

*Este exemplar corresponde  
à redação final de Tese  
defendida pelo aluno Paulo  
Fulco e aprovada pela Comissão  
Julgadora.*

  
C. E. T. GONÇALVES DA SILVA

ESTADOS ELETRÔNICOS DE SUPERFÍCIE E  
INTERFACES EM SEMICONDUTORES:  $\text{Si-SnO}_2$

Paulo Fulco

ORIENTADOR: Cylon E.T. Gonçalves da Silva

Trabalho apresentado ao Instituto de Física "Gleb Wataghin"  
da Universidade Estadual de  
Campinas para a obtenção do  
grau de Doutor em Ciências.

Novembro de 1984.

A minha Esposa Eliane,  
as filhas Juliana e  
Mônica e aos meus pais.

### AGRADECIMENTOS

Ao Professor Cylon E.T. Gonçalves da Silva, pelas discussões, críticas e estímulo, transmitidos durante a realização deste trabalho.

Aos colegas Nilson Sena de Almeida e Eudenilson Lins de Albuquerque, pelo incentivo dado no final da tese.

À Universidade Federal do Rio Grande do Norte, PICD e FAFESP pelo apoio financeiro.

À Tânia Maria Dias de Lira, pelo eficiente trabalho de datilografia; aos membros do Centro de Computação do Instituto de Física da Unicamp, pela assistência durante a utilização do computador.

Aos colegas de pós-graduação e todos aqueles que contribuíram para que esse trabalho fosse concluído, os meus agradecimentos.

RESUMO

É desenvolvido uma técnica para calcular a densidade de estados de superfícies e interfaces. O método utilizado é o do hamiltoniano de ligação forte, baseado no esquema de Slater-Koster. As funções de Green, surgidas do formalismo da teoria de espalhamento são desacopladas através do procedimento de renormalização. São estudadas as superfícies (100) do Si e  $\text{SnO}_2$ , e a interface Si- $\text{SnO}_2$ , todas supostas ideais. Dentro desse esquema, realiza-se um estudo da origem, localização e caráter dos estados das superfícies e interface. Os resultados mostram que a técnica de renormalização reproduz o cálculo da densidade de estados efetuados por técnicas mais elaboradas. O teste foi realizado com as superfícies do Si e do  $\text{SnO}_2$  e a seguir foram obtidos resultados para a interface Si- $\text{SnO}_2$ .

ABSTRACT

We develop a technique to calculate the density of state of surfaces and interfaces. The method used here is the tight-binding hamiltonian based on the Slater-Koster approach. The Green functions, which arise from the formalism of the scattering theory, are decoupled through the renormalization's procedure. We study the ideal surface (100) of Si and  $\text{SnO}_2$ , and the ideal interface Si- $\text{SnO}_2$ . This approach is used to investigate the origin, localization and behavior of the states on the surfaces and interfaces. Our results show that the renormalization technique gives the same density of state as it was found using more sophisticated techniques. We start with the surfaces of Si and  $\text{SnO}_2$  and we extend our calculations to a more complicated situation: the interface Si- $\text{SnO}_2$ .

ÍNDICE

## INTRODUÇÃO

CAPÍTULO 1	1
1.A - O MÉTODO DE LIGAÇÃO FORTE	8
1.B - DENSIDADE DE ESTADOS	19
1.C - CÁLCULO DA ESTRUTURA DE BANDAS DO SILÍCIO	26
1.D - CÁLCULO DA ESTRUTURA DE BANDAS DO $\text{SnO}_2$	31
CAPÍTULO 2	
2.A - DENSIDADE DE ESTADO DE SUPERFÍCIES	44
2.B - FORMALISMO DA FUNÇÃO DE GREEN	45
2.C - CÁLCULO DA DENSIDADE LOCAL DE ESTADOS PARA A SUPERFÍCIE (100) DO Si	49
2.D - CÁLCULO DA DENSIDADE LOCAL DE ESTADOS PARA A SUPERFÍCIE (100) DO $\text{SnO}_2$	60
CAPÍTULO 3	
3.A - DENSIDADE DE ESTADOS PARA A INTERFACE SI- $\text{SnO}_2$	69
3.B - FORMULAÇÃO MATEMÁTICA	77
3.C - CONCLUSÕES	84
APÊNDICE 1	93
APÊNDICE 2	98
APÊNDICE 3	105
APÊNDICE 4	115

## INTRODUÇÃO

Atualmente uma grande variedade de trabalhos tem despertado o interesse sobre os fenômenos relacionados com os estados de interfaces criados em materiais semicondutores. Essas interfaces são definidas como um sistema que resulta da união de dois diferentes materiais colocados em contato, criando entre si uma região, que difere em detalhes das propriedades de volume de ambos os materiais. Nos últimos anos essas interfaces tem sido investigadas experimentalmente por uma grande diversidade de técnicas, sendo o maior objetivo desses experimentos determinar a largura, a composição, a natureza e a causa dos estados de interface.

Inicialmente existiu um maior esforço experimental para o entendimento da barreira de Schottky, as heterojunções e demais sistemas que envolvessem problemas de interface. Esse avanço da parte experimental sobre a teórica se deveu em princípio, a falta de informação sobre o arranjo dos átomos nas proximidades da interface, impossibilitando o conhecimento detalhado da sua estrutura eletrônica. Atualmente é corrente nos modelos teóricos considerar a interface como um sistema totalmente ordenado.

Os novos métodos da mecânica quântica, por exemplo, a teoria do pseudopotencial, possibilitou que os teóricos pudessem tratar com maior segurança o problema das interfaces. Atualmente podemos citar a interface Si-SiO<sub>2</sub> onde os cálculos teóricos da estrutura eletrônica e suas propriedades são mais extensivas e conclusivas que os estudos experimentais.

O primeiro grande passo para o entendimento da estrutura eletrônica foi através de um cálculo de potencial autoconsistente para a interface ideal (100) do Ge-GaAs executado por Baraff, Appelbaum e Hamann<sup>(1)</sup>. Esses autores usaram um modelo que baseia-se no caráter das ligações para uma interface polar, uma vez que

a geometria (100) das camadas do GaAs são alternativamente carregadas positivamente e negativamente. Nesse trabalho foi simulada uma heterojunção com três camadas de Ga sobre um substrato semi-in<sub>fin</sub>ito de GaAs e os cálculos baseados no esquema de pseudopotenci<sub>al</sub> autoconsistente. Além disso eles concentraram-se basicamente na região do gap e obtiveram as energias dos estados ligantes e a correspondente densidade de estados. No final eles concluíram que a interface ideal (100) de Ga-Ga produzia estados vazios na parte mais baixa da banda proibida, resultado esse que estava em desacor<sub>do</sub> com os dados de transporte de Esaki, Howard e Hear<sup>(2)</sup> que tinha encontrado uma interface semicondutora.

Logo a seguir Pickett, Louie e Cohen<sup>(3)</sup> apresentaram cálculos da interface (110) do Ga-GaAs. Para essa geometria, cada cam<sub>ada</sub> de GaAs contém alternadamente átomos de Ga e As de maneira que apenas uma interface ideal torna-se provável. No caso a super-re<sub>de</sub> é estudada como formada de placas de Ga e GaAs em contato, de tal modo que cada placa contenha nove camadas de átomos e os cálcu<sub>los</sub> realizados no esquema de pseudopotencial autoconsistente. Uma vez caracterizado o problema eles obtiveram uma descrição detalhada da estrutura eletrônica da interface ideal e relaxada em termos da energia dos estados ligantes, a densidade local de estados e densidades de carga e concluíram que a interface era semicondutora, de acordo com as observações experimentais.

Vários outros modelos começaram a ser pesquisados com o intuito de calcular estados de interface. Dentre estes, destacamos o modelo empírico de ligação forte baseado na técnica da teoria de espalhamento de Koster-Slater<sup>(4)</sup> em conexão com a geometria da su<sub>per</sub>-rede. O primeiro cálculo dentro desse esquema foi realizado por Schulmann e McGill<sup>(5)</sup>.

Os dois métodos descritos acima tem um ponto em comum, uma vez que eles calculam a estrutura eletrônica de uma heterojunção



3  
diretamente e essas devem reproduzir as propriedades de volume, tais como, bandas proibidas e largura de banda sem fazer uso do teorema de Bloch para o volume do material.

No nosso caso utilizaremos o método semi-empírico do hamiltoniano de ligação forte juntamente com a formulação da teoria de espalhamento da função de Green via equação de Dyson. Quanto a geometria da interface  $\text{SnO}_2$ -Si não existe nenhum resultado experimental que nos leve a escolher uma determinada direção. Entretanto, a estrutura eletrônica do  $\text{SnO}_2$ -Si e demais interfaces dependem da maneira pela qual são preparados os materiais envolvidos, de maneira que devem ser levados em consideração os vários estágios do processo de fabricação de uma heterojunção. Dentro deles, citamos a forma de depositar a superfície do substrato, (no nosso caso, a superfície (100) do Si ou a (111)), grau de limpeza dessas superfícies já que nos processos usuais de deposição existem muitas sujeiras e, possivelmente, desordenação e etc.. Uma vez que devemos optar por um modelo da geometria da superfície escolhemos uma interface ideal (100) do  $\text{SnO}_2$  formado de apenas uma camada, depositado sobre a superfície ideal (100) de um substrato semi-infinito de Si.

O fato de se estudar novas técnicas experimentais como também criar novos modelos teóricos para o caso da heterojunções em semicondutores é devido as suas propriedades eletrônicas terem uma grande importância tecnológica e industrial, como por exemplo, na fabricação de dispositivos, tipo células solares. Podemos também citar o exemplo da heterojunção metal-óxido-semicondutor, denotado na literatura por MOS ("Metal-Oxide-Semiconductor"), a qual é uma das componentes fundamentais para a indústria de semicondutores.

O nosso interesse em estudar problemas relacionados a interface surgiu do fato de existir um grupo experimental no Instituto de Física da Unicamp, trabalhando nas propriedades eletrônicas da heterojunção Si- $\text{SnO}_2$  com vistas a utilização desse material para u

so de conversão de energia fotovoltaica.

Antes de descrevermos a interface Si-SnO<sub>2</sub> é conveniente lembrar que o estudo de interface das junções já são bastantes conhecidas. Entre elas podemos citar a heterojunção Si-SiO<sub>2</sub> onde a maioria de suas propriedades, tais como largura, composição e natureza dos estados de interface se encontram bem definidos.

No que se refere a parte teórica, a estrutura eletrônica do Si-SiO<sub>2</sub>, com vista a determinação dos estados de interface localizados, foi investigada por Laughlin, Joannopoulos e Chadi<sup>(6)</sup>. Neste trabalho foi mostrada a não existência de estados de interface no gap para uma heterojunção sem defeitos ou distorções. No caso de existirem distorções nos ângulos das ligações surge uma cauda próxima do gap, no fundo da banda de condução do dióxido de silício. Também foi encontrado que defeitos referentes as ligações quebradas levam a diferentes estados de interface no gap.

Para estudarmos a interface Si-SnO<sub>2</sub> faz-se necessário tecer alguns comentários sobre o silício e o dióxido de estanho separadamente.

No caso do silício as propriedades são bem conhecidas na literatura, isto é, temos conhecimento da sua estrutura cristalina, densidade de estado, gap de energia, densidade efetiva de portadores na banda de valência, na banda de condução, etc..

O dióxido de estanho (SnO<sub>2</sub>) é um semiconductor do tipo n com densidade de portadores bem determinada e transparente a luz visível.

Uma análise experimental de medidas de absorção ótica<sup>(7)</sup> tem demonstrado que a banda proibida é do tipo direto, sendo o valor do gap de 3.6 eV aproximadamente. Uma completa revisão das propriedades elétricas, óticas e estruturais do SnO<sub>2</sub> pode ser encontrada na série de artigos publicados por Jarzebski e Marton<sup>(8)</sup>.

O estudo teórico das propriedades eletrônicas do SnO<sub>2</sub> é com

plexo devido a sua estrutura ser idêntica a estrutura do rútilo com simetria  $D_{4h}^{14}$ . A análise da teoria de grupo dessa estrutura foi realizada por Gay, Albers e Arlinghaus<sup>(9)</sup>.

Do ponto de vista experimental sabemos que o dióxido de estanho quando depositado sobre células convencionais de silício possibilita um tipo de conversão fotovoltaica que pode ser explicado pelo fato da heterojunção Si-SnO<sub>2</sub> permitir a passagem de fótons do espectro solar de energia de 3.6 eV, que é aproximadamente o valor da banda de energia proibida do SnO<sub>2</sub>. Portanto esses fótons de energia serão capazes de fazer com que os portadores minoritários (buracos) alcancem a superfície do silício. Isso indica que este mecanismo de perda está relacionado com a habilidade dos portadores atravessarem a interface Si-SnO<sub>2</sub>, isto é, quando os buracos alcançam essa interface por difusão e deriva, eles podem se recombinar com os elétrons da banda de condução do SnO<sub>2</sub> produzindo fotocorrentes, ou com os elétrons do silício e portanto não contribuindo para a fotocorrente. Devido a uma fina camada de SiO<sub>2</sub> que se encontra entre as camadas do SnO<sub>2</sub> e do Si, os elétrons no SnO<sub>2</sub> devem tunelar através de uma barreira de potencial de modo a se recombinarem com os buracos no Si. Para uma célula de alta eficiência a probabilidade de tunelamento é igual a um, enquanto que uma célula com baixa eficiência teremos uma baixa probabilidade de tunelamento resultando assim um acúmulo de portadores na superfície do Si. Portanto é de se esperar que na heterojunção Si-SnO<sub>2</sub> o papel do SnO<sub>2</sub> seja o de modificar a distribuição espacial dos estados eletrônicos localizados tanto na camada do SiO<sub>2</sub> como nas camadas do Si.

Acreditamos assim que um estudo sobre os estados de interface no Si-SnO<sub>2</sub> ajudará a desenvolver ainda mais o aproveitamento da tecnologia da fabricação de células solares de modo a obter uma melhor eficiência e assim conseguir um melhor dispositivo de conver-

são fotovoltaica de energia solar. Nesta tese apresentamos um primeiro estudo deste problema extremamente complexo.

No capítulo 1 faremos uma formulação de um hamiltoniano de ligação forte adequado para a descrição dos estados eletrônicos do volume do Si e do  $\text{SnO}_2$ .

O capítulo 2 é devotado ao estudo do cálculo dos estados de superfície do Si(100) e do  $\text{SnO}_2$ (100) e por último, no capítulo 3 calcularemos os estados da interface ideal do Si- $\text{SnO}_2$ (100).

REFERÊNCIAS

1. G.A. Baraff, J.A. Appelbaum, and D.R. Hamann, Phys. Rev. Lett. 38 237 (1977)
2. L. Esaki, W.E. Howard, and J. Heer, Surf. Sci. 2, 127, (1964)
3. W.E. Pickett, S.G. Louie and M.L. Cohen, Phys. Rev. B17, 815 (1978)
4. G.F. Koster and J.C. Slater, Phys. Rev. 95 1167 (1954)
5. J.N. Schulmann and T.C. McGill, J. Vac. Sci. Technol. 15, 1456, (1978)
6. R.B. Laughlin, J.D. Joannopoulos, and D.J. Chadi, Phys. Rev. B21, 5733, (1980)
7. V.T. Agekyan, Phys. Status Sol. (a) 43, 11 (1977)
8. Z.M. Jarzebsky and J.P. Marton, Jour. of the Electrochemical Society, july, 199C, (1976)
9. J.G. Gay, W.A. Albers, Jr. and F.J. Arlinghaus, J. Phys. Chem. Solids, 2B, 1449 (1968).

## CAPÍTULO 1

### 1.A - O MÉTODO DE LIGAÇÃO FORTE

A equação básica para o cálculo da estrutura de banda de sólidos é a equação de Schroedinger

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r})\right) \psi_n(\vec{r}, \vec{k}) = E_n(\vec{k}) \psi_n(\vec{r}, \vec{k}) \quad (1.1)$$

onde o potencial cristalino  $V(\vec{r})$  é suposto invariante para todas as operações de simetria do grupo espacial do cristal. Um dos métodos de resolver a equação de Schroedinger para um sistema multiatômico é o da combinação linear de orbitais atômicos ou da ligação forte, que data do início da física do estado sólido quântica, isto é, do trabalho histórico de Bloch em 1928<sup>(1)</sup>. A idéia se fundamenta no seguinte fato: quando os átomos se encontram separados, as funções de onda dos elétrons associados com seus vizinhos se superpõem apenas em pequeno grau. Portanto a interação entre esses átomos é relativamente fraca enquanto que as funções de onda e os níveis de energia permitidos de todo o cristal ficarão intimamente relacionados com os dos átomos isolados. Em resumo, as funções de onda no método de ligação forte baseiam-se nas funções de onda de átomos isolados.

Bloch supõe então no seu modelo, que as funções de onda de um elétron, soluções da equação (1.1) dentro da célula unitária de um dado cristal, sejam expandidas numa base de funções semelhantes as atômicas  $\phi_\alpha(\vec{r})$ , centradas sobre as posições atômicas  $\vec{R}_j$ , isto é, considera a função de onda do cristal como uma superposição linear de orbitais atômicos na forma:

$$\psi(\vec{r}) = \sum_{\alpha j} F_\alpha^j \phi_\alpha(\vec{r} - \vec{R}_j) \quad (1.2)$$

Esse procedimento, como explicaremos adiante, apresenta bons resultados apenas para estados de baixa energia. No caso de um sólido cristalino perfeito, a periodicidade da rede permite introduzir um vetor de onda  $\vec{k}$  o qual caracteriza cada solução ( $v = n, \vec{k}$ , onde  $n$  numera as soluções para cada  $\vec{k}$ ). De acordo com o teorema de Bloch<sup>(1)</sup>, temos:

$$F_{\alpha j}^v = \frac{1}{\sqrt{N}} C_{\alpha}^n(\vec{k}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_j} \quad (1.3)$$

onde os  $\vec{R}_j$  são vetores que denotam o sítio da rede,  $\vec{k}$  é um vetor da rede recíproca, o índice  $\alpha$  numera as bases orbitais na célula unitária e  $N$  é o número de átomos na célula unitária. Assim, a equação (1.2) torna-se

$$\psi_n(\vec{r}, \vec{k}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j \sum_{\alpha} C_{\alpha}^n(\vec{k}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_j} \phi_{\alpha}(\vec{r} - \vec{R}_j) \quad (1.4)$$

tendo a forma de um orbital atômico fortemente localizado, multiplicado por um fator de fase  $\exp(i\vec{k} \cdot \vec{R}_j)$ . Segue que sobre cada átomo predomina o correspondente orbital local, que é uma boa aproximação para a equação de Schroedinger local.

A função de Bloch mais geral é escrita na forma:

$$\psi_n(\vec{r}, \vec{k}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j \sum_{\alpha} C_{\alpha}^n(\vec{k}) e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_j + \vec{\rho}_{\alpha})} \phi_{\alpha}(\vec{r} - \vec{R}_j - \vec{\rho}_{\alpha}) \quad (1.5)$$

onde  $\vec{\rho}_{\alpha}$  é um vetor da rede não primitiva que especifica o centro da  $\alpha$ -ésima função localizada dentro da célula unitária,  $\phi_{\alpha}(\vec{r} - \vec{R}_j - \vec{\rho}_{\alpha})$  são as funções de onda atômicas centradas em  $\vec{R}_j + \vec{\rho}_{\alpha}$  e  $C_{\alpha}^n(\vec{k})$  são os coeficientes da expansão.

O passo seguinte no modelo de Bloch é transformar a equação (1.1) em um problema secular. Para ilustrarmos o procedimento ge-

ral consideramos a soma apenas sobre os vetores  $\vec{R}_j$ . Dessa maneira podemos mostrar facilmente que os coeficientes  $C_j(\vec{k})$  da equação (1.4) e as energias da equação (1.1) podem ser obtidas através de um problema de auto vetores e auto valores de uma matriz para o qual o determinante é compatível com a equação:

$$|| \langle \psi_n(\vec{r}, \vec{k}) | H - E | \psi_m(\vec{r}, \vec{k}) \rangle || = 0 \quad (1.6)$$

Seja então  $E_n(\vec{k})$  o auto valor de  $H$ , isto é:

$$H | \psi_m(\vec{r}, \vec{k}) \rangle = E_n(\vec{k}) | \psi_m(\vec{r}, \vec{k}) \rangle$$

multiplicando a esquerda por  $\langle \psi_n(\vec{r}, \vec{k}) |$  temos:

$$\langle \psi_n(\vec{r}, \vec{k}) | H | \psi_m(\vec{r}, \vec{k}) \rangle = \langle \psi_n(\vec{r}, \vec{k}) | E_n(\vec{k}) | \psi_m(\vec{r}, \vec{k}) \rangle$$

substituindo as funções  $\langle \psi_n(\vec{r}, \vec{k}) |$  e  $| \psi_m(\vec{r}, \vec{k}) \rangle$  pelos seus valores dados pela equação (1.4) e assumindo a ortogonalidade das funções de base  $\phi_\alpha(\vec{r} - \vec{R}_j)$  vem:

$$\sum_{\alpha} \left[ \sum_i e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_i - \vec{R}_j)} \langle \psi_{\beta}^n(\vec{r} - \vec{R}_i) | H | \psi_{\alpha}^n(\vec{r} - \vec{R}_j) \rangle - E_n(\vec{k}) \delta_{\alpha, \beta} \right] C_{\alpha}^n(\vec{k}) = 0 \quad (1.7)$$

Para a equação (1.7) ter solução não trivial é necessário que o determinante dos elementos de matriz do hamiltoniano seja nulo. Os zeros desse determinante nos fornecerão os valores das energias permitidas  $E_n(\vec{k})$  do material estudado. Esse procedimento é vantajoso nos casos em que apenas um pequeno número de termos são importantes na expansão da equação (1.7) uma vez que a dimensão do determinante é igual ao número total de orbitais atômicos. Em todos os nossos cálculos o conjunto base de funções será restrito apenas aos orbitais do tipo  $s$  e  $p$  de cada átomo. Em geral, orbitais sobre sítios diferentes não são mutuamente ortogonais, de maneira que a integral



11  
de recobrimento entre duas funções de onda atômicas sobre sítios diferentes tem um valor não nulo. Entretanto assumiremos a existência de um conjunto de orbitais ortogonais de maneira que tais integrais valem um quando as funções de onda atômicas são de sítios iguais e zero em caso contrário. Uma justificativa para esse procedimento pode ser encontrada no trabalho de Löwdin<sup>(2)</sup>.

O conjunto de hipóteses acima tem sido usado com sucesso e tem produzido bons ajustes de estruturas de bandas de vários semicondutores tetraédricos<sup>(3)</sup>. Ressaltamos o fato de que a equação secular forma um ótimo resultado para a banda de valência e para a banda de condução mais baixa, uma vez que os orbitais  $s$  e  $p$  que utilizamos no decorrer desse trabalho, são adequados para tratar esses dois tipos de bandas, como mostrado nos artigos de Kane<sup>(4)</sup> e Chadi<sup>(5)</sup>.

O método de ligação forte produz também muita justeza nas classificações de simetria para as funções de ondas devido a base orbital ter uma completa simetria rotacional. Essas propriedades de simetria resultantes da combinação linear dos orbitais atômicos estão inteiramente determinadas pela geometria local contida no fator de fase  $\exp(i\vec{k} \cdot (\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j))$  da equação secular.

Para um valor qualquer de  $\vec{k}$ , todas as raízes da equação (1.7) são diferentes e em geral as funções para valores diferentes de  $\vec{k}$  são agrupadas de tal maneira que a energia mais baixa corresponde a banda de energia mais baixa. Pode acontecer, para pontos especiais de simetria da zona de Brillouin, que as energias sejam degeneradas. Mas, de uma maneira geral, para cada orbital atômico, obtemos (para o cristal) uma estreita banda de energia  $E_n(\vec{k})$  cujas auto-funções coincidem com a soma de Bloch da equação (1.7).

Iremos agora mostrar o procedimento padrão para calcular os elementos de matriz do hamiltoniano do método de ligação forte, proposto por Slater-Koster<sup>(6)</sup>. Para a equação secular precisa-se dos

elementos de matriz entre uma soma de Bloch; sendo  $H$  o operador hamiltoniano, esses elementos são dados por:

$$\sum_j e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_i - \vec{R}_j)} \langle \psi_\beta(\vec{r} - \vec{R}_j) | H | \psi_\alpha(\vec{r} - \vec{R}_i) \rangle \quad (1.8)$$

O cálculo dessas integrais pode ser extremamente complicado, uma vez que inicialmente se faz necessário encontrar as funções de Löwdin ortogonalizadas dos orbitais atômicos dados através da equação

$$|\phi_\alpha(\vec{r} - \vec{R}_i)\rangle = \sum_\beta |\psi_\beta(\vec{r} - \vec{R}_j)\rangle \frac{1}{\langle \psi_\alpha(\vec{r} - \vec{R}_i) | \psi_\beta(\vec{r} - \vec{R}_j) \rangle} \quad (1.9)$$

Após executada essa etapa, teremos para cada  $|\phi_\alpha(\vec{r} - \vec{R}_i)\rangle$  da equação (1.9) uma combinação de orbitais atômicos de muitos átomos, de modo que agora a integral é efetuada através de uma combinação linear de diversas integrais da forma  $\langle \phi_\alpha(\vec{r} - \vec{R}_i) | H | \phi_\beta(\vec{r} - \vec{R}_j) \rangle$ .

O hamiltoniano  $H$  que envolve o potencial periódico, pode por sua vez ser escrito como a soma do operador energia cinética mais um potencial, o qual é aproximadamente a soma de potenciais esféricamente simétricos bem localizados para todos os átomos do cristal. Em outras palavras, o cálculo consiste em resolver uma integral que envolve uma função  $\langle \phi_\beta(\vec{r} - \vec{R}_j) |$  localizada em um átomo na posição  $\vec{R}_j$ , uma outra  $|\phi_\alpha(\vec{r} - \vec{R}_i)\rangle$  localizada em  $\vec{R}_i$  e o potencial esférico localizado sobre um terceiro átomo em repouso. Essa integral é denominada de integral de três centros e bastante difícil de ser manuseada.

Devido a todas essas dificuldades Slater-Koster propuseram um método que consiste em tratar a energia potencial de  $H$  como sendo a soma de potenciais esféricos localizados sobre os vários átomos e desprezar as integrais de três centros. Desta maneira, apenas a parte da energia potencial contida na equação (1.7) contribui para

a soma dos potenciais esféricos localizados sobre os dois átomos nos quais os orbitais atômicos estão localizados. Assim as integrais do tipo (1.8) são aproximadas em termos de integrais de dois centros radiais com coeficientes, os quais são referidos como coeficientes de Slater-Koster.

Para introduzirmos o resultado geométrico de Slater-Koster, fixemos uma origem 0 em um átomo qualquer do cristal em um sistema de coordenadas esféricas e consideremos o vetor  $\vec{r}$  determinado por qualquer um de seus vizinhos localizados no ponto P, como mostrado na figura abaixo.

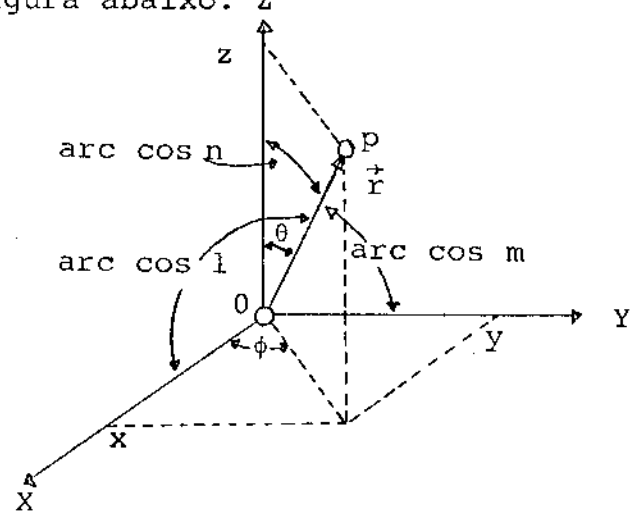


Figura (1.1)

O processo de expressar as integrais da forma  $\langle \psi_{\alpha}(\vec{r}-\vec{R}_i) | H | \psi_{\beta}(\vec{r}-\vec{R}_j) \rangle$  em termo das integrais radiais de dois centros, consiste em estabelecer um segundo sistema de coordenadas com a mesma origem que a anterior mas com o eixo  $OZ'$  orientado ao longo da reta que une os dois átomos mais próximos, conforme mostra a figura (1.3).

Dessa maneira podemos expressar os harmônicos esféricos de um determinado conjunto de eixos em harmônicos esféricos correspondentes a um outro conjunto.

A transformação que liga o sistema de coordenadas OXYZ para o sistema  $OX'Y'Z'$  é dado por:

	$OX'$	$OY'$	$OZ'$	
$OX$	$a_{11}$	$a_{12}$	$a_{13}$	
$OY$	$a_{21}$	$a_{22}$	$a_{23}$	
$OZ$	$a_{31}$	$a_{32}$	$a_{33}$	

(1.10)

observemos que as componentes  $a_{13}$ ,  $a_{23}$  e  $a_{33}$  da matriz de rotação,<sup>14</sup> devido ao eixo  $OZ'$  passar pela reta que une os dois átomos, são exatamente os cossenos diretores  $l$ ,  $m$  e  $n$  do vetor  $\vec{r}$  em relação ao sistema  $OXYZ$ . Esses cossenos diretores são dados por:

$$\begin{aligned} l &= \frac{X}{r} = \text{sen}\theta \cos\phi \\ m &= \frac{Y}{r} = \text{sen}\theta \text{sen}\phi \\ n &= \frac{Z}{r} = \cos\theta \end{aligned} \quad (1.11)$$

Esse fato pode ser visto de uma maneira mais clara se na equação matricial dada pela equação (1.10) fizermos  $X=Y=0$  e  $Z'=r$ , de maneira que

$$\begin{aligned} X &= a_{13}r \rightarrow a_{13} = \frac{X}{r} = l \\ Y &= a_{23}r \rightarrow a_{23} = \frac{Y}{r} = m \\ Z &= a_{33}r \rightarrow a_{33} = \frac{Z}{r} = n \end{aligned} \quad (1.12)$$

Antes de iniciarmos o cálculo das integrais, vamos rever as funções de onda atômicas do tipo  $s$  e  $p$  obtidas a partir da equação de Schroedinger para o átomo de hidrogênio. Tais funções são denominadas funções de onda de orbitais atômicos e abaixo reproduzimos a parte angular normalizada para as do tipo  $s$  e  $p$ , bem como a representação gráfica de cada uma delas em relação ao sistema de eixos  $X$ ,  $Y$  e  $Z$  mostradas na figura (1.2).

$l$	$m_l$		
0	0	$s = \frac{1}{2\sqrt{\pi}}$	
	1	$p_+ = \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2\pi}} \text{sen}\theta e^{i\phi}$	$p_X = \frac{1}{\sqrt{2}}(p_+ + p_-)$
1	0	$p_0 = \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \cos\theta$	$p_Z = p_0$
	-1	$p_- = \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2\pi}} \text{sen}\theta e^{-i\phi}$	$p_Y = \frac{1}{\sqrt{2}}(p_+ - p_-)$

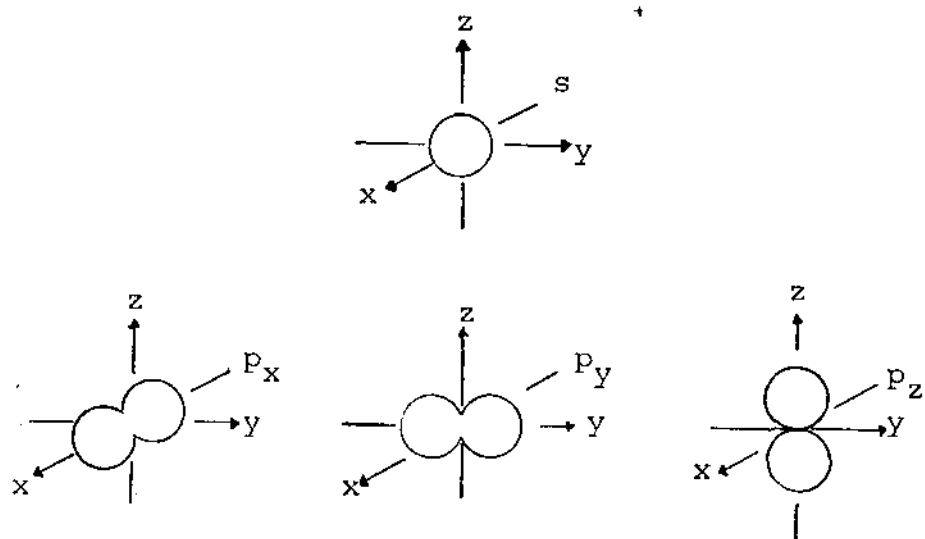


Figura (1.2)

Observemos que as correspondentes  $p_x$ ,  $p_y$  e  $p_z$  dessas funções são proporcionais as componentes  $X$ ,  $Y$  e  $Z$ , isto é:

$$\begin{aligned}
 p_x &= \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \sin\theta \cos\phi = \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \frac{x}{r} \rightarrow p_x = \text{cte. } x \\
 p_y &= \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \sin\theta \sin\phi = \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \frac{y}{r} \rightarrow p_y = \text{cte. } y \\
 p_z &= \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \cos\theta = \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \frac{z}{r} \rightarrow p_z = \text{cte. } z
 \end{aligned} \quad (1.13)$$

uma vez que a distância  $r$  que liga os dois átomos mais próximos é invariante frente a uma rotação. Segue que as funções de onda atômicas  $p_x$ ,  $p_y$  e  $p_z$  se transformam de maneira semelhante as componentes  $X$ ,  $Y$  e  $Z$ .

Com essas informações podemos partir para calcular as integrais de dois centros. Tomemos como exemplo o elemento da matriz do hamiltoniano de uma função do tipo  $p_x$  centrada na origem com uma outra função do tipo  $p_x$  mas agora centrada no ponto  $p$ , como mostra a figura (1.3).

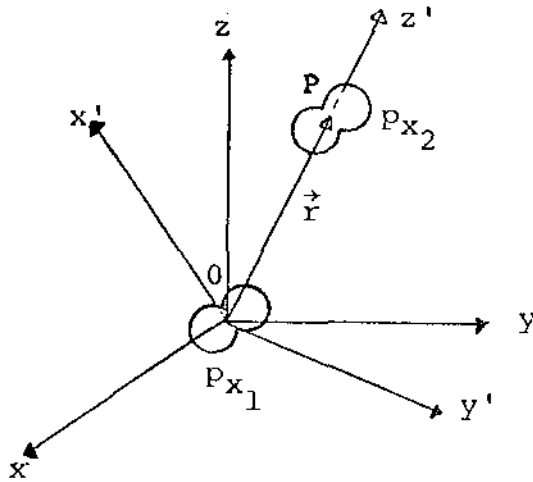


Figura (1.3)

isto é, devemos calcular a integral da forma

$$E = \int \psi_{p_x}^*(\vec{r}) H \psi_{p_x}(\vec{r} - \vec{R}) d^3r = \langle p_x(\vec{r}) | H | p_x(\vec{r} - \vec{R}) \rangle \quad (1.14)$$

Como a orientação do sistema de eixos  $0_{xyz}$  foi suposta ser a mesma para os dois átomos (ver figura (1.3)), devemos encontrar a relação entre esse sistema e o sistema de eixos  $0_{x'y'z'}$ , dado pela equação (1.10), logo:

$$\begin{pmatrix} |p_x\rangle \\ |p_y\rangle \\ |p_z\rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & 1 \\ a_{21} & a_{22} & m \\ a_{31} & a_{32} & n \end{pmatrix} \begin{pmatrix} |p_{x'}\rangle \\ |p_{y'}\rangle \\ |p_{z'}\rangle \end{pmatrix}$$

Portanto a componente  $x$  do orbital  $p$  será dado por:

$$|p_x\rangle = a_{11} |p_{x'}\rangle + a_{12} |p_{y'}\rangle + 1 |p_{z'}\rangle$$

reescrevendo essa equação na forma:

$$|p_x\rangle = \frac{1}{2}(a_{11} + ia_{12}) (|p_{x'}\rangle - i |p_{y'}\rangle) + \frac{1}{2}(a_{11} - ia_{12}) (|p_{x'}\rangle + i |p_{y'}\rangle) + 1 |p_{z'}\rangle$$

substituindo os valores de  $p_{x'}$ ,  $p_{y'}$  e  $p_{z'}$  em termo de  $p_+$ ,  $p_-$  e  $p_0$

definidos anteriormente, encontramos:

$$|p_x\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(a_{11} + ia_{12})|p_- \rangle + \frac{1}{\sqrt{2}}(a_{11}-ia_{12})|p_+ \rangle + l|p_0 \rangle$$

de maneira análoga é encontrado que:

$$|p_y\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(a_{21} + ia_{22})|p_- \rangle + \frac{1}{\sqrt{2}}(a_{21} - ia_{22})|p_+ \rangle + m|p_0 \rangle$$

$$|p_z\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(a_{31} + ia_{32})|p_- \rangle + \frac{1}{\sqrt{2}}(a_{31} - ia_{32})|p_+ \rangle + n|p_0 \rangle$$

Substituindo o valor de  $|p_x\rangle$  na equação (1.14) encontramos a seguinte expressão para E:

$$\begin{aligned} E = & \frac{1}{2}(a_{11}^2 + a_{12}^2) \langle p_- (\vec{r}) | H | p_- (\vec{r}-\vec{R}) \rangle + \frac{1}{2}(a_{11}-ia_{12})^2 \langle p_- (\vec{r}) | H | p_+ (\vec{r}-\vec{R}) \rangle \\ & + \frac{1}{\sqrt{2}}(a_{11}^2 - a_{12}^2) l \langle p_- (\vec{r}) | H | p_0 (\vec{r}-\vec{R}) \rangle + \frac{1}{2}(a_{11}-ia_{12})^2 \langle p_+ (\vec{r}) | H | p_- (\vec{r}-\vec{R}) \rangle \\ & + \frac{1}{2}(a_{11}^2 - a_{12}^2) \langle p_+ (\vec{r}) | H | p_+ (\vec{r}-\vec{R}) \rangle + \frac{1}{2} l (a_{11}+ia_{12}) l \langle p_+ (\vec{r}) | H | p_0 (\vec{r}-\vec{R}) \rangle \\ & + \frac{1}{2} l (a_{11}+ia_{12}) \langle p_0 (\vec{r}) | H | p_- (\vec{r}-\vec{R}) \rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} l (a_{11}-ia_{12}) \langle p_0 (\vec{r}) | H | p_+ (\vec{r}-\vec{R}) \rangle \\ & + l^2 \langle p_0 (\vec{r}) | H | p_0 (\vec{r} - \vec{R}) \rangle \end{aligned}$$

Trabalhando sobre cada uma dessas nove integrais encontramos que algumas delas são nulas, uma vez que a integral na variável  $\phi$  satisfaz a relação

$$\int_0^{2\pi} e^{im_1\phi} d\phi = 0 \quad \text{para } m_1 = \pm 1, \pm 2, \dots$$

Dessa maneira a expressão de E se reduz a forma:

$$\begin{aligned} E = & \frac{1}{2}(a_{11}^2 + a_{12}^2) [ \langle p_+ (\vec{r}) | H | p_+ (\vec{r} - \vec{R}) \rangle + \langle p_- (\vec{r}) | H | p_- (\vec{r}+\vec{R}) \rangle ] \\ & + l^2 \langle p_0 (\vec{r}) | H | p_0 (\vec{r} - \vec{R}) \rangle \end{aligned} \quad (1.15)$$

Slater-Koster rotulou as integrais independentes através dos símbolos

los  $\sigma$ ,  $\Pi$ ,  $\delta$  ... etc, que correspondem aos valores  $m_\ell = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ . Assim as integrais de dois centros entre duas funções do tipo s é expressa em termo de integral independente  $V_{ss\sigma}$ , uma outra de dois centros entre uma função do tipo s e uma função do tipo p, por uma integral independente do tipo  $V_{sp\sigma}$ . Para o caso em que as duas funções são do tipo p, como  $m_\ell$  pode assumir os valores 0 e  $\pm 1$ , então teremos duas integrais independentes designadas por  $V_{pp\sigma}$  e  $V_{pp\Pi}$  e definidas por:

$$V_{pp\sigma} = \langle p_0(\vec{r}) | H | p_0(\vec{r} - \vec{R}) \rangle$$

$$V_{pp\Pi} = \langle p_+(\vec{r}) | H | p_+(\vec{r} - \vec{R}) \rangle = \langle p_-(\vec{r}) | H | p_-(\vec{r} - \vec{R}) \rangle$$

Portanto a equação (1.15) pode ser escrita na forma:

$$E_{xx} = (a_{11}^2 + a_{12}^2) V_{pp\Pi} + \ell^2 V_{pp\sigma}$$

Usando uma propriedade bem conhecida da matriz de rotação que dizem as linhas e colunas ortogonais, temos a seguinte relação entre os coeficientes

$$a_{11}^2 + a_{12}^2 + \ell^2 = 1 \quad \rightarrow \quad a_{11}^2 + a_{12}^2 = 1 - \ell^2$$

substituindo esse valor, encontra-se que  $E_{xx}$  é dado por:

$$E_{xx} = \ell^2 V_{pp\sigma} + (1 - \ell^2) V_{pp\Pi} \quad (1.16)$$

Expressões semelhantes podem ser encontradas para todas as combinações de s e p, e os seus resultados são mostrados abaixo:

$$E_{ss} = V_{ss\sigma}$$

$$E_{sx} = \ell V_{sp\sigma}$$

$$E_{xx} = \ell^2 V_{pp\sigma} + (1 - \ell^2) V_{pp\Pi} \quad (1.17)$$

$$E_{xy} = \ell m (V_{pp\sigma} - V_{pp\Pi})$$



Observemos que devido as propriedades de simetria pode ser encontrada qualquer integral de dois centros não mostrada nas equações (1.17), por uma simples permutação das coordenadas e cosenos diretores. Por exemplo, a integral de dois centros entre uma função do tipo  $|p_y\rangle$  centrada em 0 com uma função  $|p_z\rangle$  centrada em  $p$ , é obtida da expressão de  $E_{xy}$ , dado na equação (1.17), substituindo-se o coseno diretor  $l$  pelo coseno diretor  $n$ . Essa integral é denominada de  $E_{yz}$ .

