

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE FÍSICA

5

CÁLCULO DAS FAIXAS DE ENERGIA NÃO-RELATIVÍSTICAS
DO ARSENETO DE ALUMÍNIO

IVAN COSTA DA CUNHA LIMA
Tese apresentada ao Instituto
de Física para a obtenção do
Título de Mestre em Ciências

JANEIRO DE 1972

CÁLCULO DAS FAIXAS DE ENERGIA NÃO-RELATIVÍSTICAS DO ARSENETO DE ALUMÍNIO*

IVAN COSTA DA CUNHA LIMA

RESUMO

O presente trabalho trata da determinação das faixas eletrônicas do AlAs utilizando-se o método APW- $\vec{k} \cdot \vec{p}$ (não relativístico). Foi usado o valor $a = 5.660 \text{ \AA}$ para o parâmetro de rede e $V_{\text{const}} = -0.7500$ ua para o potencial constante fora das esferas na aproximação "muffin-tin". Foram obtidos sete (7) níveis de energia no ponto Γ - centro da zona de Brillouin - sendo três (3) triplamente degenerados (simetria Γ_{15}), um (1) duplamente degenerado (simetria Γ_{12}) e três (3) não degenerados (simetria Γ_1). O valor do "gap" direto obtido foi $E_g' = 1,58 \text{ eV}$, entre os níveis Γ_{15v} e Γ_{1c} . Com as funções de onda e os níveis de energia no ponto Γ , foram calculados os elementos de matriz do momento a serem utilizados na expansão $\vec{k} \cdot \vec{p}$, para obtermos as faixas nos eixos de simetria $2\pi/a (1,0,0)$, $3\pi/2a(1,1,0)$ e $\pi/a (1,1,1)$. O "gap" indireto foi encontrado no primeiro eixo Δ (eixo Δ) - próximo do ponto X, com valor $E_g = 1,36 \text{ eV}$. Os resultados obtidos mostraram ser qualitativamente satisfatórios quando comparados com os encontrados na literatura, indicando, entretanto, serem necessárias correções relativísticas e de interação spin-orbita.

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

AGRADECIMENTOS

Desejo agradecer à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, Conselho Nacional de Pesquisas, Universidade Estadual de Campinas e ao Fundo Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico do Ministério de Planejamento e Coordenação Central pelo suporte financeiro para a realização deste trabalho.

Igualmente agradeço aos funcionários do Centro de Computação e do Instituto de Física da UEC pela ajuda prestada.

Agradeço ao Prof. Nelson de Jesus Parada pela amizade e orientação; aos Profs. Roberto Luzzi e Sérgio Porto pela oportunidade de vir para Campinas; a minha família pelo apoio incondicional; aos amigos do Instituto de Física pela boa acolhida e pela companhia que tornou minha vida mais agradável.

A minha mulher, principal responsável pela alegria que sinto agora, agradeço e dedico esta tese.

ÍNDICE

CAPÍTULO I : INTRODUÇÃO

CAPÍTULO II : MÉTODO APW

- II.1 - Aproximação de um elétron
- II.2 - Potencial "Muffin-tin"
- II.3 - Ondas Planas Aumentadas
- II.4 - Simetrias
- II.5 - Ondas Planas Aumentadas Simetrizadas

CAPÍTULO III : MÉTODO $\vec{k} \cdot \vec{p}$

- III.1 - Formalismo
- III.2 - Elementos de matriz do momento

CAPÍTULO IV : CÁLCULO DAS FAIXAS DO A₂g NO PONTO Γ

- IV.1 - Preliminares
- IV.2 - Métodos de Cálculo Empregados
- IV.3 - Resultados

CAPÍTULO V : CÁLCULO DAS FAIXAS DE ENERGIA NOS EIXOS DE SIMETRIA

- V.1 - Preliminares
- V.2 - Cálculo dos elementos de matriz de $\vec{p}$
- V.3 - Resultados para as faixas de energia nos eixos de simetria

CAPÍTULO VI : CONCLUSÕES

APÊNDICE A : OPERAÇÕES DO GRUPO DE PONTO T_d

APÊNDICE B : DETERMINAÇÃO DOS VETORES $\vec{g}$ NA EXPANSÃO DAS APW's

ÍNDICE DAS TABELAS

- Tabela IV-1 : Apresentação das 20 primeiras camadas esféricas de vizinhos equidistantes de um átomo, mostrando número e tipo de átomos na camada assim como seu raio.
- Tabela IV-2 : Níveis de energia (apresentando o valor relativo e a simetria de cada um) obtidos pelo método APW no ponto Γ da zona de Brillouin.
- Tabela IV-3 : Variação dos níveis Γ_{1c} e Γ_{15v} e do "gap" E_g com o potencial constante da aproximação "muffin-tin".
- Tabela IV-4 : Composição das funções de onda no ponto Γ , apresentando a percentagem de onda plana, e a percentagem de harmônicos com $L = 0, 1, 2, 3$ em cada átomo, para cada nível de energia encontrado.
- Tabela V-1 : Tabela de caracteres do grupo de $\hat{p}_x$.
- Tabela V-2 : Redução das representações irredutíveis do grupo T_d em representações irredutíveis do grupo de $\hat{p}_x$.
- Tabela V-3 : Elementos de matriz de $\hat{p}_x$ diferentes de zero (entre funções de onda transformadas).
- Tabela V-4 : Elementos de matriz de $\vec{p}$ diferentes de zero.
- Tabela V-5 : Valores dos elementos de matriz de $\vec{p}$ em $\frac{h}{m}$ x ua
- Tabela A.1 : Resultado da ação dos operadores do grupo T_d sobre o vetor $\vec{r}$.
- Tabela A.2 : Matrizes e tabela de caracteres das representações irredutíveis do grupo T_d .
- Tabela B.1 : Vetores para a expansão da função de Bloch em APW's.

ÍNDICE DAS FIGURAS

- Fig. II-1 : Figura explicativa da relação entre $\vec{r}_o$, $\vec{r}$ e $\vec{r}'$ para o cálculo da média esférica de uma função $f(\vec{r})$ centrada no ponto P.
- Fig. II-2 : Figura explicativa da relação entre $\vec{R}_p$, $\vec{r}$ e $\vec{r}'$ para o cálculo do potencial cristalino na aproximação "muffin-tin".
- Fig. III-1 : Estrutura cristalina do AlAs mostrando as duas células fcc formadas pelos íons de Al e As, deslocadas de $\vec{d} = (1/4, 1/4, 1/4)$ a uma em relação à outra.
- Fig. IV-2 : Zona de Brillouin do AlAs onde são indicados os pontos de alta simetria.
- Fig. IV-3 : Gráfico do potencial cristalino obtido, indicando como foram encontrados os raios das esferas e o potencial V_{const} na aproximação "muffin-tin".
- Fig. V-1 : Faixas de energia do AlAs obtidas na direção $\frac{2\pi}{a}(1,0,0)$ -eixo Δ - onde se encontrou o "gap" indireto.
- Fig. V-2 : Faixas de energia do AlAs obtidas na direção $\frac{3\pi}{2a}(1,1,0)$ -eixo Λ .
- Fig. V-3 : Faixas de energia do AlAs obtidas na direção $\frac{\pi}{a}(1,1,1)$ -eixo Σ .
- Fig. V-4 : Variação apresentada pelas faixas na direção $\frac{2\pi}{a}(1,0,0)$ - com o "gap" e com o elemento de matriz $M_{1;15}^{2;1}$ entre a faixa de valência e a de condução.
- Fig. V-5 : Variação das faixas com simetria (Δ_3, Δ_4) devida a variação de 10% no elemento de matriz de $\vec{p}$ entre $1\Gamma_{15}$ e $1\Gamma_{15}$.

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

No presente trabalho são calculadas as faixas de energia não relativísticas do semicondutor arseneto de alumínio através do método APW - $\vec{k} \cdot \vec{p}$.

O arseneto de alumínio é um composto III-V de estrutura "zinc-blende" particularmente pouco conhecido. Isto se deve ao fato de que é extremamente difícil crescer um cristal com tamanho e pureza necessários para se realizarem boas medidas, pois seu ponto de fusão é 1740°C , fazendo com que ele reaja fortemente com o meio ambiente. Apesar dessa dificuldade, dados experimentais existem os quais indicam ser o arseneto de alumínio um semicondutor de gap indireto, ocorrendo o topo da faixa de valência no ponto Γ e o mínimo da faixa de condução no eixo Δ próximo do ponto X. Baseado em dados de emissão, Kischio¹ encontrou para o "gap" indireto $E_g = 2,13\text{eV}$; à temperatura ambiente e $2,25\text{ eV}$ no zero absoluto; com medidas de fotoresposta (PR), Spitzer² obteve, a 300°K , $E_g = 2,1\text{ eV}$; Lorentz, Chotka, Pettit e Dean³, mais recentemente, mediram o "gap" para algumas temperaturas. O cálculo de faixas de material foi recentemente realizado por Stukel e Euwema⁴, utilizando o método SCOPW, isto é, o método OPW auto-consistente.

Devido ao elevado valor do "gap", o AlAs passou a ser objeto de grande interesse nos últimos tempos e apareceram na literatura vários trabalhos experimentais sobre ligas do AlAs com gap e suas aplicações em Lasers de semicondutores.

O método APW (Augmented Plane Waves), que empregaremos neste trabalho, foi inicialmente proposto por Slater⁵ em 1937, que o utilizou posteriormente para determinar os níveis de energia eletrônicos de alguns átomos mais leves. A dificuldade nos cálculos, razão pela qual este método deixou de ser usado durante um longo período. Encontra-se superada atualmente devido ao desenvolvimento dos computadores eletrônicos. Ele tem sido aplicado, com sucesso, para um grande número de cristais, sendo o que, dentre os métodos existentes, o que apresenta, via de regra, melhores resultados.

Normalmente o método APW - que é baseado em primeiros princípios - utiliza a aproximação "muffin-tin" do potencial⁶, a qual, entretanto, não é indispensável aos cálculos⁷. Quando empregada, apresenta resultados mais satisfatórios em estruturas de grande fator de empilhamento.

Todavia, o cálculo dos níveis de energia e funções de onda em pontos de baixa simetria da zona de Brillouin apresenta dificuldades pois um grande tempo de computação torna-se necessário. Por isso, as faixas são normalmente calculadas em apenas alguns pontos dos eixos de simetria. Esse problema, entretanto, foi superado, há algum tempo, por Parada⁸, utilizando o método $\vec{k} \cdot \vec{p}$: conhecendo-se os resultados do APW num ponto $\vec{k}_0$ da rede recíproca, podemos estendê-los, sem grande dificuldade, para toda a Zona de Brillouin. O ponto $\vec{k}_0$ utiliza o Γ de maior simetria (ponto Γ).

Os resultados obtidos para o PbTe - semiconductor de gap direto e pequeno, de estrutura NaCl - foram excelentes. Deste modo, é uma das finalidades do presente trabalho testar o método APW - $\vec{k} \cdot \vec{p}$ para semicondutores de baixo fator de empilhamento.

É esperado, entretanto, que as faixas obtidas não deverão concordar com todos os resultados experimentais existentes, visto as correções relativísticas - notadamente a devida à interação spin-órbita - não consideradas neste trabalho, serem importantes para algumas faixas, como pode ser depreendido dos resultados de Stukel e Ewema.

No Capítulo II apresentamos o método APW com uma introdução sobre a aproximação de um elétron e o potencial "muffin-tin". No Capítulo seguinte discutimos o método $\vec{k} \cdot \vec{p}$ e o cálculo dos elementos de matriz do momento e a partir das bandas obtidas no ponto Γ , que são apresentados no Capítulo IV. Neste discutimos rapidamente o programa utilizado para os cálculos computacionais e pesquisamos a sensibilidade dos níveis obtidos com a variação do potencial constante fora das esferas na aproximação "muffin-tin". No Capítulo V apresentamos os resultados do $\vec{k} \cdot \vec{p}$ para três eixos de simetria: Δ , A e Σ . Finalmente, dedicamos o Capítulo VI às discussões e conclusões. Esses capítulos são complementados com dois Apêndices: o primeiro trata do grupo de ponto Td correspondente à estrutura cristalina do AlAs; os resultados das operações do grupo sobre $\vec{r} = (x, y, z)$, tabela de caracteres e representações matriciais; o segundo apresenta os vetores da rede recíproca considerados na expansão das funções de Bloch no ponto Γ .

