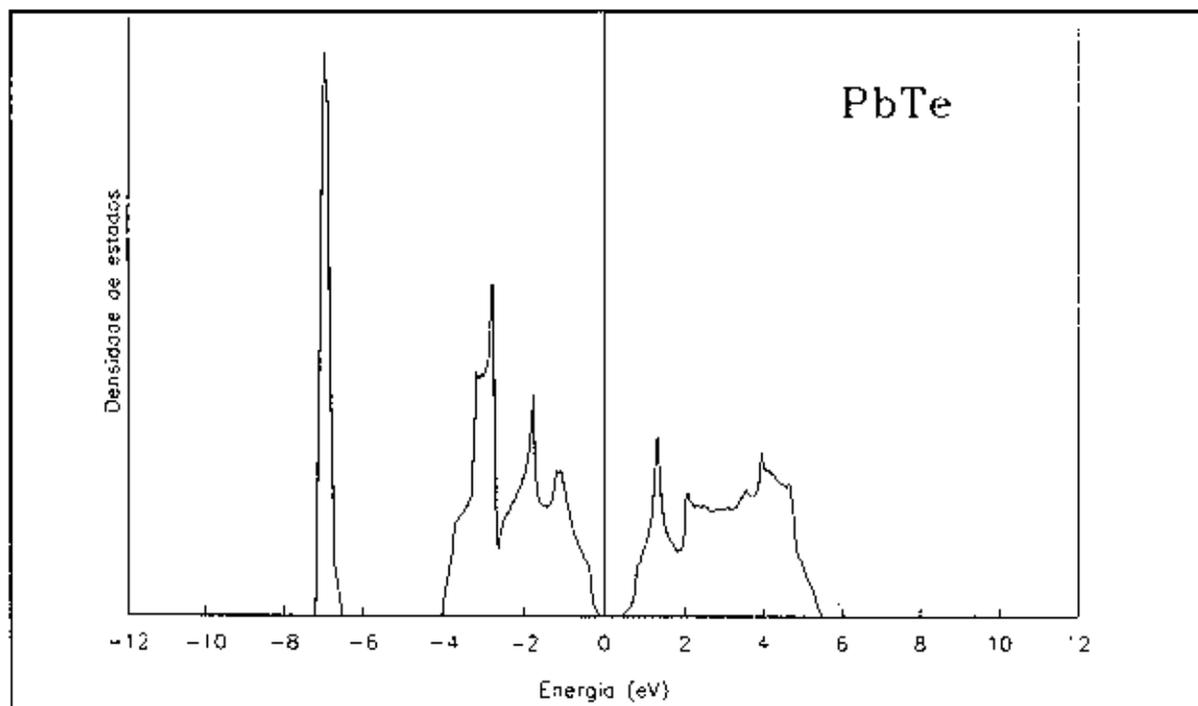


Figura 16

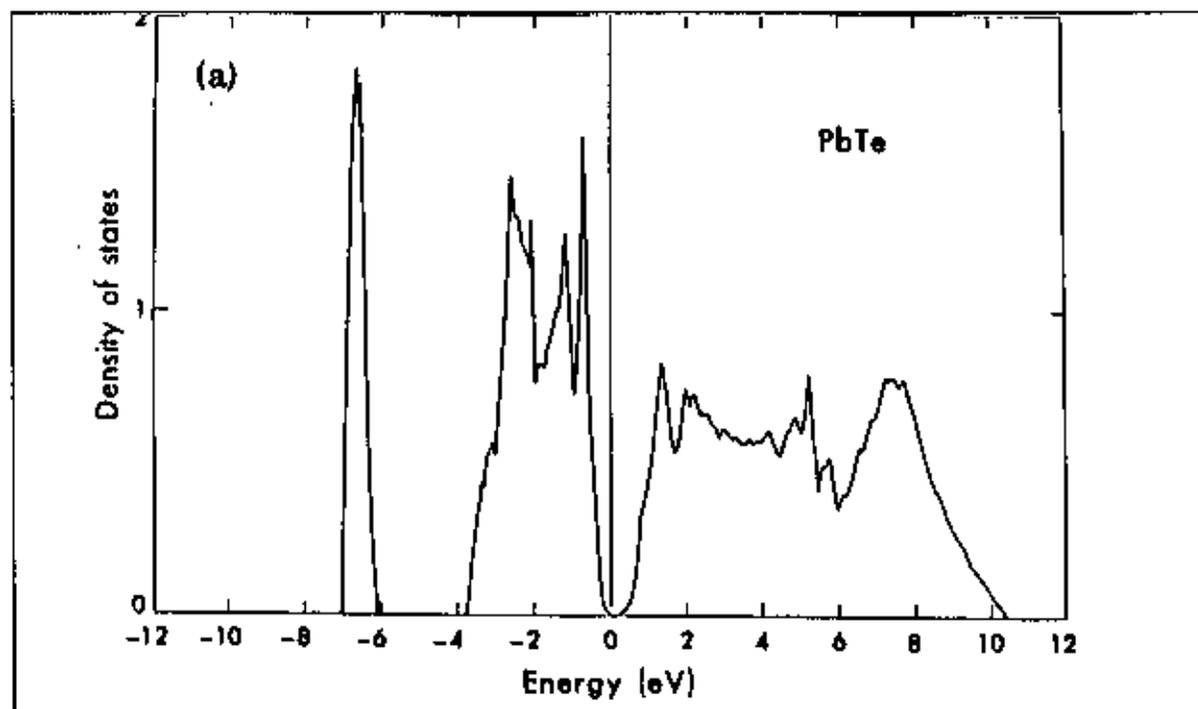


Figura 17

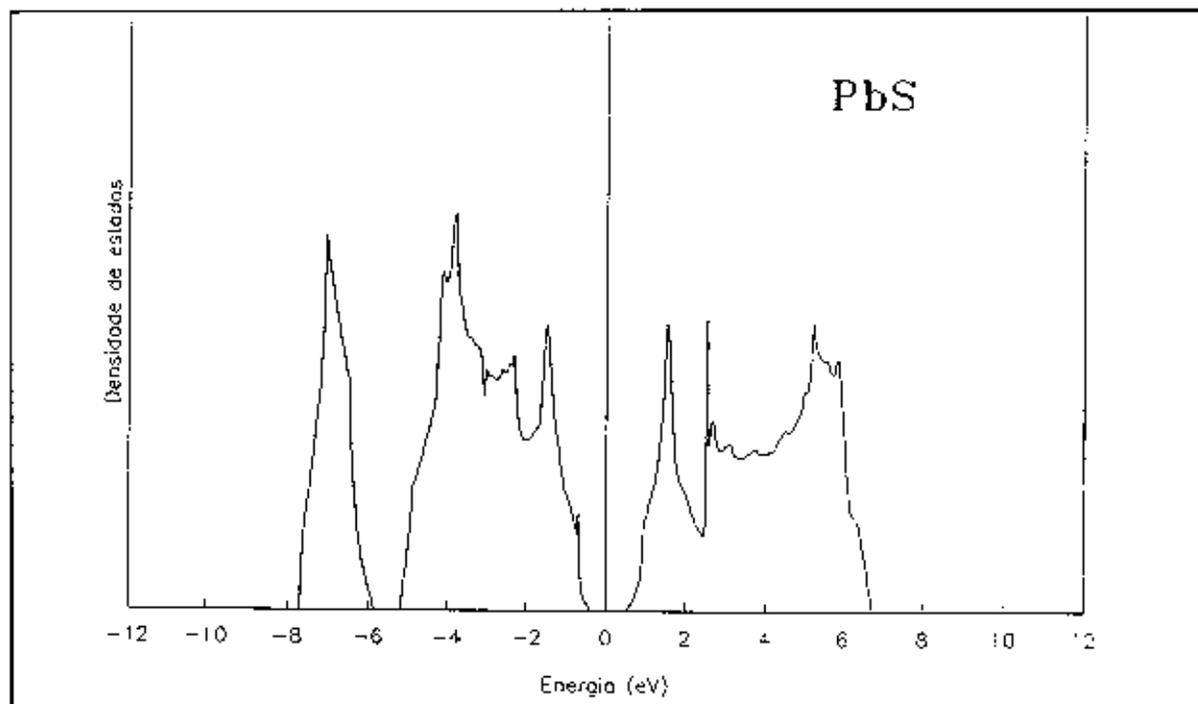


Figura 18

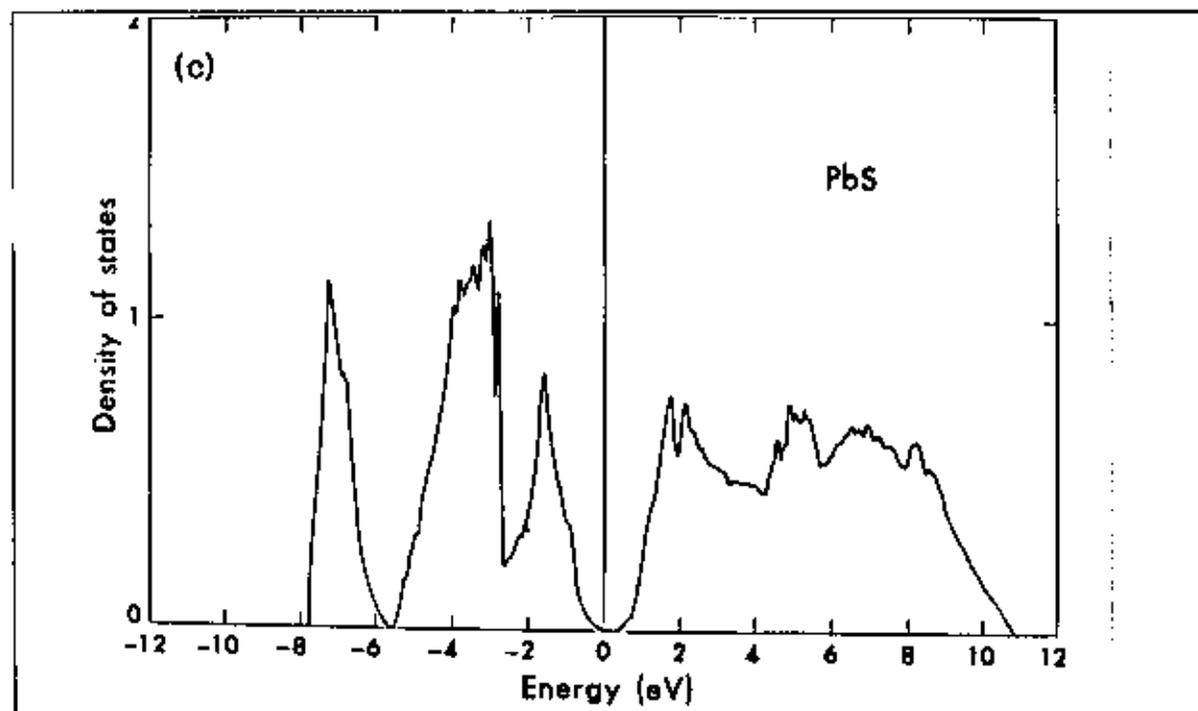


Figura 19

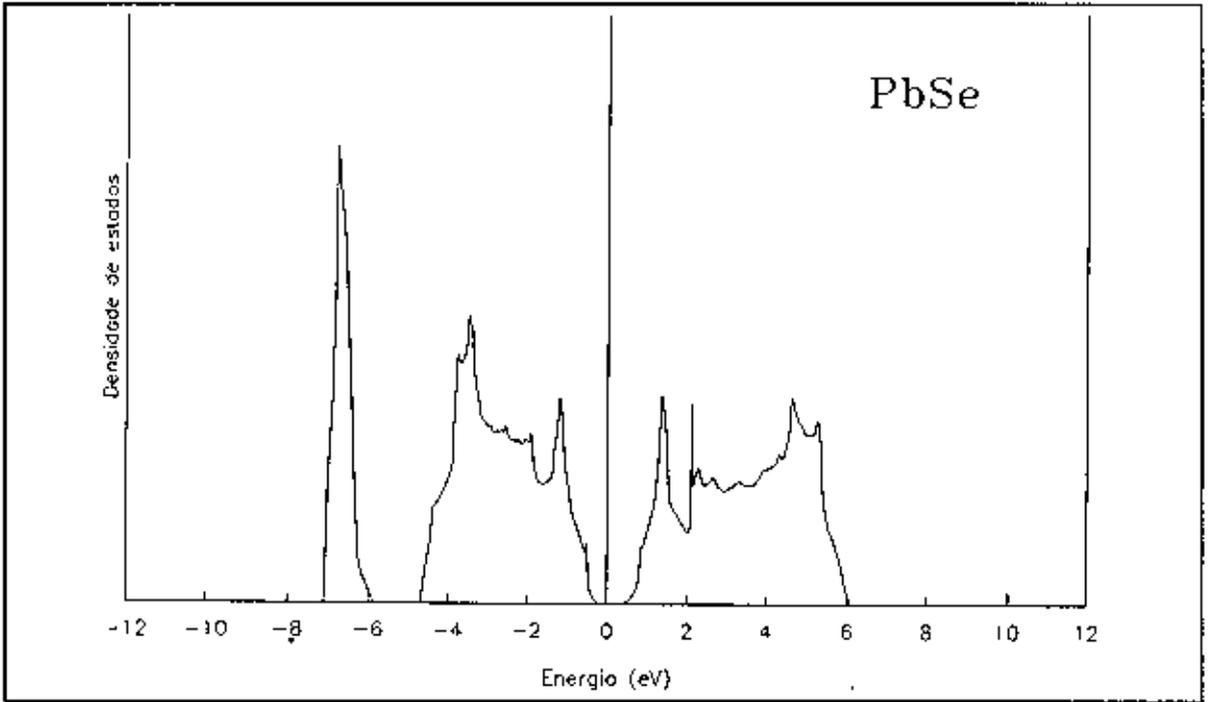


Figura 20

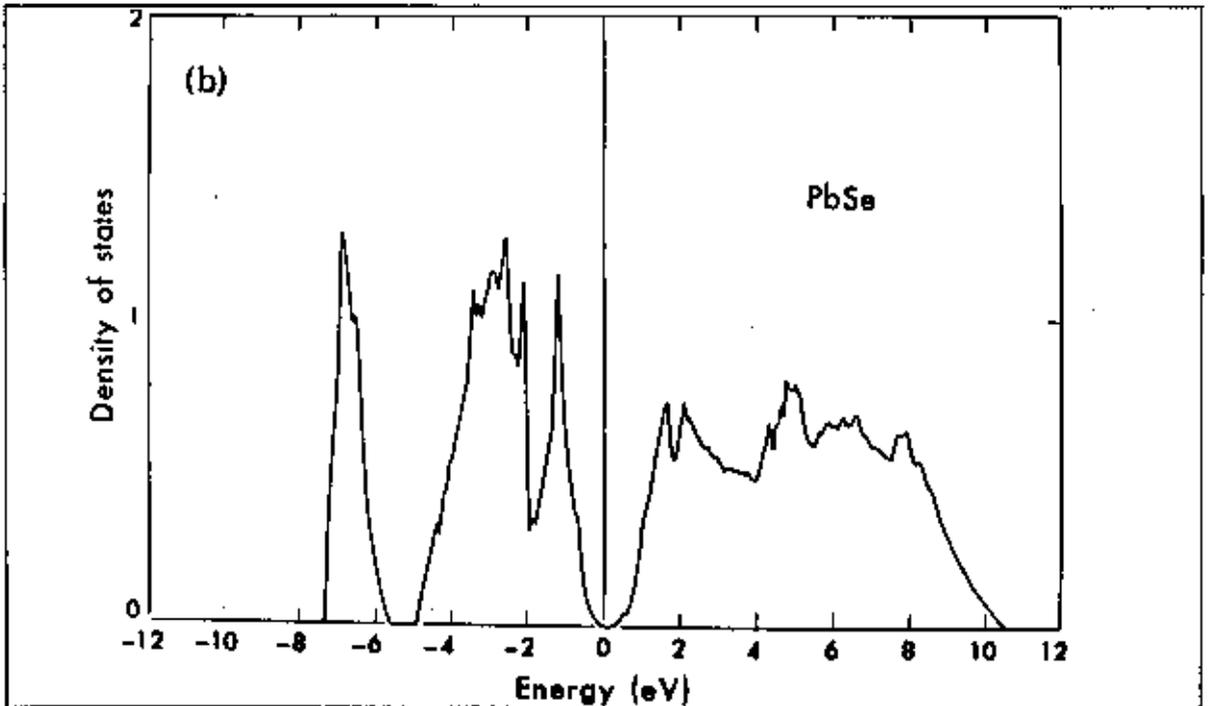


Figura 21

## Conclusões

Este trabalho mostra que a complicada estrutura de bandas dos sais de chumbo, incluídas as correções relativistas, pode ser reproduzida com um simples modelo  $sp^3s^*$  em LCAO parametrizado com 13 parâmetros ajustáveis, o que significa