As expressões encontradas para integrais de dois centros mostradas nas equações (1.17) podem ser aplicadas para qualquer tipo de rede. Nesse trabalho aplicaremos essas equações para a estrutura do silício que é idêntica ao do diamante e para a estrutura do dióxido de estanho que é idêntica ao do rútilo.

Como veremos posteriormente o método de Slater-Koster consiste em obter os parâmetros que aparecem nas integrais de dois centros através de um esquema de interpolação. Essas informações são obtidas através de cálculo de estrutura de banda derivados de outros métodos os quais são, em princípio, mais exatos, mas que necessitam um tempo computacional maior, principalmente em pontos da zona de Brillouin que não tenham alta simetria ou através de dados experimentais.

## 1. B - DENSIDADE DE ESTADOS

Nessa seção iremos descrever um método para calcular densidade de estados no volume do cristal. Na seção anterior discutimos como é realizado o cálculo da estrutura de bandas e afirmamos que o mesmo apresenta bons resultados para os auto valores, de maneira que as energias calculadas estão razoavelmente de acordo com aqueles obtidos experimentalmente. Entretanto para cálculos de propriedades espectrais de um sólido baseado em sua estrutura eletrônica, é ne-

cessário efetuarmos uma integração sobre todo espaço  $\vec{k}$  da zona de Brillouin. 20

Uma variedade de aproximações tem sido formuladas com o intuito de efetuar essa integração não em todo espaço  $\vec{k}$ , mas sim em um número finito de pontos da zona de Brillouin. De todos esses métodos discutiremos o esquema de integração tetraédrica, introduzida por Lehmann e Taut<sup>(7)</sup> e Jepsen e Andersen<sup>(8)</sup>, que resolve integrais da forma:

$$I_n(\epsilon) = \int \frac{F_n(\epsilon)}{|\vec{v}_\epsilon(\vec{k})|} d\mathbf{s} \quad (1.18)$$

sobre superfícies de energia constante da zona de Brillouin. Na equação (1.18)  $F_n(\vec{k})$  é qualquer função de n-ésima banda de energia. A integral será efetuada sobre uma grade de pontos da cunha irredutível da zona de Brillouin. Essa grade é definida para redes cúbicas, especificando-se o número de divisões da linha  $\Gamma - X$  da zona de Brillouin. Adota-se uma convenção para a cunha de maneira que seja obedecida a regra:

$$k_x \geq k_y \geq k_z > 0$$

Os vértices do cubo são colocados como pontos da grade, podendo acontecer que algum cubo se estenda fora da cunha irredutível. No caso em que o cubo está completamente dentro da cunha irredutível, teremos como resultado da divisão seis tetraedros conforme mostra a figura abaixo.

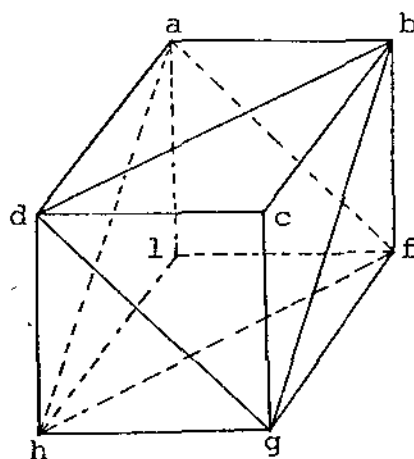


Figura (1.4)

O cubo é primeiro dividido em duas cunhas pelo plano  $(d b f h)$ . A cunha da frente é então cortada pelo plano  $(d g b)$  criando o tetraedro  $(d g b c)$ . A parte restante é então cortada pelo plano  $(h b g)$  criando os tetraedros  $(h b f g)$  e  $(h b d g)$ . Similarmente, a cunha que fica na parte posterior é cortada nos tetraedros  $(a h f e)$ ,  $(h b a d)$  e  $(h b a f)$ . A figura (1.5) mostra de um outro ângulo como a cunha triangular é dividida em três tetraedros.

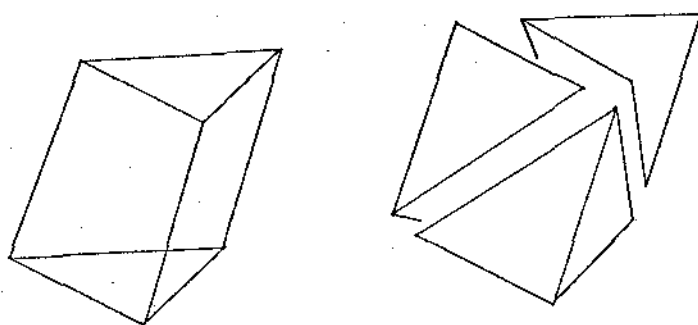


Figura (1.5)

Por razões de simetria, a cunha irredutível da zona de Brillouin contém toda a informação necessária sobre a banda eletrônica observável do material. Iremos daqui por diante tomar como exemplo o caso em que a cunha irredutível é um prisma triangular, que recai no caso da rede recíproca do rútilo. Dependendo do número de divisões da linha  $\Gamma - X$  da rede recíproca esse prisma pode ser subdividido em prismas triangulares e tetragonais. No caso em que temos apenas duas divisões teremos dois prismas tetragonais e quatro prismas triangulares, conforme mostra a figura (1.6)

Figura (1.6)

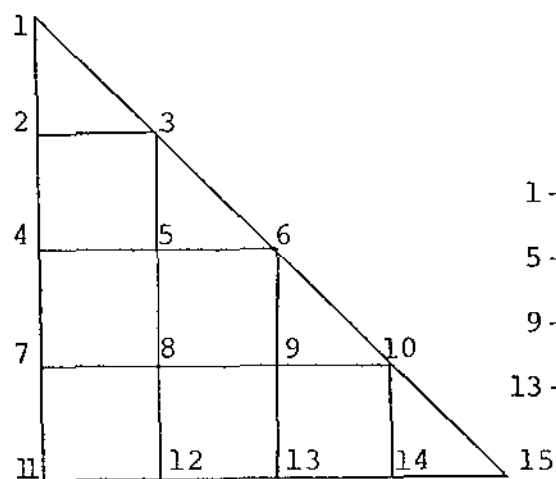
Para o caso particular em que temos 4 divisões da linha  $\Gamma$ -x mostramos os valores das coordenadas (x, y, z) que irão contribuir para a densidade de estado.

Número de Divisões = 4

Número de Pontos = 5

Coordenadas no Plano x-y

1  $\rightarrow$  (0,0)    2  $\rightarrow$  (0,25,0)    3  $\rightarrow$  (0,25,0,25)    4  $\rightarrow$  (0,5,0)  
 5  $\rightarrow$  (0,5,0,25)    6  $\rightarrow$  (0,5,0,5)    7  $\rightarrow$  (0,75,0)    8  $\rightarrow$  (0,75,0,25)  
 9  $\rightarrow$  (0,75,0,5)    10  $\rightarrow$  (0,75,0,75)    11  $\rightarrow$  (1,0)    12  $\rightarrow$  (1,0,25)  
 13  $\rightarrow$  (1,0,5)    14  $\rightarrow$  (1,0,75)    15  $\rightarrow$  (1,1)



	$k_x$	$k_y$	$k_z$	$k_z$	$k_z$	$k_z$	$k_z$
1	0.	0.	0.	0.25	0.5	0.75	1.
2	0.25	0.	0.	0.25	0.5	0.75	1.
3	0.25	0.25	0.	0.25	0.5	0.75	1.
4	0.5	0.	0.	0.25	0.5	0.75	1.
5	0.5	0.25	0.	0.25	0.5	0.75	1.
6	0.5	0.5	0.	0.25	0.5	0.75	1.
7	0.75	0.	0.	0.25	0.5	0.75	1.
8	0.75	0.25	0.	0.25	0.5	0.75	1.
9	0.75	0.5	0.	0.25	0.5	0.75	1.
10	0.75	0.75	0.	0.25	0.5	0.75	1.
11	1.	0.	0.	0.25	0.5	0.75	1.
12	1.	0.25	0.	0.25	0.5	0.75	1.
13	1.	0.5	0.	0.25	0.5	0.75	1.
14	1.	0.75	0.	0.25	0.5	0.75	1.
15	1.	1.	0.	0.25	0.5	0.75	1.

Onde  $k_x$ ,  $k_y$  e  $k_z$  são dados em unidade de  $2\pi/a$ ,  $2\pi/a$  e  $2\pi/c$ .

Feita a parte geométrica vamos agora considerar o procedimento de integração com relação a densidade de estado.

Das condições periódicas de contorno resulta que, no espaço recíproco, há uma densidade de pontos:

$$\rho(\vec{k}) = \frac{\Omega}{(2\pi)^3}$$

onde  $\Omega$  é o volume da célula unitária do sistema. Para contar o número de estados por unidade de energia podemos usar o seguinte truque. A função  $\delta(E - E_n(\vec{k}))$  integrada em um volume infinitesimal do espaço recíproco vale zero se a energia  $E$  não corresponde a energia de um ponto dentro desse volume e vale um se ela corresponde a um ponto deste volume. Ela então nos permite contar os pontos com energia  $E$  da seguinte forma

$$g(E) = 2 \sum_n \sum_{\vec{k} \text{ (z.B.)}} \delta(E - E_n(\vec{k})) = \frac{\Omega^2}{4\pi^3} \sum_n \int d^3k \delta(E - E_n(k)) \quad (1.19)$$

sendo o fator 2 devido ao spin do elétron.

Uma outra maneira de representar a equação acima é a seguinte. Desenha-se, para cada banda de energia  $E_n(\vec{k})$  ( $n$  fixo), as superfícies de energia constante e considera-se duas dessas superfícies separadas por um infinitésimo  $dE$ . O volume compreendido entre elas será:

$$\int_E^{E+dE} \frac{ds}{|\vec{\nabla}_{\vec{k}} E_n(\vec{k})|} = \int_{E=cte}^{E+dE} \frac{ds}{|\vec{\nabla}_{\vec{k}} E_n(\vec{k})|}$$

Assim a equação para a densidade de estado toma a forma:

$$\rho(E) = \frac{\Omega}{4\pi^3} \sum_n \int_{E_n(\vec{k})=cte} \frac{ds}{|\vec{\nabla}_{\vec{k}} E_n(\vec{k})|}$$

e aproximadamente pela soma sobre cubos

$$\rho(E) = \frac{\Omega}{4\pi^3} \sum_n \sum_i \frac{s_n(E, \vec{k}_i)}{|\vec{\nabla}_{\vec{k}} E_n(\vec{k}_i)|} \quad (1.20)$$

A vantagem desse método vem do fato que as expressões analíticas para a área de superfície dentro do cubo  $s_n(E, \vec{k}_i)$  foram obtidas por Gilat e Raubenheimer<sup>(9)</sup> em termos de  $E - E(\vec{k}_i)$  e  $\vec{\nabla}_{\vec{k}} E(k)$  o qual permite que a equação (1.20) possa ser usada para uma determinação precisa de  $\rho(E)$ .

Jepsen e Andersen<sup>(7)</sup> e Lehmann e Taut<sup>(8)</sup> encontraram que uma simplificação pode ser obtida no método de Gilat e Raubenheimer se dividirmos os cubos em tetraedros e assumirmos uma linearidade para  $E_n(\vec{k})$  dentro de cada tetraedro. A equação (1.20) pode ainda ser usada, apenas o somatório sendo realizado sobre tetraedros no lugar de cubos.

Vamos agora expandir as energias  $E_n(\vec{k})$  linearmente dentro de cada tetraedro, sendo os coeficientes dessa expansão determinados em relação as energias dos vértices dos tetraedros. Arranjaremos as energias nos vértices de cada tetraedro de modo que

$$E_0 \leq E_1 \leq E_2 \leq E_3 \quad (1.21)$$

e tomaremos  $\vec{k}_i$  ( $i = 0, 1, 2, 3$ ) como sendo as coordenadas dos quatros vértices do tetraedro. Assumindo uma expressão linear para a energia  $\vec{E}(k)$  dentro do tetraedro na forma:

$$E_i(\vec{k}) = E(\vec{k}_0) + \vec{b} \cdot \vec{k}_i \quad (1.22)$$

onde

$$\vec{b} = \sum_{i=1}^3 [E(\vec{k}_i) - E(\vec{k}_j)] \vec{r}_i \quad (1.23)$$

e

$$\vec{r}_i \cdot \vec{k}_j = \delta_{ij}$$

Por outro lado

$$\vec{r}_1 = \frac{\vec{k}_2 \times \vec{k}_3}{v} \quad \vec{r}_2 = \frac{\vec{k}_3 \times \vec{k}_1}{v} \quad \vec{r}_3 = \frac{\vec{k}_1 \times \vec{k}_2}{v} \quad (1.24)$$

onde  $v = \vec{k}_1 \cdot (\vec{k}_2 \times \vec{k}_3) = 6$  vezes o volume do tetraedro. Portanto nessa notação e usando a equação (1.20), a contribuição para a densidade de estado para o  $i$ -ésimo tetraedro correspondente a  $n$ -ésima banda é dado por:

$$\rho_{n,i}(E) = \frac{\Omega}{4\pi^3} \frac{ds(E)}{|\vec{b}|} \quad (1.25)$$

onde  $\vec{b} = \vec{\nabla}_{\vec{k}} E_n(\vec{k})$ .

Voltando então a equação (1.18) vemos que a mesma pode ser interpolada linearmente dentro de cada tetraedro da mesma maneira que a energia, isto é:

$$F_n(\vec{k}) = a_0 + \vec{a} \cdot \vec{k}_n \quad (1.26)$$

Portanto teremos para  $I_n(E)$  a seguinte expressão para o  $i$ -ésimo tetraedro correspondente a  $n$ -ésima banda

$$I_{n,i}(E) = a_0 \frac{ds(E)}{|b|} + \vec{a} \cdot \frac{ds(E)}{|b|} \vec{k} \quad (1.27)$$

Definindo

$$I_{n,i}^0(E) = \frac{ds}{|\vec{b}|} \quad (1.28)$$

$$I_{n,i}^1(E) = \frac{ds}{|\vec{b}|} \vec{k} \quad (1.29)$$

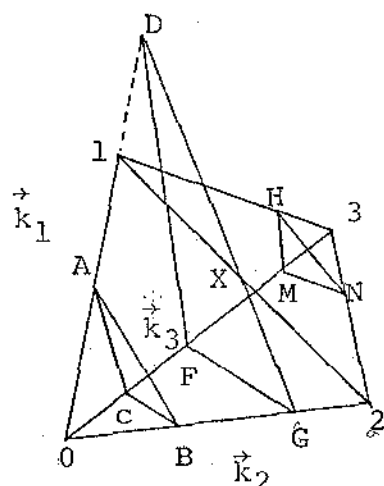
temos:

$$I_{n,i}(E) = a_0 I_{n,i}^0(E) + \vec{a} \cdot I_{n,i}^1(E) \quad (1.30)$$

Observe que  $I_{n,i}^0(E)$  é a densidade de estado dado pela equação (1.25) para o caso em que  $a = \Omega/4\pi^3$ , logo

$$I_0(E) = a_0 f(E) |\vec{b}|^{-1} \quad (1.31)$$

onde  $f(E)$  é a área do plano  $E(\vec{k}) = \text{cte}$  contido no tetraedro. Através da figura (1.7) pode ser visto que  $f(E)$  pode ser escrito como a soma de áreas triangulares determinadas pelas intersecções do plano  $E(\vec{k}) = \text{cte}$ .



$$(f_0): \vec{OA}, \vec{OB}, \vec{OC}$$

$$(f_1): \vec{OD}, \vec{OG}, \vec{OF}$$

$$(f_3): \vec{3M}, \vec{3H}, \vec{3N}$$

Figura (1.7)

Ordenando as energias de acordo com o termo:

$$f(E) = \begin{array}{ll} f_0 & E_0 \leq E \leq E_1 \\ f_0 - f_1 & E_1 \leq E \leq E_2 \\ f_3 & E_2 \leq E \leq E_3 \end{array} \quad (1.32)$$

Os cálculos das áreas da seção reta são mostrados no apêndice (I).

### 1. C - CÁLCULO DA ESTRUTURA DE BANDAS DO SILÍCIO

A estrutura do cristal de silício é semelhante a estrutura do diamante, isto é, formada por duas redes cúbicas de face centrada, deslocada uma da outra por um quarto da diagonal do cubo. Cada átomo está localizado em relação aos seus quatros primeiros vizinhos de maneira idêntica, como mostra a figura (1.8).

Se "a" é o lado do cubo, definimos como vetores fundamentais

$$\vec{a}_1 = (0; 0; 0)$$

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

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

$$\vec{a}_4 = \frac{a}{2}(\hat{y} + \hat{z})$$

onde  $\vec{a}_2$ ,  $\vec{a}_3$  e  $\vec{a}_4$  designam pontos sobre a face do cubo, e



$$\vec{a}_5 = \frac{a}{4}(\hat{x} + \hat{y} + \hat{z})$$

$$\vec{a}_7 = \frac{a}{4}(3\hat{x} + \hat{y} + 3\hat{z})$$

$$\vec{a}_6 = \frac{a}{4}(3\hat{x} + 3\hat{y} + 3\hat{z})$$

$$\vec{a}_8 = \frac{a}{4}(\hat{x} + 3\hat{y} + \hat{z})$$

designam os pontos internos.

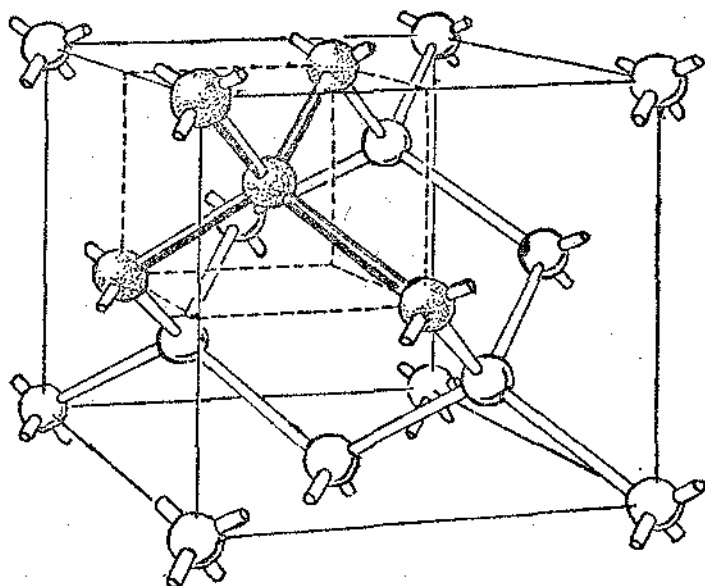


Figura (1.8)

Uma outra maneira de localizar as posições dos átomos da estrutura do silício é através da projeção sobre a face do cubo na direção  $[010]$  conforme mostra a figura abaixo.

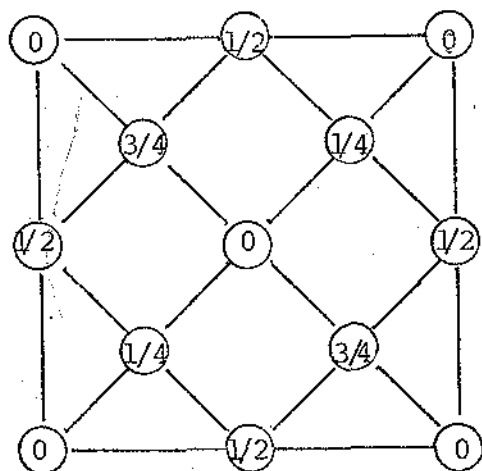


Figura (1.9)

As frações designam as alturas sobre a base em unidade da aresta do cubo. Os pontos 0 e 3/4 são da primeira rede f.c.c, e os

pontos  $1/2$  e  $1/4$  correspondem a uma rede similar deslocada ao longo da diagonal a uma distância igual a um quarto do seu comprimento.

A célula unitária contém dois átomos localizados pelos vetores

$$\vec{d}_1 = (0, 0, 0)$$

$$\vec{d}_2 = \frac{a}{4}(\hat{x}, \hat{y}, \hat{z})$$

Pelas figuras (3.1) e (3.2) verifica-se que cada átomo tem quatro vizinhos mais próximos a uma distância  $a\sqrt{3}/4$ , formando um tetraedro regular. Os segundos vizinhos se encontram a uma distância  $a\sqrt{2}/2$  (átomos que se encontram no meio de cada face) totalizando um total de 12 átomos.

Para cada orbital da célula unitária é necessário construir a função de Bloch correspondente, que no caso tem a forma da equação (1.5). Portanto como estamos considerando apenas os orbitais atômicos do tipo  $s$  e  $p$  e como existem dois átomos por célula unitária, são necessários um total de oito funções localizadas centradas em  $\vec{R}_j + \vec{\rho}_\alpha$ , para formarmos as combinações lineares  $\phi_\alpha$ .

A rede direta cúbica de face centrada do silício tem como rede recíproca uma rede cúbica de corpo centrado. A primeira zona de Brillouin é mostrada na figura abaixo.

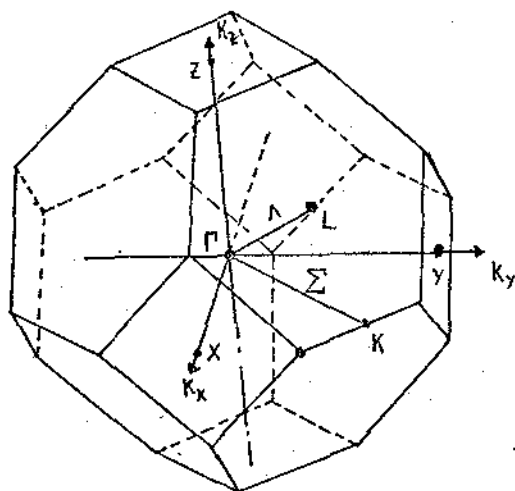


Figura (1.10)

Vamos agora construir os elementos de matriz do hamiltoniano no conjunto de base escolhido. Como já mencionamos iremos considerar apenas o conjunto dos orbitais  $s$ ,  $p_x$ ,  $p_y$  e  $p_z$  para cada átomo da base. Denotaremos então esse conjunto de base como sendo

$$s_1, p_{x1}, p_{y1}, p_{z1}, s_2, p_{x2}, p_{y2}, p_{z2}$$

onde os números 1 e 2 se referem aos átomos na célula primitiva. Devemos então construir um determinante secular de dimensão  $8 \times 8$  referente a esse conjunto de funções base. Para encontrar os cossenos diretores e as respectivas diferenças de fase requeridas no método de Slater-Koster, construímos uma tabela mostrada no apêndice (2) que nos dá todas essas informações, considerando-se os primeiros e segundos vizinhos e a seguir, nesse mesmo apêndice, listamos os elementos de matriz de  $H$ .

Usando os mesmos valores dos parâmetros do método de ligação forte utilizados no trabalho de Pollmann e Pantelides<sup>(10)</sup>. Abaixo mostramos os valores desses parâmetros.

$E_s$	$E_p$	$V_{ss\sigma}$	$V_{sp\sigma}$	$V_{pp\sigma}^1$	$V_{pp\pi}^1$	$V_{pp\sigma}^2$	$V_{pp\pi}^2$
-4.203	0.187	-2.08	2.12	2.32	-0.52	0.58	-0.1

Na figura (1.11) apresentamos os resultados do cálculo da estrutura de banda e da densidade de estado. Como vemos, a forma da estrutura de banda está de acordo com os outros tipos de curvas obtidas através de outros métodos<sup>(11)</sup>. Entretanto ela não reproduz o valor exato da energia proibida do silício já que encontramos um valor de 1.4 eV em vez de 1.1 eV previsto experimentalmente. Também a largura da banda de condução encontrada nos nossos cálculos tem um valor menor que o experimental. Para o cálculo da densidade de estados geramos os auto-valores do hamiltoniano Slater-Koster

para 89 pontos da zona de Brillouin através do esquema do método de tetraedros explicado anteriormente. Para gerar esses 89 pontos fizemos um total de nove divisões do ponto  $\Gamma$  ao ponto  $X$  e encontramos o gap no valor de 1.4 eV.

Cálculos mais recentes realizados por Papaconstantopoulos e Economou (12) encontraram um erro menor tanto para o valor da banda proibida do silício como para a largura da banda de condução. Entretanto o método que eles utilizaram é um tanto mais complicado pois eles ajustaram um total de 20 integrais de três centros nos quais incluíram primeiros, segundos e terceiros vizinhos. Entretanto o nosso intuito não é melhorar o método de ligação forte para a estrutura de banda do silício, mas sim vermos até que ponto nossos cálculos estão coerentes com os já existentes. Efetuada essa comparação podemos utilizar o hamiltoniano e os parâmetros do cálculo do volume para descrevermos a densidade de estado para a superfície (100) do silício e a seguir trataremos de calcular os estados da interface Si-SnO<sub>2</sub>.

## 1. D - CÁLCULO DA ESTRUTURA DE BANDAS DO SnO<sub>2</sub>

O dióxido de estanho (SnO<sub>2</sub>) cristaliza-se na estrutura do rutilo tetragonal com o grupo espacial  $D_{4h}^{14}$ . A sua célula unitária é uma rede de Bravais tetragonal, contendo seis átomos, sendo dois átomos de estanho e quatro átomos de oxigênio conforme mostra a figura (14,12). Nessa figura as esferas ocas representam os átomos de estanho e as esferas cheias, são os átomos de oxigênio. Cada átomo de estanho tem seis átomos de oxigênio como vizinhos mais próximos, estando os átomos de oxigênio nos vértices de um octaedro distorcido, enquanto que os átomos de oxigênio tem três átomos de estanho como vizinhos mais próximos colocados nos vértices de um triângulo isósceles.

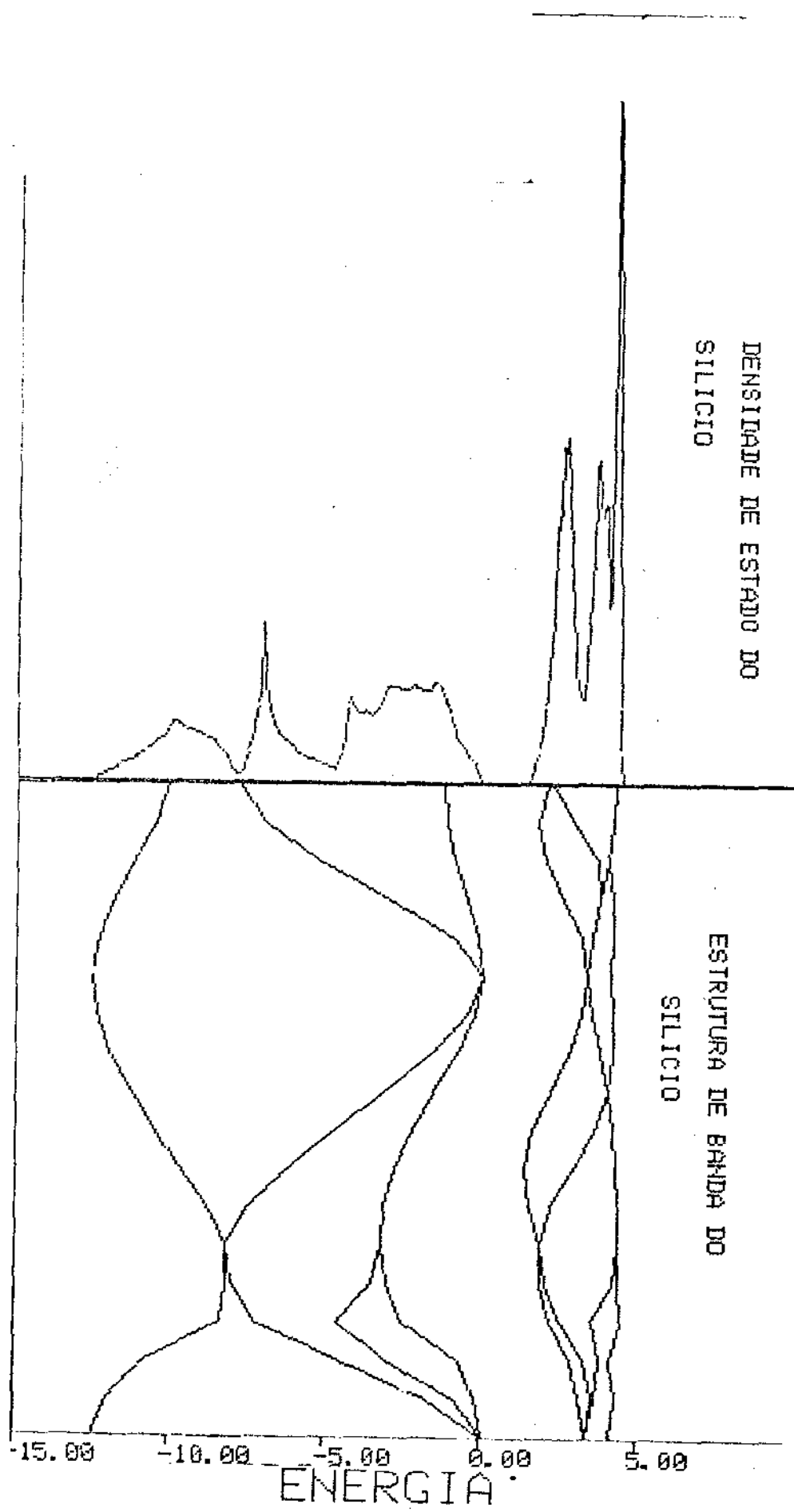


Fig. (1.11)

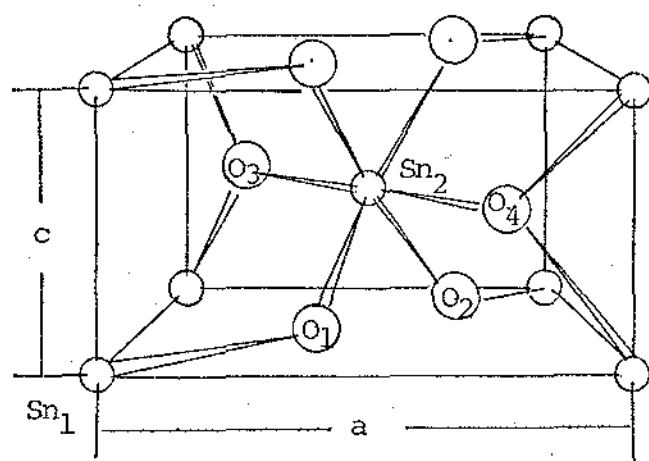


Figura (1.12)

As translações primitivas da rede são geradas pelos vetores

$$\vec{a}_1 = a\hat{i}$$

$$\vec{a}_2 = a\hat{j}$$

$$\vec{a}_3 = c\hat{k}$$

onde  $a$  e  $c$  são os parâmetros de rede e  $\hat{i}$ ,  $\hat{j}$  e  $\hat{k}$  são os vetores unitários ao longo dos eixos  $x$ ,  $y$  e  $z$ . Se nós tomarmos um dos átomos de estanho como estando localizado na origem ( $\text{Sn}(1) = (0, 0, 0)$ ), então o outro átomo de estanho encontra-se na posição  $\text{Sn}(2) = (\frac{a}{2}, \frac{a}{2}, \frac{c}{2})$  e os quatro átomos de oxigênio nas posições

$$O(1) = (au, au, 0)$$

$$O(2) = ((1-u)a, (1-u)a, 0)$$

$$O(3) = ((1/2 + u)a, (1/2 - u)a, c/2)$$

$$O(4) = ((1/2 - u)a, (1/2 + u)a, c/2)$$

onde  $u$  é um parâmetro interno da estrutura do  $\text{SnO}_2$ . É fácil de visualizar esse sistema como um prisma de corpo centrado, com moléculas de  $\text{SnO}_2$  colocadas na base e no centro do prisma. As moléculas de  $\text{SnO}_2$  colocadas na base do prisma ( $O(1)$ ,  $\text{Sn}(1)$ ,  $O(2)$ ) são todas orientadas numa mesma direção. Porém as moléculas no centro do prisma ( $O(3)$ ,  $\text{Sn}(2)$ ,  $O(4)$ ) são giradas de  $90^\circ$  em relação às moléculas da base.

Iremos daqui por diante rotular os estanhos (cátions) de A e os oxigênios (ânions) de B. Assim pela figura (1.12) vemos que cada átomo do tipo A tem dois átomos do tipo B como vizinhos mais próximos a uma distância

$$d_1(AB) = \sqrt{2}ua$$

e quatro do mesmo tipo a uma distância:

$$d_2(AB) = [2(1/2 - u)^2 a^2 + (c/2)^2]^{1/2}$$

esses dois comprimentos de ligações são iguais se o parâmetro  $u$ , assume o valor

$$u = \frac{1}{4}[1 + (c/a)^2]$$

Se além disso queremos uma coordenação octaédrica de cada átomo do tipo A, devemos ter:

$$c/a|_{\text{ideal}} = 2 - \sqrt{2}$$

Nessas condições o parâmetro interno  $u$  assume o valor de:

$$u_{\text{ideal}} = \frac{1}{2}(2 - \sqrt{2})$$

Cada átomo do tipo B tem um átomo do mesmo tipo como vizinho mais próximo a uma distância

$$d_1(BB) = \sqrt{2} (1 - 2u)a$$

oito átomos do mesmo tipo como segundos vizinhos a uma distância

$$d_2(BB) = [(\frac{a}{2})^2 + (\frac{1}{2} - 2u)^2 a^2 + (c/2)^2]^{1/2}$$

e dois átomos de mesmo tipo como terceiros vizinhos a uma distância:

$$d_3(BB) = c$$

No caso especial em que  $u$  é dado pela equação  $u_{\text{ideal}}$  essas três distâncias são iguais.

Na tabela 1 fornecemos os parâmetros de rede e as distâncias entre dois átomos quaisquer com os seus respectivos números de primeiros vizinhos para as estruturas do  $\text{SnO}_2$ .

TABELA 1

		$\text{SnO}_2$	
$a(\text{\AA})$		4.737	
$c(\text{\AA})$		3.187	
$c/a$		0.6727	
$u$		0.307	
$u^*$		0.418	
$c/a _{\text{ideal}}$		0.5857	
$u _{\text{ideal}}$		0.2928	
Tipo de Ligação	Número de Coordenação		
AB	2	$d_1 = \sqrt{2}ua$	2.056
	4	$d_2 = [2(\frac{1}{2}-u)^2 a^2 + (c/2)^2]^{1/2}$	2.052
BB	1	$d_1 = \sqrt{2}(1-2u)a$	2.585
	8	$d_2 = [(\frac{a}{2})^2 + (\frac{1}{2}-2u)^2 a^2 + (\frac{c}{2})^2]^{1/2}$	2.505
	2	$d_3 = c$	3.187

A zona de Brillouin é também tetragonal conforme mostra a figura (1.13). Com os vetores da rede recíproca sendo dados por:

$$\vec{b}_1 = (2\pi/a, 0, 0)$$

$$\vec{b}_2 = (0, 2\pi/a, 0)$$

$$\vec{b}_3 = (0, 0, 2\pi/c)$$

O grupo espacial  $D_{4h}^{14}$  é não simórfico e tem 16 operações de simetria.



tria associada com ele. A análise desse grupo foi executada por Gay, Albers e Arlinghaus<sup>(13)</sup>. No apêndice 4, daremos a forma de obter as representações irredutíveis para o ponto  $\Gamma$  desse grupo.

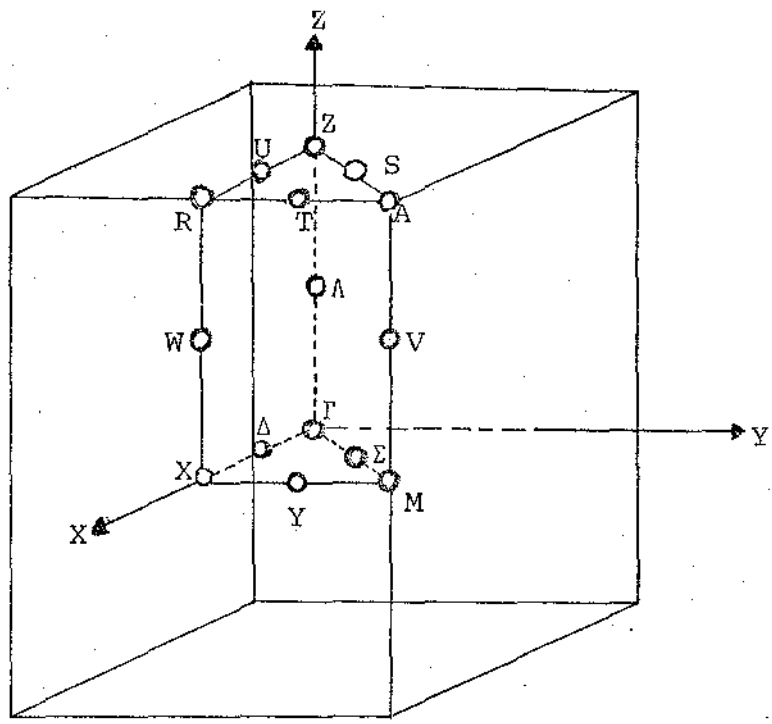


Figura (1.13)

A estrutura de banda e o gap de energia do material são encontrados a partir do modelo de Slater-Koster. Partindo de um modelo simplificado na aproximação de vizinhos mais próximos e do fato que a configuração eletrônica do átomo de estanho  $[Kr]4d^{10}5s^25p^2$  que ocorre no grupo IV da tabela periódica e a do oxigênio ser  $[He]2s^22p^4$ , escolhemos os orbitais s e p das camadas não completas para descrever as bandas de valência e de condução.