O MÉTODO APW

II.1- Aproximação de um eletrão

Vamos considerar os átomos do cristal divididos em duas partes: a primeira, um carão formado pelos núcleos e pelos eletrões das camadas interiores; a segunda, formada pelos eletrões de condução e de valência.

Admitindo somente interação coulombiana, podemos escrever o hamiltoniano do sistema:

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

onde (a,b) designam caroços e (i,j), eletrões.

Vamos usar, em seguida, a aproximação de Born - Oppenheimer. Como primeiro passo, consideremos os núcleos fixos em certas posições $\vec{R}_a$. O hamiltoniano para os eletrões é:

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

Sejam $\psi_e(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_a, \dots)$ e ϵ_e , respectivamente, as auto-funções e os auto-valores de H_e :

$$\hat{H}_e \psi_e = \epsilon_e \psi_e \quad (\text{II.3})$$

De acordo com o método de Born-Oppenheimer, admitimos, a priori, que a auto-função do hamiltoniano completo (II.1) é o produto de uma auto-função dos caroços por uma auto-função do sistema de eletrões:

$$\psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_a, \dots) = N_n(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_a, \dots) \psi_e(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_a, \dots) \quad (\text{II.4})$$

Levando esta função à equação de Schrödinger e desprezando os termos não adiabáticos, encontramos, para os caroços:

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

ψ_e é uma função de onda de muitos eletrons e depende, assim como ϵ_e , dos vetores de posição $\vec{R}_a$ dos núcleos, que entram como parâmetros, pois os supusemos fixos nessas posições. $\epsilon_e(\vec{R}_a)$ é a energia total do sistema de eletrons, função das coordenadas dos caroços: é a contribuição adiabática dos eletrons à energia da rede.

No entanto, estamos interessados em resolver a Equação (II.3) para encontrar as funções de onda e os níveis de energia eletrônicos. Para isso, vamos usar o método do campo auto-consistente de Hartree: o movimento de um eletron no campo de todos os caroços e demais eletrons pode ser aproximado pelo movimento de um eletron no campo dos caroços (considerados em suas posições médias) e no campo da distribuição média dos demais eletrons.

Hartree admitiu essa distribuição exatamente esférica - a média esférica da distribuição de carga real. Deste modo, os eletrons movem-se independentemente uns dos outros nesse campo médio e a função de onda do sistema pode ser escrita como um produto de funções de onda de um só eletron:

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

Na aproximação de Hartree, a função de onda do eletron i , $\phi_i(\vec{r}_i)$, depende, somente, da coordenada $\vec{r}_i$ desse eletron. Assim, o modelo ignora a correlação espacial de qualquer par de eletrons, devida à sua repulsão coulombiana instantânea.

A equação de Schrödinger para um eletron fica:

$$\left[\hat{H}_i + \sum_{j \neq i} e^2 \int \frac{|\phi_j|^2 d\vec{r}_j}{r_{ij}} d\vec{r}_j \right] \phi_i = \epsilon_i \phi_i \quad (\text{II.7})$$

onde

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

e V_i é o potencial do eletron i no campo dos caroços. Então, temos a energia total do sistema de eletrons:

$$\epsilon_e = \sum_i \epsilon_i - \sum_{i < j} \iint \frac{e^2 |\phi_i|^2 |\phi_j|^2}{r_{ij}} d\vec{r}_i d\vec{r}_j \quad (\text{II.8})$$

Entretanto, a aproximação de Hartree não leva em conta o princípio de exclusão de Pauli, que exige uma função anti-simétrica nas coordenadas dos eletrons. Esta propriedade de anti-simetria é levada em consideração na aproximação de Hartree-Fock:

Usamos a função de onda anti-simétrica:

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\nu} (-1)^{\nu} P_{\nu} [\phi_1(\vec{r}_1) \phi_2(\vec{r}_2) \dots \phi_n(\vec{r}_n)] \quad (\text{II.9})$$

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

As auto-funções para cada eletron satisfazem, então, a equação (para espectro não degenerado):

$$\left[\hat{H}_i + \sum_{j \neq i} \int \frac{e^2 |\phi_j(\vec{r}_j)|^2}{r_{ij}} d\vec{r}_j + \hat{T} \right] \phi_i(\vec{r}_i) = \epsilon_i \phi_i(\vec{r}_i) \quad (\text{II.10})$$

onde $\hat{T}$ é o operador integral definido de maneira que:

$$\hat{T} \phi_i(\vec{r}_i) = \sum_{j \neq i} \int e^2 \frac{d\vec{r}_k \phi_j^*(\vec{r}_k) \phi_j(\vec{r}_i) \phi_i(\vec{r}_k)}{r_{ik}} \quad (\text{II.11})$$

Este é o chamado termo de troca (exchange)

O termo

$$\sum_{j \neq i} \int \frac{e^2 |\phi_j(\vec{r}_j)|^2}{r_{ij}} d\vec{r}_j \quad (\text{II.12})$$

é o potencial da distribuição de carga tridimensional.

Quando tratamos de uma configuração eletrônica, devemos usar, em lugar da função ψ_e tratada acima, uma combinação linear de tais funções. Cada termo desta combinação corresponde a um conjunto diferente de números quânticos eletrônicos consistentes com a simetria da configuração escolhida. No caso de uma camada fechada, há somente uma possibilidade e, portanto, só precisamos de uma função de onda antissimétrica.

A escolha das funções de um eletron $\phi_i(\vec{r}_i)$ que aparecem em (II.9) é baseada na suposição de que eletrons diferentes movem-se num potencial efetivo, esfericamente simétrico, produzido pelo núcleo e pelos outros eletrons. Neste caso, as funções $\phi_i(\vec{r}_i)$ podem ser expressos como produtos de funções de onda radiais $R(r)$ por funções de onda angulares ou harmônicos esféricos $Y(\theta, \phi)$ e funções de spin η .

No entanto, o tratamento do termo de troca ainda apresenta dificuldades. A primeira simplificação utilizada foi a proposta por Slater⁹, pela qual o potencial de troca no cristal é substituído pelo potencial de troca de um gás de eletrons livres de mesma densidade.

Fazendo uma analogia com o caso eletrostático, podemos expres-

sar esse potencial em termos de uma densidade de carga fictícia, a densidade de carga de troca (exchange). No gás de eletrons livres, a média dessa última tem um valor total de uma carga eletrônica positiva e, na posição do eletron cuja função de onda estamos encontrando, é igual, em módulo, à densidade total de carga correspondendo a todos os eletrons de mesmo spin que aquele em questão.

Em termos físicos, a carga de troca representa a remoção de uma carga eletrônica do conjunto de todos os eletrons de mesmo spin que aquele onde atua o potencial de troca que estamos encontrando. É como se uma carga eletrônica tivesse sido removida da região envolvendo o eletron estudado.

Chamando a densidade eletrônica total de ρ e supondo número igual de spins para cima e para baixo, o potencial de troca (exchange) pode ser escrito:

$$V_{\text{exch}}^{\text{Slater}}(\rho) = - \frac{3}{\pi} \left[3\pi^2 |\rho| \right]^{1/3} \quad (\text{II.13})$$

onde as distâncias são medidas em unidades atômicas e as energias em Rydbergs.

Utilizando, em lugar de um gás de eletrons livres, um gás de Fermi (eletrons que interagem), Kohn e Sham¹⁰ mostraram que o potencial de troca obtido é igual a 2/3 daquele dado na aproximação de Slater. Por esse motivo, vários autores preferem utilizar um potencial de troca que é igual a α vezes o potencial dado pela eq. II. 15, onde α varia de 0 a 1 e é um parâmetro ajustável.

Mais recentemente, Ferreira¹¹, utilizando técnicas da teoria de muitos corpos, obteve uma expressão para o termo de troca o qual é dependente da energia dos eletrons e, em média, coincide com o de Kohn-Sham. Tal expressão mostrou ser de grande importância no cálculo das faixas de energia do diamante.

No presente trabalho vamos utilizar a aproximação de Hartree-Fock, com o termo de troca dado por Slater, para reduzir o problema do movimento de muitos eletrons no do movimento de um único eletron num potencial efetivo produzido pelos caroços e todos os outros eletrons. O operador energia potencial, de um eletron no sólido devido à periodicidade da estrutura cristalina, tem a mesma periodicidade da rede.

Vamos usar a representação

$$\phi_i(\vec{r}_i) = R_{n,l}(r) Y_{lm}(0,\phi) \eta \quad (\text{II.14})$$

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

$$\left[-\frac{d^2}{dr^2} + V(r) + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} \right] r u_{\ell,E}(r) = E r u_{\ell,E}(r) \quad (\text{II.15})$$

onde

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

11.2 O Potencial "Muffin-tin"

De acordo com o visto na seção anterior, o hamiltoniano de um eletrón num cristal pode ser escrito como:

$$\hat{H} = \frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\vec{r}) \quad (\text{II.16})$$

onde $V(\vec{r})$ é um potencial com a mesma periodicidade da rede.

A experiência tem mostrado que uma boa aproximação para este potencial, especialmente nos casos de estruturas com grande fator de empilhamento, é a chamada aproximação "muffin-tin": colocam-se esferas que se tocam, mas não se superpõem, centradas em cada átomo da rede. Dentro das esferas o potencial é considerado esfericamente simétrico e, fora delas, constante.

O potencial esfericamente simétrico é aproximado pela soma do potencial atômico com a média esférica da contribuição dos átomos vizinhos.

A partir da densidade de carga atômica

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

onde $\omega_{n,\ell}$ é o número de eletróns na camada (n,ℓ) e $u_{n,\ell}(r)$ é a função radial normalizada, podemos obter o potencial coulombiano em rydbergs:

$$V(r) = -\frac{2z}{r} + \frac{2}{r} \int_0^r 4\pi \rho(r') dr' + 2 \int_r^\infty 4\pi \rho(r') dr' \quad (\text{II.18})$$

A função $u_{n,\ell}(r)$ é solução da equação de Hartree-Fock-Slater:

$$\left[-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} + V(r) \right] r \cdot u_{n,\ell}(r) = E_{n,\ell} r \cdot u_{n,\ell}(r) \quad (\text{II.19})$$

O potencial atômico é o potencial coulombiano somado ao potencial de troca (exchange) calculado de acordo com a aproximação de Slater.

A média esférica da contribuição dos átomos vizinhos é feita como segue. Seja $f(\xi)$ uma função esfericamente simétrica do vetor $\vec{\xi}$, porém centrada no ponto $\vec{r}_0$, como mostrado na Figura II.1. Vamos calcular a média da função f numa superfície de raio r em torno da origem, isto é:

$$\begin{aligned} \langle f \rangle &= \frac{1}{4\pi r^2} \oint_S f(\xi) ds = \frac{1}{4\pi r^2} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} f(\xi) r^2 \sin\theta d\theta d\phi = \\ &= \frac{1}{2} \int_0^\pi f(\xi) \sin\theta d\theta \end{aligned}$$

Mas $\xi^2 = r^2 + r_0^2 - 2r r_0 \cos\theta$ e $\sin\theta d\theta = \frac{1}{rr_0} \xi d\xi$

Substituindo, obtemos:

$$\langle f \rangle_{\text{numa superfície esférica}} = \frac{1}{2rr_0} \int_{|r_0-r|}^{r_0+r} f(\xi) \xi d\xi \quad (\text{II.20})$$

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

O valor constante do potencial fora das esferas pode ser calculado exigindo-se que a cela unitária seja neutra. Uma maneira alternativa é calcular a média espacial do potencial cristalino obtido na região fora das esferas. Entretanto, neste trabalho, como será mostrado e justificado adiante, foi tomada a metade do valor do potencial cristalino no ponto em que as esferas se tocam.