um tempo de cálculo menor que três minutos para o ajuste de parâmetros e o cálculo de bandas, e de cinco minutos para o cálculo da densidade de estados, (cálculo feito em uma estação Digital).

Desta forma, nosso hamiltoniano constitui um excelente ponto de partida para o cálculo de estados eletrônicos localizados como níveis profundos ou estados de superfície. Nosso grupo está interessado em níveis devido a impurezas de terras raras nos compostos IV-VI, que é o seguinte passo deste trabalho.

Os resultados e a velocidade de cálculo obtidas com esse método permitem o ajuste de parâmetros a resultados medidos de alguma propriedade espectral, esperando-se melhores resultados que com o ajuste a bandas por ondas quase-planas.

## Referências

- <sup>111</sup> D.R.Hartree. Proc.Cambridge Philos. Soc. **24**, 89 (1928)
- <sup>112</sup> V.Fock Z.Phys. **61**, 126 (1930)
- <sup>113</sup> J.C.Slater Phys. Rev. **81**, 385 (1951)
- <sup>114</sup> W.A.Harrison Electronic Structure and the Properties of Solids. W.A.Freeman and Co. San Francisco (1980)
- <sup>115</sup> F.Bloch Z.Physik **52**, 555 (1928)  $\Delta$  -
- <sup>116</sup> J.C.Slater Phys. Rev. **51**, 846 (1937)  $\Delta$  -
- <sup>117</sup> C.Heering Phys. Rev. **57**, 1169 (1940)  $\Delta$  -
- C.Heering, A.G.Hill Phys. Rev. **58**, 132 (1940)
- <sup>118</sup> J.C.Phillips, L.Kleinmann Phys. Rev. **116**, 287 (1959)  $\Delta$  -
- <sup>119</sup> O.K.Andersen, O.Jepsen Phys. Rev. Lett. **27**, 2571 (1984)  $\Delta$  -
- <sup>110</sup> J.M.Ziman Solid State Physics, **26**, 1, (1971)
- <sup>111</sup> J.C.Slater, F.Koster Phys. Rev. **94**, 1498 (1954)  $\Delta$
- <sup>112</sup> P.O.Lowdin J. Chem. Phys. **18**, 365 (1950) \*
- <sup>113</sup> S.G.Louie Phys. Rev. B **22**, 1933 (1980)  $\Delta$
- <sup>114</sup> D.W.Bullet Solid State Physics **35**, 129 (1980)
- <sup>115</sup> P.W.Anderson Phys. Rev. Lett. **21**, 13 (1968)  $\Delta$
- Phys. Rev **181**, 25 (1969)
- <sup>116</sup> G.G.Hall Proc. R. Soc. London Ser A **213**, 113 (1952)
- <sup>117</sup> D.J.Chadi, M.L.Cohen, Phys. Stat. Solidi **68**, 405 (1975)  $\Delta$
- <sup>118</sup> S.T.Pantelides Phys. Rev. B **11**, 5082 (1975)  $\Delta$  -  $\Delta$
- <sup>119</sup> S.T.Pantelides, W.A.Harrison, Bull.Am.Soc. **20**, 29 (1975)  $\Delta$  -