Portanto para o caso do átomo de estanho (cátions) formarem orbitais do tipo s e p da maneira que os elementos de matriz da diagonal serão rotulados por:

$$\langle s^C | H | s^C \rangle = E_s^{est}$$

$$\langle p^C | H | p^C \rangle = E_p^{est}$$

enquanto que os átomos de oxigênios (ânions) serão descritos através de orbital do tipo p sendo seus elementos de matriz da diagonal rotulados por:

$$\langle p^a | H | p^a \rangle = E_p^{\text{Oxi}}$$

Observemos que deveríamos ter para elementos de matriz, os orbitais do tipo  $p$  dois valores diferentes de energia, isto é,  $E_{p_x} = E_{p_y} = E_{p_z}$ , devido ao tipo de estrutura mostrada na figura (1.12), já que temos  $a = b \neq c$ . Entretanto em nossos cálculos iremos supor um mesmo valor para cada um desses elementos de matriz.

As integrais de dois centros que surgirão no decorrer dos nossos cálculos são mostradas abaixo.

$$\langle \text{Sn}(s) | H | \text{O}(p) \rangle \rightarrow V_{sp \sigma}$$

$$\langle \text{Sn}(p) | H | \text{O}(p') \rangle \rightarrow \begin{matrix} V_{pp' \sigma} \\ V_{pp' \pi} \end{matrix}$$

$$\langle \text{O}(p) | H | \text{O}(p) \rangle \rightarrow \begin{matrix} V_{p p \sigma} \\ V_{p p \pi} \end{matrix}$$

Com a escolha das funções atômicas localizadas sobre os cátions e os ânions teremos um total de vinte funções sendo oito funções dos orbitais atômicos  $5s^2 5p^2$  dos dois átomos de estanho da célula unitária (2 X 1 função do tipo  $s$  do Sn) mais (2 X 3 funções do tipo  $p$  do Sn) e doze funções do orbital atômico  $2p^5$  dos quatro de oxigênio da nossa célula unitária (4 X 3 funções do tipo  $p$  do oxigênio).

Utilizando ainda o fato das funções de Löwdin ortonormais terem a mesma simetria dos orbitais atômicos, usaremos a formulação LCAO ("Linear Combination of Atomic Orbitals") de Slater-Koster. Assim a função de onda de Bloch mais geral terá a forma:

$$\psi(\vec{r}, \vec{k}) = \sum_{v,i=1}^{20} a_i e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_v + \vec{\rho}_i)} \phi_i(\vec{r} - \vec{R}_v - \vec{\rho}_i)$$

onde  $\vec{R}_v$  é um vetor da rede no espaço real,  $\vec{\rho}_i$  é um vetor não primitivo que especifica o centro da  $i$ -ésima função localizada den-

tro da célula unitária, e os  $\phi_i$  centrados em  $\vec{R}_V + \vec{\rho}_i$  são as vinte funções localizadas escolhidas. Os  $a_i$  são constantes arbitrárias que são encontradas através da solução da equação secular.

No apêndice 3 mostramos as tabelas que nos dão os cosenos diretores e as fases ( $\exp i\vec{k} \cdot \Delta\vec{R}$ ) que devem ser utilizadas para o cálculo das integrais de dois centros de Slater-Koster e a seguir listaremos os elementos de matriz.

## CONCLUSÕES

O cálculo da estrutura de banda do  $\text{SnO}_2$  é mostrado nas figuras (1.14), (1.15) e (1.16) através dos gráficos dos níveis de energia ao longo das linhas de alta simetria da zona de Brillouin e pelos gráficos da densidade de estado.

Os auto valores de energia para o cálculo da estrutura de bandas foi efetuado através dos pontos  $\Gamma$ , X, M, Z, A e R da figura (1.13) e a densidade de estado foi efetuada seguindo as equações encontradas na seção 1.B. No caso fizemos 7 divisões do ponto  $\Gamma$  ao ponto X, dando um total de 196 tetraedros.

Na figura (1.14) mostramos a estrutura eletrônica e a densidade de estados para o caso em que estamos considerando os átomos de estanho constituídos de orbitais do tipo s e do tipo p e os átomos de oxigênio constituído apenas de orbital do tipo p. Nesse caso, como discutimos anteriormente, calculamos os auto valores e auto vetores de um determinante de dimensão 20 X 20. A característica principal dessa estrutura de banda é a existência de um gap direto de valor aproximadamente de 3.6 eV. Uma análise detalhada aplicando a teoria de grupo para o ponto  $\Gamma$  ( $k_x = k_y = k_z = 0$ ) é mostrado no apêndice 4, onde encontramos as combinações lineares simetrizadas dos orbitais s e p para o átomo de estanho e a do orbital p do átomo de oxigênio da nossa célula unitária. Essas

combinações lineares simetrizadas são calculadas no apêndice 4.

Também encontramos nesse mesmo apêndice os auto-valores de energia para cada uma das representações irredutíveis do ponto  $\Gamma$ , dados através de uma sequência de equações.

Dessa maneira, podemos através das combinações lineares simetrizadas dos orbitais e dos cálculos dos auto-vetores encontrados na resolução da equação matricial concluir que o fundo da banda de condução e o topo da banda de valência tem simetria  $\Gamma_1^+$  e  $\Gamma_3^+$  respectivamente. O mesmo resultado para os valores de energia em relação as representações irredutíveis no ponto  $\Gamma$  podem ser encontrados através das equações no apêndice 4. Vale salientar que esse resultado está de acordo com a medida ótica do volume do  $\text{SnO}_2$  executado por Agekyan <sup>(14)</sup> e com o cálculo da estrutura de banda realizado por Robertson <sup>(15)</sup>.

Nos nossos cálculos utilizamos como valores para os parâmetros de Slater-Koster os de Robertson <sup>(15)</sup> com algumas modificações de sinais. Abaixo damos os valores desses parâmetros.

$$\begin{aligned} E_s^{\text{est}} &= -9.8 \text{ eV} & E_p^{\text{est}} &= -5.0 \text{ eV} & E_p^{\text{oxi}} &= -14.3 \text{ eV} & V_{sp^1\sigma} &= -2.85 \text{ eV} \\ V_{pp^1\sigma} &= 3.01 \text{ eV} & V_{pp^1\pi} &= -0.3 \text{ eV} & V_{p^1p^1\sigma} &= 0.7 \text{ eV} & V_{p^1p^1\pi} &= -0.05 \text{ eV} \\ V_{pp^2\sigma} &= 0.39 \text{ eV} & V_{p^2p^2\pi} &= -0.02 \text{ eV} & V_{p^1p^3\sigma} &= 0.23 \text{ eV} & V_{p^1p^3\pi} &= -0.01 \text{ eV} \end{aligned}$$

A figura (1.15) mostra o cálculo da estrutura de banda no caso em que zeramos todas as interações entre os orbitais  $p$  dos átomos de oxigênio. Nesse caso vemos que a contribuição desses orbitais para o topo da banda de valência é relevante. Essa conclusão também pode ser tirada das equações de auto-valores das representações irredutíveis no ponto  $\Gamma$  realizado no apêndice 4.

Por último, na figura (1.16) mostramos o gráfico da banda

de energia e da densidade de estados para o caso em que não consideramos o estado  $p$  dos átomos de estanho. Nesse caso teremos uma matriz de dimensões  $14 \times 14$ . Comparando esse gráfico com o da figura (1.14) verificamos que a contribuição do estado  $p$  dos átomos de estanho se localizam no topo da banda de condução, enquanto que o fundo da banda de condução é predominantemente composta de orbital do tipo  $s$  dos átomos de estanho.

#### Agradecimento

Gostaríamos de agradecer ao Professor Steven Louie da Universidade da Califórnia, Berkely, pela cessão do programa para cálculo de densidade de estados de redes cúbicas e hexagonais. Este programa foi por nós estendido para tratar redes tetragonais.

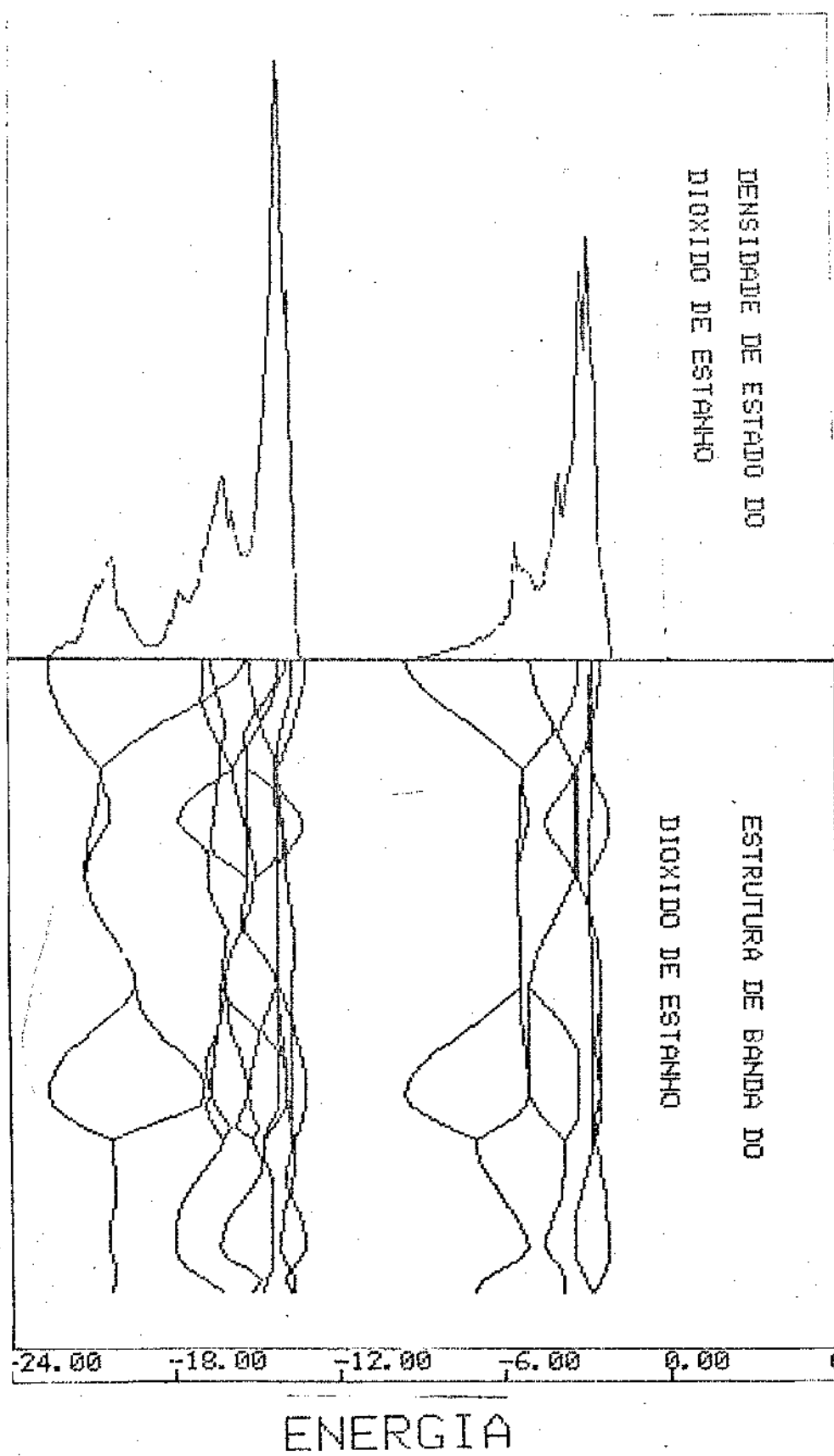


Fig. (1.14)

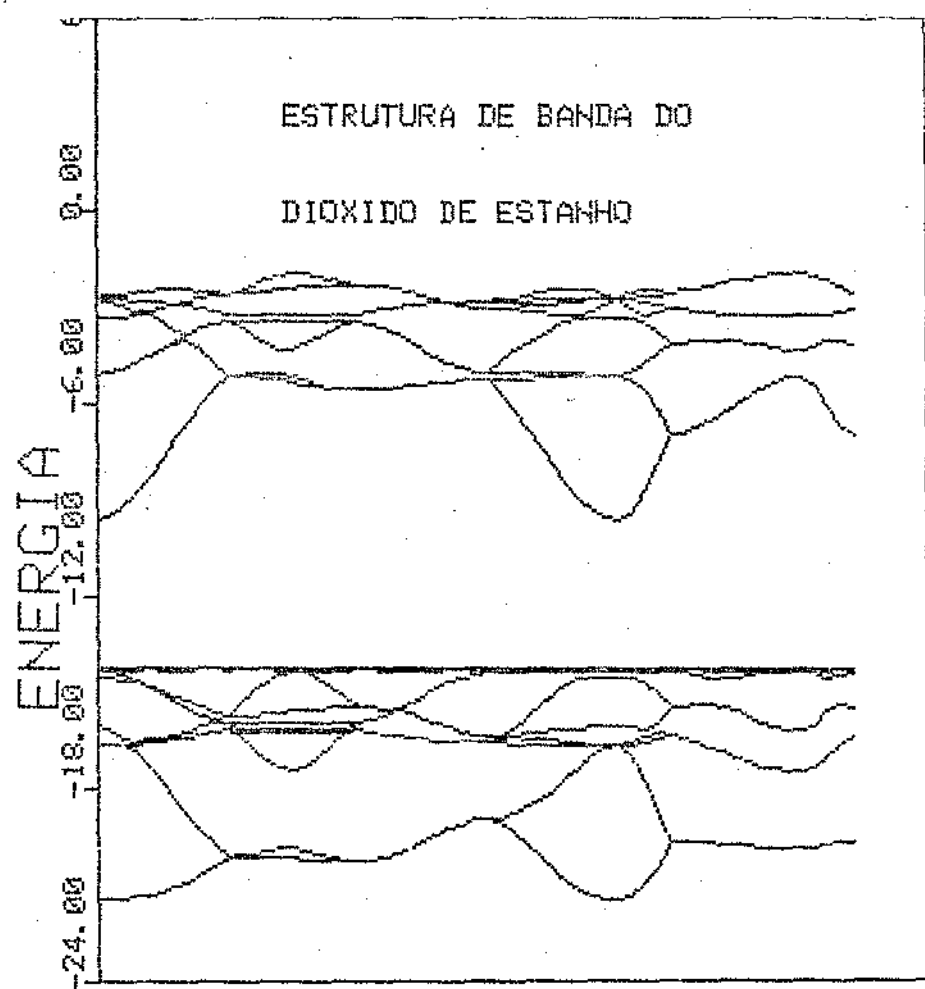


Fig. (1.15)

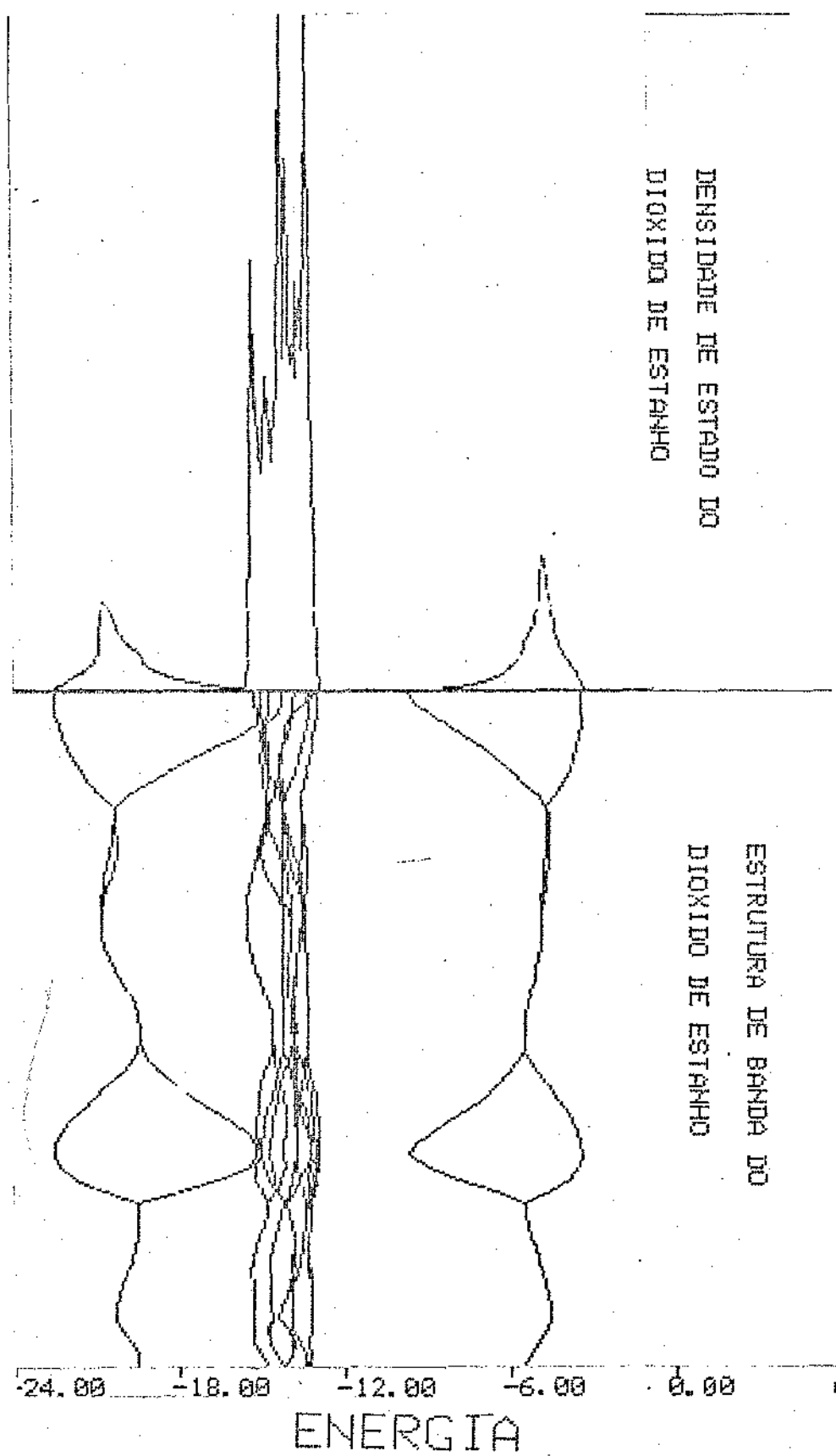


Fig. (1.16)



# REFERÊNCIAS

1. F. Bloch, Z. Physik 52, 555 (1928)
2. P.O. Löwdin, J. Chem. Phys. 18, 365 (1950)
3. (a) D.J. Chadi and M.L. Cohen, Phys. Status Solidi B 68, 405 (1975). (b) S.T. Pantelides and W.A. Harrison, Phys. Rev. B 11, 3006 (1975). (c) K.C. Pandey and J.C. Phillips, Phys. Rev. B 13, 750 (1976)
4. E.O. Kane, Phys. Rev. B 13, 3478 (1976)
5. D.J. Chadi, Phys. Rev. B 16, 3572 (1977)
6. J.C. Slater and G.F. Koster, Phys. Rev. 94, 1498 (1954)
7. G. Lemman and M. Taut, Phys. Status Solidi B 54, 469 (1972)
8. O. Jepsen and O.K. Andersen, Solid State Commun. 9, 1763 (1971)
9. Gilat G. and Raubenheimer L.J., Phys. Rev. 144, 390 (1966), and Phys. Rev. 157, 586 (1967)
10. J. Pollmann and S.T. Pantelides, Phys. Rev. B 18, 5524 (1978)
11. (a) G. Dresselhaus and M.S. Dresselhaus, Phys. Rev. 160, 649 (1967). (b) Chelikowsky, J.R. and M.L. Cohen, Phys. Rev. B 10 (1975)
12. D.A. Papaconstantopoulos and E.N. Economou, Phys. Rev. B 22, 2903 (1980)
13. J.G. Gay, W.A. Albers, Jr. and F.J. Arlinghaus, J. Phys. Chem. Solids, 28, 1449 (1968)
14. V.T. Agekyan, Phys. Status Solidi (a), 43, 11 (1977)
15. J. Robertson, J. Phys. C, 12, 4767 (1979).

## CAPÍTULO II

### 2.A - DENSIDADE DE ESTADOS DE SUPERFÍCIES.

Iremos agora calcular a densidade de estados eletrônicos nas superfícies de cristais e para isso devemos determinar a função de Green de um cristal semi-infinito.

Formamos o cristal semi-infinito partindo de um cristal perfeito (infinito), seccionando-o por um plano de clivagem imaginário na direção de interesse. Esse corte através da rede pode ser paralelo a uma das faces do cristal ou formar qualquer ângulo com essa face. Em consequência, ficarão expostos a superfície um conjunto diferente de átomos. Em outras palavras, a densidade e a disposição dos átomos do cristal no plano superficial, dependem da orientação do plano de clivagem com respeito à rede cristalina. A forma dos cortes são designadas mediante um sistema de índice. No que se segue, o termo cristal clivado será reservado para a estrutura do cristal semi-infinito, enquanto que o termo superfície designará o plano de átomos imediatamente adjacente ao de clivagem.

Devemos calcular a função de Green para a superfície e para isso é necessário obtermos os elementos de matriz do hamiltoniano. Faremos a hipótese de que o cristal clivado preserva a simetria translacional da rede paralela ao plano de clivagem. Exploramos esse fato introduzindo um conjunto ortonormal completo de estados com um vetor de Bloch bidimensional.

Os sítios atômicos, em cada plano paralelo ao de clivagem, formam um arranjo bidimensional periódico. Se escolhermos a origem de coordenadas em algum sítio sobre a superfície, qualquer outro sítio nessa superfície é localizado por um vetor  $\vec{R}_n$  que é paralelo ao plano de clivagem. O vetor que localiza um átomo arbitrário nes

sa superfície é então dado por:

$$\vec{R} = n\vec{d} + \vec{R}_n + \vec{r}_{\mu\nu}$$

onde  $\vec{d}$  é um vetor normal ao plano de clivagem cujo módulo é o espaçamento entre planos cristalográficos adjacentes paralelos a superfície; o índice  $n$  refere-se as camadas, isto é, átomos que se encontram no mesmo plano e  $\vec{r}_{\mu\nu}$  é um vetor de translação paralelo ao plano de clivagem que indica as posições dos átomos na célula unitária.

Podemos agora escrever as funções de onda no plano  $n\mu\nu$  como uma combinação linear dos orbitais atômicos de um mesmo plano como:

$$|\vec{k}_n n\mu\nu\rangle = \frac{1}{\sqrt{N_n}} \sum_{\vec{R}_n} e^{i\vec{k}_n \cdot (\vec{R}_n + \vec{r}_{\mu\nu})} |n\vec{d} + \vec{R}_n + \vec{r}_{\mu\nu}\rangle \quad (2.1)$$

os quais são funções tipo Bloch com respeito a uma translação paralela ao plano de clivagem, porém estando localizadas no  $n$ -ésimo plano cristalográfico.  $\vec{k}_n$  é o vetor de onda paralelo ao plano de clivagem e  $N_n$  é o número de átomos por camadas. O índice  $\nu$  rotula as sub-redes que existem em cada camada e  $\mu$  rotula diferentes átomos no mesmo plano. O vetor  $\vec{k}_n$  é um bom número quântico se não existe arranjo na direção paralela à superfície.

## 2.B - FORMALISMO.

Vamos escolher dois dos três vetores de translação primitivo  $\vec{a}$  e  $\vec{b}$  como sendo paralelos ao plano da superfície. O terceiro,  $\vec{d}$ , é o vetor normal ao plano de clivagem. Rotulemos as várias células primitivas na forma  $m_1\vec{a} + m_2\vec{b} + m_3\vec{d}$  onde  $m_1$ ,  $m_2$  e  $m_3$

são números inteiros mas restringindo a variável  $m_3$  para valores maiores ou igual a zero. Observe que o valor  $m_3|\vec{d}|$  indica a localização da camada a partir da superfície do cristal clivado.

Supondo que hamiltoniano  $H$  não se altere por uma translação  $\vec{R}_n = m_1\vec{a} + m_2\vec{b}$ , segue-se que os componentes do vetor de onda nas direções  $\vec{k}_a$  e  $\vec{k}_b$  são conservados, e os auto-estados do sistema podem ser classificados de acordo com seus valores de  $\vec{k}_n = l_1\vec{k}_a + l_2\vec{k}_b$ . Estes estados pertencentes a vetores particulares de  $\vec{k}_n$  são expandidos em termos dos orbitais de camada de acordo com a equação (2.1).

O hamiltoniano do cristal é definido por:

$$H_{n' n'}^{\mu\nu \mu' \nu'}(\vec{k}) = \sum_{\vec{k}} \sum_{\substack{n\mu\nu \\ n'\mu'\nu'}} \langle n\vec{k} \mu\nu | H | n'\vec{k} \mu' \nu' \rangle \langle n'\vec{k} \mu' \nu' | n\vec{k} \mu\nu \rangle \quad (2.2)$$

Como o hamiltoniano comuta com todo operador de translação paralelo a superfície, temos:

$$\begin{aligned} \langle n\vec{k} \mu\nu | H | n'\vec{k} \mu' \nu' \rangle &= \delta_{\vec{k}, \vec{k}'} \langle n\vec{k} \mu\nu | H | n'\vec{k} \mu' \nu' \rangle \\ &= \delta_{\vec{k}, \vec{k}'} H_{nn'}(\vec{k}, \mu\nu, \mu' \nu') \end{aligned} \quad (2.3)$$

Logo:

$$H_{n' n'}^{\mu\nu \mu' \nu'}(\vec{k}) = \sum_{\vec{k}} \sum_{n, n'} \sum_{\substack{\mu\nu \\ \mu'\nu'}} H_{nn'}(\vec{k}, \mu\nu, \mu' \nu') |n'\vec{k} \mu' \nu' \rangle \langle n\vec{k} \mu\nu | \quad (2.4)$$

Observe-se que na notação de Dirac  $|n\vec{k} \mu\nu \rangle$  é o estado de Bloch associado a função:

$$\langle \vec{r} | n\vec{k} \mu\nu \rangle = \frac{1}{\sqrt{N_n}} \sum_{\vec{R}_n} e^{i\vec{k}_n \cdot (\vec{R}_n + \vec{r}_{\mu\nu})} |n\vec{d} + \vec{R}_n + \vec{r}_{\mu\nu} \rangle \quad (2.5)$$

e que o  $|\vec{n}\vec{k}_{\mu\nu}\rangle$  estão normalizadas, isto é:

$$\langle \vec{n}\vec{k}_{\mu\nu} | \vec{n}'\vec{k}'_{\mu'\nu'} \rangle = \delta_{\vec{k},\vec{k}'} \delta_{n,n'} \delta_{\mu,\mu'} \delta_{\nu,\nu'} \quad (2.6)$$

satisfazendo a relação de completeza

$$\sum_{\vec{n}\vec{k}_{\mu\nu}} |\vec{n}\vec{k}_{\mu\nu}\rangle \langle \vec{n}\vec{k}_{\mu\nu}| = I \quad (2.7)$$

Aplicando a equação (2.4) em (2.3), encontramos:

$$H_{nn'}(\vec{k}, \mu\nu, \mu'\nu') = \frac{1}{\sqrt{N_n}} \sum_{\vec{R}_n} e^{i\vec{k}_n(\vec{R}_n - \vec{r}_{\mu\nu} + \vec{r}_{\mu'\nu'})} \langle n\mu\nu\vec{R}_n | H | n'\mu'\nu'\vec{R}_n \rangle \quad (2.8)$$

onde  $|n\mu\nu\vec{R}_n\rangle$  é o estado associado a função atômica localizada sobre a n-ésima camada.

A função de Green para o cristal clivado é obtido utilizando a equação de Dyson

$$G = \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \sum_{\vec{n}\vec{k}_{\mu\nu}} \frac{|\vec{n}\vec{k}_{\mu\nu}\rangle \langle \vec{n}\vec{k}_{\mu\nu}|}{E + i\epsilon - H} = \sum_{\vec{n}\vec{k}_{\mu\nu}} \frac{|\vec{n}\vec{k}_{\mu\nu}\rangle \langle \vec{n}\vec{k}_{\mu\nu}|}{E^+ - H} \quad (2.9)$$

onde o superescrito (+) em E na segunda forma é a notação para a expressão completa que envolve o limite  $\epsilon \rightarrow 0$ . Reescrevendo a equação (2.9) na forma

$$E^+G - HG = I \quad (2.10)$$

expressamos os elementos de matriz do operador de Green em função do conjunto completo de auto-soluções de Bloch do hamiltoniano.

$$\begin{aligned} \langle \psi_n^{\mu\nu}(\vec{r}, \vec{k}_n) | E^+G | \psi_n^{\mu'\nu'}(\vec{r}, \vec{k}_n) \rangle &= \langle \psi_n^{\mu\nu}(\vec{r}, \vec{k}_n) | \psi_n^{\mu'\nu'}(\vec{r}, \vec{k}_n) \rangle \\ &+ \langle \psi_n^{\mu\nu}(\vec{r}, \vec{k}_n) | HG | \psi_n^{\mu'\nu'}(\vec{r}, \vec{k}_n) \rangle \end{aligned} \quad (2.11)$$

Aplicando a equação de completeza (2.7) entre os operadores HG da equação (2.11), temos:

$$E^+ < \psi_n^{\mu\nu}(\vec{r}, \vec{k}_n) | G | \psi_{n'}^{\mu'\nu'}(\vec{r}, \vec{k}_{n'}) > = \delta_{\vec{k}_n, \vec{k}_{n'}} \delta_{n, n'} \delta_{\mu, \mu'} \delta_{\nu, \nu'} \\ + \sum_{\substack{n'' \\ \mu'' \nu''}} < \psi_n^{\mu\nu}(\vec{r}, \vec{k}_n) | H | \psi_{n''}^{\mu''\nu''}(\vec{r}, \vec{k}_{n''}) > < \psi_{n''}^{\mu''\nu''}(\vec{r}, \vec{k}_{n''}) | G | \psi_{n'}^{\mu'\nu'}(\vec{r}, \vec{k}_{n'}) > \quad (2.12)$$

Definindo

$$G_n^{\mu\nu \mu'\nu'}(\vec{r}, \vec{k}_n) = < \psi_n^{\mu\nu}(\vec{r}, \vec{k}_n) | G | \psi_{n'}^{\mu'\nu'}(\vec{r}, \vec{k}_{n'}) > \quad (2.13) \\ H_n^{\mu\nu \mu'\nu'}(\vec{r}, \vec{k}_n) = < \psi_n^{\mu\nu}(\vec{r}, \vec{k}_n) | H | \psi_{n'}^{\mu'\nu'}(\vec{r}, \vec{k}_{n'}) >$$

e substituindo na equação (2.12), obtemos:

$$E^+ G_n^{\mu\nu \mu'\nu'}(\vec{r}, \vec{k}_n) = \delta_{\vec{k}_n, \vec{k}_{n'}} \delta_{n, n'} \delta_{\mu, \mu'} \delta_{\nu, \nu'} + \\ \sum_{\substack{n'' \\ \mu'' \nu''}} H_n^{\mu\nu \mu''\nu''}(\vec{r}, \vec{k}_n) G_{n''}^{\mu''\nu'' \mu'\nu'}(\vec{r}, \vec{k}_{n''}) \quad (2.14)$$

Observe-se que podemos relacionar a função de Green dada pela equação (2.9) com a densidade de estados através da identidade.

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \frac{1}{x + i\epsilon} = P\left(\frac{1}{x}\right) - i\pi \delta(x) \quad (2.15)$$

que expressa uma relação entre operações no seguinte sentido:

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \frac{f(x)}{x + i\epsilon} dx = p \int \frac{f(x) dx}{x} - i\pi f(0) \quad (2.16)$$

onde  $\tilde{p}$  denota a parte principal de Cauchy. Expressando a equação

(2.9) em termo da identidade (2.15), vem:

$$G(E^+) = \sum_m |m\rangle \langle m| \left\{ p\left(\frac{1}{E^+ - H_m}\right) - i\pi\delta(E^+ - H_m) \right\} \quad (2.17)$$

onde  $m$  caracteriza o conjunto de números quânticos dados na equação (2.9).

A parte imaginária de  $G(E)$  é dada por:

$$-\frac{1}{\pi} \text{Im} G(E^+) = \sum_m |m\rangle \langle m| \delta(E - H_m) \quad (2.18)$$

e a densidade de estados para a energia  $E$  é obtida do traço de  $G$ , através da equação

$$\sum_m \delta(E - H_m) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \text{Tr} G(E^+) \quad (2.19)$$

A densidade de estados é dada por:

$$\rho(m, E) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \langle m | G(E^+) | m \rangle \quad (2.20)$$

## 2.B - CÁLCULO DA DENSIDADE LOCAL DE ESTADOS PARA A SUPERFÍCIE (100) DO Si.

Estamos interessados em encontrar a função de Green para a superfície ideal (100) do silício. Uma superfície ideal é definida como uma limitação abrupta do volume do cristal, de modo a deixar todas as interações intra e interatômicas inalteradas ou reduzi-las a zero. Dessa maneira nenhum novo parâmetro é utilizado no cálculo da densidade de estados da superfície. Portanto o nosso modelo se baseará na hipótese de que no cristal clivado semi-infinito os átomos da superfície mantêm suas posições ideais. Clivamos o cristal na direção cristalográfica (100) e obtemos uma série infinita de camadas, onde no caso do silício cada camada é constituída de duas sub-redes.

O arranjo geométrico dos átomos da superfície (100) do silício é mostrado na figura abaixo.

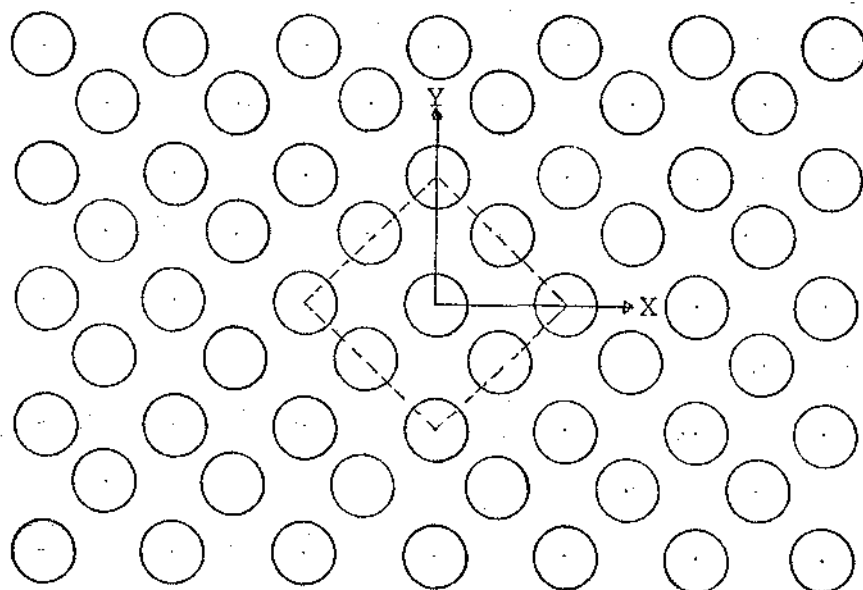
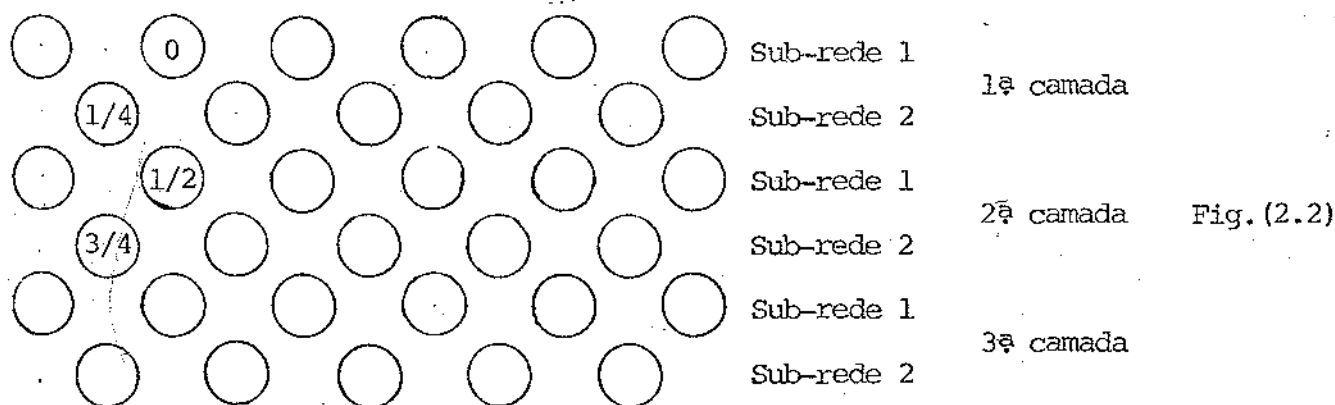


Figura (2.1)

Na figura (2.2) as frações indicam as alturas acima do cristal clivado em unidades da aresta do cubo da célula unitária convencional. Os pontos 0 e  $1/2$  estão sobre uma rede fcc e os pontos  $1/4$  e  $3/4$  estão sobre uma rede análoga mas deslocada de um quarto do comprimento ao longo da diagonal do cubo.

No nosso modelo formamos a superfície através de camadas contendo cada uma delas duas sub-redes. A figura (2.2), uma vista em outra direção, mostra as camadas com as respectivas sub-redes.



Na figura (2.1) indicamos através das linhas pontilhadas a célula unitária bidimensional. Ela contém um átomo em cada sub-re



de. Portanto teremos para a superfície (100) do Si dois átomos por camada. Como estamos supondo no nosso modelo de hamiltoniano de ligação forte que cada átomo é formado de orbitais do tipo  $s$  e  $p$ , as dimensões das matrizes envolvidas para essa superfície é:

$$2(\text{um orbital tipo } s) + 3(\text{orbitais do tipo } p_x, p_y \text{ e } p_z) = 8$$

Consideramos no modelo de Slater-Koster para essa superfície interações entre primeiros e segundos vizinhos. Os valores dos parâmetros envolvidos na notação padrão serão os mesmos do volume usados no capítulo 1.

A correspondente zona de Brillouin bidimensional é mostrada na figura abaixo.

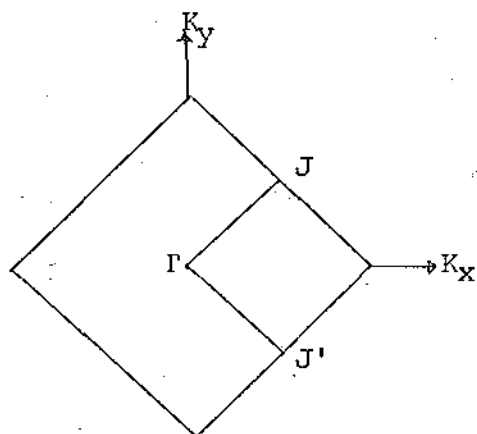


Figura (2.3)

Com as informações referentes a parte geométrica da superfície e com o dimensionamento das matrizes envolvidas podemos partir para calcular os elementos de matriz diagonal do operador de Green para cada camada. Supondo que todas as hipóteses da seção 2.A são satisfeitas, podemos aplicar a equação (2.14) e obtermos o seguinte conjunto infinito de equações:

$$(z(E) - H_{00}(\vec{k}_n)) G_{00}(\vec{k}_n, E) = I + H_{01}(\vec{k}_n) G_{10}(\vec{k}_n, E)$$

$$(z(E) - H_{11}(\vec{k}_n)) G_{10}(\vec{k}_n, E) = H_{10}(\vec{k}_n) G_{00}(\vec{k}_n, E) + H_{12}(\vec{k}_n) G_{20}(\vec{k}_n, E)$$

$$(z(E) - H_{22}(\vec{k}_n)) G_{20}(\vec{k}_n, E) = H_{21}(\vec{k}_n) G_{10}(\vec{k}_n, E) + H_{23}(\vec{k}_n) G_{30}(\vec{k}_n, E)$$

$$(z(E) - H_{33}(\vec{k}_n)) G_{30}(\vec{k}_n, E) = H_{31}(\vec{k}_n) G_{20}(\vec{k}_n, E) + H_{34}(\vec{k}_n) G_{40}(\vec{k}_n, E)$$

.

.

.

.