II.3 - As Ondas Planas Aumentadas (APW)

Devemos encontrar as soluções da equação de Schrödinger para um elétron, assumindo a aproximação "muffin-tin" do potencial. Na região do potencial constante as soluções são ondas planas; dentro das esferas, onde o potencial é esfericamente simétrico, as soluções podem ser expandidas como combinação linear de produtos de funções de onda radiais por harmônicas esféricas:

$$\psi(\vec{r}) = \sum_{l,m} C_{l,m} u_{l,E}(r) Y_{l,m}(\theta, \phi) \quad (\text{II.21})$$

onde $u_{l,E}(r)$ deve satisfazer à equação radial, em que $V(r)$ é o potencial cristalino.

Por outro lado, a onda plana pode ser também expandida em

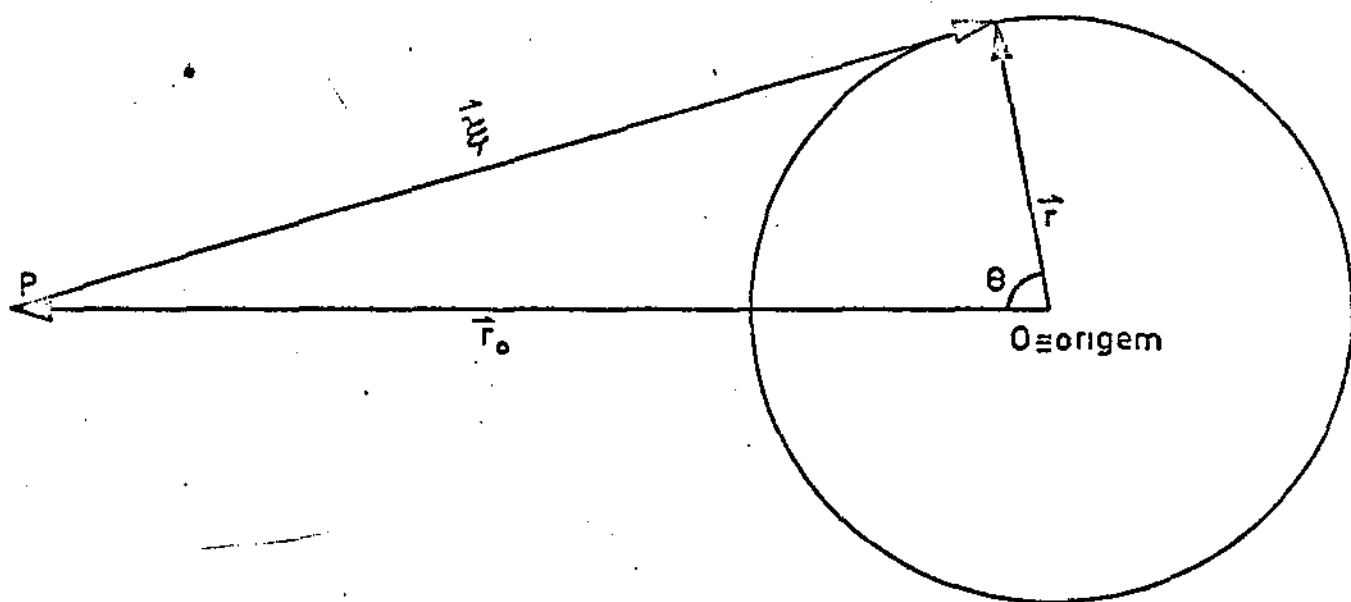


FIGURA II - 1

Relação entre $\vec{r}_0$, $\vec{r}$ e $\vec{r}$. A função $f(\vec{r})$ está centrada no ponto P

harmônicas esféricas:

$$e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}'} = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_p} 4\pi \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m=\ell}^{\ell} i^{\ell} j_{\ell}(kr) Y_{\ell m}(0, \phi) Y_{\ell m}^*(0_k, \phi_k) \quad (II.22)$$

onde $0_k, \phi_k$ são as coordenadas angulares do vetor $\vec{k}$; $j_{\ell}(kr)$ é a função de Bessel esférica de ordem ℓ e a relação entre $\vec{R}_p$, $\vec{r}$ e $\vec{r}'$ é mostrada na Figura II.2.

Exigindo que a função seja contínua na superfície da esfera, encontramos os coeficientes $C_{\ell m}$. O resultado obtido é a onda plana aumentada (Augmented Plane Wave):

$$\psi^{APW} = \delta e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}'} + \rho e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_p} \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m=\ell}^{\ell} 4\pi i^{\ell} j_{\ell}(kR_p) \frac{u'_{p, \ell, E}(r)}{u_{p, \ell, E}(r)} \psi_{\ell m}^*(0_k, \phi_k) \psi_{\ell, m}(0, \phi) \quad (II.23)$$

onde

$$\delta \begin{cases} = 1, \text{ fora ou na superfície da esfera} \\ = 0, \text{ dentro da esfera} \end{cases} ; \rho \begin{cases} = 0, \text{ fora da esfera} \\ = 1, \text{ dentro ou na superfície da esfera} \end{cases}$$

O índice p aparece na parte radial da função de onda porque o potencial do cristal pode variar de uma esfera para outra, em sólidos cuja cela unitária contém mais de um tipo de átomo.

II.4 - Simetrias

Consideremos o grupo espacial do cristal.¹² É ele formado por um conjunto de operações (ou operadores) que deixa o cristal (ou Hamiltoniano) invariante. Vamos representar um de seus elementos por $\{\alpha | \vec{t}_{\alpha} + \vec{R}_n\}$ onde α é uma rotação (própria ou imprópria), $\vec{t}_{\alpha}$ é um vetor de translação não-primitivo associado à rotação α e $\vec{R}_n$ é um vetor de translação da rede. Então,

$$\{\alpha | \vec{t}_{\alpha} + \vec{R}_n\} f(\vec{r}) = f(\alpha^{-1}(\vec{r} + \vec{t}_{\alpha} + \vec{R}_n))$$

Se para todo α temos $\vec{t}_{\alpha} = 0$, então o grupo é chamado simórfico.

Na aproximação de um eletrón, apresentada nas Secções anteriores, vimos que o Hamiltoniano do cristal pode ser escrito como a soma do hamiltoniano dos eletrons com o dos núcleos e que o primeiro pode ser escrito como uma soma dos hamiltonianos de um eletrón. Dêste modo, as operações do grupo espacial deixam o hamiltoniano de um eletrón invariante.

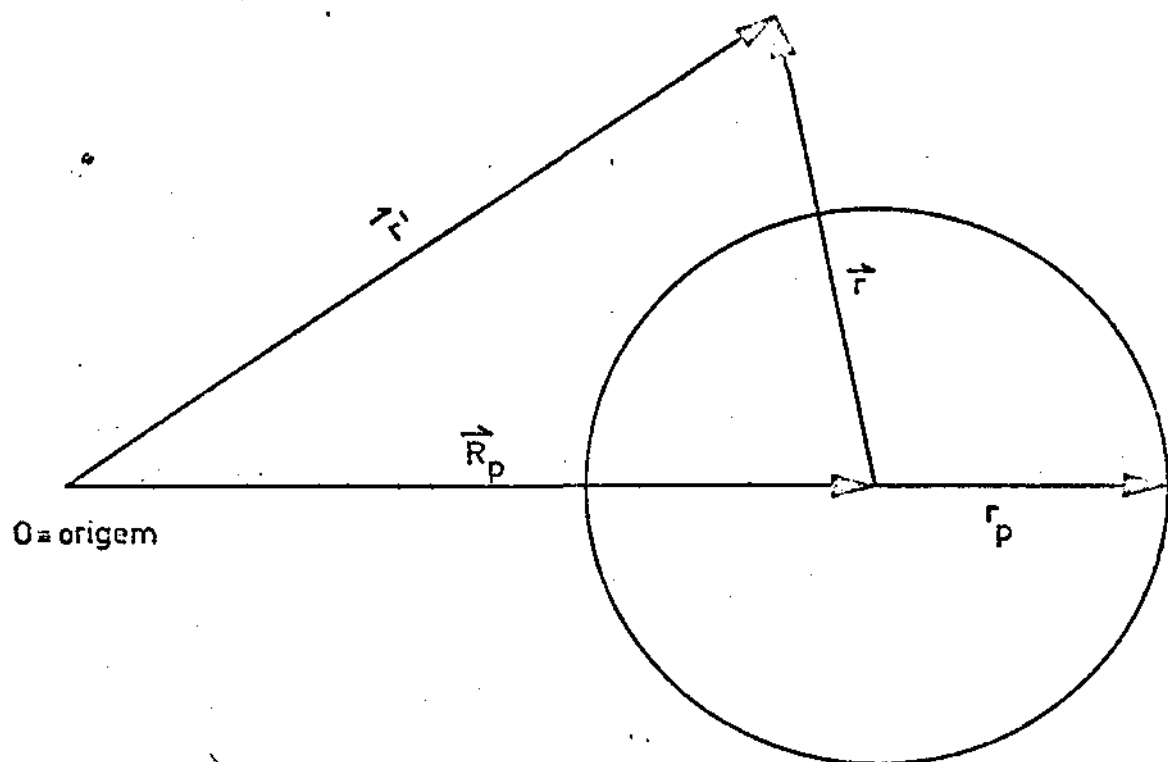


FIGURA II-2

Relação entre $\vec{R}_p$, $\vec{r}$ e $\vec{r}_i$. r_p é o raio da p-ésima esfera

O grupo espacial apresenta, como subgrupo, o grupo das translações, constituído pelas operações $\{e|\vec{R}_n\}$, onde e é a rotação identidade. Se o grupo espacial fôr simórfico, apresenta êle um outro subgrupo importante: o grupo de ponto do cristal, constituído pelas operações $\{\alpha|0\}$, correspondendo cada α à parte referente à rotação no elemento $\{\alpha|\vec{t}_{\alpha} + \vec{R}_n\}$ do grupo espacial. Nesse caso, uma operação dêste último pode ser escrita como o produto de uma operação do grupo de translação por uma do grupo de ponto.

O grupo de translações é abeliano e, porisso, suas representações irredutíveis são unidimensionais. Tal fato é expresso pelo conhecido teorema de Bloch

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

sendo que o vetor de onda $\vec{k}$ caracteriza cada uma das representações irredutíveis, cujo caráter é dado por $e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_n}$ para o elemento $\{e|\vec{R}_n\}$ do grupo. O número de $\vec{k}$'s permitidos é igual ao número de elementos do grupo, isto é, ao número de possíveis $\vec{R}_n$, o qual é igual ao número de celas unitárias primitivas. A função $\phi(\vec{k}, \vec{r})$ é auto função do hamiltoniano de um elétron.

$$\hat{H} \phi_n(\vec{k}, \vec{r}) = E_{n, \vec{k}} \phi_n(\vec{k}, \vec{r}) \quad (\text{II.24})$$

Consideremos, agora, o grupo de ponto do cristal.

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

$$\{\alpha|0\} \vec{k} = \vec{k} + \vec{K}_m \quad (\text{II.25})$$

onde $\vec{K}_m$ é um vetor da rede recíproca. Ao conjunto de elementos que satisfazem a relação acima e que formam um grupo, damos o nome de grupo do vetor de onda $\vec{k}$, o qual, de agora em diante, será designado por $G_0(\vec{k})$. Assim as operações de $G_0(\vec{k})$ levam $\vec{k}$ nêle mesmo ou, no máximo, nêle mesmo mais um vetor da rede recíproca. Este último caso pode apenas ocorrer quando $\vec{k}$ corresponde a um ponto situado na superfície da primeira zona de Brillouin.

As operações do grupo de ponto que não pertencem ao grupo do vetor de onda levam $\vec{k}$ em outros vetores da zona de Brillouin os quais, juntamente com $\vec{k}$, formam a "estrela de $\vec{k}$ ".