- <sup>120/</sup> S.T.Pantelides, W.A.Harrison, Phys.Rev.B **11**, 3006 (1975)  $\Delta$
- <sup>121/</sup> E.O.Kane Phys. Rev. B **13**, 3478 (1976)
- <sup>122/</sup> L.Pauling The Nature of the Chemical Bond, Cornell University Press, Ithaca, New York, 1960
- <sup>123/</sup> J.C.Phillips Bonds and Bands in Semiconductors, Academic Press, New York, 1973
- <sup>124/</sup> D.J.Chadi Phys. Rev. B **16**, 3572 (1977)
- <sup>125/</sup> W.Kohn Phys. Rev. B **7**, 4388 (1973)
- <sup>126/</sup> C.Tejedor, J.A.Vergés, Phys. Rev. B **19**, 2283 (1979)  $\Delta$
- <sup>127/</sup> J.Pollman, S.T.Pantelides, Phys. Rev. B **18**, 5524 (1978)
- <sup>128/</sup> S.G.Louie Solid State Comm. **34**, 723 (1980)  $\Delta$
- <sup>129/</sup> J.C.Phillips J. Phys. Chem. Solids **11**, 226 (1959)
- <sup>130/</sup> J.A.Appellbaum, D.R.Harman, Solid State Comm. **27**, 881 (1978)
- <sup>131/</sup> J.C.Slater Phys. Rev. **35**, 509 (1930)
- <sup>132/</sup> J.H.Van Vleck Phys. rev. **49**, 232 (1936)
- <sup>133/</sup> P.Vogl, H.P.Hjalmarson, J.D.Dow J. Phys. Chem. Solids **44**, 365 (1983)  $\Delta$
- <sup>134/</sup> E.O.Kane, A.B.Kane, Phys. Rev. B **17**, 2691 (1979)
- <sup>135/</sup> L.I.Schiff Quantum Mechanics, McGraw Hill, Tokyo, 1955 5th edição p.482
- <sup>136/</sup> M.Blume, R.E.Watson, Proc. Roc. Soc. **A270**, 127 (1962); **A271**, 565 (1962)
- <sup>137/</sup> H.A.Bethe, E.E.Salpeter Quantum Mechanics of one and two electrons systems,  $\Delta$  Berlin, Springer Verlag, 1957.
- <sup>138/</sup> A.A.Misetich, T.Buch J. Chem. Phys. **41**, 2524 (1964)
- <sup>139/</sup> E.U.Condon, G.H.Shortley Theory of Atomic Spectra, Cambridge University Press, 1935.
- <sup>140/</sup> F.K.Kreubühl Phys. Lett. **2**,163 (1962)
- <sup>141/</sup> G.E.Pake, T.L.Eastle The Physical Principles of Electron Paramagnetic Resonance,