(2.21)

$$(z(E) - H_{nn}(\vec{k}_n)) G_{n0}(\vec{k}_n, E) = H_{n,n-1}(\vec{k}_n) G_{n-10}(\vec{k}_n, E) + H_{n,n+1}(\vec{k}_n) G_{n+10}(\vec{k}_n, E)$$

Devemos encontrar um meio de desacoplar essas equações, mas antes de iniciarmos esse procedimento, podemos reescrevê-las de uma maneira mais simplificada. Essa simplificação vem da própria geometria dos átomos da superfície (100) do Si e do fato de considerarmos apenas interação de curto alcance, isto é, apenas ocorre acoplamento entre as sub-redes de uma mesma camada, na construção do hamiltoniano intracamada. Devido a esse fato as matrizes dos hamiltonianos das camadas são todas iguais, isto é:

$$H_{00}(\vec{k}_n) = H_{11}(\vec{k}_n) = H_{22}(\vec{k}_n) = \dots = H_{nn}(\vec{k}_n) = H_0$$

Os elementos de matriz do hamiltoniano  $H_0$  são obtidos através do cálculo de estrutura de banda no volume do Si apresentado no capítulo 1. Para tanto, é necessário apenas não considerarmos a contribuição dos vizinhos na componente  $+z$ , isto é, tornar  $\gamma = 0$  e a componente da diferença de fase na componente  $-z$  ser igual a um, isto é,  $\gamma^* = 1$ . Além disso deve ser notado que como cada camada é formada apenas de duas sub-redes, então a contribuição nos segundos vizinhos é nula. Por exemplo, o elemento de matriz  $\langle S_1 | H | P_{x2} \rangle$  do apêndice (2) é dado por

$$\langle S_1 | H | P_{x2} \rangle = -\frac{1}{3} (\alpha\beta\gamma + \alpha\beta^*\gamma^* - \alpha^*\beta\gamma^* - \alpha^*\beta^*\gamma) V_{sp\sigma}$$

então para a superfície esse elemento de matriz intracamada toma a forma:

$$\langle s_1 | H | p_{x2} \rangle = \frac{1}{3} V_{sp\sigma} (\alpha\beta^* - \alpha^*\beta)$$

Os mesmos argumentos usados no cálculo de  $H_0$  podem ser utilizados para construir as matrizes de interação entre as camadas. Nesse caso pode ser mostrado que:

$$H_{01}(\vec{k}_n) = H_{12}(\vec{k}_n) = H_{23}(\vec{k}_n) = \dots = H_{n,n+1}(\vec{k}_n) = H_{01}$$

$$H_{10}(\vec{k}_n) = H_{21}(\vec{k}_n) = H_{32}(\vec{k}_n) = \dots = H_{n+1,n}(\vec{k}_n) = H_{10}$$

Os elementos de matriz diferentes de zero de  $H_{01}$  usando a mesma convenção do capítulo 1 e com o auxílio da figura (2.1), são mostrados abaixo.

	$s_1$	$s_2$	$p_{x1}$	$p_{y1}$	$p_{z1}$	$p_{x2}$	$p_{y2}$	$p_{z2}$
$s_1$								
$s_2$	X		X	X	X			
$p_{x1}$								
$p_{y1}$								
$p_{z1}$								
$p_{x2}$	X		X	X	X	+	+	+
$p_{y2}$	X		X	X	X	+	+	+
$p_{z2}$	X		X	X	X	+	+	+

Onde o símbolo  $X(+)$  indica o elemento de matriz da interação da sub-rede 2 da 1ª camada com a sub-rede 1(2) da 2ª camada.

Observe que a matriz  $H_{10}$  está relacionada com a matriz  $H_{01}$

da seguinte maneira:

$$H_{10}(i,j) = H_{01}(j,i)^* \quad \text{a soma efetuada em relação a 1º vizinho}$$

$$H_{10}(i-3,j-3) = H_{01}(i,j)^* \quad i,j = 6, 7, 8 \quad \text{a soma efetuada em relação a 2º vizinho.}$$

Para encontrar esse elemento de matriz usamos novamente o apêndice 2, considerando  $\gamma = 0$  e  $\gamma^* = 1$  e que no caso da soma ser efetuada em relação aos segundos vizinhos apenas contribuem átomos que se encontram a uma distância  $z = -a/2$ .

Reescrevendo o conjunto de equações (2.21) em relação aos hamiltonianos  $H_0$ ,  $H_{01}$  e  $H_{10}$ , vem:

$$\begin{aligned} (z(E) - H_0(\vec{k}_n))G_{00}(\vec{k}_n, E) &= I + H_{01}(\vec{k}_n)G_{10}(\vec{k}_n, E) \\ (z(E) - H_0(\vec{k}_n))G_{10}(\vec{k}_n, E) &= H_{10}(\vec{k}_n)G_{00}(\vec{k}_n, E) + H_{01}(\vec{k}_n)G_{20}(\vec{k}_n, E) \\ (z(E) - H_0(\vec{k}_n))G_{20}(\vec{k}_n, E) &= H_{10}(\vec{k}_n)G_{10}(\vec{k}_n, E) + H_{01}(\vec{k}_n)G_{30}(\vec{k}_n, E) \\ &\vdots \\ &\vdots \end{aligned} \quad (2.24)$$

$$(z(E) - H_0(\vec{k}_n))G_{n0}(\vec{k}_n, E) = H_{10}(\vec{k}_n)G_{n-1,0}(\vec{k}_n, E) + H_{01}(\vec{k}_n)G_{n+1,0}(\vec{k}_n, E)$$

Iremos agora aplicar o método de renormalização proposto por Gonçalves da Silva e Koiller<sup>(1)</sup> para desacoplar as funções de Green. Para isso devemos no conjunto de equações (2.24) expressar as funções de Green ímpares em função das funções de Green pares. Logo,

$$G_{10}(\vec{k}_n, E) = (z(E) - H_0(\vec{k}_n))^{-1} H_{10}(\vec{k}_n) G_{00}(\vec{k}_n, E) + (z(E) - H_0(\vec{k}_n))^{-1} H_{01}(\vec{k}_n) G_{20}(\vec{k}_n, E)$$

$$G_{30}(\vec{k}_n, E) = (z(E) - H_0(\vec{k}_n))^{-1} H_{10}(\vec{k}_n) G_{20}(\vec{k}_n, E) + (z(E) - H_0(\vec{k}_n))^{-1} H_{01}(\vec{k}_n) G_{40}(\vec{k}_n, E)$$

$\vdots$

Substituindo os valores de  $G_{10}(\vec{k}_n, E)$ ,  $G_{30}(\vec{k}_n, E)$ ... etc nas funções de Green pares dadas através do conjunto de equações (2.24), encontramos:

$$\begin{aligned}
 [z(E) - H_0(\vec{k}_n) - H_{01}(\vec{k}_n)(z(E) - H_0(\vec{k}_n))^{-1}H_{10}(\vec{k}_n)] G_{00}(\vec{k}_n, E) \\
 = I + H_{01}(\vec{k}_n)(z(E) - H_0(\vec{k}_n))^{-1}H_{01}(\vec{k}_n)G_{20}(\vec{k}_n, E) \\
 [z(E) - H_0(\vec{k}_n) - H_{10}(\vec{k}_n)(z(E) - H_0(\vec{k}_n))^{-1}H_{01}(\vec{k}_n)(z(E) - H_0(\vec{k}_n))^{-1}H_{10}(\vec{k}_n)] G_{20}(\vec{k}_n, E) \\
 = H_{10}(\vec{k}_n)(z(E) - H_0(\vec{k}_n))^{-1}H_{10}(\vec{k}_n)G_{00}(\vec{k}_n, E) + H_{01}(\vec{k}_n)(z(E) - H_0(\vec{k}_n))^{-1}H_{10}(\vec{k}_n)G_{40}(\vec{k}_n, E) \\
 [z(E) - H_0(\vec{k}_n) - H_{10}(\vec{k}_n)(z(E) - H_0(\vec{k}_n))^{-1}H_{01}(\vec{k}_n)(z(E) - H_0(\vec{k}_n))^{-1}H_{10}(\vec{k}_n)] G_{40}(\vec{k}_n, E) \\
 = H_{10}(\vec{k}_n)(z(E) - H_0(\vec{k}_n))^{-1}H_{10}(\vec{k}_n)G_{20}(\vec{k}_n, E) + H_{01}(\vec{k}_n)(z(E) - H_0(\vec{k}_n))^{-1}H_{01}(\vec{k}_n)G_{60}(\vec{k}_n, E)
 \end{aligned}
 \tag{2.25}$$

Definindo

$$H_{01}^1(\vec{k}_n, E) = H_{01}(\vec{k}_n)[z(E) - H_0(\vec{k}_n)]^{-1}H_{01}(\vec{k}_n) \tag{2.26}$$

$$H_{10}^1(\vec{k}_n, E) = H_{10}(\vec{k}_n)[z(E) - H_0(\vec{k}_n)]^{-1}H_{10}(\vec{k}_n)$$

$$\begin{aligned}
 H^1(\vec{k}_n, E) = H_0(\vec{k}_n) + H_{01}(\vec{k}_n)[z(E) - H_0(\vec{k}_n)]^{-1}H_{10}(\vec{k}_n) + \\
 + H_{10}(\vec{k}_n)[z(E) - H_0(\vec{k}_n)]^{-1}H_{01}(\vec{k}_n)
 \end{aligned}
 \tag{2.27}$$

$$z^1(\vec{k}_n, E) = H_0(\vec{k}_n) - H_{01}(\vec{k}_n)[z(E) - H_0(\vec{k}_n)]^{-1}H_{10}(\vec{k}_n) \tag{2.28}$$

Podemos reescrever o conjunto de equações (2.25) utilizando as equações (2.26), (2.27) e (2.28)

$$[z(E) - z^1(\vec{k}_n, E)] G_{00}(\vec{k}_n, E) = I + H_{01}^1(\vec{k}_n, E) G_{20} \tag{2.29}$$

$$[z(E) - H^1(\vec{k}_n, E)] G_{20}(\vec{k}_n, E) = H_{10}^1(\vec{k}_n, E) G_{00}(\vec{k}_n, E) + H_{01}^1(\vec{k}_n, E) G_{40}(\vec{k}_n, E)$$

$$[z(E) - H^1(\vec{k}_n, E)] G_{40}(\vec{k}_n, E) = H_{10}^1(\vec{k}_n, E) G_{20}(\vec{k}_n, E) + H_{01}^1(\vec{k}_n, E) G_{60}(\vec{k}_n, E)$$

Repetindo esse procedimento  $n$  vezes, obtemos para a função Green na primeira camada a seguinte equação:

$$G_{00}(\vec{k}_n, E) = [z(E) - z^n(\vec{k}_n, E)]^{-1} \quad n \rightarrow \infty \quad (2.30)$$

onde  $z^n(\vec{k}_n, E)$  nos dá toda a informação necessária sobre a superfície clivada. A expressão de  $z^n(\vec{k}_n, E)$  é dada por:

$$z^n(\vec{k}, E) = H^{n-1}(\vec{k}_n, E) + H_{01}^{n-1}(\vec{k}_n, E) [z(E) - H^{n-1}(\vec{k}_n, E)]^{-1} H_{10}^{n-1}(\vec{k}_n, E) \quad (2.31)$$

onde:

$$H_{01}^n(\vec{k}_n, E) = H_{01}^{n-1}(\vec{k}_n, E) [z(E) - H^{n-1}(\vec{k}_n, E)]^{-1} H_{01}^{n-1}(\vec{k}_n, E) \quad (2.32)$$

$$H_{10}^n(\vec{k}_n, E) = H_{10}^{n-1}(\vec{k}_n, E) [z(E) - H^{n-1}(\vec{k}_n, E)]^{-1} H_{10}^{n-1}(\vec{k}_n, E) \quad (2.33)$$

$$H^n(\vec{k}_n, E) = z^n(\vec{k}_n, E) + H_{10}^{n-1}(\vec{k}_n, E) [z(E) - H^{n-1}(\vec{k}_n, E)]^{-1} H_{01}^{n-1}(\vec{k}_n, E) \quad (2.34)$$

As funções de Green para as camadas 2, 3 e do volume, podem ser encontradas no trabalho de Fulco<sup>(2)</sup>. Aplicando o método de renormalização para essas funções de Green encontramos as seguintes equações:

$$G_{11}(\vec{k}_n, E) = [z(E) - H_{10}(\vec{k}_n) [z(E) - H_0(\vec{k}_n)]^{-1} H_{01}(\vec{k}_n) - z^n(\vec{k}_n, E)]^{-1} \quad (2.35)$$

$$G_{22}(\vec{k}_n, E) = [z(E) - H_{10}(\vec{k}_n) [z(E) - H_0(\vec{k}_n) - H_{10}(\vec{k}_n) [z(E) - H_0(\vec{k}_n, E)]^{-1} H_{01}(\vec{k}_n) - z^n(\vec{k}_n, E)]^{-1} \quad (2.36)$$

$$G_{vol}(\vec{k}_n, E) = [z(E) - H^n(\vec{k}_n, E)]^{-1} \quad n \rightarrow \infty \quad (2.37)$$

Através da equação (2.7) e das equações (2.30), (2.35), (2.36)

e (2.37) podemos calcular a densidade de estados referentes as camadas 1, 2 e 3 como também do volume.

### CONCLUSÕES:

Na figura (2.4) mostramos a densidade de estados referente a 1ª, 2ª e 3ª camadas em comparação com a densidade de estado de volume no ponto  $k_x = k_y = 0$  da zona de Brillouin bidimensional mostrada na figura (2.3). Como vemos existe um estado de superfície próximo ao fundo da banda de condução. Acompanhando a evolução desse estado de superfície vemos que o mesmo mantém a característica da densidade de estado na 2ª camada, mas já na 3ª camada esse estado de superfície tem contribuição quase nula.

No volume, a densidade de estado local obtida através do método de renormalização está de acordo com a estrutura de banda projetada para os pontos  $k_x = k_y = 0$  e  $k_z$  variando de (0 a  $2\pi/c$ ). Observe-se que a densidade de estado local da 3ª camada em relação a de volume não tem a mesma característica.

Já na figura (2.5) fazemos a análise para o ponto  $j(0.5, 0.5)$  da Z.B bidimensional. Nesse caso também temos um estado de superfície bastante acentuado na 1ª camada também próximo ao fundo da banda de condução. Entretanto na 2ª camada esse estado de superfície já não é tão acentuado. Um outro ponto que deve ser chamado a atenção é que agora a densidade de estado local referente a 3ª camada tem a curva muito semelhante a densidade de estados de volume.

Para o ponto  $k(2\pi/a, 0)$  mostrado na figura (2.6) vemos que a densidade local de estado nas imediações das energias -2 eV e -0.5 eV tem dois picos bem acentuados. A existência dessa densidade de estado local bem acentuada para esses dois valores de ener-

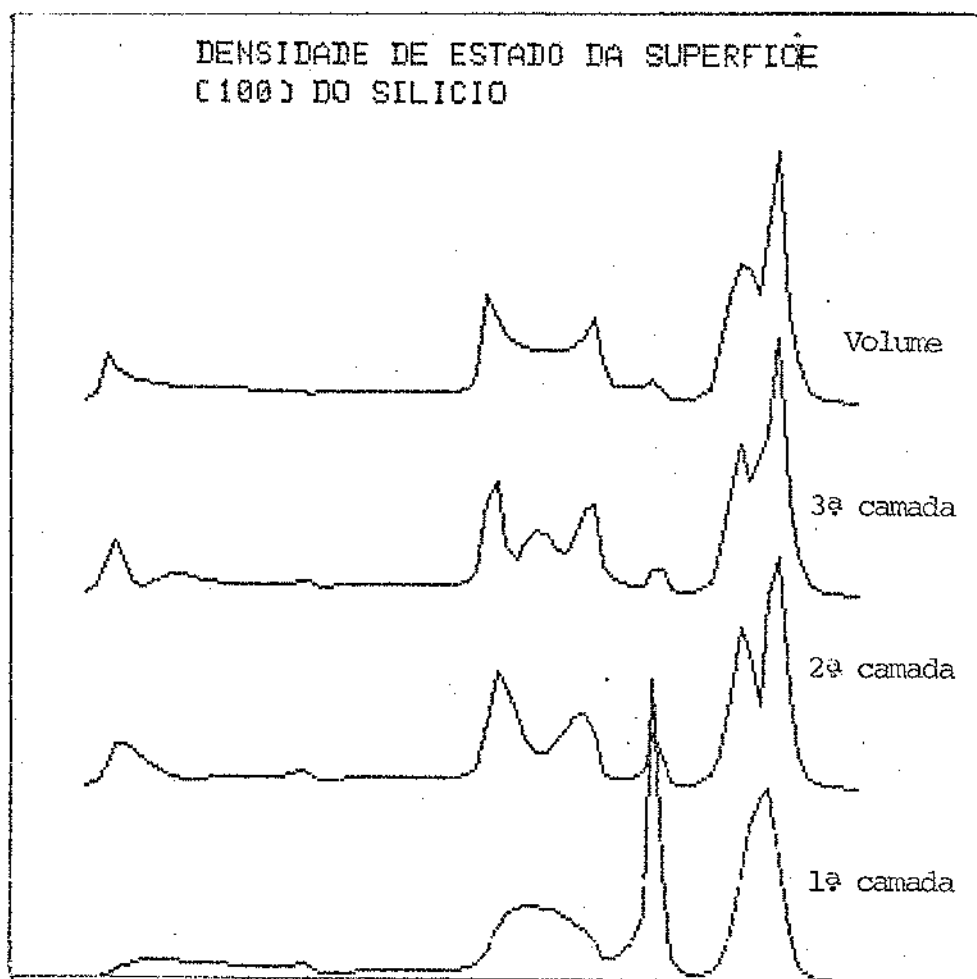


Fig. (2.4)

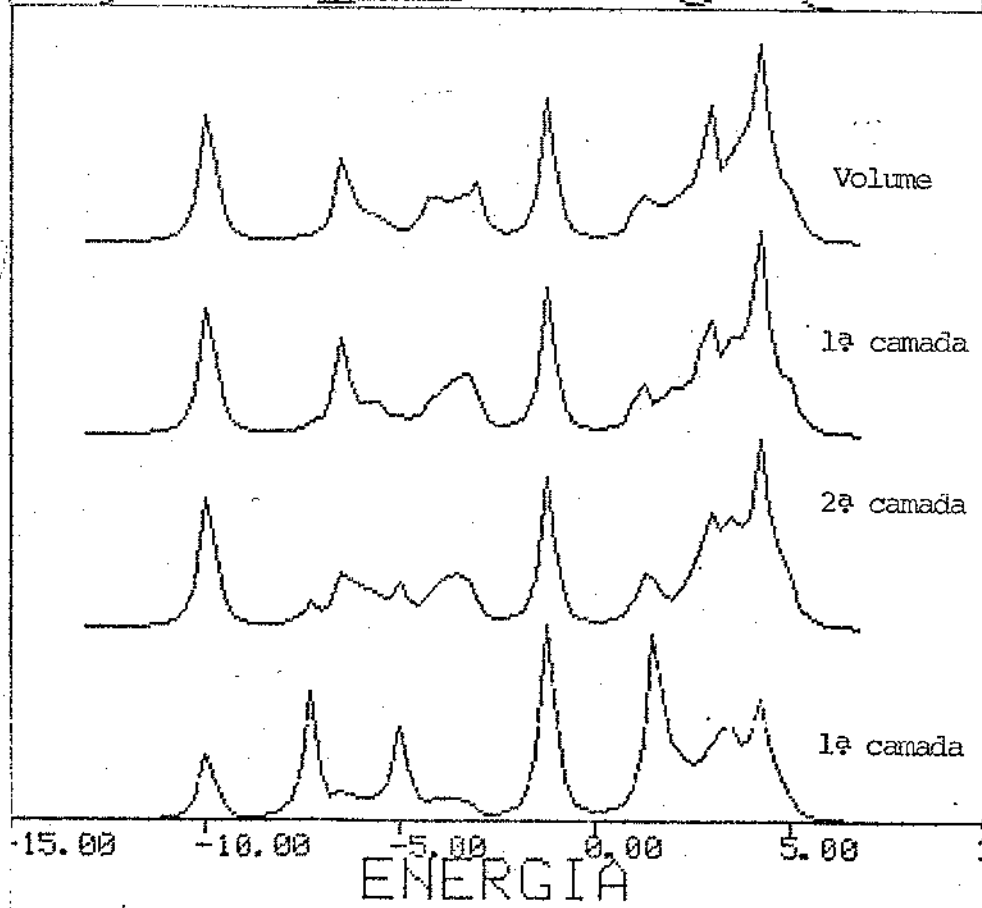


Fig. (2.5)



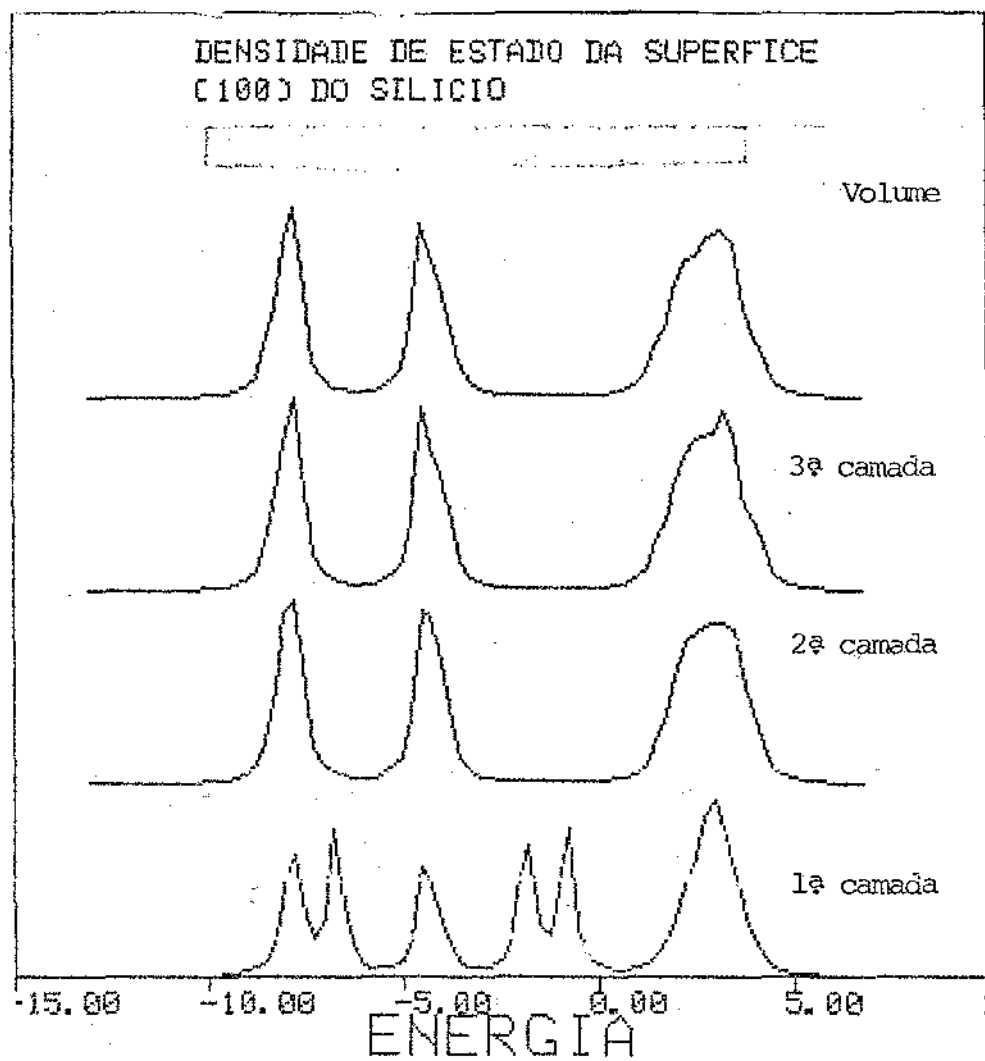


Fig. (2.6)

gia pode ser explicada pelo fato de que para esse valor de  $\vec{k}$  as ligações pendentes de superfície devem contribuir. Observe que já na 2ª camada a densidade de estado tem a mesma característica de volume que por sua vez está de acordo com a estrutura de banda projetada para os pontos  $k_x = k_y = \pi/a$  e  $k_z$  variando de 0 a  $2\pi/a$ .

Concluindo podemos afirmar que a diferença no comportamento da densidade local de estados do ponto  $\Gamma(k_x = k_y = 0)$  onde o estado de superfície se mantém até a 2ª camada e também o fato da densidade local de estados na 3ª camada não ter a mesma forma da de volume, fatos esses que não ocorrem nos pontos  $j(0.5, 0.5)$  e  $k(1., 0.)$ , pode ser explicado se admitirmos que no ponto  $\vec{k} = 0$  o fator de fase ser igual a 1, acarreta uma interação muito mais forte entre as camadas que em outros pontos que se encontram em vértice da Z.B bidimensional em pontos afastados de  $\vec{k} = 0$ .

## 2.C - CÁLCULO DA DENSIDADE LOCAL DE ESTADOS PARA A SUPERFÍCIE (100) DO $\text{SnO}_2$ .

Iremos agora estudar a superfície ideal (100) do  $\text{SnO}_2$  utilizando o mesmo formalismo da função de Green descrito na seção 2.B. Veremos no decorrer dos cálculos que a forma da função de Green para cada camada dessa superfície têm formas idênticas às calculadas na superfície (100) do Si a menos das dimensões das matrizes envolvidas. O arranjo geométrico dos átomos da superfície (100) do  $\text{SnO}_2$  é mostrado na figura (2.7). Nessa figura, os átomos de estanho e de oxigênio rotulados de  $\text{Sn}_1$ ,  $\text{O}_1$  e  $\text{O}_2$  respectivamente, se encontram em um mesmo plano. As coordenadas desses átomos em relação ao sistema de eixos OXY da figura (2.7) são dadas por:

$$\text{Sn}_1 = (0, 0)$$

$$\text{O}_1 = (ua, ua)$$

$$\text{O}_2 = ((1-u)a, (1-u)a)$$

61  
e a uma distância  $z = c/2$  os átomos de estanho e de oxigênio rotulados de  $Sn_2$ ,  $O_3$  e  $O_4$  e com coordenadas em relação ao sistema de eixos OXY dado por:

$$Sn_2 = (a/2, a/2)$$

$$O_3 = ((1/2 + u)a, (1/2 - u)a)$$

$$O_4 = ((1/2 - u)a, (1/2 + u)a)$$

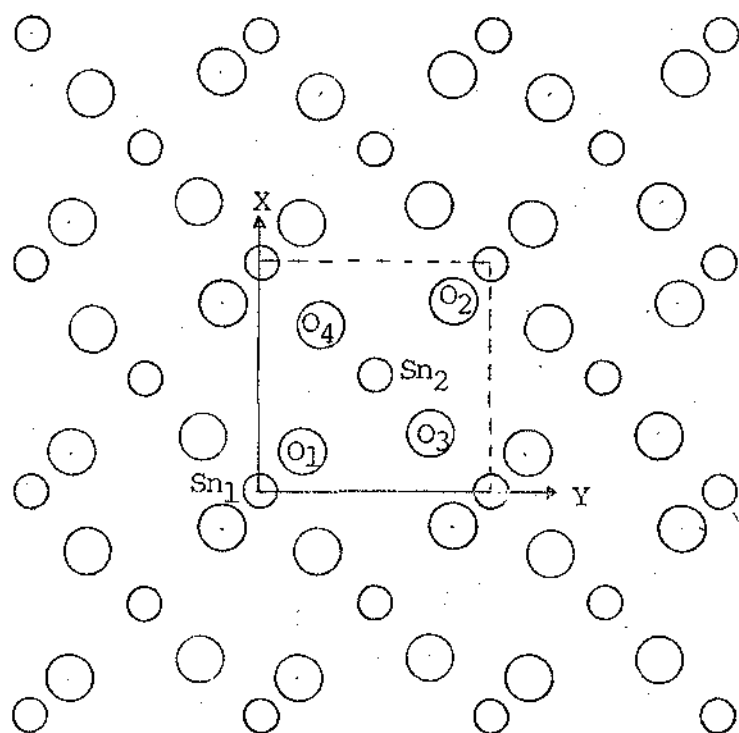


Figura (2.7)

Na figura (2.8), uma vista numa outra direção, mostramos as camadas com as respectivas sub-redes.

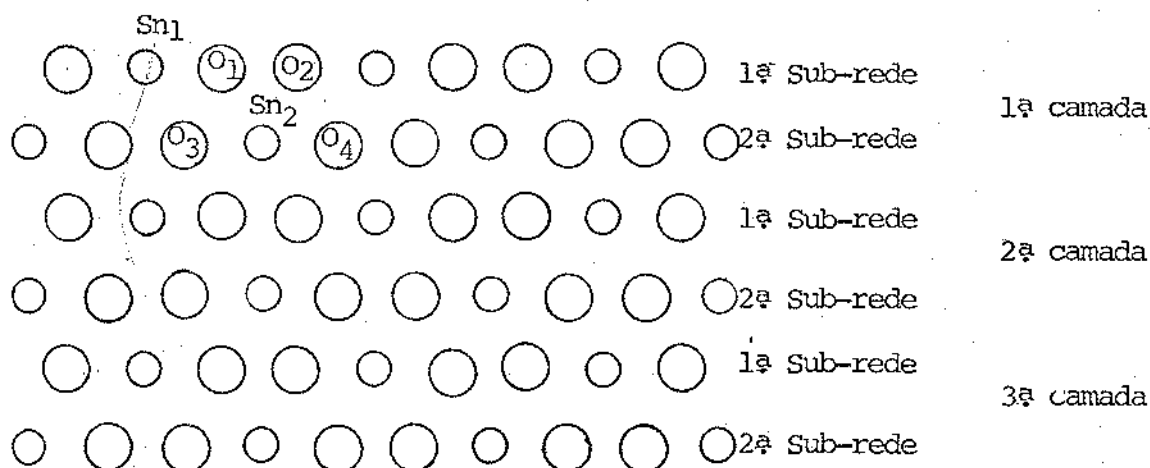


Fig. (2.8)

Como primeira camada escolhemos o plano atômico que contém os átomos de estanho ( $\text{Sn}_1$ ) e oxigênio ( $\text{O}_1$  e  $\text{O}_2$ ) e que formarão portanto os átomos da sub-rede 1. Os átomos de estanho ( $\text{Sn}_2$ ) e oxigênio ( $\text{O}_3$  e  $\text{O}_4$ ) que estão contidos em um plano paralelo a sub-rede 1 e a uma distância  $z = c/2$ , formam a segunda sub-rede.

Na figura (2.7) as linhas pontilhadas mostram a célula unitária bidimensional da superfície (100) do  $\text{SnO}_2$  com um total de seis átomos por camadas.

Os hamiltonianos são construídos supondo-se que os átomos de estanho sejam formado de orbital do tipo s e os átomos de oxigênio de orbitais do tipo p de maneira que as dimensões das matrizes envolvidas nessa superfície é:

$$2 \times [1(\text{orbital do tipo s}) + 2 \times 3(\text{orbitais do tipo p})] = 14$$

A correspondente zona de Brillouin bidimensional é mostrada na figura abaixo:

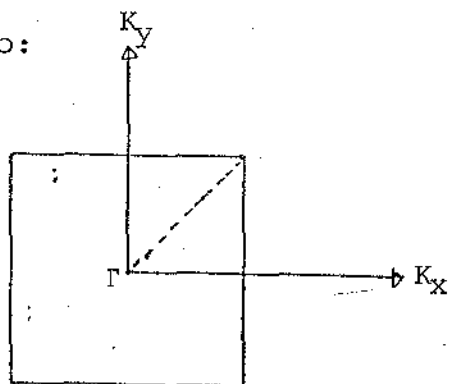


Figura (2.8)

Devemos agora encontrar as funções de Green referentes às camadas que temos interesse em calcular a densidade de estado para a superfície ideal (100) do  $\text{SnO}_2$ . A maneira de efetuarmos esses cálculos é idêntica ao que executamos no caso da superfície ideal (100) do Si. Portanto, as equações das funções de Green referentes

a cada uma das camadas terão a mesma forma das equações (2.30), (2.35), (2.36) e (2.37) da seção anterior, a menos é claro, da dimensão e elementos de matriz das matrizes envolvidas. No caso da superfície (100) do  $\text{SnO}_2$  a dimensão das matrizes é de (14 X 14).

Para calcular os elementos de matriz das matrizes  $H_0$ ,  $H_{01}$  e  $H_{10}$ , usamos a mesma notação do cálculo da estrutura de banda do volume do  $\text{SnO}_2$  e como no caso da superfície (100) do Si não devemos levar em conta a contribuição da componente  $z$ , portanto o fator de fase  $\exp(ik_z \Delta z)$  deve ser tomado como tendo valor nulo.

### CONCLUSÕES

Nas figuras (2.9) à (2.13) mostramos os gráficos da densidade de estado versus energia, para alguns pontos da zona de Brillouin bidimensional da superfície (100) do  $\text{SnO}_2$ . Na figura (2.9) temos a densidade de estados em unidades arbitrárias de energia para o ponto  $k_x = k_y = 0$  em relação a 1ª, 2ª e 3ª camadas em comparação com a densidade de estados de volume.

Como vemos não existe nenhum estado de superfície para esse ponto  $\vec{k} = 0$ , apenas sendo reproduzido o valor da banda proibida do  $\text{SnO}_2$  que é aproximadamente 3.6 eV.

A figura (2.10) mostra a contribuição de cada um dos átomos que compõem a célula unitária bidimensional do  $\text{SnO}_2$  em relação a primeira camada. Observe que as contribuições da densidade de estado do átomo de oxigênio  $O_1$  é igual ao do oxigênio  $O_2$ , o mesmo acontecendo com os átomos de oxigênio  $O_3$  e  $O_4$ . Isso se deve ao fato de que o par de oxigênio  $O_1$  e  $O_2$  se encontra numa mesma sub-rede com o mesmo número de coordenação e o mesmo acontecendo com o par de oxigênio  $O_3$  e  $O_4$ . Os átomos de estanho têm contribuições diferentes já que o Sn(1) tem um número de coordenação dife-

rente de  $\text{Sn}(2)$ .

Nos outros pontos de simetria, tais como os pontos  $(0.5, 0.5)$  e  $(1., 0.)$  da zona de Brillouin bidimensional também não encontramos nenhum estado de superfície conforme mostra a figura (2.11) e (2.13). A figura (2.12) da a contribuição de cada átomo da célula unitária em relação a primeira camada para o ponto  $k_x = k_y = 0.5$ , e de novo temos a mesma explicação dada no gráfico (2.4).

Os cálculos da densidade local de estados apresentados neste capítulo, mostram que o método de renormalização, baseado no trabalho de Gonçalves da Silva e Koiller<sup>(1)</sup>, proposto para uma cadeia linear desordenada, pode ser estendido para o estudo de sólidos se mi-infinitos. Para efeito de comparação calculamos a densidade lo cal de estados através do método de matriz transferência proposto por Yndurain e Falicov<sup>(3)</sup> e observamos que os resultados são compa tíveis com os nossos com a desvantagem do tempo computacional ser ben superior. Vale salientar que os nossos resultados também não apresentam diferenças significativas para aqueles obtidos por outros tipos de técnicas. A comparação com a estrutura eletrônica de superfícies obtidas por Polmann e Pantelides<sup>(4)</sup> para a superfície i deal (100) do Si e o de Munnix e Schmeits<sup>(5)</sup> para superfície (100) do  $\text{SnO}_2$ , mostram que, apesar da simplicidade do nosso modelo, a técnica de renormalização pode ser empregada para o estudo de su perfícies e como veremos no próximo capítulo, para o estudo de in terfaces.