Bem, queremos obter os autovalores E_k e as autofunções $\phi(\vec{k}, \vec{r})$ do hamiltoniano de um elétron $\hat{H}$. Sabemos que os operadores do grupo espacial comutam com $\hat{H}$ e, portanto, possuem um espectro comum de autofunções. Chamando $\hat{T}_i$ um elemento $\{\alpha_i|\vec{t}_{\alpha_i} + \vec{R}_{n_i}\}$ do grupo espacial, então:

$$\hat{H}\hat{T}_i\psi_j = \hat{T}_i\hat{H}\psi_j = E_j\hat{T}_i\psi_j$$

o que mostra que $\hat{T}_i\psi_j$ é também uma autofunção de $\hat{H}$ com mesma energia E_j que ψ_j .
Então

$$\hat{T}_i\psi_j = \sum_{\ell=1}^{N_\alpha} \Gamma_\alpha(T_i)_{\ell,j} \psi_\ell \quad (II.26)$$

ou seja, ψ_j se transforma de acordo com o j -ésimo parceiro da representação irredutível Γ_α do grupo espacial. O coeficiente $\Gamma_\alpha(T_i)_{\ell,j}$ da matriz que representa T_i na representação irredutível Γ_α ; as funções ψ_i são parceiros numa base para essa representação e n_α é a dimensão da representação Γ_α .

Pode-se mostrar, para um grupo simórfico, que todas as representações irredutíveis do grupo espacial podem ser obtidas se, para cada $\vec{k}$, conhecermos as representações irredutíveis do grupo do vetor de onda $\vec{k}$. Em outras palavras, uma autofunção de $\hat{H}$ deve se transformar de acordo com um dos parceiros de uma representação irredutível do grupo espacial. Se ela satisfaz o teorema de Bloch, isto é, sob uma translação da rede se transforma de acordo com uma representação irredutível unidimensional do grupo das translações, caracterizada por $\vec{k}$, então, basta que ela se transforme de acordo com um dos parceiros de uma representação irredutível do grupo do vetor de onda $\vec{k}$. E isso para cada $\vec{k}$ na primeira zona de Brillouin.

Como, entretanto, uma autofunção $\phi(\vec{r})$ de $\hat{H}$ será determinada expandindo-a como uma combinação linear de funções conhecidas, com coeficientes de expansão desconhecidos (a serem determinados por um processo variacional), essas funções, base da expansão, podem ser restritas às que se transformem, sob as operações do grupo espacial, da mesma maneira que a própria autofunção $\phi(\vec{r})$.

Consideremos uma autofunção de $\hat{H}$ caracterizada por um vetor de onda $\vec{k}$, isto é, $\phi(\vec{k}, \vec{r})$. Se expandirmos essa função, em um conjunto de ondas planas aumentadas, devemos nos restringir somente àquelas cujos vetores de onda são iguais a $\vec{k}$ mais um vetor da rede recíproca $\vec{K}_m$. Isso porque uma onda plana aumentada se transforma como uma onda plana sob a ação de uma translação e uma onda plana pertencente ao conjunto $\{\vec{k} + \vec{K}_m\}$ se transformam do mesmo modo. Vejamos

$$\begin{aligned} \hat{T}_n e^{i(\vec{k} + \vec{K}_m) \cdot \vec{r}} &= \{e | \vec{R}_n\} e^{i(\vec{k} + \vec{K}_m) \cdot \vec{r}} \\ &= e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_n} e^{i(\vec{k} + \vec{K}_m) \cdot \vec{r}} \end{aligned} \quad (II.27)$$

pois $e^{i\vec{k}_m \cdot \vec{r}} = 1$. Por outro lado, $\phi(\vec{k}, \vec{r})$ deve se transformar de acordo com um dos parceiros de uma representação irredutível do grupo do vetor de onda $\vec{k}$. Então, podemos exigir que as ondas planas aumentadas se transformem de acordo com o referido parceiro da representação irredutível. Este é o assunto da Secção seguinte.

II.5 - Ondas Planas Aumentadas Simetrizadas (SAPW)

No método APW, as funções de onda usadas como base para expansão de $\phi(\vec{k}, \vec{r})$ são ondas planas aumentadas, cujo vetor de onda pertence ao conjunto $\{\vec{k} + \vec{k}_m\}$. Cumpre lembrar, entretanto, que estas funções formam um conjunto completo. Embora as APW fora das esferas, como ondas planas, formam um conjunto completo, dentro das esferas, em geral não o formam. De fato, nessa região elas são soluções da equação de Schrodinger com energia E . Assim, elas somente servirão como base para expansão de funções com mesmo valor de energia E . O que se deve fazer, então, é obrigar E a ser um autovalor da energia no cristal.

De agora em diante chamaremos estas ondas planas aumentadas de $\psi^{APW}(\vec{k} + \vec{k}_m, \vec{r})$.

Seja um conjunto $\{\psi^{APW}(\vec{k} + \vec{k}_m, \vec{r})\}$ dessas APW. Quando expandimos $\phi(\vec{k}, \vec{r})$ em termos de funções desse conjunto, não se pode afirmar que $\phi(\vec{k}, \vec{r})$ terá as desejadas propriedades de transformação; precisamos formar, a partir das ψ^{APW} , um conjunto cujas funções tenham a propriedade de se transformar de acordo com um parceiro de uma representação irredutível do grupo $G_0(\vec{k})$. Para alcançar esse objetivo são construídos operadores de projeção para cada representação irredutível Γ_α do grupo $G_0(\vec{k})$ e estes operadores são usados para projetar das ondas planas aumentadas ψ^{APW} funções que se transformam de acordo com os parceiros daquela representação. Estas funções são designadas por ondas planas aumentadas simetrizadas (SAPW), e têm a forma

$$\psi_{j,l}^{\Gamma_\alpha}(\vec{k} + \vec{k}_m, \vec{r}) = \rho_{j,l}^{\Gamma_\alpha} \psi^{APW}(\vec{k} + \vec{k}_m, \vec{r}) = \sum_R \Gamma_\alpha^*(R)_{jl} R \psi^{APW}(\vec{k} + \vec{k}_m, \vec{r}) \quad (II.28)$$

onde R designa aqui uma operação de $G_0(\vec{k})$. Na expressão acima $\rho_{j,l}^{\Gamma_\alpha}$ é o operador de projeção.

A SAPW $\psi_{j,l}^{\Gamma_\alpha}(\vec{k} + \vec{k}_m, \vec{r})$ se transforma de acordo com a j -ésima coluna da representação Γ_α de $G_0(\vec{k})$

$$R \psi_{j,l}^{\Gamma_\alpha}(\vec{k} + \vec{k}_m, \vec{r}) = \sum_{n=1}^{n_\alpha} \Gamma_\alpha(R)_{nj} \psi_{n,l}^{\Gamma_\alpha}(\vec{k} + \vec{k}_m, \vec{r}) \quad (II.29)$$

Se Γ_α for unidimensional, podemos ter apenas uma função

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

Se Γ_α for bidimensional, teremos o par de funções

$$\psi_{11}^{\Gamma_\alpha}(\vec{k} + \vec{k}_m, \vec{r}), \psi_{21}^{\Gamma_\alpha}(\vec{k} + \vec{k}_m, \vec{r})$$

também o par

$$\psi_{12}^{\Gamma_\alpha}(\vec{k} + \vec{k}_m, \vec{r}), \psi_{22}^{\Gamma_\alpha}(\vec{k} + \vec{k}_m, \vec{r})$$

cujas funções podem ser linearmente independentes das primeiras.

Temos, então, um procedimento típico para construir as SAPW's a partir das APW's e, finalmente, estamos em condições de expandir as funções de Bloch como combinação linear de SAPW's com diferentes $\vec{k}_m$:

$$\psi_i^{\Gamma_\alpha} = \sum_{m,l} A_{m,l}^{\Gamma_\alpha} \psi_{il}^{\Gamma_\alpha}(\vec{k} + \vec{k}_m, \vec{r})$$

$$\psi_s^{\Gamma_\alpha} = \sum_{m,l} A_{m,l}^{\Gamma_\alpha} \psi_{s,l}^{\Gamma_\alpha}(\vec{k} + \vec{k}_m, \vec{r}) \quad (\text{II.30})$$

Aqui, os coeficientes devem ser determinados por um processo variacional. A somatória em m é sobre as diferentes SAPW's e a em l ocorre no caso em que uma dada APW pode ser projetada em mais de uma função linearmente independente.

Sabemos de antemão que os $A_{m,l}$ são os mesmos em cada uma das expansões acima e ainda sabemos que, pelo teorema de Wigner-Eckardt,

$$\langle \psi_i^{\Gamma_\alpha} | \hat{H} - E | \psi_j^{\Gamma_\beta} \rangle = 0 \quad \text{se} \quad \alpha \neq \beta, i \neq j \quad (\text{II.31})$$

Dêste modo podemos nos restringir a uma representação irredutível e a um parceiro de cada vez. Além disso,

$$\langle \psi_i^{\Gamma_\alpha} | \hat{H} - E | \psi_i^{\Gamma_\alpha} \rangle = \langle \psi_j^{\Gamma_\alpha} | \hat{H} - E | \psi_j^{\Gamma_\alpha} \rangle \quad (\text{II.32})$$

isto é, o elemento de matriz não depende do parceiro, o que nos permite fixar a atenção em apenas um dos parceiros da representação irredutível. Nosso problema variacional é então:

$$\delta \langle \psi_i^{\Gamma_\alpha} | \hat{H} - E | \psi_i^{\Gamma_\alpha} \rangle = 0 \quad (\text{II.33})$$

A solução desta equação nos dará os autovalores e os autovetores $\{A_{n,l}\}$. Devido às Equações II.31 e II.33, estas quantidades serão as mesmas para todos os parceiros da base, o que nos mostra que a degenerescência

de qualquer autovalor é justamente a dimensão da representação, que é igual ao número de parceiros na base.

Resumindo: Tomamos um ponto $\vec{k}$ na primeira zona de Brillouin. Desejamos encontrar os autovalores e autovetores da equação de Schrodinger nesse ponto. Sabemos que nossa função de onda deve se transformar de acordo com uma representação irredutível do grupo do vetor de onda $G_0(\vec{k})$. Concentramos, então, nossa atenção em uma representação irredutível e encontramos, para esta, as funções de onda e os níveis de energia. Passamos então para outra representação irredutível, e assim por diante.

Expandimos a função de onda ϕ em termos de um conjunto conhecido de funções de base, com coeficientes a serem determinados por um procedimento variacional. Estas funções de base conhecidas são as SAPW's cada uma caracterizada por um vetor de onda $\vec{k} + \vec{K}$ particular, e se transformando sob as operações do grupo espacial, do mesmo modo que as ϕ 's.