- 142/ J.Callaway Energy Band Theory, Academic Press, New York, 1964
- 143/ R.J.Elliot Phys. Rev. **96**, 266 (1954)
- 144/ D.J.Chadi Phys. Rev. B **16**, 790 (1977)
- 145/ R.Burstein, E.O.Kane J. Phys. Chem. Solids **23**, 1423 (1962)
- 146/ J.Friedel, P.Lenglart, G.Leman J. Phys. Chem. Solids, **25**, 781 (1964)
- 147/ A.A.Maradudin, I.P.Ipatova, E.W.Montrol, G.H.Weiss, eds. Solid State Physics  
Supp.3
- 148/ E.N.Economou Green's Functions in Quantum Physics, Springer Verlag, New York, 1979.
- 149/ N.W.Aschcroft, N.D.Mermin Solid State Physics, Cornell University Press, New York, 1959.
- 150/ G.Wannier Elements of Solid State Theory, Cambridge University, London, 1959.
- 151/ M.Blackman Proc. Roy. Soc. Ser. A **159**, 416 (1937)
- 152/ G.Gilat, G.Dolling Phys. Lett. **8**, 304 (1964)
- 153/ D.Brust Phys. Rev. **139**, 489 (1965)
- 154/ G.Gilat, L.J.Raubenheimer Phys. Rev. **144**, 390 (1966)
- 155/ G.Gilat ed. Methods in Computational Physics Vol.15, p.137, Academic Press, New York, 1976
- 156/ O.Jepsen, O.K.Andersen Solid State Comm. **9**, 1763 (1971) \*
- 157/ G.Lehmann, M.Taut Phys. Stat. Solidi (b) **54**, 469 (1972) ㊦- \*
- 158/ G.Gilat, N.R.Bharatiya Phys. Rev. B **12**, 3479 (1975)
- 159/ G.Lehmann, P.Rennart, M.Taut, H.Wonn Phys. Stat. Solidi **37**, K27 (1970)
- 160/ G.Balster M. Tese de Mestrado, UNICAMP, Brazil (1979)
- 161/ W.W.Scanlon Solid State Physics **9**, 154 (1959) ㊦- \*
- 162/ R.Dalven Solid State Physics **28**, 367 (1973) \*
- 163/ Y.W.Tsang, M.L.Cohen Solid State Comm. **10**, 871 (1972) ㊦- \*
- 164/ L.E.Johnson, J.B.Conklin Jr., G.W.Pratt Jr. Phys. Rev. Lett. **11**, 538 (1963) \*

- <sup>165f</sup> P.O.Löwdin ed, Quantum Theory of atoms, molecules and the Solid State,  
Academic Press, New York, 1966 p.429 ✕
- <sup>166f</sup> S.E.Kohn, P.Y.Yu, Y.Petroff, Y.R.Shen, Y.Tsang, M.L.Cohen Phys. Rev. B **8**,  
1477 (1973) ✕
- <sup>167f</sup> P.J.Lin, L.Kleinmann Phys. Rev. **142**, 478 (1966) ✕
- <sup>168f</sup> Y.W.Tung, M.L.Cohen Phys. Rev. **180**, 823 (1969) ✕
- <sup>169f</sup> J.B.Conklin Jr, L.E.Johnson, G.W.Pratt Phys. Rev. **137**, A1282 (1965) ✕
- <sup>170f</sup> S.Rabii Phys. Rev. **167**, 801 (1968) ✕
- <sup>171f</sup> D.D.Buss, N.J.Parada Phys. Rev. B **1**, 2692 (1970) ✕
- <sup>172f</sup> F.Herman, R.L.Kortum, I.B.Ortenburger, J.P.Van Dyke J. Physique (Paris) ✕  
Supp.29, C4-62 (1968)
- <sup>173f</sup> C.S.Lent, M.A.Bowen, J.D.Dow, R.S.Allgaiger, O.F.Sankey, E.S.Ho ✕  
Superlattices and Microstructures **2**, 491 (1986)
- <sup>174f</sup> F.Harman, S.Skillman Atomic Structures Calculations, Prentice Hall Inc., ✕  
Englewood Cliffs, New Jersey, 1963.