DENSIDADE DE ESTADO DA SUPERFÍCIE (100) DO DIOXÍDO DE ESTANHO

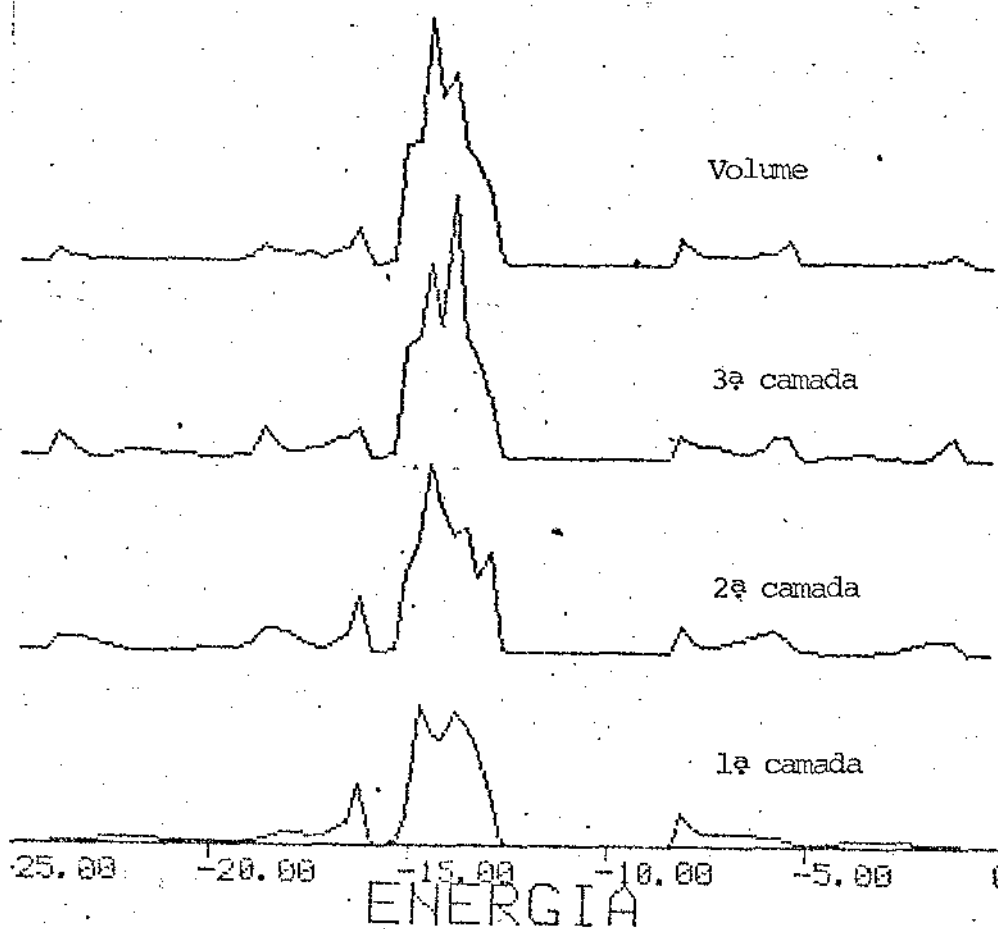


Fig. (2.9)

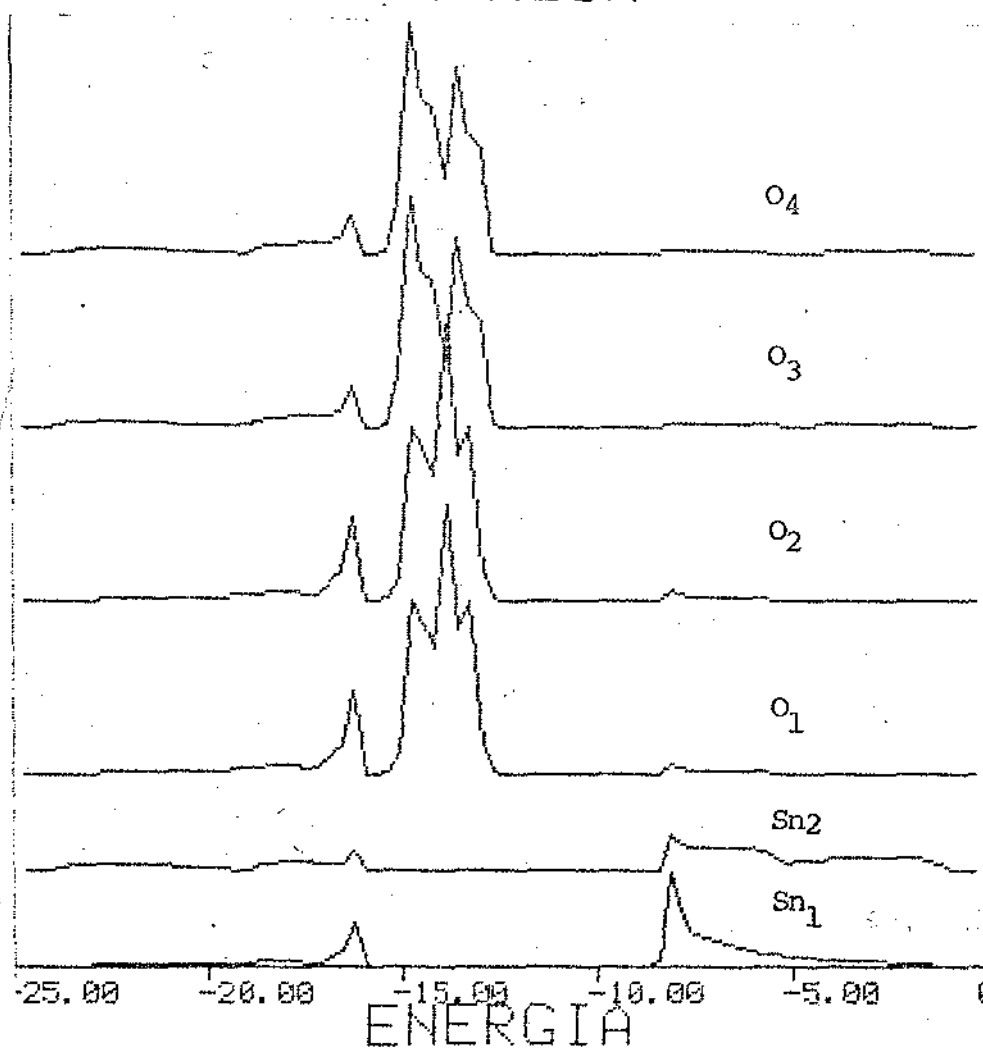
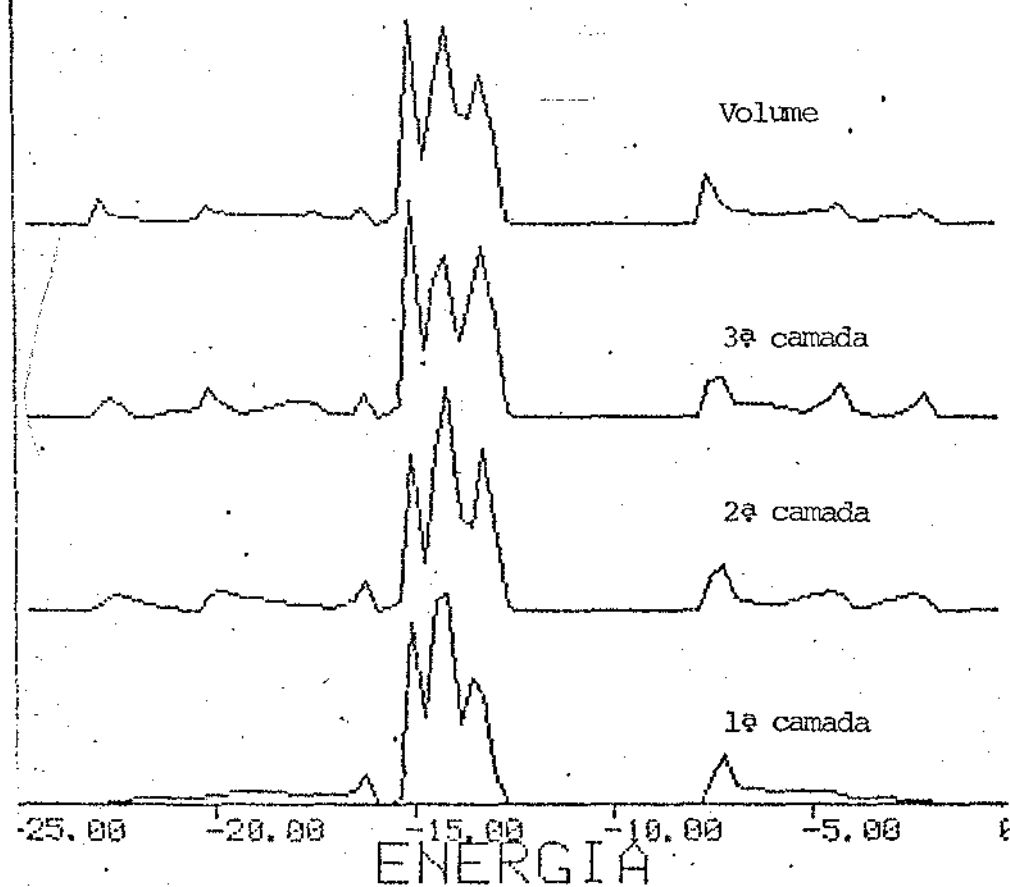
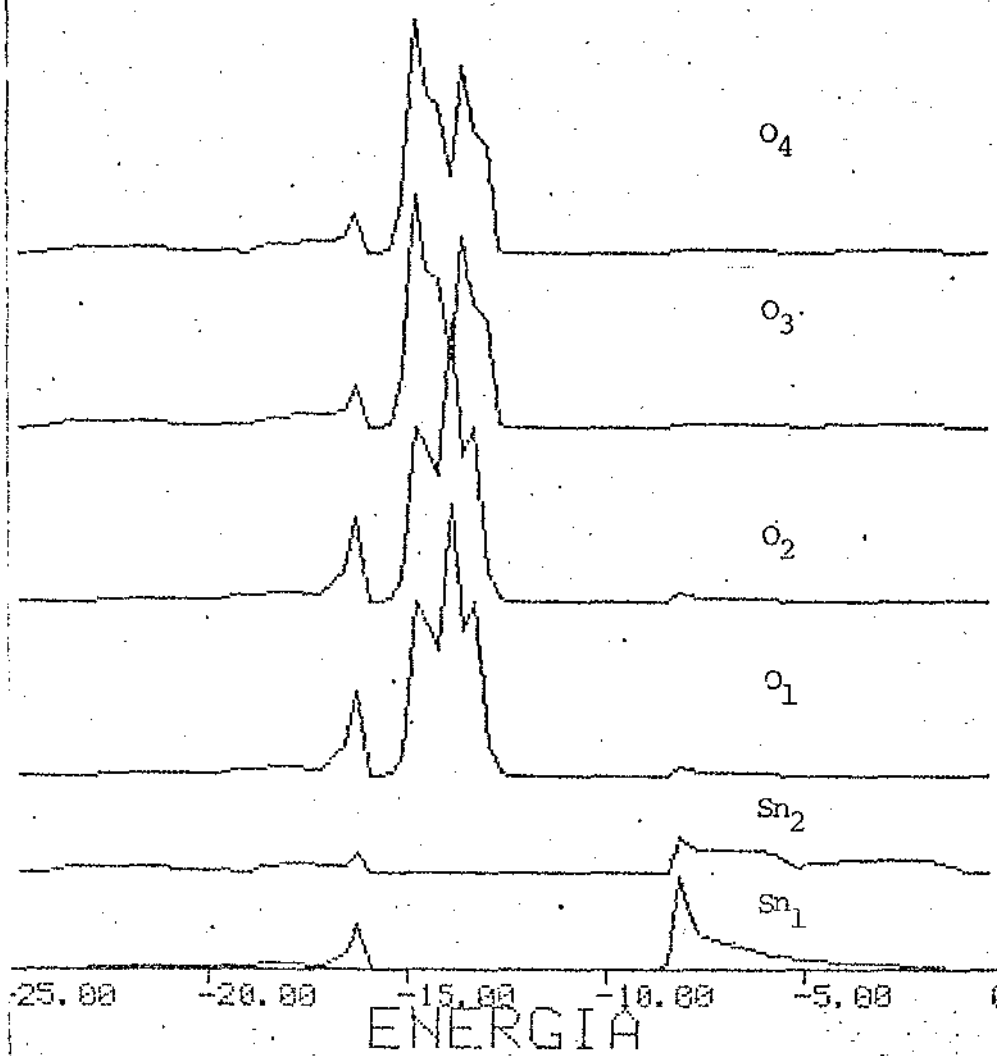


Fig. (2.10)





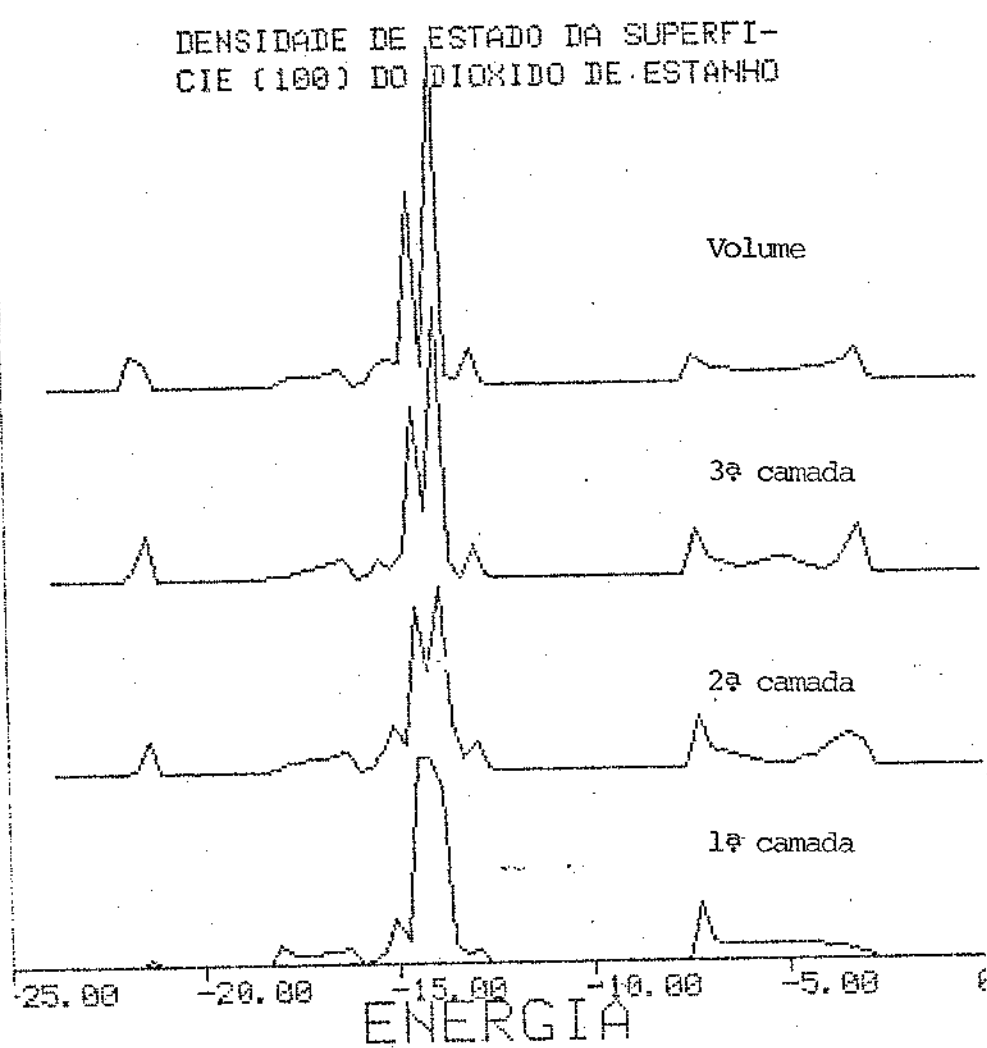


Fig. (2.13)

REFERÊNCIAS

1. C.E.T. Gonçalves da Silva and B. Koiller, Solid St. Comun. 40, 215 (1981)
2. P. Fulco, Tese de Mestrado, Universidade de Campinas, 1977
3. F. Yndurain and L. Falicov, J Phys. C 8, 1571 (1975)
4. J. Polmann and S.T. Pantelides, Phys. Rev. B 18, 5524 (1978)
5. S. Munnix and M. Schmeits, Phys. Rev. B 27, 7624 (1983).

### CAPÍTULO 3

#### 3.A - DENSIDADE DE ESTADOS NA INTERFACE SnO<sub>2</sub>-Si

Nos últimos anos tem sido desenvolvidas experiências em diversos tipos de interfaces com o objetivo de estudar as suas propriedades e suas virtuais aplicações tecnológicas. Com a evolução da física dos semicondutores surgiram processos para a fabricação de interfaces em grandes quantidades, com a finalidade de se fabricar cada vez mais dispositivos eletrônicos, células solares, etc. A aplicação desses conhecimentos aliado ao grande avanço das novas técnicas da mecânica quântica, tem facilitado enormemente as investigações das propriedades das superfícies e interfaces. Ressalta-se que todos esses avanços teóricos só se tornaram uma realidade devido a ajuda dos computadores de grande porte.

O primeiro cálculo microscópico da estrutura eletrônica de uma heterojunção foi executado por Baraff, Appelbaum e Hamann <sup>(1)</sup> para a interface (100) do Ga-GaAs, através de um método de pseudopotencial autoconsistente. A seguir uma série de outros trabalhos foram efetuados dentro dessa mesma linha até que Schulmann e McGill <sup>(2)</sup> efetuaram o cálculo para a interface (100) do GaAs-AlAs usando o hamiltoniano de ligação forte através do método de espalhamento de Koster-Slater <sup>(3)</sup> para sólidos cristalinos perturbados.

Salienta-se que o método de Koster-Slater foi proposto originalmente para descrever defeitos pontuais por meio de potenciais de perturbações localizadas.

O nosso objetivo é descrever um método que forneça a densidade de estados da interface SnO<sub>2</sub>-Si e assim determinar se existem ou não estados localizados nesta interface. Utilizamos o mesmo procedimento do cálculo da densidade de estados mostrado no estudo das

superfícies do  $\text{SnO}_2$  e do Si. Empregamos o esquema de ligação forte proposto por Slater-Koster para a formação do hamiltoniano para podermos então construir o hamiltoniano das camadas de cada um dos cristais semi-infinitos e a seguir o hamiltoniano de interação entre as camadas. Construídos os hamiltonianos inter e intra camadas, usamos o formalismo da função de Green via equação de Dyson, para o cálculo da densidade de estados das camadas da interface. Verificamos que a função de Green referente a cada camada, está acoplada com as demais, sendo portanto necessário aplicarmos o método de desacoplamento proposto por Gonçalves da Silva e Koiller (4) que, como mostramos anteriormente, fornece resultados bastantes razoáveis para o caso das superfícies ideais do silício e do dióxido de estanho.

A interface  $\text{SnO}_2$ -Si foi idealizada unindo-se face (100) do cristal do dióxido de estanho com a face (100) do silício. Essa interface é constituída de uma única camada de  $\text{SnO}_2$  depositada sobre um cristal semi-infinito de silício.

Existe uma grande dificuldade em criar um modelo teórico para tal interface e isso se deve ao fato que as estruturas do  $\text{SnO}_2$  e do Si são bastantes diferentes. Isso nos levará a fazer uma série de hipóteses sobre a construção do nosso modelo de interface.

A primeira hipótese está relacionada com a direção orbital  $p$  dos átomos de oxigênio e do silício. Supomos que as ligações dos estados  $p$  desses dois átomos se tornam favorecidas quando os orbitais  $p$  estão orientados na mesma direção em relação a um determinado sistema de eixos. Essa aproximação é bastante razoável uma vez que não consideramos o estado  $s$  do átomo de oxigênio. Portanto para que essa hipótese seja válida é necessário que uma das redes esteja transladada da outra de um vetor  $\vec{d}$  conforme mostra a figura (3.1).

Um outro vínculo está relacionado com os parâmetros de rede

dessas duas estruturas. Como sabemos a estrutura do silício pode ser visualizada como duas estruturas fcc separadas uma da outra por uma distância de um quarto ao longo da diagonal do corpo. O parâmetro de rede do silício tem o valor de  $5.431 \text{ \AA}$ . O dióxido de estanho tem como rede de Bravais uma rede tetragonal com parâmetros de rede  $a=b=4.737 \text{ \AA}$ ,  $u=0.307$  e o parâmetro  $c$  encontrado pela relação  $c/a=0.673$ .

Essas duas estruturas quando cortadas na direção (100) têm como célula unitária bidimensional um quadrado, sendo a do silício de lado igual ao seu parâmetro de rede e a do  $\text{SnO}_2$  de lado igual a  $4.737 \text{ \AA}$ . Se tomarmos para os lados da rede bidimensional das faces (100) do  $\text{SnO}_2$  e do Si seus valores reais teremos uma grande dificuldade computacional, já que os limites das zonas de Brillouin dessas duas superfícies não coincidem. Para efeito de cálculo supomos que essas duas superfícies são construídas de tal maneira que a célula unitária bidimensional do  $\text{SnO}_2$  é o dobro da do silício. O valor que utilizamos para o lado desse quadrado é discutido mais adiante.

De acordo com o discutido acima, escolhemos o sistema de eixos para as superfícies do  $\text{SnO}_2$  e do Si conforme mostra a figura abaixo.

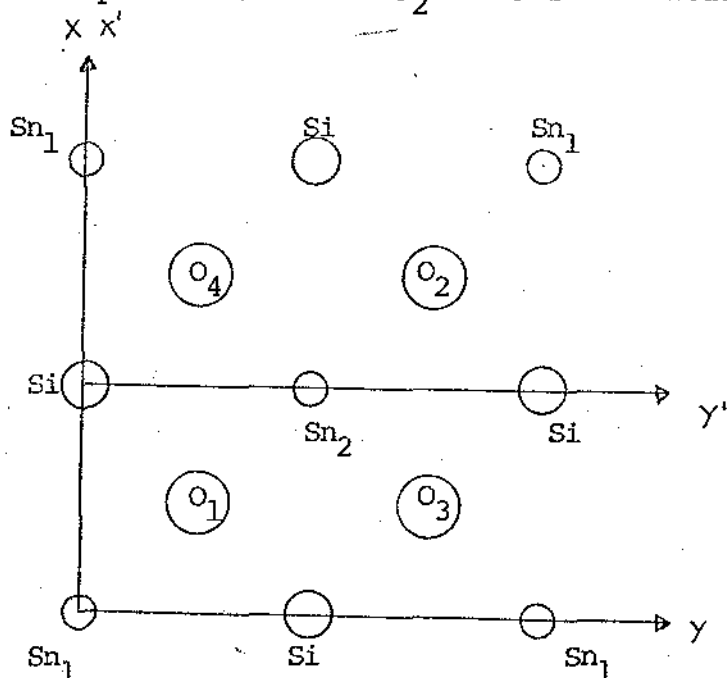


Figura (3.1)

As posições dos átomos nesses dois sistemas de coordenadas são:

$$\text{SnO}_2 \quad \vec{r}_1 = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{b}_1$$

onde

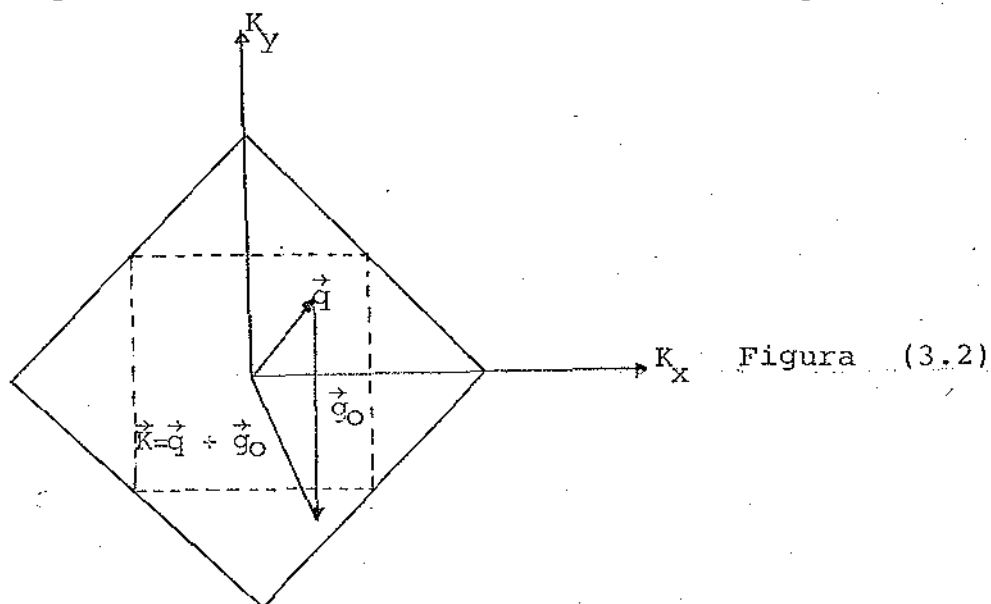
$$\vec{a}_1 = (1, 0)a \quad \text{e} \quad \vec{b}_1 = (0, 1)a$$

$$\text{Si} \quad \vec{r}'_1 = n'_1 \vec{a}'_1 + n'_2 \vec{b}'_1$$

onde

$$\vec{a}'_1 = (1, 1)a/2 \quad \vec{b}'_1 = (1, -1)a/2$$

A rede recíproca dessa interface é mostrada na figura abaixo



e os vetores da rede recíproca são dados, para as duas superfícies pelos valores:

$$\text{SnO}_2 \rightarrow \vec{G} = n_1 \vec{g}_1 + n_2 \vec{g}_2$$

onde

$$\vec{g}_1 = \frac{2\pi}{a}(1, 0) \quad \text{e} \quad \vec{g}_2 = \frac{2\pi}{a}(0, 1)$$

$$\text{Si} \rightarrow \vec{G}' = n'_1 \vec{g}'_1 + n'_2 \vec{g}'_2$$

onde

$$\vec{g}'_1 = \frac{\pi}{a}(1, 1) \quad \text{e} \quad \vec{g}'_2 = \frac{\pi}{a}(1, -1)$$

A projeção da zona de Brillouin bidimensional ilustrada na figura (3.2), mostra que um vetor  $\vec{q}$  dentro da primeira ZB do  $\text{SnO}_2$  (linha pontilhada) corresponde a dois vetores  $\vec{K}$  da ZB do silício (linha cheia) que são

$$\vec{K} = \vec{q}$$

$$\vec{K} = \vec{q} + \vec{g}_0$$

Mais adiante, quando calcularmos a função de Green referente a cada camada, discutiremos, com detalhes, a contribuição de cada vetor  $\vec{g}$  da rede recíproca.

Na figura 1 mostramos as duas primeiras camadas da interface  $\text{SnO}_2$ -Si. A primeira camada é composta de duas sub-redes. A sub-rede 1 contém os átomos de Sn(1) e os oxigênios O(1) e O(2). A sub-rede 2 a uma distância  $z = c/2$  da primeira sub-rede é formada pelos átomos de estanho Sn(2) e dos oxigênios O(3) e O(4). A camada 2 é composta pelos átomos da superfície (100) do silício\* e também tem duas sub-redes. A sub-rede 1 formada pelos átomos da face (100) e a sub-rede 2, pelos átomos de silício que se encontram em plano paralelo a essa face, mas a uma distância  $z = a/4$ .

Observa-se que pelos compromissos assumidos anteriormente entre os átomos de oxigênio e de silício, isto é, a maneira pela qual é formada a interface, a projeção dos átomos de silício da sub-rede 2 coincidem com os átomos de oxigênio O(1) e O(2). (Ver figura (3.1)). Como esse átomo de silício tem coordenadas  $(a/4, a/4)$  em relação ao sistema de eixos x-y e o átomo de oxigênio O(1) tem coordenadas  $(au, au)$  em relação a esse mesmo sistema de eixos, devemos ter o seguinte valor para o parâmetro  $u$  de modo a termos coincidência entre esses dois átomos.

$$au = \frac{a}{4} \rightarrow u = \frac{1}{4}$$

Consideramos o lado do quadrado da célula unitária bidimensional do  $\text{SnO}_2$  como sendo igual ao parâmetro de rede do silício, uma vez que a característica da estrutura do silício deve ser predominante. Isso deve-se ao fato que em nosso modelo, supomos uma única camada de  $\text{SnO}_2$  depositada sobre a superfície (100) de um cristal semi-infinito do silício. O parâmetro  $c$  do  $\text{SnO}_2$  é encontrado através da relação  $c = 0.673a$  existente nessa rede. Portanto os parâmetros de rede são dados por:

$$\text{SnO}_2: \quad a = b = 5.431 \text{ \AA}$$

$$c = 3.65 \text{ \AA}$$

$$u = 0.25$$

$$\text{Si} : \quad a = 5.431 \text{ \AA}$$

Um outro vínculo está relacionado com a distância que separa a camada 1 da camada 2, e para isso iremos nos deter um pouco no comprimento da ligação Si-O-Si. Vamos assumir que a ligação Si-O tenha um comprimento de  $1.633 \text{ \AA}$  <sup>(5)</sup>. Entretanto, quando substituirmos os valores dos parâmetros de rede na equação da distância entre o Si-O, dada por:

$$|\text{Si-O}| = \sqrt{\left(\frac{1}{2} - u\right)^2 a^2 + (ua)^2 + h^2}$$

onde  $h$  é a distância entre as camadas 1 e 2. Observamos que não existe convergência para o valor  $1.633 \text{ \AA}$ . A tabela abaixo mostra a variação dessa distância em relação a altura  $h$ .

$h(\text{ \AA})$	0	0.5	1.
$ \text{Si-O} (\text{ \AA})$	1.92	1.984	2.164
INT			

Como a distância que mais se aproxima do comprimento da ligação  $|\text{Si-O}|$  ocorre quando a altura  $h$  tende para zero, assumiremos que



no modelo geométrico da interface  $\text{SnO}_2$ -Si mostrado na figura (3.1) a primeira camada do cristal semi-infinito do Si se encontra no mesmo plano da sub-rede (2) do  $\text{SnO}_2$ . Em outras palavras, assumiremos nos nossos cálculos que  $h = 0$ .

Discutiremos agora quais são os valores que devem ser atribuídos às integrais de um e dois centros do método de ligação forte para a interface em estudo.

Em primeiro lugar supomos que todos os parâmetros das integrais de dois centros entre primeiro e segundo vizinhos tem o mesmo valor que os atribuídos ao volume do  $\text{SnO}_2$  e do Si. Apenas lembramos que como no nosso modelo só existe uma camada do  $\text{SnO}_2$  de modo que a interação entre terceiro vizinhos do estado p dos átomos de oxigênio são nulos. Repetimos abaixo os valores das integrais de dois centros que utilizamos na construção dos hamiltonianos envolvidos no cálculo da densidade de estado da interface.

	$V_{ss\sigma}$	$V_{sp\sigma}$	$V_{pp\sigma}^1$	$V_{pp\pi}^1$	$V_{pp\sigma}^2$	$V_{pp\pi}^2$
Si	-2.08	2.12	2.32	-0.52	0.58	-0.1
$\text{SnO}_2$	0.	2.85	0.7	-0.05	0.39	-0.02

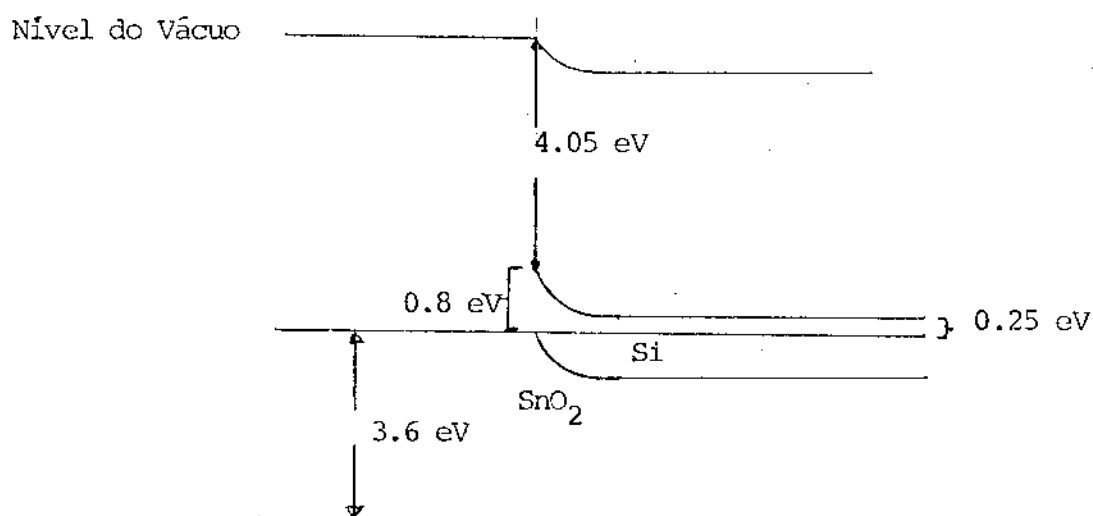
Vale salientar que dentro do nosso modelo da interface  $\text{SnO}_2$ -Si estamos supondo que não existe interação entre os átomos de estanho e de silício, isto é, a integral de dois centros entre esses dois átomos são nulos.

As integrais de dois centros entre os átomos de silício e de oxigênio que irão contribuir para a densidade de estado envolve apenas estados p. Para os valores das energias dos elementos de matriz desses estados usamos aqueles obtidos por Laughlin, Joannopoulos e Chadi<sup>(6)</sup> isto é:

$$\langle \text{Si} | H | O_{xi}^p \rangle_{\sigma} = V_{pp\sigma} = 5.4 \text{ eV.}$$

$$\langle \text{Si} | H | O_{xi}^p \rangle_{\pi} = V_{pp\pi} = -1.4 \text{ eV.}$$

Dentro ainda do nosso modelo iremos supor que a posição relativa das bandas é determinada pelos valores relativos dos parâmetros das energias dos orbitais  $s$  e  $p$  dos átomos de cada material. Desse modo propomos que as energias de todos os termos diagonais da matriz do hamiltoniano sejam medidas de um mesmo nível de energia, que no caso escolhemos como sendo o nível do vácuo. Esse nível do vácuo é obtido através de um diagrama de energia de bandas determinado por intermédio de medidas experimentais. Para o caso da nossa interface, esses dados são obtidos através do trabalho de Siny e Srisvastava<sup>(7)</sup> e abaixo reproduzimos o esquema de energia de banda do artigo citado.



De acordo com o esquema de estrutura de bandas da figura (3.3), temos a seguinte expressão para a diferença de energia entre o topo da banda de condução do Si e do SnO<sub>2</sub> em relação ao nível do vácuo.

$$E_{\text{valência}}(\text{Si}) - E_{\text{valência}}(\text{SnO}_2) = 0.25 \text{ eV.} \quad (3.1)$$

Tomamos arbitrariamente para elemento de matriz diagonal do estado  $p$  do átomo de oxigênio ( $E_p^{\text{oxi}}$ ) a energia de 4.4 eV. O elemento de matriz diagonal do estado  $s$  do átomo de estanho ( $E_s^{\text{est}}$ ) é encontrado de maneira que reproduza o gap do SnO<sub>2</sub>. Para que isso ocorra

efetuamos o cálculo da densidade de estado variando  $E_s^{est}$  até ob-<sup>77</sup>  
termos o valor de 3.6 eV, que é a largura da banda proibida do  $\text{SnO}_2$   
como mostrado no capítulo 1. Desse cálculo resultou para  $E_s^{est}$  a  
energia de 8.65 eV.

Os elementos de matriz diagonal para os estados  $s$  e  $p$  do  
átomo de silício ( $E_s^{sil}$  e  $E_p^{sil}$ ) foram encontrados do mesmo modo que  
no caso do  $\text{SnO}_2$ , isto é, efetuando o cálculo da densidade de esta-  
do até encontrar o valor de 1.4 eV, que é a largura de banda do si-  
lício, mas agora levando em conta a relação dada pela equação (3.1).  
Após efetuado os cálculos encontramos os seguintes valores para es-  
ses elementos de matriz:

$$E_s^{sil} = 4.2 \text{ eV} \qquad E_p^{sil} = 8.5 \text{ eV.}$$

Com a escolha desses valores de energia para os elementos de  
matriz da diagonal podemos reproduzir a situação onde as bandas do  
 $\text{SnO}_2$  e do Si estão alinhadas com as suas afinidades eletrônicas.  
Qualquer variação nesses parâmetros nos permite um estudo da densi-  
dade de estado local em função da descontinuidade da largura de  
banda proibida na interface.

### 3.B - FORMULAÇÃO MATEMÁTICA

Seja  $H_O^A(H_O^B)$  o hamiltoniano de um elétron no sólido periódico  
infinito A(B). O correspondente problema de auto-valores é:

$$H_O^A \psi_{n,k}^A = E_{n,k}^A \psi_{n,k}^A \qquad (3.2)$$

$$H_O^B \psi_{n,k}^B = E_{n,k}^B \psi_{n,k}^B$$

que produz as bandas de energia  $E_{n,k}^A$  e  $E_{n,k}^B$ , como mostrado no  
cálculo de estrutura de bandas. Se os materiais A e B não intera-  
gem inicialmente, confinamos os auto-estados de  $H_O^A$  e  $H_O^B$  como  
sendo espaços de Hilbert ortogonais.

O hamiltoniano não perturbado é

$$H_O = \begin{pmatrix} H_O^A & 0 \\ 0 & H_O^B \end{pmatrix} \quad (3.3)$$

e a correspondente função de Green de uma partícula do sistema é

$$G_O = \begin{pmatrix} G_O^A & 0 \\ 0 & G_O^B \end{pmatrix} \quad (3.4)$$

onde

$$G_O^A(E + i\varepsilon) = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{1}{E + i\varepsilon - H_O^A}$$

com resultado análogo para  $G_O^B$ . Esses dois operadores de Green de volume podem ser convenientemente expressados em termos de um conjunto completo de auto-funções de Bloch de  $H_O^A$  e  $H_O^B$  no correspondente sub-espço de  $H$  na forma:

$$G_O^A(E) = \sum_{s,k} \frac{|\psi_{n,\vec{k}}^A\rangle \langle \psi_{n,\vec{k}}^A|}{E - E_{n,\vec{k}}^A} \quad (3.6)$$

e similarmente para  $G_O^B$ . Observe-se que estamos utilizando a notação em que o argumento da função de Green retardada é apresentado por  $E$  em lugar de  $E + i\varepsilon$ .

Utilizamos agora o formalismo mostrado acima para o caso em que existe interação entre os dois sistemas. No nosso caso a interface é uma perturbação planar mantendo portanto, para o caso ideal, a periodicidade bidimensional e portanto o vetor bidimensional  $\vec{k}$  é um bom número quântico. Expandimos as soluções do sistema perturbado no conjunto dos orbitais de camadas. Essas camadas

orbitais são, como foi mostrado para o caso da superfície (100) do  $\text{SnO}_2$  e do Si, somas de Bloch bidimensionais definidas por:

$$\phi_{\vec{k}}^{\alpha m v A}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N_2}} \sum_j e^{i\vec{k} \cdot (\vec{\rho}_j + \vec{\lambda}_v^m)} A_{\sigma}(\vec{r} \cdot \vec{\rho}_j \cdot \vec{\lambda}_v^m) \quad (3.7)$$

onde  $\vec{\rho}_j$  são os vetores de uma rede de Bravais bidimensional,  $\vec{\lambda}_v^m$  são os vetores posições dos átomos na célula unitária e  $N_2$  é o número de pontos da rede.

Usamos como base uma combinação de orbitais atômicos  $\{\psi_{\alpha}^A(\vec{r}, \vec{\lambda}_v^m)\}$  onde  $\alpha$  designa o caráter dos orbitais atômicos,  $m$  os diferentes planos dos átomos nos dois tipos de sólidos,  $v$  os diferentes átomos em um mesmo plano de um material em particular e o índice  $A$  rotula os dois diferentes tipos de sólidos. Por conveniência usamos um único índice  $l = \{\alpha, m, v, A\}$  para as camadas orbitais. Portanto o auto estado do sistema perturbado pode ser expandido em termos da camada orbital através da equação:

$$\psi_{i, \vec{k}}(\vec{r}) = \sum_l A_{i, \vec{k}}^l \phi_{\vec{k}}^l(\vec{r}) \quad (3.8)$$

onde o índice  $i$  numera os vários estados para cada vetor  $\vec{k}$ .

#### CONSTRUÇÃO DOS HAMILTONIANOS

Agora mostramos em linhas gerais a maneira de construir os elementos de matriz dos hamiltonianos envolvidos no cálculo das funções de Green da interface  $\text{SnO}_2$ -Si. O esquema abaixo dá uma idéia de como montamos essas matrizes.