Voltando à expressão $\langle \psi_i^{\Gamma_\alpha} | \hat{H} - E | \psi_i^{\Gamma_\alpha} \rangle$ e substituindo $\psi_i^{\Gamma_\alpha}$ por sua expansão em termos das SAPW's, obtemos:

$$\langle \psi_i^{\Gamma_\alpha} | \hat{H} - E | \psi_i^{\Gamma_\alpha} \rangle = \sum_{m, l} A_{m, l}^{\Gamma_\alpha} \psi_{i, l}^{\Gamma_\alpha}(\vec{k} + \vec{K}_m, \vec{r}) | \hat{H} - E | \sum_{m', l'} A_{m', l'}^{\Gamma_\alpha} \psi_{i, l'}^{\Gamma_\alpha}(\vec{k} + \vec{K}_{m'}, \vec{r}) \quad (II.34)$$

donde um elemento típico de matriz na equação secular será:

$$\langle \psi_{i, l}(\vec{k} + \vec{K}_m, \vec{r}) | \hat{H} - E | \psi_{i, l'}(\vec{k} + \vec{K}_{m'}, \vec{r}) \rangle$$

Aqui abandonamos o índice Γ_α , ficando subtendido que estamos tratando com uma representação irredutível particular do grupo do vetor de onda $\vec{k}$. O elemento de matriz acima pode ser simplificado, lembrando que as SAPW's foram obtidas através do operador de projeção:

$$\langle \psi_{i, l}(\vec{k} + \vec{K}_m, \vec{r}) | \hat{H} - E | \psi_{i, l'}(\vec{k} + \vec{K}_{m'}, \vec{r}) \rangle = \langle \rho_{i, l} \psi^{APW}(\vec{k} + \vec{K}_m, \vec{r}) | \hat{H} - E | \rho_{i, l'} \psi^{APW}(\vec{k} + \vec{K}_{m'}, \vec{r}) \rangle$$

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

$$\begin{aligned} \langle \rho_{i, l} \psi^{APW}(\vec{k} + \vec{K}_m, \vec{r}) | \hat{H} - E | \rho_{i, l'} \psi^{APW}(\vec{k} + \vec{K}_{m'}, \vec{r}) \rangle &= \\ &= \frac{G}{n_\alpha} \langle \psi^{APW}(\vec{k} + \vec{K}_m, \vec{r}) | \hat{H} - E | \rho_{l, l'} \psi^{APW}(\vec{k} + \vec{K}_{m'}, \vec{r}) \rangle \end{aligned}$$

onde G é a ordem de $G_0(\vec{k})$ e n_α é a dimensão de Γ_α . Substituindo $\rho_{l, l'}$ por sua expressão, vem:

$$\frac{G}{\eta_{\alpha}} \langle \psi^{\text{APW}}(\vec{k} + \vec{k}_m, \vec{r}) | \hat{H} - E | \psi^{\text{APW}}(\vec{k} + \vec{k}_m, \vec{r}) \rangle =$$

$$= \frac{G}{\eta_{\alpha}} \sum_R \Gamma_{\alpha}^*(R)_{\ell\ell} \langle \psi^{\text{APW}}(\vec{k} + \vec{k}_m, \vec{r}) | \hat{H} - E | R \psi^{\text{APW}}(\vec{k} + \vec{k}_m, \vec{r}) \rangle \quad (\text{II.35})$$

Então, o elemento de matriz entre duas SAPW's é uma combinação linear definida de elementos de matriz entre duas APW's. Assim sendo, a expressão geral para o elemento de matriz do hamiltoniano entre duas SAPW's pode ser escrito

$$\Omega(H-E)_{\vec{g}\vec{g}'}^{\vec{g}\vec{g}'} = \left\{ \beta_{\vec{g}\vec{g}'}^{\vec{g}\vec{g}'} - E_n \alpha_{\vec{g}\vec{g}'}^{\vec{g}\vec{g}'} + 4\pi \sum_S \sum_{\ell=0}^{\infty} \gamma_{\vec{g}\vec{g}'}^{\vec{g}\vec{g}'} \ell \left(\frac{R_s^2}{u_{\ell}(r, E)} \frac{u_{\ell}'(r, E)}{u_{\ell}(r, E)} \right) \right\} \Big|_{r=R_s} \quad (\text{II.36})$$

onde

$$\vec{g}^{\pm} \equiv \vec{k} + \vec{k}_m$$

$$\vec{g}'^{\pm} \equiv \vec{k} + \vec{k}_m'$$

e

$$\alpha_{\vec{g}\vec{g}'}^{\vec{g}\vec{g}'} = \sum_R \Gamma_{\alpha}^*(R)_{mm'} \left[\Omega \delta_{\vec{g}, R\vec{g}'}^{\vec{g}, R\vec{g}'} - \sum_S 4\pi R_s^2 \frac{j_1(|R\vec{g}' - \vec{g}| R_s)}{R\vec{g}' - \vec{g}} \right] \quad (\text{II.37})$$

$$\beta_{\vec{g}\vec{g}'}^{\vec{g}\vec{g}'} = \sum_R \Gamma_{\alpha}^*(R)_{m, m'} (\vec{g}, R\vec{g}') \left[\Omega \delta_{\vec{g}, R\vec{g}'}^{\vec{g}, R\vec{g}'} - \sum_S 4\pi R_s^2 \frac{j_1(|R\vec{g}' - \vec{g}| R_s)}{|R\vec{g}' - \vec{g}|} \right] \quad (\text{II.38})$$

$$\gamma_{\vec{g}\vec{g}'}^{\vec{g}\vec{g}'} = (2\ell+1) j_{\ell}(gR_s) j_{\ell}(g'R_s) \sum_R \Gamma_{\alpha}^*(R)_{mm'} P_{\ell} \left(\frac{\vec{g} \cdot R\vec{g}'}{g g'} \right) \quad (\text{II.39})$$

No cálculo do elemento de matriz não precisamos considerar Ω e C/η_{α} que aparecem na Equação II.36; isto não afeta o resultado porque só estamos interessados em considerar os zeros do determinante como função da energia.

CAPÍTULO III

O MÉTODO $\vec{k} \cdot \vec{p}$

III.1 - O FORMALISMO

No Capítulo anterior vimos que um auto-estado eletrônico do Hamiltoniano (II.16) de um elétron

$$\hat{H} = \frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\vec{r})$$

é definido por uma função de Bloch $\psi_{n,i}^{\Gamma_{\alpha}(\vec{k})}(\vec{k}, \vec{r})$

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

que se transformam de acordo com o parceiro i da representação irreduzível Γ_{α} do grupo do vetor de onda $\vec{k}$, sendo n o índice de faixa. Essas auto-funções, para cada $\vec{k}$, formam um conjunto completo.

Vamos mostrar no presente Capítulo, que, conhecendo-se os auto-estados e auto-valores de $\hat{H}$, num ponto $\vec{k}_0$ da rede recíproca, podemos perfeitamente determinar os auto-estados e auto-valores de $\hat{H}$ em qualquer outro ponto.

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

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

Assim, uma auto-função de (III-1) pode ser expandida em termos dos χ :

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

onde, na somatória, se consideram todos os parceiros de todas as faixas (ou as representações irreduzíveis correspondentes a estas últimas).

Substituindo-se essa expansão em (III-1), temos:

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

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

Multiplicando-se ambos os membros de (III-4) por $\chi_{m',j}^* (\vec{k} - \vec{k}_0, \vec{r})$ e integrando em todo o volume, resulta:

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

para cada n e i

Portanto, nosso problema é resolver a equação secular:

$$\det \left\{ \left[\frac{\hbar^2}{2m} k^2 + E_m(\vec{k}_0) - E_n(\vec{k}) \right] \delta_{m',m} \delta_{i,j} + \frac{\hbar}{m} \vec{k} \cdot \vec{p}_{m,m'}^{i,j} \right\} = 0 \quad (\text{III-6})$$

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

É interessante notar que na matriz da equação secular os únicos elementos fora da diagonal são do tipo $\vec{k} \cdot \vec{p}$, daí o nome do método.

Para resolvermos o problema completo teríamos, então, um determinante de ordem infinita. Entretanto, como estamos interessados em apenas alguns níveis de condução e valência acima e abaixo de "gap", esta dificuldade pode ser contornada utilizando apenas um número limitado de soluções para o ponto $\vec{k}_0$. Este número e mais a precisão com que foram obtidos níveis em $\vec{k}_0$ dirão do bom resultado do do $\vec{k} \cdot \vec{p}$.

O método foi inicialmente utilizado por Cardona e Pollack para o Germânio e o Silício: partindo de dados experimentais para o "gap" e alguns elementos de matriz do momento $\vec{p}$, utilizaram os elementos restantes como parâmetros ajustáveis, até que os resultados coincidiram (dentro da certa aproximação) com dados experimentais obtidos por reflexão no ultra-violeta. Tal processo, entretanto, apresenta o inconveniente de nos dar apenas as faixas de energia e não as funções de onda, pois para o conhecimento destas últimas necessário se faz o conhecimento das funções de onda em $\vec{k}_0$. Além disso, um grande conhecimento experimental do material em estudo torna-se de capital importância para que bons resultados sejam obtidos.

Entretanto, Parada mostrou ser possível chegar a bons resultados, partindo de um cálculo baseado em primeiros princípios, isto é, as faixas e funções de onda são calculadas no ponto $\vec{k}_0$, através do método APW, assim como os elementos de matriz do momento $\vec{p}$.

É na versão não relativística do seu método que iremos nos basear para o cálculo das faixas do AsAl.

III.2 - CÁLCULO DOS ELEMENTOS DE MATRIZ DO MOMENTO $\vec{p}$

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

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

Isto é, o problema se reduz ao elemento de matriz entre uma APW e uma SAPW.

Entretanto, se o grupo de $\hat{\sigma}$ for apenas um subgrupo de $G_0(\vec{k}_0)$ - como é o caso para o momento $\vec{p}$ no ponto Γ - $\hat{\sigma}$ comuta apenas com algumas das operações de $G_0(\vec{k}_0)$. Nesse caso as representações do grupo do vetor de onda $\vec{k}_0$ são redutíveis em uma ou mais representações de G_{op} . E só haverá elemento de matriz diferente de zero entre SAPW's que se transformem de acordo com o mesmo parceiro da mesma representação deste último subgrupo.

Sejam U e u as transformações unitárias que reduzem as matrizes das representações $\Gamma_{\Omega}(R)$ e $\Gamma_{\omega}(R)$ na forma diagonal em blocos (apenas para aqueles R 's que pertencem ao grupo do operador):

$$\begin{cases} \Gamma'_{\Omega}(R) = U^* \Gamma_{\Omega}(R) U \\ \Gamma'_{\omega}(R) = u^* \Gamma_{\omega}(R) u \end{cases} \quad (III-8)$$

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

$$\begin{aligned} < \psi_{I,J}^{\Gamma'_{\Omega}}(\vec{k}_0 + \vec{k}_m, \vec{r}) | \hat{\sigma} | \psi_{i,j}^{\Gamma'_{\omega}}(\vec{k}_0 + \vec{k}_n, \vec{r}) > = \\ &= S_{L,l} \frac{G_{op}}{n_I} \sum_{T,B} \sum_{Mm} U_{L,M}^* \Gamma_{\Omega}(T)_{MJ} u_{lm} \Gamma_{\omega}(B)_{mj}^* \end{aligned}$$

$$< \psi^{APW}(\vec{k}_0 + \vec{k}_m, \vec{r}) | T^{-1} \hat{\sigma} B | \psi^{APW}(\vec{k}_0 + \vec{k}_n, \vec{r}) > \quad (III-9)$$

onde $S_{L,\ell}$ é a soma nos possíveis valores L e ℓ que fazem $\Gamma'_L(\gamma)_{i\ell}$ e $\Gamma'_\ell(\gamma)_{i\ell}$ corresponderem à mesma posição (linha e coluna) e à mesma representação irredutível de dimensão n_L do subgrupo G_{op} , ao qual γ pertence.

Dessa maneira, o elemento de matriz entre duas SAPW's se reduz ao elemento de matriz entre duas APW's.

No caso particular do momento, consideremos as duas APW's

$$\psi_{E_a}^{APW}(\vec{k}_i, \vec{r}) = \delta e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}} + \rho \sum_s e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{R}_s} 4\pi \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m=-\ell}^{\ell} i^\ell \frac{j_\ell(k_i R_s)}{u_\ell^a(R_s)} \times$$

$$u_\ell^a(r')^* Y_{\ell m}^*(\theta_i', \phi_i') Y_{\ell m}(\theta', \phi')$$

$$\psi_{E_b}^{APW}(\vec{k}_j, \vec{r}) = \delta e^{i\vec{k}_j \cdot \vec{r}} + \rho \sum_s e^{i\vec{k}_j \cdot \vec{R}_s} 4\pi \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m=-\ell}^{\ell} i^\ell \frac{j_\ell(k_j R_s)}{u_\ell^b(R_s)} \times$$

$$u_\ell^b(r') Y_{\ell m}^*(\theta_j', \phi_j') Y_{\ell m}(\theta', \phi')$$

Então, tomando como z a direção de $\vec{p}$, temos:

$$\langle \psi_{E_a}^{APW}(\vec{k}_i, \vec{r}) | \vec{p} | \psi_{E_b}^{APW}(\vec{k}_j, \vec{r}) \rangle = \quad (III-10)$$

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

$$+ \sum_s \frac{4\pi}{\Omega} e^{i(\vec{k}_j - \vec{k}_i) \cdot \vec{R}_s} R_s \sum_{\ell=0}^{\infty} \left[j_\ell(k_i R_s) j_{\ell+1}(k_j R_s) S(\ell, j, i) \times \right.$$

$$\left. \times I_R(a, b, \ell) + j_{\ell+1}(k_i R_s) j_\ell(k_j R_s) S(\ell, i, j) I_R^{(T)}(a, b, \ell) \right]$$

onde

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

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

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

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

Finalmente,

$$I_R^{(T)}(a,b,\ell) = I_R(b,a,\ell)$$

CÁLCULO DE FAIXAS DO A2As NO PONTO GAMAIV.1 - Preliminares

O A2As é um composto III-V com estrutura cristalina do tipo "zinc-blend" (ZnS), isto é, a rede é constituída por duas celas fcc (Fig. IV-1), contendo, cada uma, os átomos de arsênio e alumínio, deslocadas, uma em relação à outra, de

$$\vec{d} = 1/4 \vec{a}_1 + 1/4 \vec{a}_2 + 1/4 \vec{a}_3$$

sendo

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

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

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

a terna de vetores primitivos.

O grupo espacial, que é simórfico, é formado pelas operações

$$\left\{ \alpha \mid \vec{R}_n \right\}$$

onde o grupo das translações $\left\{ \epsilon \mid \vec{R}_n \right\}$ corresponde ao da rede f.c.c., isto é, é constituído pelas translações

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

com n_1 , n_2 e n_3 inteiros e o grupo de ponto do cristal $\left\{ \alpha \mid 0 \right\}$ é constituído pelas vinte e quatro (24) operações do grupo de ponto Td (vide Apêndice A).

Os vetores $\vec{K}_m$ da rede recíproca

$$\vec{K}_m = m_1 \vec{a}_1^* + m_2 \vec{a}_2^* + m_3 \vec{a}_3^*$$

m_1, m_2 e m_3 = inteiros

com

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

geram a primeira zona de Brillouin (Fig. IV.2).

O parâmetro da rede utilizado em nossos cálculos é aquele citado por Pearson¹³ ($a = 5,660 \text{ \AA}$), que está de acordo com o de Black, Ku e Whitaker¹⁴ ($a = 5,66 \text{ \AA}$), embora outros valores tenham sido obtidos por Madelung¹⁶ ($a = 5,61 \text{ \AA}$), Wyckoff¹⁷ ($a = 5,62 \text{ \AA}$) e Parthe¹⁸ ($a = 5,63 \text{ \AA}$).

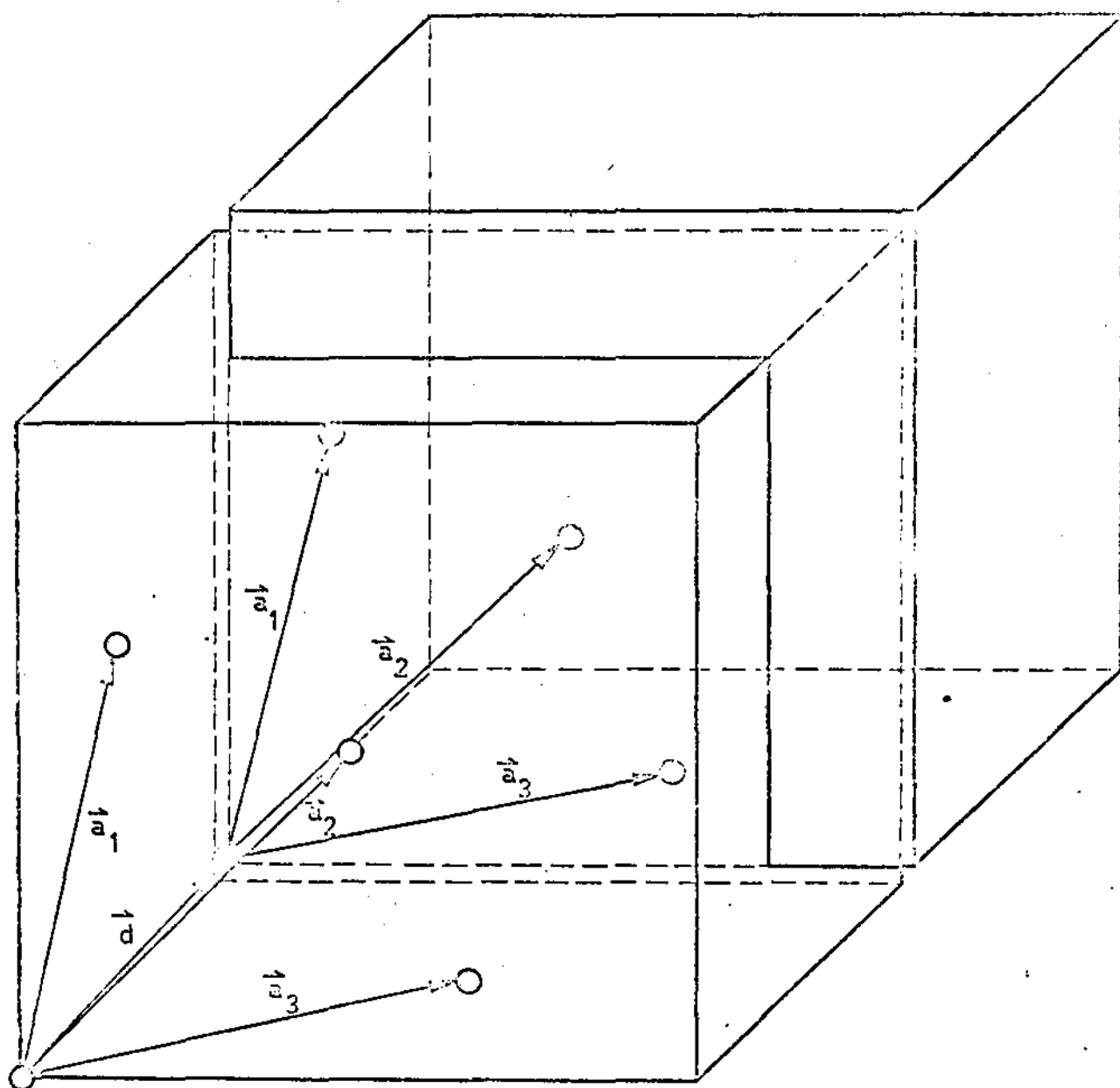


FIGURA IV-1

ESTRUTURA CRISTALINA DO AlAs

○ As $\{(0,0,0); (0,1/2,1/2); (1/2,0,1/2); (1/2,1/2,0)\}$

○ Al $\{(1/4,1/4,1/4); (1/4,3/4,3/4); (3/4,1/4,3/4); (3/4,3/4,1/4)\}$

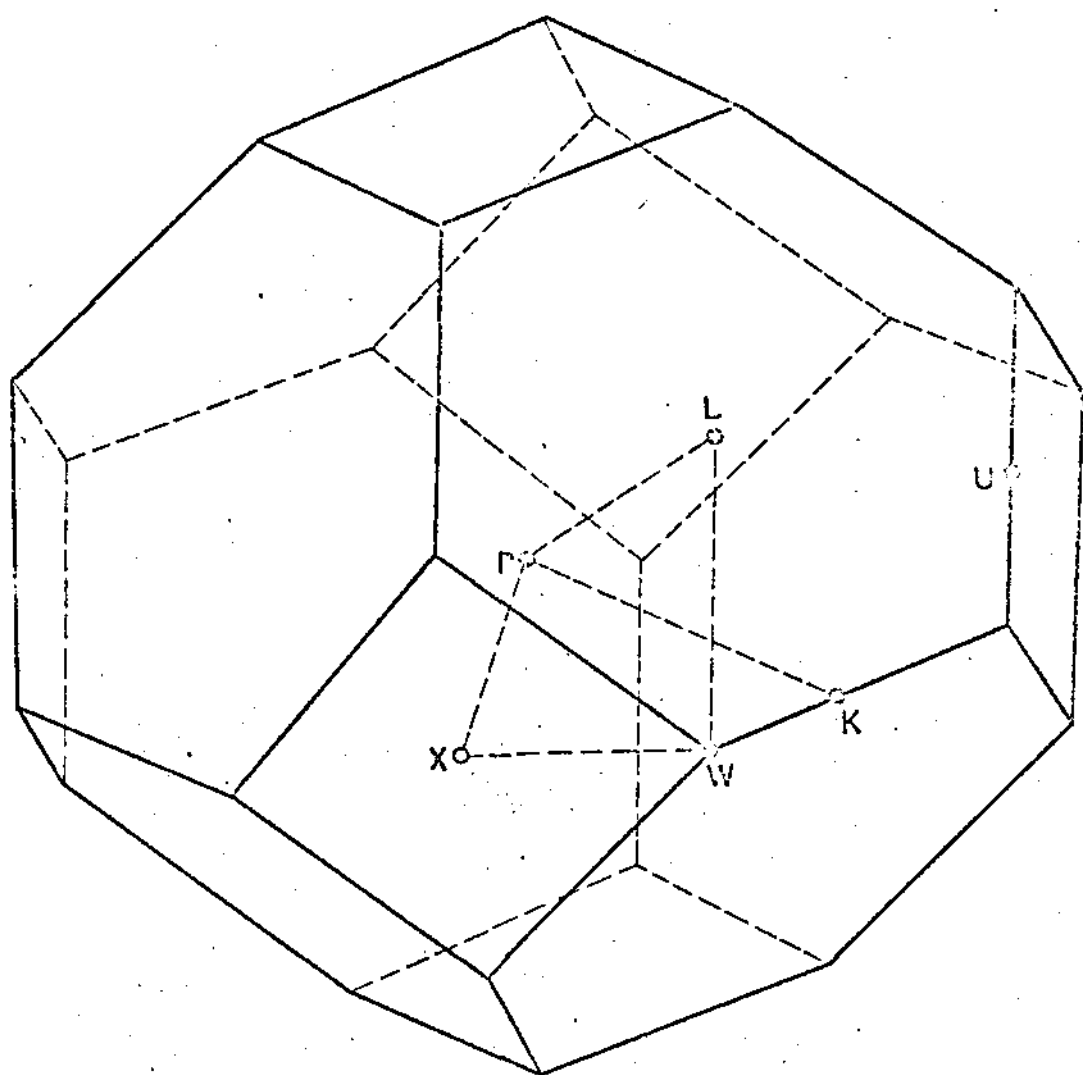


FIGURA IV-2

Zona de Brillouin do AlAs onde são indicados alguns pontos de alta simetria

IV.2 - Métodos de Cálculo Empregados

De posse da teoria apresentada na Secção II.5 e, em particular, a Equação (II.36), podemos observar que, para obtermos os níveis de energia e funções de onda num ponto $\vec{k}_0$ da zona de Brillouin, é preciso resolver a equação secular

$$\det | \hat{H} - E |_{\vec{g}\vec{g}'} = 0 \quad (IV.1)$$

a qual tem dimensão infinita. Entretanto, para pontos de alta simetria, um pequeno número de $\vec{g}$'s é necessário para uma boa convergência nos valores de energia. Para o ponto Γ , por exemplo, necessitamos entre 5 e 10, dependendo da simetria da representação irredutível em estudo. Por outro lado, um número maior (entre 10 a 15) é necessário para que se obtenha uma boa convergência na função de onda. Como estamos interessados em obter elementos de matriz do momento $\vec{p}$ entre funções de onda, utilizamos, indistintamente, 15 vetores $\vec{g}$ diferentes no cálculo dos níveis de energia e funções no ponto Γ . Obviamente, o ponto Γ é o escolhido para se efetuar o cálculo APW por apresentar ele a maior simetria na zona de Brillouin, tornando o tempo de cálculo o menor possível, além de ser o que apresenta maior número de degenerescências de simetria. Os resultados a serem obtidos com a expansão $\vec{k} \cdot \vec{p}$ tornam-se, portanto, mais precisos.