SUB-REDE 1	O(1)	Sn(1)	O(2)	CAMADA 1
SUB-REDE 2	O(3)	Sn(2)	O(4)	
SUB-REDE 1		Si		CAMADA 2
SUB-REDE 2		Si		
SUB-REDE 1		Si		CAMADA 3
SUB-REDE 2		Si		

O hamiltoniano da camada 1,  $H_{11}(\vec{k})$  de dimensão  $(14 \times 14)$  é igual ao hamiltoniano do cálculo da superfície (100) do  $\text{SnO}_2$  a menos da interação entre terceiros vizinhos dos átomos de oxigênio. Os hamiltonianos das camadas 2, 3, .... são todos iguais e denotados por  $H_{22}(k)$ . Os elementos de matriz de  $H_{22}$  têm os mesmos valores do hamiltoniano da superfície (100) do Si; o mesmo acontecendo com os hamiltonianos de interação entre as camadas 2 e 3 que são idênticos aos da superfície (100) do Si. Esses hamiltonianos de interação são denotados por  $H_{23}(k)$  e  $H_{32}(k)$ . Consequentemente será necessário calcularmos apenas o hamiltoniano de interação entre as camadas 1 e 2, isto é, calcular  $H_{12}(k)$  e  $H_{21}(k)$ . Observe-se que a dimensão de  $H_{12}(k)$  é de  $(14 \times 8)$  já que na primeira camada temos para cada sub-rede sete orbitais atômicos (um do tipo s para o átomo de estanho e os orbitais  $p_x$ ,  $p_y$  e  $p_z$  para cada átomo de oxigênio). Portanto temos um total de

$$2 * (1 \text{ Sn}(s) + 2 * 3 \text{ Oxi}(p)) = 14$$

Para a segunda camada temos para cada sub-rede quatro orbitais atômicos, já que estamos supondo cada átomo de Si como sendo descrito por um orbital do tipo s e pelos orbitais  $p_x$ ,  $p_y$  e  $p_z$ , de maneira que obtemos um total de

$$2 * (1 \text{ Si}(s) + 3 \text{ Si}(p)) = 8$$

Utilizando a equação de Dyson, podemos construir as funções de Green das camadas orbitais da interface  $\text{SnO}_2$ -Si. Seja a equação:

$$Z \langle n\vec{k} | G | n'\vec{k}' \rangle = \delta_{n,n'} \delta_{\vec{k},\vec{k}'} + \langle n\vec{k} | HG | n'\vec{k}' \rangle \quad (3.9)$$

Para  $n = n' = 1$  e  $\vec{k} = k' = \vec{q}$ , pertencente a primeira zona de Brillouin do  $\text{SnO}_2$ , temos:

$$Z \langle 1\vec{q} | G | 1\vec{q} \rangle = 1 + \langle 1\vec{q} | HG | 1\vec{q} \rangle$$

vamos agora inserir entre os operadores HG a relação de completeza

$$I = \sum_{\vec{m}\vec{q}} |\vec{m}\vec{q}'\rangle \langle \vec{m}\vec{q}'| + \sum_{\vec{m}\vec{q}} |\vec{m}\vec{q} + \vec{g}_0\rangle \langle \vec{m}\vec{q} + \vec{g}_0| \quad (3.10)$$

Observe-se que na relação de completeza acima, estamos considerando o fato mencionado anteriormente que um ponto  $\vec{k} = \vec{q}$  na 1ª ZB do  $\text{SnO}_2$  equivale a dois pontos na 1ª ZB do Si. Logo levando-se em conta esse fato encontramos após a substituição que:

$$\begin{aligned} Z \langle \vec{1}\vec{q}|G|\vec{1}\vec{q} \rangle &= I + \sum_{\vec{m}\vec{q}} \langle \vec{1}\vec{q}|H|\vec{m}\vec{q}'\rangle \langle \vec{m}\vec{q}'|G|\vec{1}\vec{q} \rangle + \sum_{\vec{m}\vec{q}} \langle \vec{1}\vec{q}|H|\vec{m}\vec{q} + \vec{g}_0\rangle \\ &\quad \langle \vec{m}\vec{q} + \vec{g}_0|G|\vec{1}\vec{q} \rangle \end{aligned} \quad (3.11)$$

Pelo nosso modelo de construção do hamiltoniano temos:

$$\langle \vec{1}\vec{q}|H|\vec{1}\vec{q}' \rangle = 0 \quad \text{para } \vec{q} \neq \vec{q}'$$

$$\langle \vec{1}\vec{q}|H|\vec{m}\vec{q}' + \vec{g}_0 \rangle = 0 \quad \text{para } m \neq 2$$

de maneira que obtemos para a equação (3.11) a seguinte forma:

$$\begin{aligned} Z \langle \vec{1}\vec{q}|G|\vec{1}\vec{q} \rangle &= 1 + \langle \vec{1}\vec{q}|H|\vec{1}\vec{q} \rangle \langle \vec{1}\vec{q}|G|\vec{1}\vec{q} \rangle + \langle \vec{1}\vec{q}|H|\vec{2}\vec{q} \rangle \langle \vec{2}\vec{q}|G|\vec{1}\vec{q} \rangle \\ &\quad + \langle \vec{1}\vec{q}|H|\vec{2}\vec{q} + \vec{g}_0 \rangle \langle \vec{2}\vec{q} + \vec{g}_0|G|\vec{1}\vec{q} \rangle \end{aligned} \quad (3.12)$$

Definindo:

$$G_{11}(\vec{q}) = \langle \vec{1}\vec{q}|G|\vec{1}\vec{q} \rangle$$

$$V_{12}(\vec{q}) = \langle \vec{1}\vec{q}|H|\vec{2}\vec{q} \rangle$$

$$G_{21}(\vec{q}) = \langle \vec{2}\vec{q}|G|\vec{1}\vec{q} \rangle$$

$$W_{12}(\vec{q}) = \langle \vec{1}\vec{q}|H|\vec{2}\vec{q} + \vec{g}_0 \rangle$$

$$H_{11}(\vec{q}) = \langle \vec{1}\vec{q}|H|\vec{1}\vec{q} \rangle$$

$$G_{21}(\vec{q} + \vec{g}_0) = \langle \vec{2}\vec{q} + \vec{g}_0|G|\vec{1}\vec{q} \rangle$$

(3.13)

Encontramos:

$$[Z - H_{11}(\vec{q})] G_{11}(\vec{q}) = 1 + V_{12}(\vec{q}) G_{21}(\vec{q}) + W_{12}(\vec{q}) G_{11}(\vec{q} + \vec{g}_0) \quad (3.14)$$

Devemos agora encontrar uma equação para as funções de Green  $G_{21}(\vec{q})$  e  $G_{21}(\vec{q} + \vec{g}_0)$ . Para isso utilizamos novamente a equação de Dyson para o caso em que temos  $n \neq n'$  e  $\vec{k} = \vec{q}$  de maneira a encontrar  $G_{21}(\vec{q})$ . Obtemos então o seguinte sistema de equações:

$$\begin{aligned} [Z_1 - H_{22}(\vec{q})] G_{21}(\vec{q}) &= V_{12}^+(\vec{q}) G_{11}(\vec{q}) + H_{23}(\vec{q}) G_{31}(\vec{q}) \\ [Z_1 - H_{33}(\vec{q})] G_{31}(\vec{q}) &= H_{32}(\vec{q}) G_{21}(\vec{q}) + H_{34}(\vec{q}) G_{11}(\vec{q}) \quad (3.15) \\ &\vdots \\ [Z_1 - H_{nn}(\vec{q})] G_{n1}(\vec{q}) &= H_{n, n-1}(\vec{q}) G_{n-1}(\vec{q}) + H_{n, n+1}(\vec{q}) G_{n+1,1}(\vec{q}) \end{aligned}$$

Observe-se que a partir da equação para a função de Green  $G_{31}$  todas as matrizes envolvidas têm dimensões  $8 \times 8$ , e além disso temos o mesmo tipo de equações do cálculo da superfície (100) do Si. Portanto sabemos aplicar o método de renormalização e obtemos:

$$[Z_1 - Z^\infty(\vec{q})] G_{31}(\vec{q}) = V(\vec{q}) G_{21}(\vec{q}) \quad (3.16)$$

onde

$$V(\vec{q}) = H_{32}(\vec{q}) = \langle 3\vec{q} | H | 2\vec{q} \rangle \quad (3.17)$$

Substituindo o valor de  $G_{31}(\vec{q})$  na equação (3.15) referente a função de Green  $G_{21}(\vec{q})$  encontramos:

$$[Z_1 - Z_1^\infty(\vec{q})] G_{21}(\vec{q}) = V_{12}^+(\vec{q}) G_{11}(\vec{q}) \quad (3.18)$$

Aplicando a mesma dedução para o caso em que  $n \neq n'$  e  $\vec{k} = \vec{q} + \vec{g}_0$  de maneira a encontrarmos  $G_{21}|\vec{q} + \vec{g}_0|$ , obtemos:

$$[Z_1 - Z_1^\infty(\vec{k} + \vec{g}_0)] G_{21}(\vec{q} + \vec{g}_0) = W_{12}^+(\vec{q}) G_{11}(\vec{q}) \quad (3.19)$$

Substituindo as equações (3.18) e (3.19) na equação (3.14) a chamamos o seguinte valor para a função de Green referente a primeira camada.



$$\begin{aligned}
G_{11}^{-1}(\vec{q}, E) = & Z - H_{11}(\vec{q}) - V_{01}(\vec{q}) [Z_1 - Z_1^{\infty}(\vec{q})]^{-1} V_{01}^{\dagger}(\vec{q}) \\
& - W_{01}(\vec{q}) [Z_1 - Z_1^{\infty}(\vec{q} + \vec{g}_0)]^{-1} W_{01}^{\dagger}(\vec{q})
\end{aligned}
\tag{3.20}$$

Seguindo a mesma linha de raciocínio e utilizando as mesmas definições para os elementos de matriz podemos obter a função de Green referente a segunda camada. No caso iremos nos reter apenas em pontos da rede recíproca bidimensional que se encontram dentro da primeira zona de Brillouin do  $\text{SnO}_2$  (ver figura(3.2)). Da equação de Dyson obtemos a seguinte expressão para a função de Green  $G_{22}(\vec{q})$ :

$$[Z_1 - H_{22}(\vec{q})] G_{22}(\vec{q}) = 1 + V_{12}^{\dagger}(\vec{q}) G_{12}(\vec{q}) + V(\vec{q}) G_{31}(\vec{q}) \tag{3.21}$$

A função de Green  $G_{31}(\vec{q})$  é dada através da equação (3.16) de modo que  $G_{22}(\vec{q})$  é escrito na forma:

$$[Z_1 - Z_1^{\infty}(\vec{q})] G_{22}(\vec{q}) = 1 + V_{12}^{\dagger}(\vec{q}) G_{12}(\vec{q}) \tag{3.22}$$

Devemos calcular a função de Green  $G_{12}(\vec{q})$  via equação de Dyson e obtemos para a mesma o valor:

$$[Z - H_{11}(\vec{q})] G_{12}(\vec{q}) = V_{12}(\vec{q}) G_{22}(\vec{q}) + w_{12}(\vec{q}) G_{22}(\vec{q} + \vec{g}_0) \tag{3.23}$$

Por sua vez a equação  $G_{32}(\vec{q} + \vec{g}_0)$  é dada por:

$$\begin{aligned}
[Z_1 - H_{22}(\vec{q} + \vec{g}_0)] G_{22}(\vec{q} + \vec{g}_0) = & W_{12}^{\dagger}(\vec{q}) G_{12}(\vec{q}) \\
& + V(\vec{q} + \vec{g}_0) G_{21}(\vec{q} + \vec{g}_0)
\end{aligned}
\tag{3.24}$$

Na equação (3.24) aplicamos o método de renormalização para encontrar a função de Green  $G_{21}(\vec{q} + \vec{g}_0)$ , e após a substituição teremos:

$$G_{11}(\vec{q} + \vec{g}_0) = [Z_1 - Z_1^{\infty}(\vec{q} + \vec{g}_0)]^{-1} w_{12}(\vec{q}) G_{12}(\vec{q}) \tag{3.25}$$

Substituindo a equação (3.25) em (3.23), obtemos

$$[z - H_{11}(\vec{q}) - w_{12}(\vec{q}) [z_1 - z_1^\infty(\vec{q} + \vec{q}_0)]^{-1} w_{12}^+(\vec{q})] G_{12}(\vec{q}) = V_{12}(\vec{q}) G_{22}(\vec{q})$$

De posse do valor da função de Green  $G_{12}(q)$  substituímos a mesma na equação (3.22) e temos como resultado final para  $G_{22}(q)$  a seguinte expressão:

$$G_{22}^{-1}(\vec{q}) = z_1 - z_1^\infty(\vec{q}) - V_{12}^+(\vec{q}) [z - H_{11}(\vec{q}) - w_{12}(\vec{q}) [z_1 - z_1^\infty(\vec{q} + \vec{q}_0)]^{-1} w_{12}^+(\vec{q})]^{-1} V_{12}(\vec{q}) \quad (3.26)$$

Conhecidas as funções de Green referentes a 1ª e 2ª camada dadas pelas equações (3.20) e (3.26), podemos calcular a densidade de estado local para pontos da zona de Brillouin bidimensional da figura (3.2) através da equação (2.21).

### 3.2 - CONCLUSÕES

Nas figuras (3.3), (3.4) e (3.5) mostramos o cálculo da densidade local de estado para o ponto  $\Gamma$  ( $k_x = k_y = 0$ ) da zona de Brillouin bidimensional (ver figura (3.2)) da interface (100) do  $\text{SnO}_2\text{-Si}$ .

Todos os cálculos foram realizados tomando uma parte imaginária de energia de 0.2 eV. Na figura (3.3), mostramos a densidade de estado referente a primeira camada, onde predomina a película de dióxido de estanho. Como vemos não existe nenhum estado de superfície na região do gap que se encontra no intervalo de 5.77 eV à 9.72 eV, isto é, temos uma densidade de estado nula em tal intervalo de energia. Uma comparação desse gráfico com o da figura (2.9) que mostra a densidade de estado da superfície (100) do  $\text{SnO}_2$  nos mostra que as características da forma das curvas não são coincidentes. Entretanto quando superpormos esses dois gráficos, obser-

vamos que para certos valores de energia existem algumas peculiaridades na distribuição da densidade de estados; para os valores de -2.6 eV e 14.7 eV existe uma contribuição diferente de zero para a interface. Esses estados são rotulados de estados resonantes.

A figura (3.5) mostra o acompanhamento da contribuição dos átomos de estanho e de oxigênio da célula bidimensional da interface em relação a densidade local de estados. Observe que a contribuição do átomo Sn(1) é diferente do Sn(2), uma vez que os mesmos se encontram em sub-redes diferentes. Já o par de átomos de oxigênio O(1) e O(2) tem o mesmo tipo de curva para a densidade de estados, o mesmo ocorrendo para o par de átomos O(3) e O(4). No entanto, como os átomos O(1) e O(2) encontram-se em sub-redes diferentes dos átomos O(3) e O(4), a forma da curva da densidade de estados é diferente.

Ao superpormos a figura (3.5) com a equivalente da superfície (100) do  $\text{SnO}_2$  mostrada na figura (2.10), confirmamos o discutido em relação ao gráfico (3.3) mas agora com mais clareza, uma vez que para o valor de energia de -2.6 eV vemos que todos os átomos de estanho e de oxigênio contribuem com o mesmo peso para a densidade de estados, enquanto que em torno da energia de 14.7 eV os átomos Sn(1), O(1) e O(2) têm uma contribuição mais acentuada de que os átomos Sn(2), O(3) e O(4).

Na figura (3.4) mostramos a densidade de estados em relação a segunda camada, que no caso é composta de átomos de silício, estanho e oxigênio. Pelo esquema das bandas de energia da banda de valência e condução, era de se esperar que no intervalo de energia entre o topo da banda de valência do silício (8.34 eV) e o fundo da banda de condução do  $\text{SnO}_2$  (9.4 eV), (mostrado na figura (3.4) através de linhas verticais), não deveria existir nenhuma contribuição para a densidade de estado. Entretanto para um valor de 8.75 eV, indicado na figura (3.4) através de uma linha vertical, vemos que existe um pico na densidade de energia.

Em princípio julgamos que esse valor de energia correspondia a um estado de interface do  $\text{SnO}_2$ -Si. Tentamos ajustar os valores de energia em torno de 8.75 eV para vermos através do valor da Laurenzi ana se realmente tínhamos uma função delta nesta posição. Tal fato não foi confirmado e concluímos que a forma da densidade de estado nas imediações dessa energia deve ser devido a uma singularidade do tipo de Van Hove, resultado esse também verificado no trabalho de Kalstein e Soven<sup>(8)</sup>.

Na figura (3.6) mostramos o mesmo cálculo da densidade de estado mas agora tomando um valor de 0.03 eV para a parte imaginária da energia. Desse modo é possível realçar de uma maneira mais acentuada os valores da densidade de estado local.

Observe que existe na 2ª camada um estado localizado fora da banda de energia do Si, para um valor de energia de 18.2 eV. Esse estado é predominantemente devido aos orbitais p do átomo de Si.

Na figura (3.7) mostramos a densidade de estados para o ponto  $K_x = K_y = 0.5$  que no caso pertence a célula unitária bidimensional do  $\text{SnO}_2$  conforme mostra a figura (3.3). Notamos que o estado localiza do fora da banda para o valor de energia de 18.2 eV ainda persiste nessa 2ª camada. Também observamos as mesmas características mencio<sup>u</sup> nadas na discussão do ponto  $K = 0$  quando superpomos o gráfico da in<sup>u</sup> terface referente a 1ª e 2ª camada com os da densidade local de esta<sup>u</sup> dos das superfícies do Si e do  $\text{SnO}_2$ .

Concluindo, podemos afirmar que o nosso modelo simplificado da geometria da interface ideal do Si- $\text{SnO}_2$  juntamente com o método de renormalização permitiu estudar a origem e o caráter dos estados de interface.

Outros problemas podem ser estudados usando esse modelo e entre eles citamos: O estudo do comportamento da energia proibida da interface em função da largura do filme e a variação da densidade lo<sup>u</sup> cal de estados quando o ângulo de ligação entre os átomos de silício e de oxigênio varie de  $180^\circ$  à  $140^\circ$ .

DENSIDADE DE ESTADO DA INTERFACE  
DIOXIDO DE ESTANHO-SILICIO

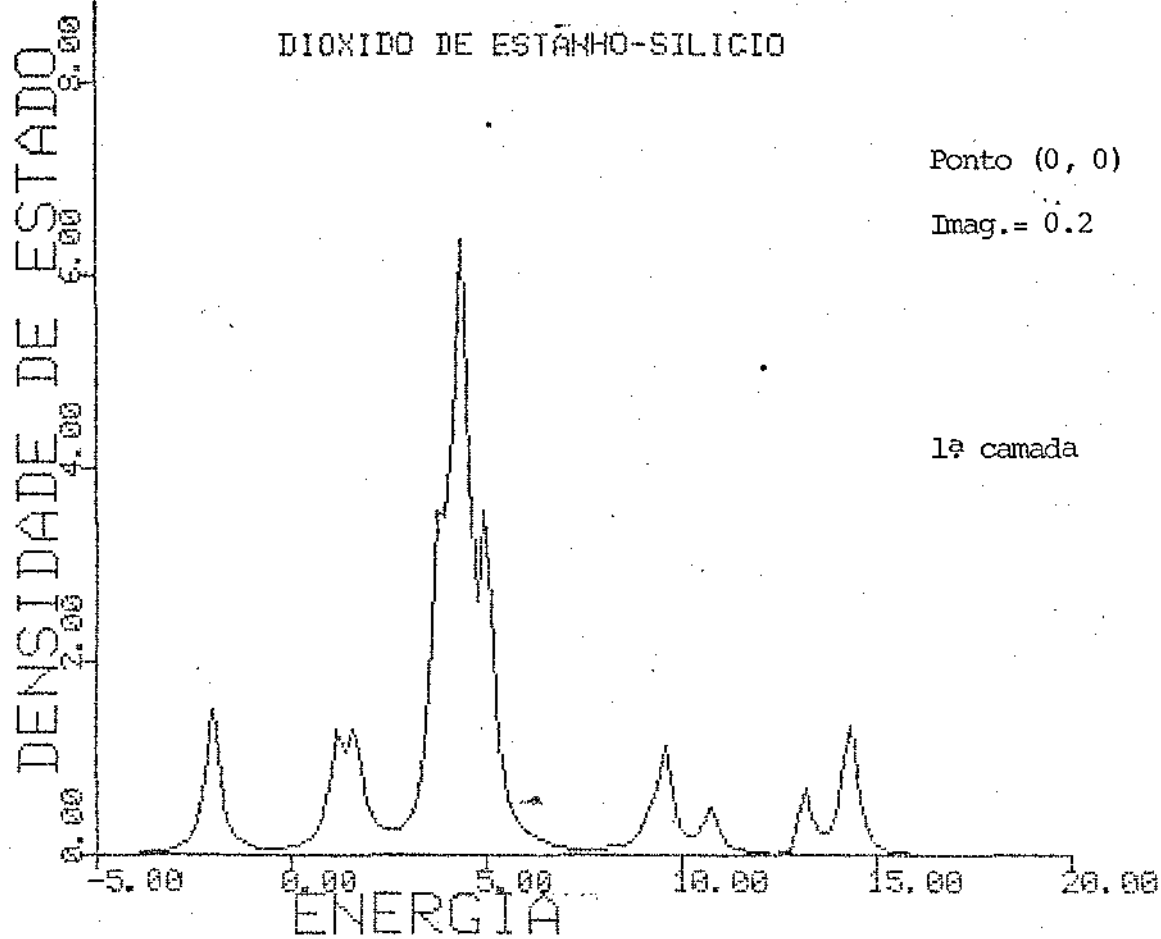


Fig. (3.3)

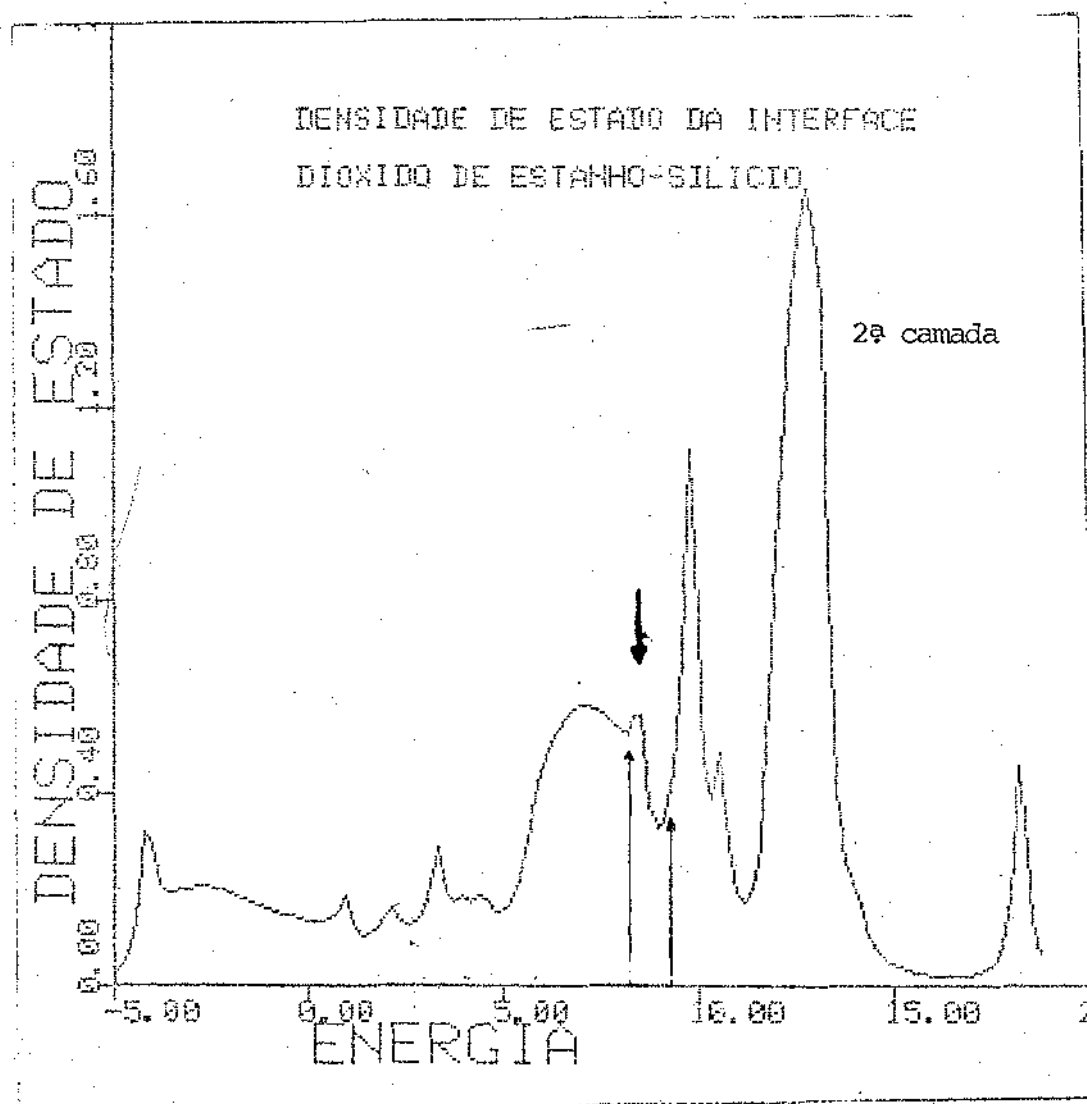


Fig. (3.4)

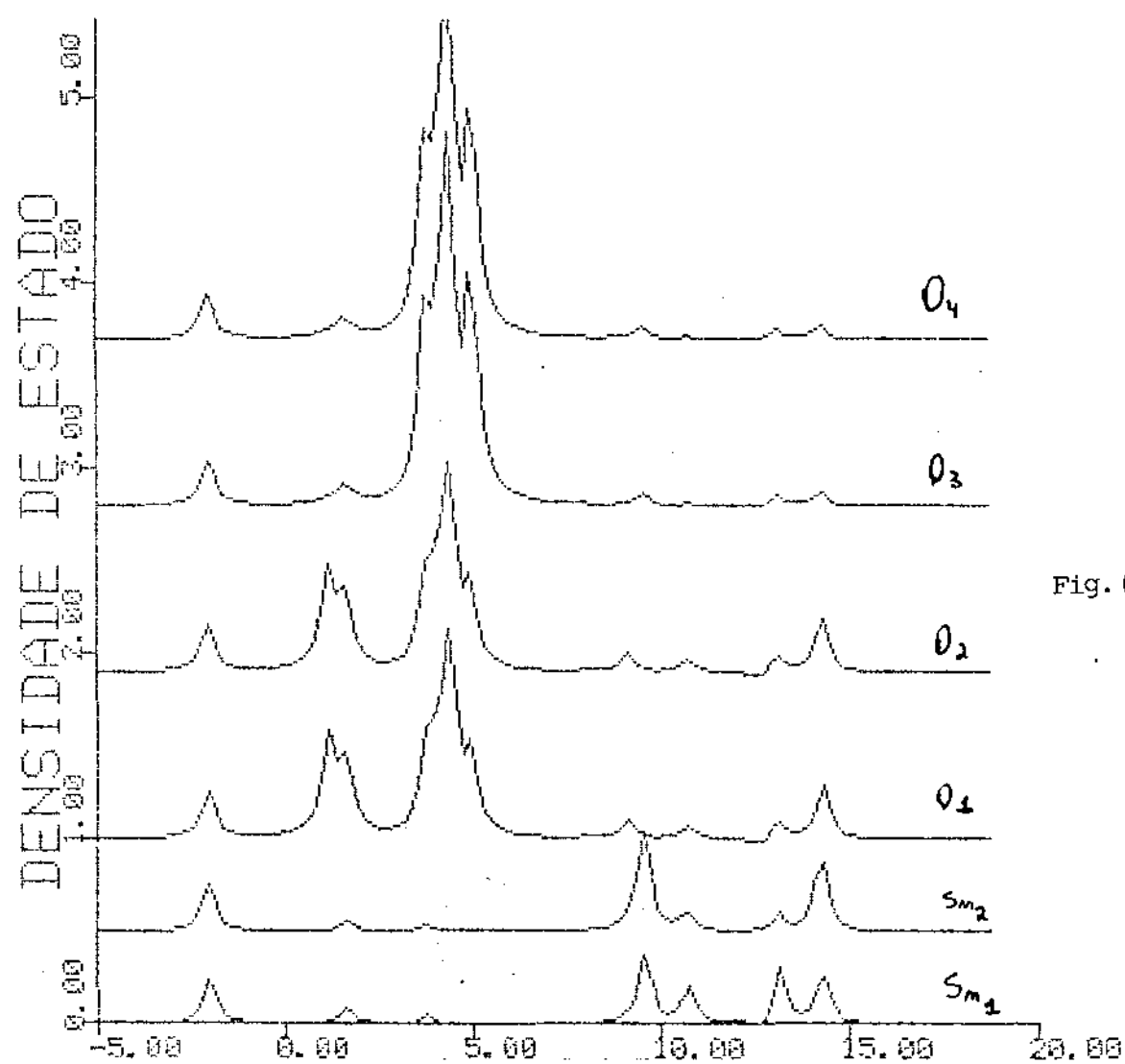


Fig. (3.5)

DENSIDADE DE ESTADO DA INTERFACE  
DIOXIDO DE ESTANHO-SILICIO

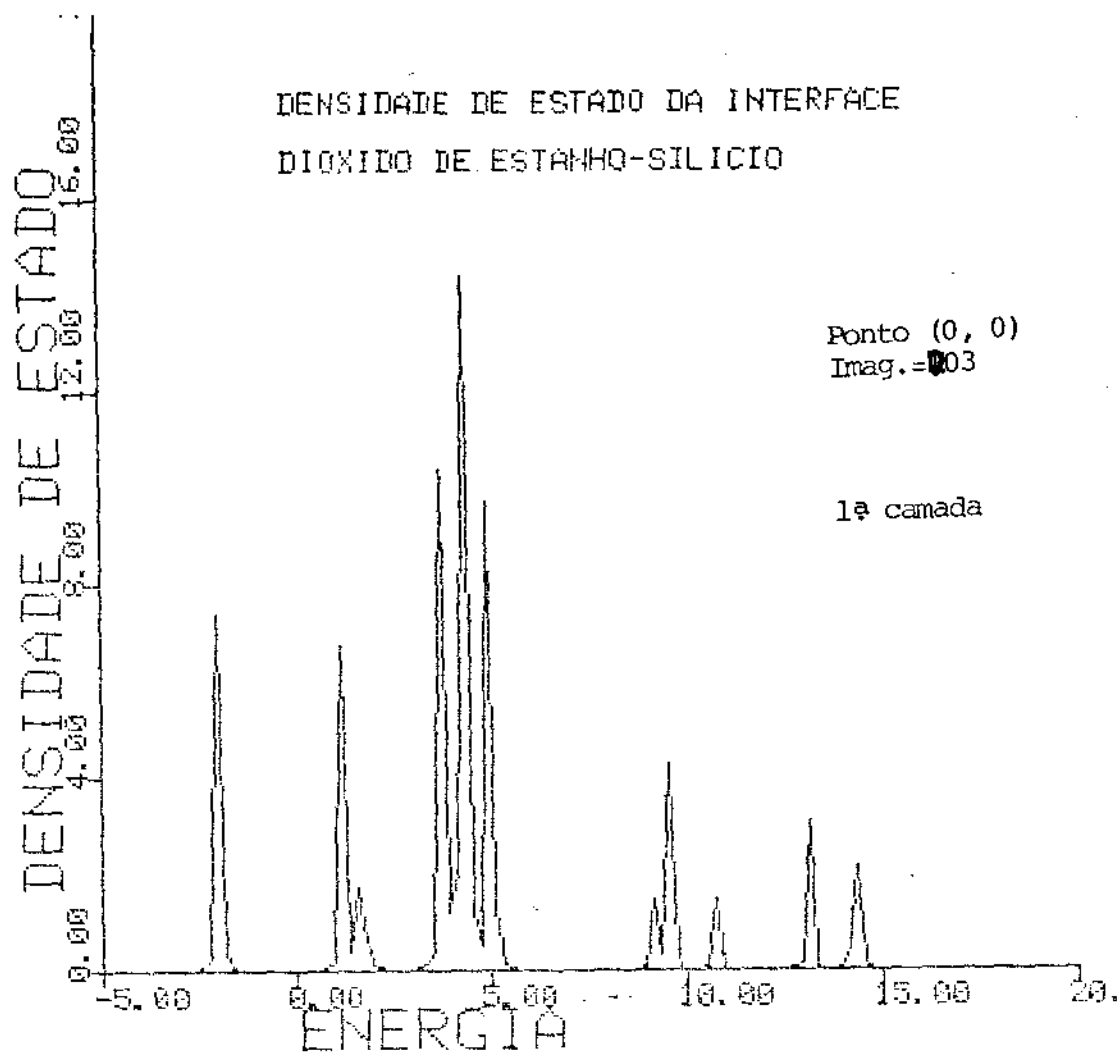
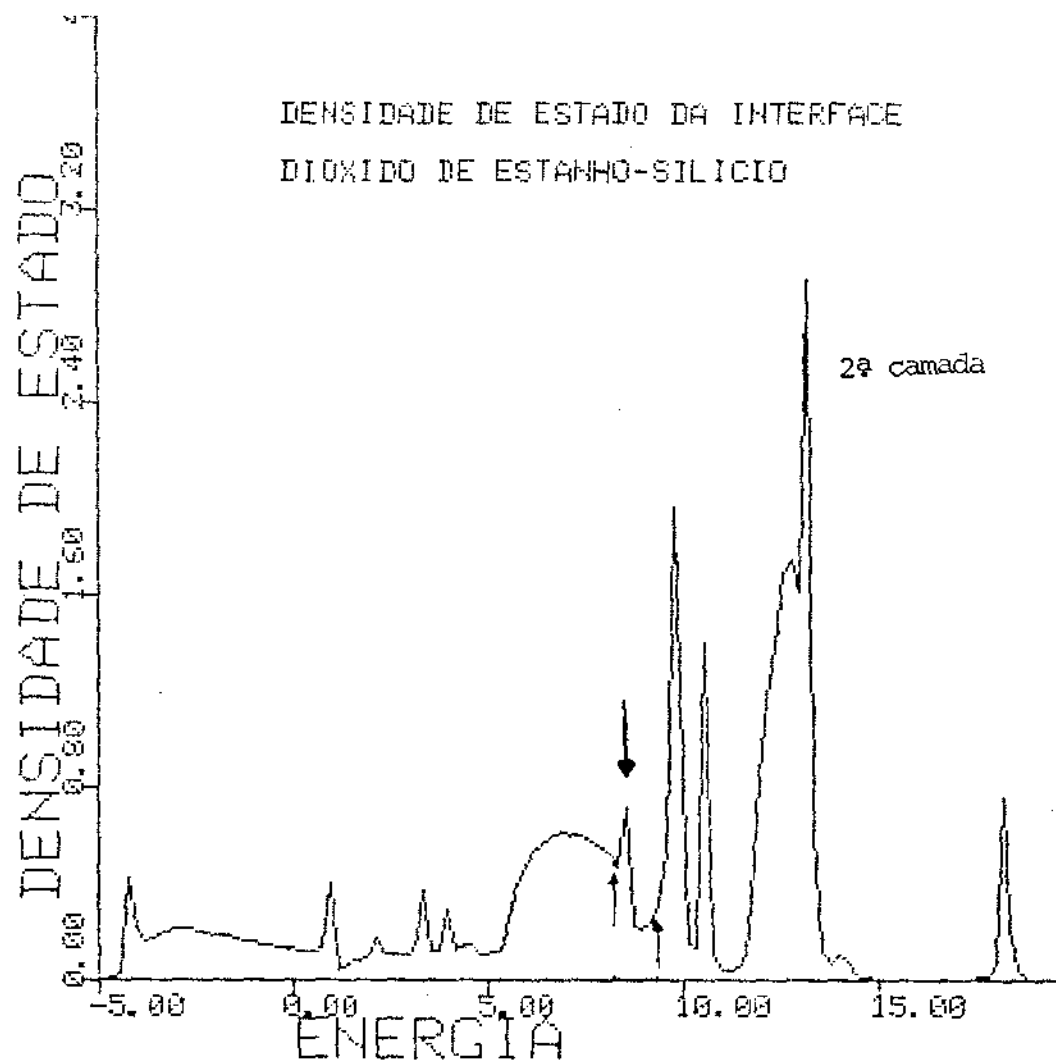


Fig. (3.6)

DENSIDADE DE ESTADO DA INTERFACE  
DIOXIDO DE ESTANHO-SILICIO



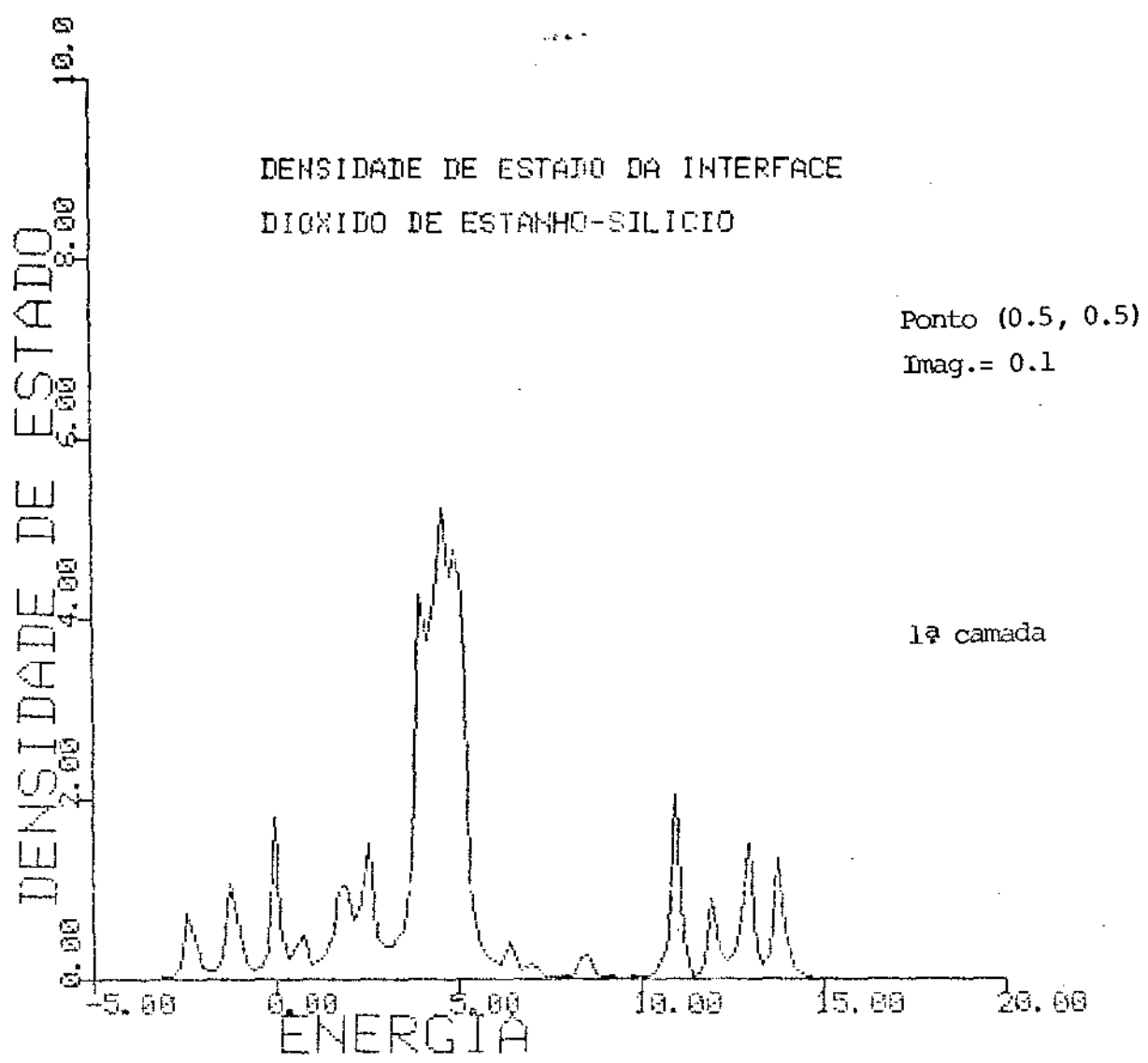
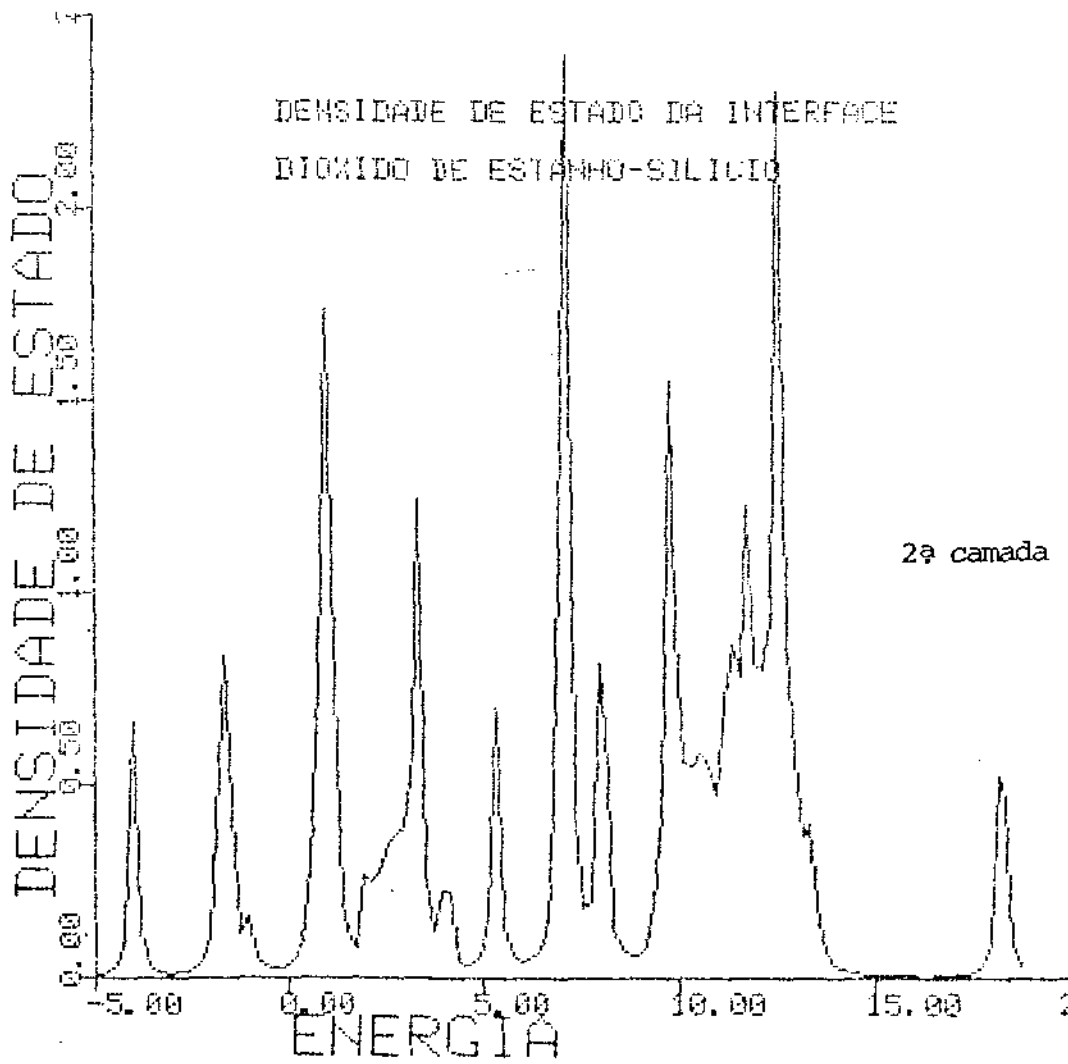


Fig. (3.7)





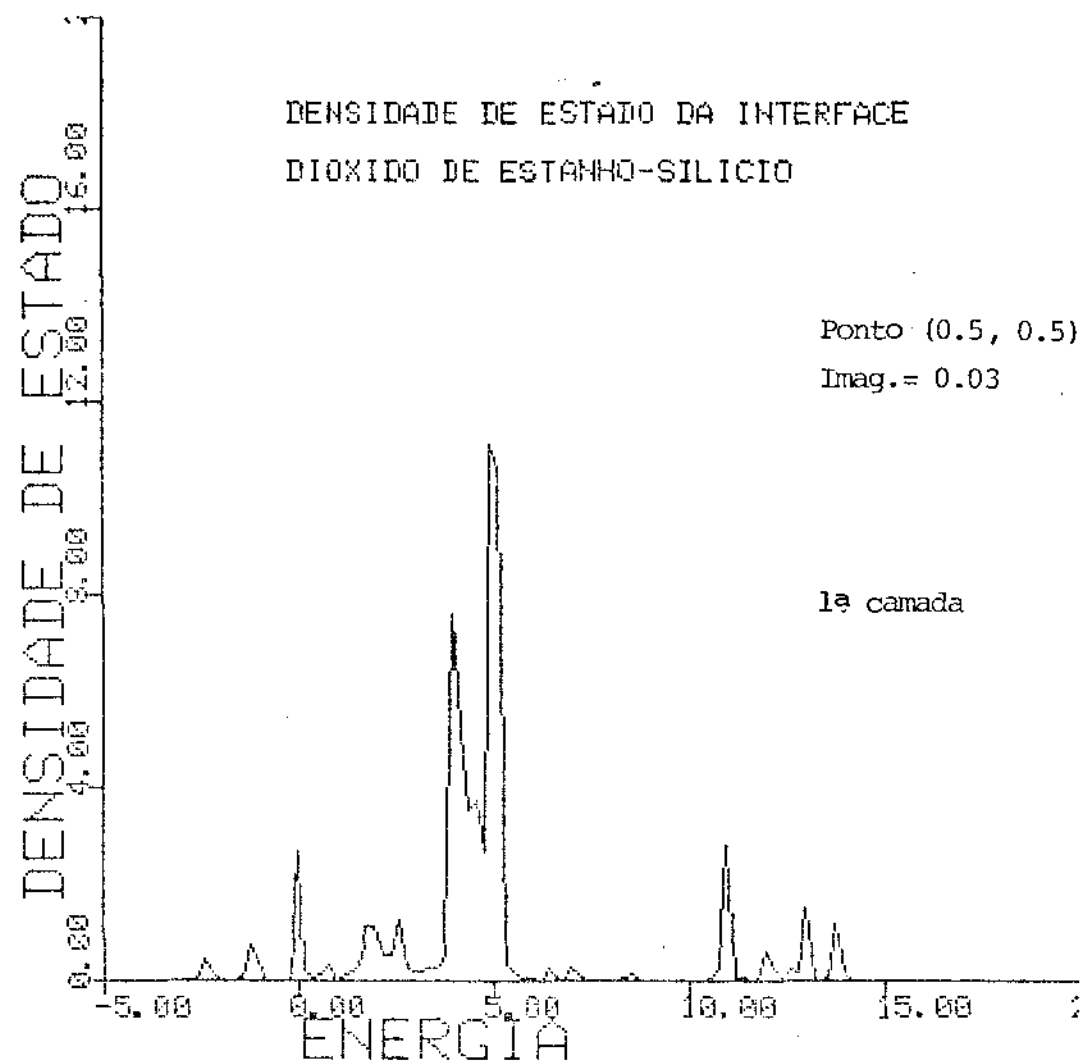
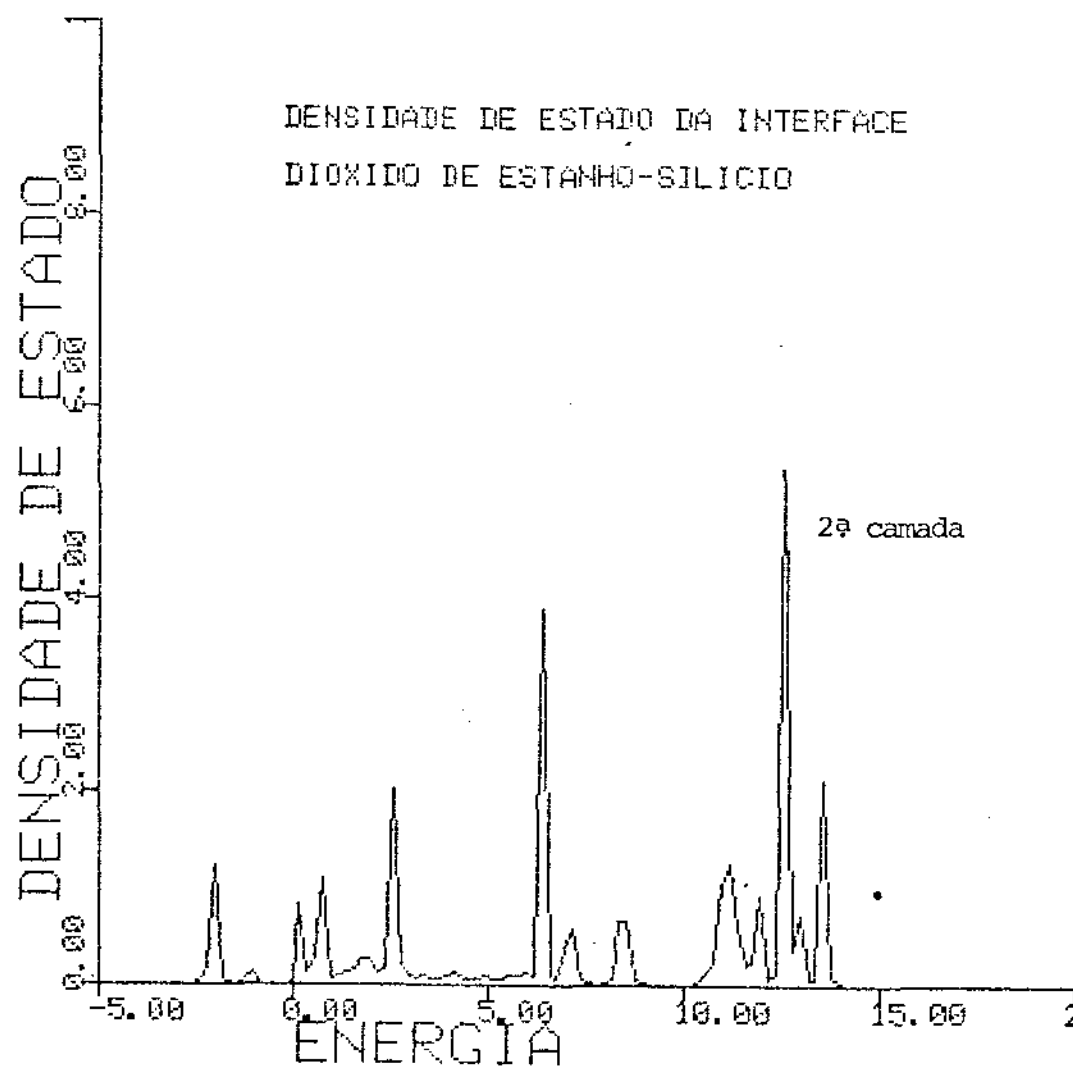


Fig. (3.8)



REFERÊNCIAS

1. G.A. Baraff, J.A. Appelbaum, and D.R. Hamann, Phys. Rev. Lett. 38, 237 (1977)
2. J.N. Schulmann and T.C. McGill, J. Vac. Sci. Technol. 15, 1456 (1978)
3. G.F. Koster and J.C. Slater, Phys. Rev. 95, 1167 (1954)
4. C.E.T. Gonçalves da Silva and B. Koiller, Solid St. Comun. 40, 215 (1981)
5. F. Herman and R.V. Kasowski, J. Vac. Sci. Technol., 19, 395 (1981)
6. R.B. Laughlin, J.D. Joannopoulos and D.J. Chadi, Phys. Rev. B 21, 5733 (1980)
7. J.P. Singh and R.S. Srivastava, Indian Journal of Pure & Applied Physics, 20, 104 (1982)
8. D. Kalstein and P. Soven, Surf. Sci. 26, 85 (1971).

APÊNDICE 1

1º CASO: Cálculo de  $f_o$

$$E_o \leq E \leq E_1$$

As energias são expandidas linearmente dentro do tetraedro na forma:

$$E = E_o + \alpha \vec{b} \cdot \vec{k}_1$$

$$E = E_o + \beta \vec{b} \cdot \vec{k}_2$$

$$E = E_o + \gamma \vec{b} \cdot \vec{k}_3$$

Através da equação (1.22), encontramos:

$$\vec{b} \cdot \vec{k}_1 = E_1 - E_o \quad \vec{b} \cdot \vec{k}_2 = E_2 - E_o \quad \vec{b} \cdot \vec{k}_3 = E_3 - E_o$$

Portanto os parâmetros  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  são dados por:

$$\alpha = \frac{E - E_o}{E_1 - E_o} \quad \beta = \frac{E - E_o}{E_2 - E_o} \quad \gamma = \frac{E - E_o}{E_3 - E_o}$$

A área da seção reta  $f_o$  é dada por:

$$f_o = \frac{1}{2} (\vec{AB} \times \vec{AC})$$

segundo a figura (1.7), onde:

$$\vec{AB} = \vec{OB} - \vec{OA} = \beta \vec{k}_2 - \alpha \vec{k}_1$$

$$\vec{AC} = \vec{OC} - \vec{OA} = \gamma \vec{k}_3 - \alpha \vec{k}_1$$

Substituímos os valores de  $\vec{AB}$  e  $\vec{AC}$  em  $f_o$ , encontramos:

$$f_o = \frac{1}{2} |\beta \gamma \vec{k}_2 \times \vec{k}_3 - \alpha \gamma \vec{k}_1 \times \vec{k}_3 - \beta \alpha \vec{k}_2 \times \vec{k}_1|$$

Podemos expressar  $\vec{k}_1$ ,  $\vec{k}_2$  e  $\vec{k}_3$  em função de  $\vec{r}_1$ ,  $\vec{r}_2$  e  $\vec{r}_3$  através da

equação (1.24), logo:

$$f_0 = \frac{v}{2} |\beta \gamma \vec{r}_1 + \alpha \gamma \vec{r}_2 + \beta \alpha \vec{r}_3|$$

Substituindo os valores de  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  encontrados acima e aplicando a equação (1.23), teremos:

$$f_0 = \frac{v(E - E_0)^2}{2(E_1 - E_0)(E_2 - E_0)(E_3 - E_0)} |\vec{b}|$$

2º CASO: Cálculo de  $f_1$

$$E_1 \leq E \leq E_2$$

Pela figura (1.7) a área da seção reta  $f_1$  é dada por:

$$f_1 = \frac{1}{2} |\vec{DP} \times \vec{DX}|$$

onde os vetores  $\vec{DP}$  e  $\vec{DX}$  são encontrados com a ajuda da figura (1.7) da seguinte maneira:

$$\vec{DP} = \vec{OP} - \vec{OD}$$

$$\text{onde } \vec{OP} = \vec{Ol} + \vec{lP} = \vec{k}_1 + \alpha'(\vec{k}_3 - \vec{k}_1)$$

$$\vec{OD} = \alpha \vec{k}_1$$

Logo:

$$\vec{DP} = \alpha' \vec{k}_3 - (\alpha + \alpha' - 1) \vec{k}_1$$

De maneira análoga encontramos:

$$\vec{DX} = \beta' \vec{k}_2 - (\beta' + \alpha - 1) \vec{k}_1$$

Substituindo os valores de  $\vec{DP}$  e  $\vec{DX}$  na expressão de  $f_1$ , teremos:

$$f_1 = \frac{1}{2} |\alpha' \beta' \vec{k}_3 \times \vec{k}_2 - \alpha' (\beta' + \alpha - 1) \vec{k}_3 \times \vec{k}_1 - \beta' (\alpha + \alpha' - 1) \vec{k}_1 \times \vec{k}_2|$$

As expressões para  $\alpha'$  e  $\beta'$  são encontradas da mesma maneira do cálculo de  $f_0$ , isto é:

$$\alpha' = \frac{E - E_1}{E_3 - E_1} \qquad \beta' = \frac{E - E_1}{E_2 - E_1}$$

e o valor da constante  $\alpha$  é o mesmo do primeiro caso. Substituindo os valores de  $\alpha$ ,  $\alpha'$  e  $\beta'$  na equação de  $f_1$  e utilizando as equações (1.23) e (1.24), vem:

$$f_1 = \frac{v}{2} \frac{(E - E_1)^2}{(E_1 - E_3)(E_1 - E_2)(E_1 - E_0)} |\vec{b}|$$

3º CASO: Cálculo de  $f_3$

$$E_2 \leq E \leq E_3$$

Através de cálculo semelhante ao 1º e 2º caso, o valor da área da ação reta  $f_3$  é dado por:

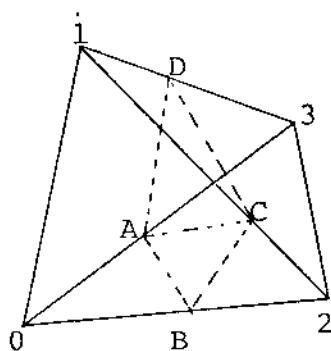
$$f_3 = \frac{v}{2} \frac{(E - E_3)^2}{(E_3 - E_0)(E_3 - E_2)(E_3 - E_1)} |\vec{b}|$$

4º CASO

Vamos agora calcular a área da seção reta para o caso em que temos uma degenerescência de energia ( $E_0 = E_1$ ) no intervalo  $E_2 < E < E_3$ . A área da ação reta para esse intervalo de energia é dada por

$$f = \frac{1}{2} |\vec{BA} \times \vec{BC}| - \frac{1}{2} |\vec{DA} \times \vec{DC}|$$

segundo a figura abaixo



onde os vetores  $\vec{BA}$ ,  $\vec{BC}$ ,  $\vec{DA}$  e  $\vec{DC}$  são dados por:

$$\vec{BA} = \gamma \vec{k}_3 - \beta \vec{k}_2$$

$$\vec{BC} = (1 - \beta) \vec{k}_1$$

$$\vec{DC} = (\gamma - \beta) \vec{k}_1 - \beta \vec{k}_2 - \gamma \vec{k}_3$$

$$\vec{DA} = (\gamma - 1) \vec{k}_1$$

Substituindo esses valores na expressão de  $f_1$  encontramos:

$$f = \frac{1}{2} |\gamma(1 - \beta) \vec{k}_3 \times \vec{k}_1 - \beta(1 - \beta) \vec{k}_2 \times \vec{k}_1| - \frac{1}{2} |\beta(\gamma - 1) \vec{k}_1 \times \vec{k}_2 - \gamma(\gamma - 1) \vec{k}_1 \times \vec{k}_3|$$

Substituindo  $\vec{k}_1$ ,  $\vec{k}_2$ ,  $\vec{k}_3$  em função de  $\vec{r}_1$ ,  $\vec{r}_2$  e  $\vec{r}_3$  dado através da equação (1.24) e os valores de  $\beta$  e  $\gamma$  encontrados no primeiro caso, temos:

$$f = \frac{v}{2} \frac{(E_2 - E)}{E_2 - E_0} |\gamma \vec{r}_2 + \beta \vec{r}_3| + \frac{v}{2} \frac{E_3 - E}{E_3 - E_0} |\gamma \vec{r}_2 + \beta \vec{r}_3|$$

$$f = \frac{v}{2} \left[ \frac{E_2 - E}{E_2 - E_0} - \frac{E_3 - E}{E_3 - E_0} \right] |\gamma \vec{r}_2 + \beta \vec{r}_3|$$

Como estamos tornando  $E_1 = E_0$ , pela equação (1.23) temos a seguinte expressão para  $\vec{b}$

$$\vec{b} = (E_2 - E_0) \vec{r}_2 + (E_3 - E_0) \vec{r}_3$$

Portanto:

$$\gamma \vec{r}_2 + \beta \vec{r}_3 = \frac{E - E_0}{(E_3 - E_0)(E_2 - E_0)} |\vec{b}|$$

de maneira que temos a seguinte expressão para f:

$$f = \frac{v}{2} \frac{(E - E_0)}{(E_3 - E_0)(E_2 - E_0)} \left[ \frac{E_2 - E}{E_2 - E_0} + \frac{E_3 - E}{E_3 - E_0} \right] |\vec{b}|$$

ÁTOMO (2)	ÁTOMO (1)	DIFERENÇA	DISTÂNCIA	COSENOS DIRETORES			DIFERENÇA DE FASE		
Si(2)	Si(1)	Si(2)-Si(1)	(d)	l	m	n	$\alpha = e^{ik_x a/4}$	$\beta = e^{ik_y a/4}$	$\gamma = e^{ik_z a/4}$
1º VIZINHOS									
a/4, a/4, a/4	0, 0, 0	a/4, a/4, a/4	$a\sqrt{3}/4$	$1/\sqrt{3}$	$1/\sqrt{3}$	$1/\sqrt{3}$	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$
a/4, -a/4, -a/4	"	a/4, -a/4, -a/4	"	$1/\sqrt{3}$	$-1/\sqrt{3}$	$-1/\sqrt{3}$	$\alpha$	$\beta^*$	$\gamma^*$
-a/4, a/4, -a/4	"	-a/4, a/4, -a/4	"	$-1/\sqrt{3}$	$1/\sqrt{3}$	$-1/\sqrt{3}$	$\alpha^*$	$\beta$	$\gamma^*$
-a/4, -a/4, a/4	"	-a/4, -a/4, a/4	"	$-1/\sqrt{3}$	$-1/\sqrt{3}$	$1/\sqrt{3}$	$\alpha^*$	$\beta^*$	$\gamma$
2º VIZINHOS									
a/2, a/2, 0	0, 0, 0	a/2, a/2, 0	$a\sqrt{2}/2$	$1/\sqrt{2}$	$1/\sqrt{2}$	0	$\alpha' = e^{ik_x a/2}$	$\beta' = e^{ik_y a/2}$	$\gamma' = e^{ik_z a/2}$
a/2, -a/2, 0	"	a/2, -a/2, 0	"	$1/\sqrt{2}$	$-1/\sqrt{2}$	0	$\alpha'$	$\beta'^*$	1
-a/2, a/2, 0	"	-a/2, a/2, 0	"	$-1/\sqrt{2}$	$1/\sqrt{2}$	0	$\alpha'^*$	$\beta'$	1
-a/2, -a/2, 0	"	-a/2, -a/2, 0	"	$-1/\sqrt{2}$	$-1/\sqrt{2}$	0	$\alpha'^*$	$\beta'^*$	1
a/2, 0, a/2	"	a/2, 0, a/2	"	$1/\sqrt{2}$	0	$1/\sqrt{2}$	$\alpha'$	1	$\gamma'$
a/2, 0, -a/2	"	a/2, 0, -a/2	"	$1/\sqrt{2}$	0	$-1/\sqrt{2}$	$\alpha'$	1	$\gamma'^*$



ÁTOMO (2)	ÁTOMO (1)	DIFERENÇA	DISTÂNCIA	COSENOS DIRETORES			DIFERENÇA DE FASE		
Si(2)	Si(1)	Si(2)-Si(1)	(d)	l	m	n	$\alpha = e^{ik_x a/2}$	$\beta = e^{ik_y a/2}$	$\gamma = e^{ik_z a/2}$
2º VIZINHOS									
-a/2, 0, -a/2	0, 0, 0	-a/2, 0, a/2	$a\sqrt{2}/2$	$-1/\sqrt{2}$	0	$1/\sqrt{2}$	$\alpha'^*$	1	$\gamma'$
-a/2, 0, -a/2	"	-a/2, 0, -a/2	"	$-1/\sqrt{2}$	0	$-1/\sqrt{2}$	$\alpha'^*$	1	$\gamma'^*$
0, a/2, a/2	"	0, a/2, a/2	"	0	$1/\sqrt{2}$	$1/\sqrt{2}$	1	$\beta'$	$\gamma'$
0, a/2, -a/2	"	0, a/2, -a/2	"	0	$1/\sqrt{2}$	$-1/\sqrt{2}$	1	$\beta'$	$\gamma'^*$
0, -a/2, a/2	"	0, -a/2, a/2	"	0	$-1/\sqrt{2}$	$1/\sqrt{2}$	1	$\beta'^*$	$\gamma'$
0, -a/2, -a/2	"	0, -a/2, -a/2	"	0	$-1/\sqrt{2}$	$-1/\sqrt{2}$	1	$\beta'^*$	$\gamma'^*$

$$\begin{aligned}
\langle S_1 | H | S_1 \rangle &= E_{ss} + V_{ss} 2_{\sigma} (\alpha' \beta' + \alpha' \beta'^* + \alpha'^* \beta' + \alpha'^* \beta'^* + \alpha' \gamma' + \alpha' \gamma'^* \\
&\quad + \alpha'^* \gamma' + \alpha'^* \gamma'^* + \beta' \gamma' + \beta' \gamma'^* + \beta'^* \gamma' + \beta'^* \gamma'^*) \\
&= E_{ss} + 4 V_{ss} 2_{\sigma} (C_1 C_2 + C_2 C_3 + C_3 C_1)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\langle S_1 | H | S_2 \rangle &= V_{ss\sigma} (\alpha \beta \gamma + \alpha \beta^* \gamma^* + \alpha^* \beta \gamma^* + \alpha^* \beta^* \gamma) \\
&= 4 V_{ss\sigma} g_0
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\langle S_1 | H | P_{x1} \rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} V_{sp} 2_{\sigma} (\alpha' \beta' + \alpha' \beta'^* - \alpha'^* \beta' - \alpha'^* \beta'^* + \alpha' \gamma' + \alpha' \gamma'^* \\
&\quad - \alpha'^* \gamma' - \alpha'^* \gamma'^*) \\
&= \frac{4i}{\sqrt{2}} V_{sp} 2_{\sigma} [S_1 (C_2 + C_3)]
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\langle S_1 | H | P_{y1} \rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} V_{sp} 2_{\sigma} (\alpha' \beta' - \alpha' \beta'^* + \alpha'^* \beta' - \alpha'^* \beta'^* + \beta' \gamma' + \beta' \gamma'^* \\
&\quad - \beta'^* \gamma' - \beta'^* \gamma'^*) \\
&= \frac{4i}{\sqrt{2}} V_{sp} 2_{\sigma} [S_2 (C_1 + C_3)]
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\langle S_1 | H | P_{z1} \rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} V_{sp} 2_{\sigma} (\alpha' \gamma' - \alpha' \gamma'^* + \alpha'^* \gamma' - \alpha'^* \gamma'^* + \beta' \gamma' - \beta' \gamma'^* \\
&\quad + \beta'^* \gamma' - \beta'^* \gamma'^*) \\
&= \frac{4i}{\sqrt{2}} V_{sp} 2_{\sigma} [S_3 (C_1 + C_2)]
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\langle S_1 | H | P_{x2} \rangle &= \frac{1}{\sqrt{3}} V_{sp\sigma} (\alpha \beta \gamma + \alpha \beta^* \gamma^* - \alpha^* \beta \gamma^* - \alpha^* \beta^* \gamma) \\
&= \frac{4}{\sqrt{3}} V_{sp\sigma} g_1
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\langle S_1 | H | P_{y2} \rangle &= \frac{1}{\sqrt{3}} V_{sp\sigma} (\alpha \beta \gamma - \alpha \beta^* \gamma^* + \alpha^* \beta \gamma^* - \alpha^* \beta^* \gamma) \\
&= \frac{4}{\sqrt{3}} V_{sp\sigma} g_2
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\langle S_1 | H | P_{z2} \rangle &= \frac{1}{\sqrt{3}} V_{sp\sigma} (\alpha \beta \gamma - \alpha \beta^* \gamma^* - \alpha^* \beta \gamma^* + \alpha^* \beta^* \gamma) \\
&= \frac{4}{\sqrt{3}} V_{sp\sigma} g_3
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\langle S_2 | H | S_2 \rangle &= E_{SS} + V_{SS2\sigma} (\alpha' \beta' + \alpha' \beta'^* + \alpha'^* \beta' + \alpha'^* \beta'^* + \alpha' \gamma' + \\
&\quad \alpha' \gamma'^* + \alpha'^* \gamma' + \alpha'^* \gamma'^* + \beta' \gamma' + \beta' \gamma'^* + \beta'^* \gamma' + \beta'^* \gamma'^*) \\
&= E_{SS} + 4V_{SS2\sigma} (C_1 C_2 + C_2 C_3 + C_3 C_1)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\langle S_2 | H | p_{x1} \rangle &= -\frac{1}{\sqrt{3}} V_{sp\sigma} (\alpha^* \beta^* \gamma^* + \alpha^* \beta \gamma - \alpha \beta^* \gamma - \alpha \beta \gamma^*) \\
&= -\frac{4}{\sqrt{3}} V_{sp\sigma} g_1^*
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\langle S_2 | H | p_{y1} \rangle &= -\frac{1}{\sqrt{3}} V_{sp\sigma} (\alpha^* \beta^* \gamma^* - \alpha^* \beta \gamma + \alpha \beta^* \gamma - \alpha \beta \gamma^*) \\
&= -\frac{4}{\sqrt{3}} V_{sp\sigma} g_2^*
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\langle S_2 | H | p_{z1} \rangle &= -\frac{1}{\sqrt{3}} V_{sp\sigma} (\alpha^* \beta^* \gamma^* - \alpha^* \beta \gamma - \alpha \beta^* \gamma + \alpha \beta \gamma^*) \\
&= -\frac{4}{\sqrt{3}} V_{sp\sigma} g_3^*
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\langle S_2 | H | p_{x2} \rangle &= -\frac{1}{\sqrt{2}} V_{sp^2\sigma} (\alpha' \beta' + \alpha' \beta'^* - \alpha'^* \beta' - \alpha'^* \beta'^* + \alpha' \gamma' + \\
&\quad + \alpha' \gamma'^* - \alpha'^* \gamma' - \alpha'^* \gamma'^*)^* \\
&= \frac{4i}{\sqrt{2}} V_{sp^2\sigma} S_1 (C_2 + C_3)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\langle S_2 | H | p_{y2} \rangle &= -\frac{1}{\sqrt{2}} V_{sp^2\sigma} (\alpha' \beta' - \alpha' \beta'^* + \alpha'^* \beta' - \alpha'^* \beta'^* + \beta' \gamma' + \\
&\quad + \beta' \gamma'^* - \beta'^* \gamma' - \beta'^* \gamma'^*)^* \\
&= \frac{4i}{\sqrt{2}} V_{sp^2\sigma} S_2 (C_1 + C_3)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\langle S_2 | H | p_{z2} \rangle &= -\frac{1}{\sqrt{2}} V_{sp^2\sigma} (\alpha' \gamma' - \alpha' \gamma'^* + \alpha'^* \gamma' - \alpha'^* \gamma'^* + \beta' \gamma' + \\
&\quad + \beta' \gamma'^* + \beta'^* \gamma' - \beta'^* \gamma'^*) \\
&= \frac{4i}{\sqrt{2}} V_{sp^2\sigma} S_3 (C_1 + C_2)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle p_{x1} | H | p_{x1} \rangle &= E_X + \left( \frac{V_{pp}^2 \sigma}{2} + \frac{V_{pp}^2 \Pi}{2} \right) (\alpha' \beta' + \alpha' \beta'^* + \alpha'^* \beta' + \alpha'^* \beta'^* + \alpha' \gamma' + \\ &\quad \alpha' \gamma'^* + \alpha'^* \gamma' + \alpha'^* \gamma'^*) + V_{pp}^2 \Pi (\beta' \gamma' + \beta' \gamma'^* + \beta'^* \gamma' + \beta'^* \gamma'^*) \end{aligned}$$

$$= E_X + 2 (V_{pp}^2 \sigma + V_{pp}^2 \Pi) [C_1 C_2 + C_1 C_3 + 2 C_2 C_3]$$

$$\begin{aligned} \langle p_{x1} | H | p_{y1} \rangle &= \frac{1}{2} (V_{pp}^2 \sigma - V_{pp}^2 \Pi) (\alpha' \beta' - \alpha' \beta'^* - \alpha'^* \beta' + \alpha'^* \beta'^*) \\ &= -2 (V_{pp}^2 \sigma - V_{pp}^2 \Pi) (S_1 S_2) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle p_{x1} | H | p_{z1} \rangle &= \frac{1}{2} (V_{pp}^2 \sigma - V_{pp}^2 \Pi) (\alpha' \gamma' - \alpha' \gamma'^* - \alpha'^* \gamma' + \alpha'^* \gamma'^*) \\ &= -2 (V_{pp}^2 \sigma - V_{pp}^2 \Pi) (S_1 S_3) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle p_{x1} | H | p_{x2} \rangle &= \left( \frac{V_{pp} \sigma}{3} + \frac{2V_{pp} \Pi}{3} \right) (\alpha \beta \gamma + \alpha \beta^* \gamma^* + \alpha^* \beta \gamma^* + \alpha^* \beta^* \gamma) \\ &= \frac{4}{3} (V_{pp} \sigma + 2V_{pp} \Pi) g_0 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle p_{x1} | H | p_{y2} \rangle &= \frac{1}{3} (V_{pp} \sigma - V_{pp} \Pi) (\alpha \beta \gamma - \alpha \beta^* \gamma^* - \alpha^* \beta \gamma^* + \alpha^* \beta^* \gamma) \\ &= \frac{4}{3} (V_{pp} \sigma - V_{pp} \Pi) g_3 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle p_{x1} | H | p_{z2} \rangle &= \frac{1}{3} (V_{pp} \sigma - V_{pp} \Pi) (\alpha \beta \gamma - \alpha \beta^* \gamma^* + \alpha^* \beta \gamma^* - \alpha^* \beta^* \gamma) \\ &= \frac{4}{3} (V_{pp} \sigma - V_{pp} \Pi) g_2 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle p_{y1} | H | p_{y1} \rangle &= E_Y + \left( \frac{V_{pp}^2 \sigma}{2} + \frac{V_{pp}^2 \Pi}{2} \right) (\alpha' \beta' + \alpha' \beta'^* + \alpha'^* \beta' + \alpha'^* \beta'^* + \\ &\quad \beta' \gamma' + \beta' \gamma'^* + \beta'^* \gamma' + \beta'^* \gamma'^*) + V_{pp}^2 \Pi (\alpha \gamma' + \alpha' \gamma'^* + \alpha'^* \gamma' + \alpha'^* \gamma'^*) \\ &= E_Y + 2 (V_{pp}^2 \sigma + V_{pp}^2 \Pi) (C_2 C_1 + C_2 C_3 + 2 C_1 C_3) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle p_{y1} | H | p_{z1} \rangle &= \frac{1}{2} (V_{pp}^2 \sigma - V_{pp}^2 \Pi) (\beta' \gamma' - \beta' \gamma'^* - \beta'^* \gamma' + \beta'^* \gamma'^*) \\ &= -2 (V_{pp}^2 \sigma - V_{pp}^2 \Pi) (S_2 S_3) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \langle p_{Y1} | H | p_{X2} \rangle &= \frac{1}{3} (V_{pp\sigma} - V_{pp\Pi}) (\alpha\beta\gamma - \alpha\beta^*\gamma^* - \alpha^*\beta\gamma^* + \alpha^*\beta^*\gamma) \\
 &= \frac{4}{3} (V_{pp\sigma} - V_{pp\Pi}) g_3
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \langle p_{Y1} | H | p_{Y2} \rangle &= \left( \frac{1}{3} V_{pp\sigma} + \frac{2}{3} V_{pp\Pi} \right) (\alpha\beta\gamma + \alpha\beta^*\gamma^* + \alpha^*\beta\gamma^* + \alpha^*\beta^*\gamma) \\
 &= \frac{4}{3} (V_{pp\sigma} + 2V_{pp\Pi}) g_0
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \langle p_{Y1} | H | p_{Z2} \rangle &= \frac{1}{3} (V_{pp\sigma} - V_{pp\Pi}) (\alpha\beta\gamma + \alpha\beta^*\gamma^* - \alpha^*\beta\gamma^* + \alpha^*\beta^*\gamma) \\
 &= \frac{4}{3} (V_{pp\sigma} - V_{pp\Pi}) g_1
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \langle p_{Z1} | H | p_{Z1} \rangle &= E_Z + \left( \frac{V_{pp2\sigma}}{2} + \frac{V_{pp2\Pi}}{2} \right) (\alpha'\gamma' + \alpha'\gamma'^* + \alpha'^*\gamma' + \alpha'^*\gamma'^* + \\
 &\quad + \beta'\gamma' + \beta'\gamma'^* + \beta'^*\gamma' + \beta'^*\gamma'^*) + V_{pp2\Pi} (\alpha'\beta' + \alpha'\beta'^* + \alpha'^*\beta' + \alpha'^*\beta'^*) \\
 &= E_Z + 2 (V_{pp2\sigma} + V_{pp2\Pi}) (C_3C_1 + C_3C_2 + 2C_1C_2)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \langle p_{Z1} | H | p_{X2} \rangle &= \frac{1}{3} (V_{pp\sigma} - V_{pp\Pi}) (\alpha\beta\gamma - \alpha\beta^*\gamma^* + \alpha^*\beta\gamma^* - \alpha^*\beta^*\gamma) \\
 &= \frac{4}{3} (V_{pp\sigma} - V_{pp\Pi}) g_2
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \langle p_{Z1} | H | p_{Y2} \rangle &= \frac{1}{3} (V_{pp\sigma} - V_{pp\Pi}) (\alpha\beta\gamma + \alpha\beta^*\gamma^* - \alpha^*\beta\gamma^* - \alpha^*\beta^*\gamma) \\
 &= \frac{4}{3} (V_{pp\sigma} - V_{pp\Pi}) g_1
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \langle p_{Z1} | H | p_{Z2} \rangle &= \frac{1}{3} (V_{pp\sigma} - V_{pp\Pi}) (\alpha\beta\gamma + \alpha\beta^*\gamma^* + \alpha^*\beta\gamma^* + \alpha^*\beta^*\gamma) \\
 &= \frac{4}{3} (V_{pp\sigma} - V_{pp\Pi}) g_0
 \end{aligned}$$

Onde:

$$g_0 = \cos\left(\frac{xk_x}{4}\right) \cos\left(\frac{yk_y}{4}\right) \cos\left(\frac{zk_z}{4}\right) - i \sin\left(\frac{xk_x}{4}\right) \sin\left(\frac{yk_y}{4}\right) \sin\left(\frac{zk_z}{4}\right)$$

$$g_1 = \cos\left(\frac{xk_x}{4}\right) \sin\left(\frac{yk_y}{4}\right) \sin\left(\frac{zk_z}{4}\right) + i \sin\left(\frac{xk_x}{4}\right) \cos\left(\frac{yk_y}{4}\right) \cos\left(\frac{zk_z}{4}\right)$$

$$g_2 = -\sin\left(\frac{xk_x}{4}\right) \cos\left(\frac{yk_y}{4}\right) \sin\left(\frac{zk_z}{4}\right) + i \cos\left(\frac{xk_x}{4}\right) \sin\left(\frac{yk_y}{4}\right) \cos\left(\frac{zk_z}{4}\right)$$

$$g_3 = -\sin\left(\frac{xk_x}{4}\right) \sin\left(\frac{yk_y}{4}\right) \cos\left(\frac{zk_z}{4}\right) + i \cos\left(\frac{xk_x}{4}\right) \cos\left(\frac{yk_y}{4}\right) \sin\left(\frac{zk_z}{4}\right)$$

$$C_1 = \cos\left(\frac{xk_x}{2}\right)$$

$$S_1 = \sin\left(\frac{xk_x}{2}\right)$$

$$C_2 = \cos\left(\frac{yk_y}{2}\right)$$

$$S_2 = \sin\left(\frac{yk_y}{2}\right)$$

$$C_3 = \cos\left(\frac{zk_z}{2}\right)$$

$$S_3 = \sin\left(\frac{zk_z}{2}\right)$$

ÁTOMO (2)	ÁTOMO (1)	DIFERENÇA DAS COORDENADAS			DISTÂNCIA	COSENOS DIRETORES			DIFERENÇA DE FASE		
						$\frac{1}{\sqrt{2}/2}$	$\frac{m}{\sqrt{2}/2}$	$\frac{n}{0}$	$\alpha=e^{ik_x a}$	$\beta=e^{ik_y a}$	$\gamma=e^{ik_z a}$
$O_1$	$Sn_1$	ua	ua	0	$AO = \sqrt{2} ua$	$\sqrt{2}/2$	$\sqrt{2}/2$	0	1	1	1
$O_2 - (a, a, 0)$	$Sn_1$	-ua	-ua	0	$AO = \sqrt{2} ua$	$-\sqrt{2}/2$	$-\sqrt{2}/2$	0	$\alpha^*$	$\beta^*$	1
$O_4 - (0, a, 0)$	$Sn_1$	$D = (\frac{1}{2} - u)a$	-D	c/2	$B = \sqrt{2(\frac{1}{2} - u)^2 a^2 + \frac{c^2}{4}}$	$E_1 = D/B$	$-E_1$	$E_2 = \frac{c}{2B}$	1	$\beta^*$	1
$O_4 - (0, a, c)$	$Sn_1$	D	-D	-c/2	B	$E_1$	$-E_1$	$-E_2$	1	$\beta^*$	$\gamma^*$
$O_3 - (a, 0, 0)$	$Sn_1$	-D	D	c/2	B	$-E_1$	$E_1$	$E_2$	$\alpha^*$	1	1
$O_3 - (a, 0, c)$	$Sn_1$	-D	D	-c/2	B	$-E_1$	$E_1$	$-E_2$	$\alpha^*$	1	$\gamma^*$
$O_1$	$Sn_2$	-D	-D	-c/2	B	$-E_1$	$-E_1$	$-E_2$	1	1	1
$O_1 + (0, 0, c)$	$Sn_2$	-D	-D	c/2	B	$-E_1$	$-E_1$	$E_2$	1	1	$\gamma$
$O_2$	$Sn_2$	D	D	-c/2	B	$E_1$	$E_1$	$-E_2$	1	1	1
$O_2 + (0, 0, c)$	$Sn_2$	D	D	c/2	B	$E_1$	$E_1$	$E_2$	1	1	$\gamma$
$O_4$	$Sn_2$	-ua	ua	0	$AO = \sqrt{2} ua$	$-\sqrt{2}/2$	$\sqrt{2}/2$	0	1	1	1
$O_3$	$Sn_2$	ua	-ua	0	$AO = \sqrt{2} ua$	$\sqrt{2}/2$	$-\sqrt{2}/2$	0	1	1	1

$$O_1 = (ua, ua, 0) \quad O_2 = ((1-u)a, (1-u)a, 0) \quad O_3 = \left(\left(\frac{1}{2} + u\right)a, \left(\frac{1}{2} - u\right)a, \frac{c}{2}\right) \quad O_4 = \left(\left(\frac{1}{2} - u\right)a, \left(\frac{1}{2} + u\right)a, \frac{c}{2}\right)$$