Como as APW's transformam-se sob as operações R do grupo $G_0(\vec{k})$ da mesma maneira que ondas planas comuns, teremos, inicialmente, que encontrar um número de $\vec{g}$'s tais que

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

variando j e tomando apenas aqueles para os quais os resultados são combinações lineares diferentes de ondas planas. No nosso caso (vide Apêndice B), usamos a expansão da função de Bloch em 15 desses vetores, para cada representação Γ_{α} de $G_0(\vec{k}_0)$ com

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

Os cálculos foram realizados através de programas computacionais, divididos nas partes que seguem:

IV.2-1 : Programa para calcular o potencial cristalino

Como foi visto na Secção II.2, esse potencial - na aproximação "muffin-tin" - é a soma do potencial atômico com a média esfericamente-

simétrica da contribuição dos átomos vizinhos. O cálculo, para a primeira parte, foi realizado nos moldes apresentados por Harrison e Skillman¹⁸, usando o "exchange" de Slater. Para o segundo, tivemos, inicialmente, que distribuir os átomos do cristal em camadas esféricas, centradas em cada um dos dois tipos de átomos, de raio R_n , e determinar quantos e de quais tipos são os átomos em cada camada. O resultado obtido é mostrado na Tabela IV.1. Esse problema é invariante pela troca do As com Al, isto é, se tomamos as camadas centradas num alumínio temos $Al = 1$, $As = 2$; caso contrário, apenas trocam-se os índices, mantendo-se constantes os raios e os números de átomos.

Com esses dados e os resultados da Seção II.2 para a média esfericamente simétrica de uma função, e fazendo uso de um programa simples, obtivemos o potencial cristalino centrado no As e no Al.

Em seguida, e de maneira indicada na Figura IV.3, encontramos os raios das esferas.

Apesar do método APW ser baseado em primeiros princípios - não necessitando, portanto, de parâmetros ajustáveis - apresenta, como aproximação básica, a do "muffin-tin", na qual o potencial - fora das esferas é suposto constante. Esse valor deveria ser calculado de modo a que a cela unitária fôsse neutra como foi dito - na Seção II.2. Entretanto, como estamos interessados na variação das faixas com o valor desse potencial - que é o único parâmetro ajustável, para um dado a - tomamos, como valor inicial, - aquele correspondente à metade do valor do potencial no ponto em que as esferas se tocam. O valor obtido foi

$$V_{const} = - 0,7500 \text{ u.a.}$$

sendo que esse valor foi posteriormente variado de modo a estudar a variação do "gap" e dos outros níveis de energia, e da sua importância quando comparado com outros termos de correção, como, - por exemplo, os relativísticos.

TABELA IV.1 : Número de átomos N situado na camada C centrada ao átomo de tipo t e de raio R_n (em unidades de r)

C	t	N	R_n
1	1	1	0
2	2	4	$\sqrt{3}/4$
3	1	12	$\sqrt{2}/2$
4	2	12	$\sqrt{11}/4$
5	1	6	1
6	2	12	$\sqrt{19}/4$
7	1	24	$\sqrt{6}/2$
8	2	16	$\sqrt{27}/4$
9	1	12	$\sqrt{2}$
10	2	24	$\sqrt{35}/4$
11	1	24	$\sqrt{10}/2$
12	2	12	$\sqrt{43}/4$
13	1	8	$\sqrt{3}$
14	2	24	$\sqrt{51}/4$
15	1	48	$\sqrt{14}/2$
16	2	36	$\sqrt{59}/4$
17	1	6	2
18	2	12	$\sqrt{67}/4$
19	1	36	$\sqrt{18}/2$
20	2	28	$\sqrt{75}/4$

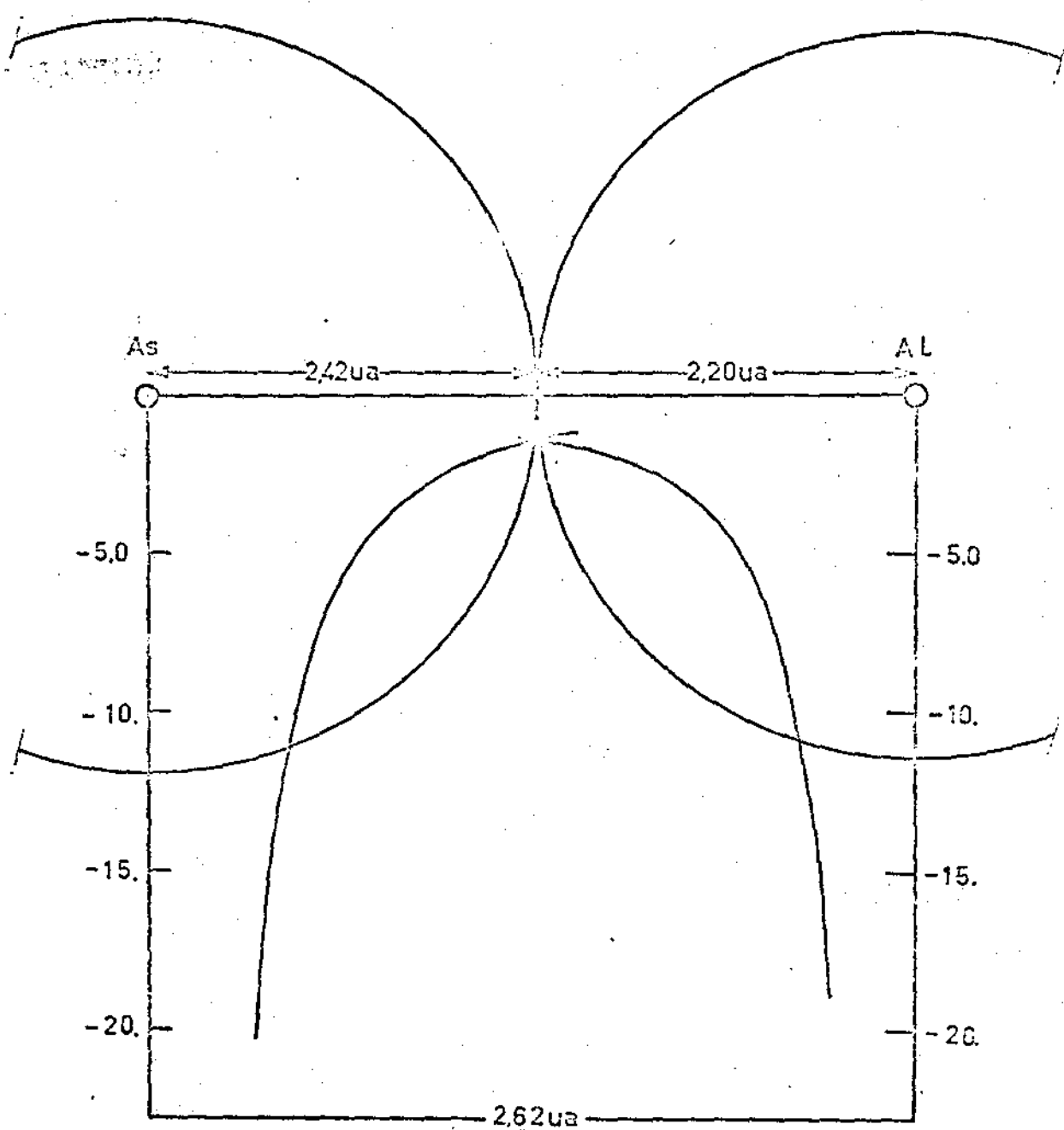


FIGURA IV-3

POTENCIAL CRISTALINO DO AlAs

IV.2-2 : Programa para calcular as derivadas logarítmicas

A parte radial da Equação de Hartree-Fock-Slater aparece nos elementos de matriz, (Equação II.36) sob a forma:

$$\left. \frac{R_s^2 u'_l(r, E)}{u_l(r, E)} \right|_{r=R_s}$$

onde R_s é o raio da esfera s na aproximação "muffin-tin".

O método numérico de encontrar as raízes da equação secular é admitir E como um parâmetro, variá-lo numa região convenientemente larga (contrabalançando resultados experimentais com os níveis atômicos) e pesquisar os valores de E para os quais o determinante muda de sinal (método de Newton). Isso para cada representação do grupo $G_0(\vec{k}_0)$.

No caso do cálculo das derivadas logarítmicas, o mesmo seria de ser feito para cada tipo de átomo da rede, e para cada valor do momento angular orbital $l = 0, 1, \dots, \infty$. Entretanto, a experiência tem mostrado que, para obtermos bons resultados (boa convergência), um pequeno número de l 's é suficiente. Escolhemos esse número igual a 13. Cabe notar que esta é a única parte na qual $V(r)$ e E intervêm.

Chamando $p(r) = ru(r)$, a equação radial transforma-se em:

$$-\frac{d^2 p}{dr^2} + V(r) \cdot p(r) + \frac{l(l+1)}{r^2} p(r) = E p(r) \quad (\text{II.3})$$

Utilizamos o método de Noumerov para resolver esta equação, que é baseado na seguinte relação entre a função y e suas derivadas y'' , calculadas nos pontos n , $n-1$ e $n-2$ do "mesh" de passo h :

$$y_n - 2y_{n-1} + y_{n-2} = \frac{h^2}{12} (y''_n - 2y''_{n-1} + y''_{n-2}) + h^2 y''_{n-1} \quad (\text{II.4})$$

Como a Equação II.4 é de segunda ordem, necessitamos de valores iniciais para p em dois pontos ou, então, num mesmo ponto o valor de p e o de p' . Isso é obtido fazendo-se a expansão:

$$p = r^n (a_0 + a_1 r + a_2 r^2 + \dots) \quad (\text{II.5.a})$$

$$V(r) = - (2/r) (z_0 + z_1 r + z_2 r^2 + \dots) \quad (\text{II.5.b})$$

Substituindo na Equação II.3, obtemos:

a_0 = valor arbitrário (fazemos igual a 1)

$n = \ell + 1$

$$\begin{cases} a_1 = - (z_0/a_0)(\ell + 1) \\ a_2 = \frac{2z_1 a_0 + 2z_0 a_1 + E a_0}{2(2\ell + 3)} \end{cases} \quad (\text{II.6})$$

Usando-se um passo inicial pequeno, podemos desprezar, na Equação II.5.a, os termos em r^2 para diante. Desse modo, evitamos usar o coeficiente a_2 que depende de E .

IV.2-3 : PROGRAMA PARA CALCULAR AS PARTES QUE DEPENDEM DA SIMETRIA

Como pode ser observado pela Equação (II.36), os fatores $\alpha_{\vec{g}\vec{g}'}$, $\beta_{\vec{g}\vec{g}'}$, e $\gamma_{\vec{g}\vec{g}'}$, dependem apenas dos elementos de simetria, dos vetores da rede recíproca e dos valores de ℓ . Sendo assim, esses cálculos são feitos independentemente das derivadas logarítmicas e dos valores escolhidos para o "mesh" de energias, considerando-se cada representação isoladamente.

O Programa tem como dados de entrada:

- estrutura cristalina do material - no nosso caso ZnS
- número de átomos na cela unitária e suas coordenadas
- representação matricial das 24 operações na representação de $G_0(\vec{k}_0)$ considerada.
- parâmetro da rede e raios das esferas.
- quadrivetores (vide Apêndice B)

O cálculo das funções de Bessel - $j_\ell(g'R_s)$ e $j_1(|\vec{R}\vec{g}'| - \vec{g}|R_s)$ - e do polinômio de Legendre

$$P_\ell \left(\frac{\vec{g} \cdot \vec{R}\vec{g}'}{g g'} \right)$$

é realizado.

IV.2-4 : PROGRAMA FINAL

Para concluir, um programa substitui os resultados das derivadas logarítmicas e $\{\alpha, \beta, \gamma\}$ na matriz $\{H - E\}_{\vec{R}\vec{R}'}$ e calcula para cada valor de E, o determinante pelo método da triangulação o qual consiste em se efetuar uma série de transformações unitárias na matriz de modo que todos os elementos à direita da diagonal sejam nulos, e então, o determinante se reduz ao produto dos elementos da diagonal.

Quando um nível é obtido com a precisão desejada, então, os coeficientes da expansão da função de Bloch correspondente ao zero - do determinante são calculados.

Por uma questão de limitação de memória (utilizamos um computador IBM 1130 com 12 K palavras de CPU) o programa completo foi realizado na forma de três "links" sucessivos.