$O_2$	$O_1$	$D_2 = (1-2u)a$	$D_2$	0	$A_1 = \sqrt{2}(1-2u)a$	$\sqrt{2}/2$	$\sqrt{2}/2$	0	1	1	1
$O_4$	$O_1$	$D_1 = (1/2-2u)a$	$a/2$	$c/2$	$B_1 = \sqrt{(\frac{1}{2}-2u)^2 a^2 + \frac{a^2}{4} + \frac{c^2}{4}}$	$F_1 = \frac{D_1}{B_1}$	$F_3 = \frac{a}{2B_1}$	$F_2 = \frac{c}{2B_1}$	1	1	1
$O_4 - (0, 0, c)$	$O_1$	$D_1$	$a/2$	$-c/2$	$B_1$	$F_1$	$F_3$	$-F_2$	1	1	$\gamma^*$
$O_4 - (0, a, 0)$	$O_1$	$D_1$	$-a/2$	$c/2$	$B_1$	$F_1$	$-F_3$	$F_2$	1	$\beta^*$	1
$O_4 - (0, a, c)$	$O_1$	$D_1$	$-a/2$	$-c/2$	$B_1$	$F_1$	$-F_3$	$-F_2$	1	$\beta^*$	$\gamma^*$
$O_3$	$O_1$	$a/2$	$D_1$	$c/2$	$B_1$	$F_3$	$F_1$	$F_2$	1	1	1
$O_3 - (0, 0, c)$	$O_1$	$a/2$	$D_1$	$-c/2$	$B_1$	$F_3$	$F_1$	$-F_2$	1	1	$\gamma^*$
$O_3 - (a, 0, 0)$	$O_1$	$-a/2$	$D_1$	$c/2$	$B_1$	$-F_3$	$F_1$	$F_2$	$\alpha^*$	1	1
$O_3 - (a, 0, c)$	$O_1$	$-a/2$	$D_1$	$-c/2$	$B_1$	$-F_3$	$F_1$	$-F_2$	$\alpha^*$	1	$\gamma^*$
$O_1 + (0, 0, c)$	$O_1$	0	0	$c$	$c$	0	0	1	1	1	$\gamma$
$O_1 - (0, 0, c)$	$O_1$	0	0	$-c$	$c$	0	0	-1	1	1	$\gamma^*$
$O_1$	$O_2$	$-D_2$	$-D_2$	0	$A_1$	$-\sqrt{2}/2$	$-\sqrt{2}/2$	0	1	1	1
$O_4$	$O_2$	$-a/2$	$-D_1$	$c/2$	$B_1$	$-F_3$	$-F_1$	$F_2$	1	1	1



$O_4 - (0, 0, c)$	$O_2$	$-a/2$	$-D_1$	$-c/2$	$B_1$	$-F_3$	$-F_1$	$-F_2$	1	1	$\gamma^*$
$O_4 + (a, 0, 0)$	$O_2$	$a/2$	$-D_1$	$c/2$	$B_1$	$F_3$	$-F_1$	$F_2$	$\alpha$	1	1
$O_4 + (a, 0, -c)$	$O_2$	$a/2$	$-D_1$	$-c/2$	$B_1$	$F_3$	$-F_1$	$-F_2$	$\alpha$	1	$\gamma^*$
$O_3$	$O_2$	$-D_1$	$-a/2$	$c/2$	$B_1$	$-F_1$	$-F_3$	$F_2$	1	1	1
$O_3 - (0, 0, c)$	$O_2$	$-D_1$	$-a/2$	$-c/2$	$B_1$	$-F_1$	$-F_3$	$-F_2$	1	1	$\gamma^*$
$O_3 + (0, a, 0)$	$O_2$	$-D_1$	$a/2$	$c/2$	$B_1$	$-F_1$	$F_3$	$F_2$	1	$\beta$	1
$O_3 + (0, a, -c)$	$O_2$	$-D_1$	$a/2$	$-c/2$	$B_1$	$-F_1$	$F_3$	$-F_2$	1	$\beta$	$\gamma^*$
$O_2 + (0, 0, c)$	$O_2$	0	0	c	c	0	0	1	1	1	$\gamma$
$O_2 - (0, 0, c)$	$O_2$	0	0	-c	c	0	0	-1	1	1	$\gamma^*$
$O_4 + (-a, a, 0)$	$O_3$	$-D_2$	$D_2$	0	$A_1$	$-\sqrt{2}/2$	$\sqrt{2}/2$	0	$\alpha^*$	$\beta$	1

## CONSTRUÇÃO DOS ELEMENTOS DE MATRIZ DO HAMILTONIANO

## APÊNDICE II

$Sn_1$	$ 1\rangle =  Sn_1,s\rangle$	estanho 1 com função de onda tipo	s
$O_1$	$ 2\rangle =  O_{1,p_x}\rangle$	oxigênio 1 com função de onda tipo	$p_x$
	$ 3\rangle =  O_{1,p_y}\rangle$	oxigênio 1 com função de onda tipo	$p_y$
	$ 4\rangle =  O_{1,p_z}\rangle$	oxigênio 1 com função de onda tipo	$p_z$
$O_2$	$ 5\rangle =  O_{2,p_x}\rangle$	oxigênio 2 com função de onda tipo	$p_x$
	$ 6\rangle =  O_{2,p_y}\rangle$	oxigênio 2 com função de onda tipo	$p_y$
	$ 7\rangle =  O_{2,p_z}\rangle$	oxigênio 2 com função de onda tipo	$p_z$
$O_3$	$ 8\rangle =  O_{3,p_x}\rangle$	oxigênio 3 com função de onda tipo	$p_x$
	$ 9\rangle =  O_{3,p_y}\rangle$	oxigênio 3 com função de onda tipo	$p_y$
	$ 10\rangle =  O_{3,p_z}\rangle$	oxigênio 3 com função de onda tipo	$p_z$
$O_4$	$ 11\rangle =  O_{4,p_x}\rangle$	oxigênio 4 com função de onda tipo	$p_x$
	$ 12\rangle =  O_{4,p_y}\rangle$	oxigênio 4 com função de onda tipo	$p_y$
	$ 13\rangle =  O_{4,p_z}\rangle$	oxigênio 4 com função de onda tipo	$p_z$
$Sn_2$	$ 14\rangle =  Sn_2,s\rangle$	estanho 2 com função de onda tipo	s
$Sn_1$	$ 15\rangle =  Sn_1,p_x\rangle$	estanho 1 com função de onda tipo	$p_x$
	$ 16\rangle =  Sn_1,p_y\rangle$	estanho 1 com função de onda tipo	$p_y$
	$ 17\rangle =  Sn_1,p_z\rangle$	estanho 1 com função de onda tipo	$p_z$
$Sn_2$	$ 18\rangle =  Sn_2,p_x\rangle$	estanho 2 com função de onda tipo	$p_x$
	$ 19\rangle =  Sn_2,p_y\rangle$	estanho 2 com função de onda tipo	$p_y$
	$ 20\rangle =  Sn_2,p_z\rangle$	estanho 2 com função de onda tipo	$p_z$

$$H(1, 1) = E_s^{\text{est}}$$

$$H(1, 2) = E_0 \cdot V_{\text{sp}\sigma}$$

$$H(1, 3) = H(1, 2)$$

$$H(1, 5) = -E_0 \cdot V_{\text{sp}\sigma} \alpha^* \beta^*$$

$$H(1, 6) = H(1, 5)$$

$$H(1, 8) = -E_1 \cdot V_{\text{sp}\sigma} (\alpha^* + \alpha^* \beta^*)$$

$$H(1, 9) = -H(1, 8)$$

$$H(1, 10) = E_2 \cdot V_{\text{sp}\sigma} (\alpha^* - \alpha^* \gamma^*)$$

$$H(1, 11) = E_1 \cdot V_{\text{sp}\sigma} (\beta^* + \beta^* \gamma^*)$$

$$H(1, 12) = -H(1, 11)$$

$$H(1, 13) = E_2 \cdot V_{\text{sp}\sigma} (\beta^* - \beta^* \gamma^*)$$

$$H(1, 14) = 8 V_{\text{ss}\sigma} [\cos(x/2) \cos(y/2) \cos(z/2) + i \sin(x/2) \sin(y/2) \sin(z/2)]$$

$$H(2, 2) = E_p^{\text{oxi}} + V_{\text{pp}}^3 \Pi (\gamma + \gamma^*)$$

$$H(2, 5) = F^2 \cdot V_{\text{pp}}^1 \Pi + (1 - F^2) V_{\text{pp}}^2 \Pi$$

$$H(2, 6) = F^2 (V_{\text{pp}}^1 \sigma - V_{\text{pp}}^1 \Pi)$$

$$H(2, 8) = [F_3^2 V_{\text{pp}}^2 \sigma + (1 - F_3^2) V_{\text{pp}}^2 \Pi] (1 + \gamma^* + \alpha^* + \alpha^* \gamma^*)$$

$$H(2, 9) = F_3 \cdot F_1 (V_{\text{pp}}^2 \sigma - V_{\text{pp}}^2 \Pi) [1 + \gamma^* - \alpha^* - \alpha^* \gamma^*]$$

$$H(2, 10) = F_3 \cdot F_2 (V_{\text{pp}}^2 \sigma - V_{\text{pp}}^2 \Pi) [1 - \gamma^* - \alpha^* + \alpha^* \gamma^*]$$

$$H(2, 11) = [F_1^2 V_{\text{pp}}^2 \sigma + (1 - F_1^2) V_{\text{pp}}^2 \Pi] (1 + \gamma^* + \beta^* + \beta^* \gamma^*)$$

$$H(2, 12) = F_1 \cdot F_3 (V_{\text{pp}}^2 \sigma - V_{\text{pp}}^2 \Pi) [1 + \gamma^* - \beta^* - \beta^* \gamma^*]$$

$$H(2, 13) = F_1 \cdot F_2 (V_{\text{pp}}^2 \sigma - V_{\text{pp}}^2 \Pi) [1 - \gamma^* + \beta^* - \beta^* \gamma^*]$$

$$H(2, 14) = -E_1 \cdot V_{\text{sp}\sigma} (1 + \gamma^*)$$

$$H(2, 15) = E_0^2 V_{\text{pp}'\sigma} + (1 - E_0^2) V_{\text{pp}'\Pi}$$

$$H(2,16) = E_O^2 (V_{pp,\sigma} - V_{pp,\Pi})$$

$$H(2,18) = [E_1^2 V_{pp,\sigma} + (1 - E_1^2) V_{pp,\Pi}] (1 + \gamma^*)$$

$$H(2,19) = E_1^2 (V_{pp,\sigma} - V_{pp,\Pi}) (1 + \gamma^*)$$

$$H(2,20) = E_1 \cdot E_2 (V_{pp,\sigma} - V_{pp,\Pi}) (1 - \gamma^*)$$

$$H(3, 3) = H(2, 2)$$

$$H(3, 5) = H(2, 6)$$

$$H(3, 6) = H(2, 5)$$

$$H(3, 8) = H(2, 9)$$

$$H(3, 9) = [F_1^2 V_{pp}^2 \sigma + (1 - F_1^2) V_{pp}^2 \Pi] (1 + \gamma^* + \alpha^* + \alpha^* \gamma^*)$$

$$H(3,10) = F_1 \cdot F_2 (V_{pp}^2 \sigma - V_{pp}^2 \Pi) (1 - \gamma^* + \alpha^* - \alpha^* \gamma^*)$$

$$H(3,11) = H(2,12)$$

$$H(3,12) = [F_3^2 V_{pp}^2 \sigma + (1 - F_3^2) V_{pp}^2 \Pi] (1 + \gamma^* + \beta^* + \beta^* \gamma^*)$$

$$H(3,13) = F_3 \cdot F_2 (V_{pp}^2 \sigma - V_{pp}^2 \Pi) [1 - \gamma^* - \beta^* + \beta^* \gamma^*]$$

$$H(3,14) = H(2, 14)$$

$$H(3,15) = H(2, 16)$$

$$H(3,16) = H(2, 15)$$

$$H(3,18) = H(2, 19)$$

$$H(3,19) = H(2, 18)$$

$$H(3,20) = H(2, 20)$$

$$H(4, 4) = E_P^{oxi} + V_{pp}^3 \sigma (\gamma + \gamma^*)$$

$$H(4, 7) = V_{pp}^1 \Pi$$

$$H(4, 8) = H(2, 10)$$

$$H(4, 9) = H(3, 10)$$

$$H(4,10) = [F_2^2 V_{pp}^2 \sigma + (1 - F_2^2) V_{pp}^2 \Pi] (1 + \gamma^* + \alpha^* + \alpha^* \gamma^*)$$

$$H(4,11) = H(2, 13)$$

$$H(4,12) = H(3, 13)$$

$$H(4,13) = \{ (F_2^2 V_{pp}^2 \sigma + (1 - F_2^2) V_{pp}^2 \Pi) (1 + \gamma^* + \beta^* + \beta^* \gamma^*)$$

$$H(4,14) = -E_2 \cdot V_{sp\sigma} (1 - \gamma^*)$$

$$H(4,17) = V_{pp' \Pi}$$

$$H(4,18) = H(2, 20)$$

$$H(4,19) = H(2, 20)$$

$$H(4,20) = [E_2^2 V_{pp' \sigma} + (1 - E_2^2) V_{pp' \Pi}] (1 + \gamma^*)$$

$$H(5, 5) = H(2, 2)$$

$$H(5, 8) = [F_1^2 V_{pp}^2 \sigma + (1 - F_1^2) V_{pp}^2 \Pi] (1 + \gamma^* + \beta + \beta \gamma^*)$$

$$H(5, 9) = F_1 \cdot F_3 (V_{pp}^2 \sigma - V_{pp}^2 \Pi) (1 + \gamma^* - \beta - \beta \gamma^*)$$

$$H(5,10) = -F_1 \cdot F_2 (V_{pp}^2 \sigma - V_{pp}^2 \Pi) (1 - \gamma^* + \beta - \beta \gamma^*)$$

$$H(5,11) = [F_3^2 V_{pp}^2 \sigma + (1 - F_3^2) V_{pp}^2 \Pi] (1 + \gamma^* + \alpha + \alpha \gamma^*)$$

$$H(5,12) = F_3 \cdot F_1 (V_{pp}^2 \sigma - V_{pp}^2 \Pi) [1 + \gamma^* - \alpha - \alpha \gamma^*)$$

$$H(5,13) = -F_3 \cdot F_2 (V_{pp}^2 \sigma - V_{pp}^2 \Pi) [1 - \gamma^* - \alpha + \alpha \gamma^*)$$

$$H(5,14) = -H(2, 14)$$

$$H(5,15) = [E_O^2 V_{pp' \sigma} - (1 - E_O^2) V_{pp' \Pi}] \alpha \beta$$

$$H(5,16) = E_O (V_{pp' \sigma} - V_{pp' \Pi}) \alpha \beta$$

$$H(5,18) = H(2, 18)$$

$$H(5,19) = H(2, 19)$$

$$H(5,20) = -H(2, 20)$$

$$H(6, 6) = H(2, 2)$$

$$H(6, 8) = F_3 \cdot F_1 (V_{pp}^2 \sigma - V_{pp}^2 \Pi) (1 + \gamma^* - \beta - \beta \gamma^*)$$

$$H(6, 9) = [F_3^2 V_{pp}^2 \sigma + (1 - F_3^2) V_{pp}^2 \Pi] (1 + \gamma^* + \beta + \beta \gamma^*)$$

$$H(6,10) = -F_3 \cdot F_2 (V_{pp}^2 \sigma - V_{pp}^2 \Pi) (1 - \gamma^* - \beta + \beta \gamma^*)$$

$$H(6,11) = H(5, 12)$$

$$H(6,12) = [F_1^2 V_{pp}^2{}_\sigma + (1 - F_1^2) V_{pp}^2{}_\Pi] (1 + \gamma^* + \alpha + \alpha\gamma^*)$$

$$H(6,13) = -F_1 \cdot F_2 (V_{pp}^2{}_\sigma - V_{pp}^2{}_\Pi) (1 - \gamma^* + \alpha - \alpha\gamma^*)$$

$$H(6,14) = -H(2, 14)$$

$$H(6,15) = H(5, 16)$$

$$H(6,16) = H(5, 15)$$

$$H(6,18) = H(2, 19)$$

$$H(6,19) = H(2, 18)$$

$$H(6,20) = -H(2, 20)$$

$$H(7, 7) = H(4, 4)$$

$$H(7, 8) = H(5, 10)$$

$$H(7, 9) = H(6, 10)$$

$$H(7,10) = [F_2^2 V_{pp}^2{}_\sigma + (1 - F_2^2) V_{pp}^2{}_\Pi] (1 + \gamma^* + \beta + \beta\gamma^*)$$

$$H(7,11) = H(5, 13)$$

$$H(7,12) = H(6, 13)$$

$$H(7,13) = [F_2^2 V_{pp}^2{}_\sigma + (1 - F_2^2) V_{pp}^2{}_\Pi] (1 + \gamma^* + \alpha + \alpha\gamma^*)$$

$$H(7,14) = H(4, 14)$$

$$H(7,17) = V_{pp}{}_\Pi^{\alpha\beta}$$

$$H(7,18) = -H(2, 20)$$

$$H(7,19) = -H(2, 20)$$

$$H(7,20) = H(2, 18)$$

$$H(8, 8) = H(2, 2)$$

$$H(8,11) = H(2, 5) \alpha\beta^*$$

$$H(8,12) = -H(2, 6) \alpha\beta^*$$

$$H(8,14) = E_o V_{sp\sigma}$$

$$H(8,15) = H(2, 18) \alpha$$

$$H(8,16) = -H(2, 19) \alpha$$

$$H(8,17) = -H(2, 20) \alpha$$

$$H(8,18) = H(2, 15)$$

$$H(8,19) = -H(2, 16)$$

$$H(9, 9) = H(2, 2)$$

$$H(9,11) = -H(2, 6)_{\alpha\beta}^*$$

$$H(9,12) = H(2, 5)_{\alpha\beta}^*$$

$$H(9,14) = -H(8, 14)$$

$$H(9,15) = -H(2, 19)^*_{\alpha}$$

$$H(9,16) = H(2, 18)^*_{\alpha}$$

$$H(9,17) = H(2, 20)^*_{\alpha}$$

$$H(9,18) = -H(2, 16)$$

$$H(9,19) = H(2, 15)$$

$$H(10,10) = H(4, 4)$$

$$H(10,13) = V_{pp}^1 \Pi^{\alpha\beta}^*$$

$$H(10,15) = -H(2, 20)^*_{\alpha}$$

$$H(10,16) = -H(10, 15)$$

$$H(10,17) = H(4, 20)^*_{\alpha}$$

$$H(10,20) = V_{pp}^1 \Pi$$

$$H(11,11) = H(2, 2)$$

$$H(11,14) = -E_O V_{sp\sigma}$$

$$H(11,15) = H(2, 18)^*_{\beta}$$

$$H(11,16) = -H(2, 19)^*_{\beta}$$

$$H(11,17) = H(2, 20)^*_{\beta}$$

$$H(11,18) = H(2, 15)$$

$$H(11,19) = -H(2, 16)$$

$$H(12,12) = H(2, 2)$$

$$H(12,14) = E_O V_{sp\sigma}$$

$$H(12,15) = -H(2, 19)^*_{\beta}$$

$$H(12,16) = H(2, 18)^*_{\beta}$$

$$H(12,17) = -H(2,20)^*_{\beta}$$

$$H(12,18) = -H(2, 16)$$

$$H(12,19) = H(2, 15)$$

$$H(13,13) = H(4, 4)$$

$$H(13,15) = H(2, 20) * \beta$$

$$H(13,16) = -H(13, 15)$$

$$H(13,17) = H(4, 20) * \beta$$

$$H(13,20) = V_{pp'}^{\Pi}$$

$$H(14,14) = E_S^{est}$$

$$H(15,15) = E_P^{est}$$

$$H(16,16) = H(15, 15)$$

$$H(17,17) = H(15, 15)$$

$$H(18,18) = H(15, 15)$$

$$H(19,19) = H(15, 15)$$

$$H(20,20) = H(15, 15)$$



APÊNDICE 4FATORIZAÇÃO DA TEORIA DE GRUPOS PARA O PONTO  $\Gamma$ .

O grupo espacial para a estrutura do  $\text{SnO}_2$  (estrutura do rutilo) é o  $D_{4h}^{14}$  ( $P4_2/mnm$ ), não simórfico. Se escolhemos a origem de coordenadas no átomo de estanho, rotulado de  $\text{Sn}_1$ , como mostra a figura (1.12), verificamos que existem dois tipos de operações de simetria. A primeira operação de simetria é denotado por  $\{\alpha | \vec{R}_n\}$ , onde  $\alpha$  é uma das oito operações do grupo pontual  $D_{2h}$  e  $\vec{R}_n$  é o vetor de translação geral, dado por:

$$\vec{R}_n = n_1 \vec{t}_1 + n_2 \vec{t}_2 + n_3 \vec{t}_3$$

com os coeficientes  $n_1$ ,  $n_2$  e  $n_3$  inteiros.

A segunda operação de simetria desse grupo espacial é denotado por  $\{\alpha' | \vec{R}_n + \vec{\tau}\}$ , onde  $\alpha'$  é uma das oito operações do grupo pontual  $D_{4h}$  e  $\vec{\tau}$  é um vetor de translação não primitivo na forma  $\vec{\tau} = \frac{1}{2}(\vec{t}_1, \vec{t}_2, \vec{t}_3)$ .

Iremos agora identificar cada uma das operações de simetria do grupo  $D_{4h}^{14}$  segundo a referência 13 do capítulo 1.

$\{E | 0\} \rightarrow$  Identidade

$\{C_{2z} | 0\} \rightarrow$  Rotação de  $\pi$  em torno do eixo  $z$

$\{C_{2xy} | 0\} \rightarrow$  Rotação de  $\pi$  em torno do eixo  $x-y$

$\{C_{2xy} | 0\} \rightarrow$  Rotação de  $\pi$  em torno do eixo  $x+y$

$\{m_{xy} | 0\} \rightarrow$  Reflexão no plano  $x-y, z$

$\{m_{xy} | 0\} \rightarrow$  Reflexão no plano  $x+y, z$

$\{m_z | 0\} \rightarrow$  Reflexão no plano  $x, y$

$\{I | 0\} \rightarrow$  Inversão

$\{C_{4z} | \vec{\tau} + \vec{\tau}\} \rightarrow$  Rotação de  $\pi/2$  em torno do eixo  $z$  mais uma translação

- $\{C_{4z} | \vec{\alpha}' + \vec{R}\} \rightarrow$  Rotação de  $-\pi/2$  em torno do eixo z mais uma translação  
 $\{C_{2x} | \vec{\alpha}' + \vec{R}\} \rightarrow$  Rotação de  $\pi/2$  em torno do eixo x mais uma translação  
 $\{C_{2y} | \vec{\alpha}' + \vec{R}\} \rightarrow$  Rotação de  $-\pi/2$  em torno do eixo y mais uma translação  
 $\{m_x | \vec{\alpha}' + \vec{R}\} \rightarrow$  Reflexão no plano y, z mais uma translação  
 $\{m_y | \vec{\alpha}' + \vec{R}\} \rightarrow$  Reflexão no plano x, z mais uma translação  
 $\{s_{4z}^+ | \vec{\alpha}' + \vec{R}\} \rightarrow$  Inversão vezes  $C_{4z}^-$   
 $\{s_{4z}^- | \vec{\alpha}' + \vec{R}\} \rightarrow$  Inversão vezes  $C_{4z}^+$

Na tabela 1 mostramos o que cada uma dessas operações de simetria realiza sobre cada átomo da célula unitária, bem como as transformações das coordenadas frente a essas operações. Também apresentamos nessa tabela as representações irredutíveis referente ao ponto  $\Gamma$  segundo a referência 13 do capítulo 1.

Iremos agora encontrar as representações referentes aos átomos de estanho e de oxigênio. No caso dos átomos de estanho temos duas representações, uma ligada ao orbital do tipo s e uma outra referente ao orbital do tipo p. Nos átomos de oxigênio temos representações apenas em relação ao orbital do tipo p.

No orbital s do átomo de estanho existem duas possibilidades para a função de onda; uma função de onda relacionada com o spin para cima e a outra função de onda relacionada com o spin para baixo. Portanto, temos o seguinte par de funções:

$$\begin{pmatrix} \psi_{s_1} \\ \psi_{s_2} \end{pmatrix}$$

e nesse caso não existe nenhuma dependência nessas duas funções de onda em relação as coordenadas x, y e z. Atuando os elementos do

TABELA 1

	$Sn_1$	$Sn_2$	$O_1$	$O_2$	$O_3$	$O_4$	X	Y	Z	$\Gamma_1^\pm$	$\Gamma_2^\pm$	$\Gamma_3^\pm$	$\Gamma_4^\pm$	$\Gamma_{5xx}^\pm$	$\Gamma_{5xy}^\pm$	$\Gamma_{5yx}^\pm$	$\Gamma_{5yy}^\pm$
E	1	2	1	2	3	4	X	Y	Z	1	1	1	1	1	0	0	1
$C_{4Z}$	2	1	4	3	1	2	Y	$\bar{X}$	Z	1	1	-1	-1	0	-1	1	0
$C_{4Z}^{-1}$	2	1	3	4	2	1	$\bar{Y}$	X	Z	1	1	-1	-1	0	1	-1	0
$C_{2Z}$	1	2	2	1	4	3	$\bar{X}$	$\bar{Y}$	Z	1	1	1	1	-1	0	0	-1
$m_X$	2	1	3	4	1	2	X	$\bar{Y}$	Z	1	-1	1	-1	1	0	0	-1
$m_{XY}$	1	2	2	1	3	4	$\bar{Y}$	$\bar{X}$	Z	1	-1	-1	1	0	-1	-1	0
$m_{XY}^{-1}$	1	2	1	2	4	3	Y	X	Z	1	-1	-1	1	0	1	1	0
$m_Y$	2	1	4	3	2	1	$\bar{X}$	Y	Z	1	-1	1	-1	-1	0	0	1
$m_Z$	1	2	1	2	3	4	X	Y	$\bar{Z}$	1	1	1	1	1	0	0	1
$s_{4Z}$	2	1	4	3	1	2	Y	$\bar{X}$	$\bar{Z}$	1	1	-1	-1	0	-1	1	0
$s_{4Z}^{-1}$	2	1	3	4	2	1	$\bar{Y}$	X	$\bar{Z}$	1	1	-1	-1	0	1	-1	0
I	1	2	2	1	4	3	$\bar{X}$	$\bar{Y}$	$\bar{Z}$	1	1	1	1	-1	0	0	-1
$C_{2X}$	2	1	3	4	1	2	X	$\bar{Y}$	$\bar{Z}$	1	-1	1	-1	1	0	0	-1
$C_{2XY}$	1	2	2	1	3	4	$\bar{Y}$	$\bar{X}$	$\bar{Z}$	1	-1	-1	1	0	-1	-1	0
$C_{2XY}$	1	2	1	2	4	3	Y	X	$\bar{Z}$	1	-1	-1	1	0	1	1	0
$C_{2Y}$	2	1	4	3	2	1	$\bar{X}$	Y	$\bar{Z}$	1	-1	1	-1	-1	0	0	1

grupo sobre essas funções de acordo com a tabela (1) verificamos que as operações de simetria  $E, C_{2z}, C_{2xy}, C_{2\bar{xy}}, I, m_z, m_{xy}$  e  $m_{\bar{xy}}$  mantêm os átomos de estanho  $Sn_1$  e  $Sn_2$  em suas posições originais, logo:

$$\begin{pmatrix} \psi'_{Sn_1} \\ \psi'_{Sn_2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_{Sn_1} \\ \psi_{Sn_2} \end{pmatrix}$$

Para o restante das operações de simetria os átomos de estanho  $Sn_1$  e  $Sn_2$  invertem suas posições, isto é:

$$\begin{pmatrix} \psi'_{Sn_1} \\ \psi'_{Sn_2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_{Sn_1} \\ \psi_{Sn_2} \end{pmatrix}$$

No primeiro caso temos traço igual a dois e no segundo traço nulo. Portanto, para o estado  $s$  do átomo de estanho encontramos a seguinte representação:

	E	$C_{4z}$	$C_{4z}^-$	$C_{2z}$	$m_x$	$m_{xy}$	$m_{\bar{xy}}$	$m_y$	$m_z$	$s_{4z}$	$s_{4z}^-$	I	$C_{2x}$	$C_{2\bar{xy}}$	$C_{2xy}$	$C_{2y}$
$\Gamma_{Sn_s}$	2	0	0	2	0	2	2	0	2	0	0	2	0	2	2	0

Comparando com a representação do grupo  $D_{4h}^{14}$ , encontramos que

$$\Gamma_{Sn_s} = \Gamma_1^+ \oplus \Gamma_4^+$$

Para a representação do átomo de estanho ligado ao orbital do tipo  $p$  temos uma degenerescência de ordem seis na função de onda. Desse modo a função de onda de partida é um vetor coluna de

seis componentes. Observe-se que agora, como os orbitais  $p(p_x, p_y$  e  $p_z)$  é função das coordenadas  $x, y$  e  $z$ , as funções de ondas serão alteradas frente as operações de simetria do grupo  $D_{4h}^{14}$ . Utilizando a tabela (1) encontramos:

$$E \rightarrow \begin{pmatrix} p'_{x1} \\ p'_{y1} \\ p'_{z1} \\ p'_{x2} \\ p'_{y2} \\ p'_{z2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} p_{x1} \\ p_{y1} \\ p_{z1} \\ p_{x2} \\ p_{y2} \\ p_{z2} \end{pmatrix} \quad C_{2x4} \rightarrow \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

Traço = 6

Traço = -2.

e de maneira idêntica as matrizes de transformação

$$C_{2z} \rightarrow \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \rightarrow \text{Traço} = -2 \quad m_{xy} \rightarrow \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \rightarrow \text{Traço} = 2$$

$$m_z \rightarrow \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \rightarrow \text{Traço} = 2 \quad I \rightarrow \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \rightarrow \text{Traço} = -6$$

Para encontrarmos o traço da matriz associada com as operações de simetria  $C_{4z}$ ,  $C_{2z}$ ,  $m_x$ ,  $m_y$ ,  $s_{4z}$ ,  $s_{2z}$ ,  $C_{2x}$  e  $C_{2y}$ , basta observar na tabela (1) que o estanho rotulado de  $Sn_1$  permuta com o estanho  $Sn_2$  de maneira que todos os elementos da diagonal da matriz de transfor

mação (6 X 6) são nulos acarretando que o traço dessas matrizes é nulo para essas operações. O fato de  $C_{2\bar{x}y}$  ser da mesma classe de  $C_{2xy}$  indica que o traço deve ter o mesmo valor, isto é:

$$T_R(C_{2xy}) = T_R(C_{2\bar{x}y}) = -2$$

o mesmo ocorrendo para  $m_{xy}$  e  $m_{\bar{x}y}$ , logo:

$$T_R(m_{xy}) = T_R(m_{\bar{x}y}) = 2$$

Dessa maneira a representação dos átomos de estanho ligado ao orbital p será:

	E	$C_{4z}$	$C_{\bar{4}z}$	$C_{2z}$	$m_x$	$m_{xy}$	$m_{\bar{x}y}$	$m_y$	$m_z$	$s_{4z}$	$s_{\bar{4}z}$	I	$C_{2x}$	$C_{\bar{2}xy}$	$C_{2xy}$	$C_{2y}$
$\Gamma_{Sn_p}$	6	0	0	-2	0	2	2	0	2	0	0	-6	0	-2	-2	0

Comparando com a representação do grupo  $D_{4h}^{14}$ , encontramos:

$$\Gamma_{Sn_p} = \Gamma_1^- \oplus \Gamma_4^- \oplus 4\Gamma_5^+$$

Por último vamos encontrar a representação do átomo de oxigênio referente ao orbital do tipo p. Nesse caso devemos construir uma matriz de transformação de dimensões (12 X 12), uma vez que para cada átomo de oxigênio temos três componentes de p e como na célula unitária do  $SnO_2$  existe quatro átomos de oxigênio acarretando uma dimensão igual a  $3 \times 4 = 12$ .

Através da tabela (1) observamos que em diversas operações de simetria os oxigênios permutam entre si, de maneira que nesses casos os elementos da diagonal da matriz de transformação são todos nulos, o que equivale um traço igual a zero. Pela tabela encontramos que essas operações que tem traço igual a zero são:

$$C_{4z}, C_{4z}^{-1}, C_{2z}, m_x, m_y, s_{4z}, s_{4z}^{-1}, I, C_{2x}, C_{2y}$$

A operação de simetria identidade dar traço igual a 12 e a operação de simetria  $m_z$  não modifica as posições dos oxigênios, mas troca o sinal da componente  $z$ , logo o seu traço será igual a 4.

$$8(\text{devido a não alteração dos componentes } x \text{ e } y) - 4(\text{devido a alteração da componente } z) = 4$$

Para as operações de simetria  $C_{2xy}$  e  $C_{2\bar{xy}}$ , vemos que apenas os oxigênios 1 e 2 não mudam de posições, mas trocando as componentes  $x$  pelas componentes  $y$  e vice-versa. A componente  $z$  não muda sua posição e em todas essas trocas existe uma mudança do sinal nas componentes. Logo nesses dois casos teremos traço igual a -2 devido a troca de sinal da componente  $z$ .

Para as operações de simetria  $m_{xy}$  e  $m_{\bar{xy}}$  os oxigênios 3 e 4 não mudam de posição, existe a troca de componentes entre  $x$  e  $y$  e a componente  $z$  não alterar sua posição. Ao contrário as operações  $C_{2xy}$  e  $C_{2\bar{xy}}$  não existe troca de sinal de maneira que o traço será igual a 2.

Portanto, a representação dos átomos de oxigênio referentes ao orbital  $p$  será:

	E	$C_{4z}$	$C_{4z}^{-1}$	$C_{2z}$	$m_x$	$m_{xy}$	$m_{\bar{xy}}$	$m_y$	$m_z$	$s_{4z}$	$s_{4z}^{-1}$	I	$C_{2x}$	$C_{2\bar{xy}}$	$C_{2xy}$	$C_{2y}$
$\Gamma_{Op}$	12	0	0	0	0	2	2	0	4	0	0	0	0	-2	-2	0

Comparando com a representação do grupo  $D_{14}^{4h}$ , encontramos:

$$\Gamma_{Op} = \Gamma_1^+ \oplus \Gamma_2^+ \oplus \Gamma_3^+ \oplus \Gamma_4^+ \oplus 2\Gamma_5^+ \oplus \Gamma_1^- \oplus \Gamma_4^- \oplus \Gamma_5^-$$

Portanto as representações do grupo  $D_{14}^{4h}$  separadamente estão liga

das com os átomos de estanho e de oxigênio da seguinte maneira:

$$\begin{array}{llll}
 r_1^+ = 2 & O_p + Sn_l & r_1^- = 2 & O_p + Sn_p \\
 r_2^+ = 1 & O_p \text{ (puro)} & r_4^- = 2 & O_p + Sn_p \\
 r_3^+ = 1 & O_p \text{ (puro)} & r_5^- = 1 & O_p \text{ (puro)} \\
 r_4^+ = 2 & O_p + Sn_s & & \\
 r_5^+ = 4 & O_p + Sn_p & & 
 \end{array}$$

Vamos agora calcular cada uma das representações irredutíveis para o ponto  $r$ . Através da tabela (1) encontramos:

$$r_1^+(Sn_s) = \frac{1}{\sqrt{2}} (|1\rangle + |14\rangle)$$

$$r_4^-(Sn_s) = \frac{1}{\sqrt{2}} (|1\rangle - |14\rangle)$$

$$r_1^-(Sn_p) = \frac{1}{\sqrt{2}} (|17\rangle + |20\rangle)$$

$$r_4^-(Sn_p) = \frac{1}{\sqrt{2}} (|17\rangle - |20\rangle)$$

$$r_5^+(Sn_p) = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} (|15\rangle + |18\rangle) & \frac{1}{\sqrt{2}} (|15\rangle - |18\rangle) \\ \frac{1}{\sqrt{2}} (|16\rangle - |19\rangle) & \frac{1}{\sqrt{2}} (|16\rangle + |19\rangle) \end{pmatrix}$$

$$r_1^+(Oxi_p) = \frac{1}{\sqrt{8}} (|2\rangle + |3\rangle - |5\rangle - |6\rangle + |8\rangle - |9\rangle - |11\rangle + |12\rangle)$$

$$r_2^+(Oxi_p) = \frac{1}{\sqrt{8}} (|2\rangle - |3\rangle - |5\rangle + |6\rangle - |8\rangle - |9\rangle + |11\rangle + |12\rangle)$$



$$\Gamma_3^+(\text{Oxi}_p) = \frac{1}{\sqrt{8}} (|2\rangle - |3\rangle - |5\rangle + |6\rangle + |8\rangle + |9\rangle - |11\rangle - |12\rangle)$$

$$\Gamma_4^+(\text{Oxi}_p) = \frac{1}{\sqrt{8}} (|2\rangle + |3\rangle - |5\rangle - |6\rangle - |8\rangle + |9\rangle + |11\rangle - |12\rangle)$$

$$\Gamma_1^-(\text{Oxi}_p) = \frac{1}{\sqrt{4}} (|4\rangle + |7\rangle + |10\rangle + |13\rangle)$$

$$\Gamma_4^-(\text{Oxi}_p) = \frac{1}{\sqrt{4}} (|4\rangle + |7\rangle - |10\rangle - |13\rangle)$$

$$\Gamma_5^+(\text{O}_p) = \begin{pmatrix} -\frac{1}{\sqrt{4}} (|2\rangle + |5\rangle + |8\rangle + |11\rangle) & \frac{1}{\sqrt{4}} (|2\rangle + |5\rangle - |8\rangle - |11\rangle) \\ -\frac{1}{4} (|3\rangle + |6\rangle - |9\rangle - |12\rangle) & \frac{1}{\sqrt{4}} (|3\rangle + |6\rangle + |9\rangle + |12\rangle) \end{pmatrix}$$

$$\Gamma_5^-(\text{O}_p) = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{4}} (|4\rangle - |7\rangle + |10\rangle - |13\rangle) \\ \frac{1}{\sqrt{4}} (|4\rangle - |7\rangle - |10\rangle + |13\rangle) \end{pmatrix}$$

$$(4) \quad \Gamma_1^+ = \begin{pmatrix} E_s^{\text{est}} \pm 2 V_{ss\sigma} & 2(E_0 \mp E_1) V_{sp\sigma} \\ 2(E_0 \mp E_1) V_{sp\sigma} & E_p^{\text{oxi}} + A \end{pmatrix}$$

$$A = 2V_{pp}^3 \Pi - 2F^2 (V_{pp}^1 \sigma - V_{pp}^1 \Pi) - V_{pp}^1 \Pi \pm (F_3^2 - F_1^2) (V_{pp}^2 \sigma - V_{pp}^2 \Pi)$$

$$(3) \quad \Gamma_2^+ = E_p^{\text{oxi}} + 2V_{pp}^3 \Pi - V_{pp}^1 \Pi \pm 4(F_1^2 - F_3^2) (V_{pp}^2 \sigma - V_{pp}^2 \Pi)$$

$$(4) \quad \Gamma_1^- = \begin{pmatrix} E_p^{\text{est}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} (6 V_{pp'} \Pi \pm 4E^2 (V_{pp'\sigma} - V_{pp'\Pi})) \\ \frac{1}{\sqrt{2}} (6 V_{pp'} \Pi \pm 4E^2 (V_{pp'\sigma} - V_{pp'\Pi})) & E_p^{\text{oxi}} + B \end{pmatrix}$$

$$\Gamma_5^- = \begin{pmatrix} E_p^{\text{oxi}} + 2V_{pp}^3 \sigma - V_{pp}^1 \Pi & 0 \\ 0 & E_p^{\text{oxi}} + 2V_{pp}^3 \sigma - V_{pp}^1 \Pi \end{pmatrix}$$

$$\Gamma_5^+ = \left( \begin{array}{c|c} M & 0 \\ \hline 0 & M \end{array} \right) \quad M = \begin{pmatrix} E_p^{\text{est}} & 0 & A_+ & B_+ \\ 0 & E_p^{\text{est}} & A_- & B_- \\ A_+ & A_- & A_1^+ & C \\ B_+ & B_- & C & A_1^- \end{pmatrix}$$

$$A_{\pm} = \sqrt{2} [(E_0^2 \pm 2E_1^2) V_{pp}^1 \sigma + (1-E_0^1 \pm 2(1-E_1^2)) V_{pp}^1 \Pi]$$

$$B_{\pm} = 2[E_0^2 \pm 2E_1^2] (V_{pp}^1 \sigma - V_{pp}^1 \Pi)$$

$$A_1^{\pm} = E_p^{\text{oxi}} + 2V_{pp}^3 \Pi + F^2 V_{pp}^1 \sigma + (1-F^2) V_{pp}^1 \Pi \pm 4(F_1^2 + F_3^2) V_{pp}^2 \sigma \\ \pm 4(2 - F_1^2 - F_3^2) V_{pp}^2 \Pi$$

$$C = F^2 (V_{pp}^1 \sigma - V_{pp}^1 \Pi)$$