IV.3 : RESULTADOS

Procurando os zeros do determinante numa larga faixa de valores de E, para cada uma das representações irredutíveis do grupo T_d (que é o grupo de Γ), obtivemos os níveis apresentados na Tabela IV.2. O "gap" E'_g encontra-se entre os níveis $^1\Gamma_{15}$ (ou Γ_{15v}) e $^2\Gamma_1$ (ou Γ_{1c}), sendo o seu valor igual a

$$E'_g = 1,58 \text{ eV}$$

o qual é bem menor que o encontrado na literatura (2,38 eV). O valor do potencial constante V_c foi, então, variado de -0.600 Ry até -0.900 Ry, obtendo-se os dados da Tabela IV.3. Por ela pode-se notar que:

- O nível de valência Γ_{15v} e o de condução Γ_{1c} decrescem com o aumento do módulo do potencial constante V_c . Essa variação é bastante lenta e praticamente linear.
- Devido ao fato do nível de condução desaparecer mais rapidamente, o "gap" E'_g também decresce com o aumento de $|V_c|$.
- Variando-se V_c de -0.750 Ry a -0.600 Ry (pouco mais de 20%), E'_g varia de 1,58 eV a 1,80 eV o que demonstra que uma variação considerável no valor do potencial constante será necessária para que o valor de 2,38 eV seja obtido.

TABELA IV.2 : Níveis de energia obtidos pelo método APW no ponto Γ da Zona de Brillouin. Deve-se somar $V_c = -0,756$ Ryd a cada energia para obter os valores absolutos.

NÍVEL	ENERGIA	
$3\Gamma_{15}$	1,083 Ry	
Γ_{12}	0,963 Ry	
$3\Gamma_1$	0,787 Ry	
$2\Gamma_{15}$	0,581 Ry	
$2\Gamma_1$	0,294 Ry	↓
$1\Gamma_{15}$	0,178 Ry	"gap"
		↑
$1\Gamma_1$	-0,695 Ry	

TABELA IV.3 : Variação dos níveis de condução Γ_{1c} e valência Γ_{1v} , e do "gap" E_g com o potencial constante V_c da aproximação "muffin-tin".

POTENCIAL V_c (Ry)	ENERGIA NÍVEL Γ_{1v}		ENERGIA NÍVEL Γ_{1c}		GAP E_g	
	RELATIVA (Ry)	ABSOLUTA (Ry)	ABSOLUTA (Ry)	RELATIVA (Ry)	Ry	eV
-0.600	0.064	-0.536	0.196	-0.404	0.132	1.80
-0.700	0.142	-0.558	0.262	-0.438	0.120	1.63
-0.750	0.178	-0.572	0.294	-0.456	0.116	1.58
-0.800	0.216	-0.584	0.326	-0.474	0.110	1.50
-0.900	0.289	-0.611	0.387	-0.513	0.098	1.33

Na Tabela IV.4 está apresentada a composição das funções de onda, isto é, termos correspondentes à onda plana (região fora das esferas) e aos membros $L = 0$, $L = 1$ e $L = 2$ da expansão (região dentro das esferas em torno dos átomos de Al e As). Por ela pode-se notar que:

- a. Os níveis de valência Γ_{15v} e de condução Γ_{1c} têm uma pequena porcentagem de suas funções de onda na região fora das esferas, respectivamente 9% e 25%, daí a pequena variação do "gap" E_g com o valor de V_c ;
- b. Por outro lado, os níveis de condução seguintes, isto é, $^2\Gamma_{15}$ e $^3\Gamma_1$ têm, respectivamente, 90% e 89% de sua função de onda na região de onda plana, o que significa que eles são sensíveis à variação de V_c , o mesmo não ocorrendo com a faixa de valência $^1\Gamma_1$, a qual tem apenas 16%.

Resumindo, embora o "gap" E_g varie pouco com V_c , não sendo, portanto, possível, com uma pequena variação desta último, obter o valor mencionado na literatura, o mesmo não ocorre com os níveis de condução seguintes.

REPRESENTAÇÃO	ONDA PLANA	L = 0		L = 1		L = 2		L = 3	
		1º ÁTOMO	2º ÁTOMO	1º ÁTOMO	2º ÁTOMO	1º ÁTOMO	2º ÁTOMO	1º ÁTOMO	2º ÁTOMO
$^1\Gamma_1$	0.406	0.511	0.021	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002	0.000
$^2\Gamma_1(\Gamma_{1c})$	0.513	0.287	0.199	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002	0.000
$^3\Gamma_1$	0.942	0.004	0.020	0.000	0.000	0.000	0.000	0.034	0.001
Γ_{12}	0.624	0.000	0.000	0.000	0.000	0.240	0.133	0.000	0.000
$^1\Gamma_{15}(\Gamma_{15v})$	0.303	0.000	0.000	0.668	0.033	0.007	0.013	0.000	0.002
$^2\Gamma_{15}$	0.946	0.000	0.000	0.007	0.038	0.135	0.002	0.002	0.001
$^3\Gamma_{15}$	0.933	0.000	0.000	0.019	0.125	0.173	0.002	0.001	0.001

CÁLCULO DAS FAIXAS DE ENERGIA NOS EIXOS DE SIMETRIAV.1 - Preliminares

Obtidos os níveis de energia e as funções de onda em $\bar{P}$, aplicamos o método desenvolvido no Capítulo III, para obter os elementos de matriz de $\vec{p}$ entre as funções de onda em $\bar{P}$. Verificamos que uma convergência razoável é obtida com doze (12) ondas planas associadas simetrizadas (SAPW), embora os níveis tenham sido obtidos com (15) SAPW.

Obviamente, não é necessário calcular todos os elementos da matriz de $\vec{p}$ pois, além deste último ser um operador hermiteano (e consequentemente a matriz ser auto-adjunta), pode-se, a priori, eliminar os elementos que, por regras de seleção, são nulos.

O grupo do operador $\hat{p}_x$, que é um subgrupo de T_d , é composto de quatro (4) elementos - aqueles que deixam x invariante - cada um constituindo uma classe. A tabela de caracteres está apresentada na Tabela V-1. As matrizes das representações irredutíveis de T_d correspondentes aos elementos do grupo de $\hat{p}_x$ podem ser levadas à forma diagonal em blocos, correspondentes às representações irredutíveis deste último após transformações unitárias convenientes. Essa redução está indicada na Tabela V.2, assim como as transformações unitárias e a base para as representações irredutíveis. Reduções idênticas podem ser feitas para os grupos dos operadores $\hat{p}_y$ e $\hat{p}_z$.

Levando em conta que $\vec{p}$ se transforma como Γ_{15} para as operações do grupo T_d , e que

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

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

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

obtemos a Tabela V.3, onde estão indicados, para as representações irredutíveis de interesse (Γ_1 , Γ_{12} e Γ_{15}), os elementos de matriz de $\vec{p}$ diferente de zero.

Utilizando-se as propriedades de transformação das bases das representações irredutíveis e as reduções dos grupos dos operadores $\hat{p}_y$ e $\hat{p}_z$, obtemos a Tabela V.4 onde são mostrados os elementos de matriz de $\vec{p}$ diferentes de zero.

TABELA V-1 : Tabela de caracteres do grupo de $\hat{p}_x$

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

TABELA V.2 : Redução das representações irreduzíveis do Grupo Td em representações irreduzíveis do Grupo de $\hat{p}_x$ ($a = \sqrt{2}/2$, $b = 1/2$, $c = \sqrt{5}/2$).

Representação Irredutível do Grupo Td	Base da Representação	Matriz Unitária da Redução	Transformação da Base Reduzida
Γ_1	R	1	$\Gamma_1 \equiv \Delta_1$
Γ_{12}	$x^2 - y^2$	$\begin{bmatrix} c & -b \\ b & c \end{bmatrix}$	$\Gamma_{12}^{(T)}{}_1 \equiv \Delta_1$ $\Gamma_{12}^{(T)}{}_2 \equiv \Delta_2$
Γ_{15}	x y z	$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & a & -a \\ 0 & a & a \end{bmatrix}$	$\Gamma_{15}^{(T)}{}_1 \equiv \Delta_1$ $\Gamma_{15}^{(T)}{}_2 \equiv \Delta_3$ $\Gamma_{15}^{(T)}{}_3 \equiv \Delta_4$
Γ_2	$x^4(y^2 - z^2) +$ $y^4(z^2 - x^2) +$ $z^4(x^2 - y^2)$	1	$\Gamma_2 \equiv \Delta_2$
Γ_{25}	$yz(y^2 - z^2)$ $zx(z^2 - x^2)$ $xy(x^2 - y^2)$	$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & a & a \\ 0 & -a & a \end{bmatrix}$	$\Gamma_{25}^{(T)}{}_1 \equiv \Delta_2$ $\Gamma_{25}^{(T)}{}_2 \equiv \Delta_3$ $\Gamma_{25}^{(T)}{}_3 \equiv \Delta_4$

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

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

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

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

V.2 - Cálculo dos elementos da matriz de $\hat{p}$

De posse das funções de onda em Γ e das considerações das seções anteriores, podem ser calculados os elementos da matriz de $\hat{p}$ entre as funções de onda transformadas, isto é, funções que, para as operações do grupo de $\hat{p}_{\Gamma}$, se transformam de acordo com o grupo deste último operador. Os resultados estão apresentados na Tabela V.5.

V.3 - Resultados para as faixas de energia nos eixos de simetria

Substituindo os valores dos elementos da matriz do momento e os níveis de energia para o ponto Γ podemos resolver a equação secular III.6. O cálculo foi realizado para dez (10) pontos sobre cada um dos eixos de simetria Λ , Λ' e Σ . As faixas de energia obtidas estão apresentadas nas Figuras V.1, V.2 e V.3, respectivamente.

De acordo com os dados obtidos, AAs é um semicondutor de gap indireto, ocorrendo o mínimo da faixa de condução no ponto $\frac{2\pi}{a}$ (0,83; 0; 0) do eixo Λ e o máximo da faixa de valência no ponto Γ . O valor do "gap" indireto E_g obtido é igual a

$$E_g = 1,36 \text{ eV}$$

o qual é aproximadamente 20% menor que o "gap" direto $E_{g'}$ em Γ ($E_{g'} = 1,58 \text{ eV}$).

Comparando-se as faixas obtidas com os dados existentes sobre o material, podemos observar que:

- qualitativamente, o aspecto geral das faixas obtidas não difere substancialmente dos já existentes
- embora o valor de E_g (assim como $E_{g'}$) não coincida com os dados experimentais existentes, a relação

$$\frac{E_g}{E_{g'}} = \frac{1,36}{1,58} = 0,86$$

está bastante próxima da experimental.

- o mínimo da faixa de condução ocorre no ponto $\frac{2\pi}{a}$ (0,83; 0; 0) embora acredita-se que ele ocorra bem próximo ou no ponto X , ou seja, no ponto $\frac{2\pi}{a}$ (1,0; 0; 0)

TABELA V.5 : Elementos de matriz de momento $M_{ijk}^{(n)}$ (n = 1, 2, 3) para as representações, m e n designam os níveis correspondentes a a e B respectivamente) em $\frac{1}{10}$ u.a.

Elemento	Parte real	Parte imaginária
$M_{1;1}^{1;1}$	1,89772	-2,32844
$M_{1;15}^{2;1}$	-1,83257	-0,815395
$M_{1;15}^{3;1}$	-0,325232	0,010020
$M_{1;15}^{1;2}$	0,545087	0,136933
$M_{1;15}^{2;2}$	0,008311	0,325655
$M_{1;15}^{3;2}$	-0,639295	-1,36041
$M_{1;15}^{1;3}$	0,551728	0,100607
$M_{1;15}^{2;3}$	-0,012358	0,263784
$M_{1;15}^{3;3}$	-0,677312	-1,40311
$M_{12;15}^{1;1}$	-1,16279	-3,13290
$M_{12;15}^{1;2}$	-0,305178	0,302761
$M_{12;15}^{1;3}$	-0,309893	0,278909
(3) $M_{15;15}^{1;1}$	-0,0354250	0,0
(3) $M_{16;15}^{1;2}$	1,88059	-0,833770
(3) $M_{15;15}^{1;3}$	2,03333	-0,973286
(3) $M_{15;15}^{2;2}$	-0,006966	0,0
(3) $M_{15;15}^{2;3}$	0,0167206	0,0576054
(3) $M_{15;15}^{3;3}$	0,0471514	0,0

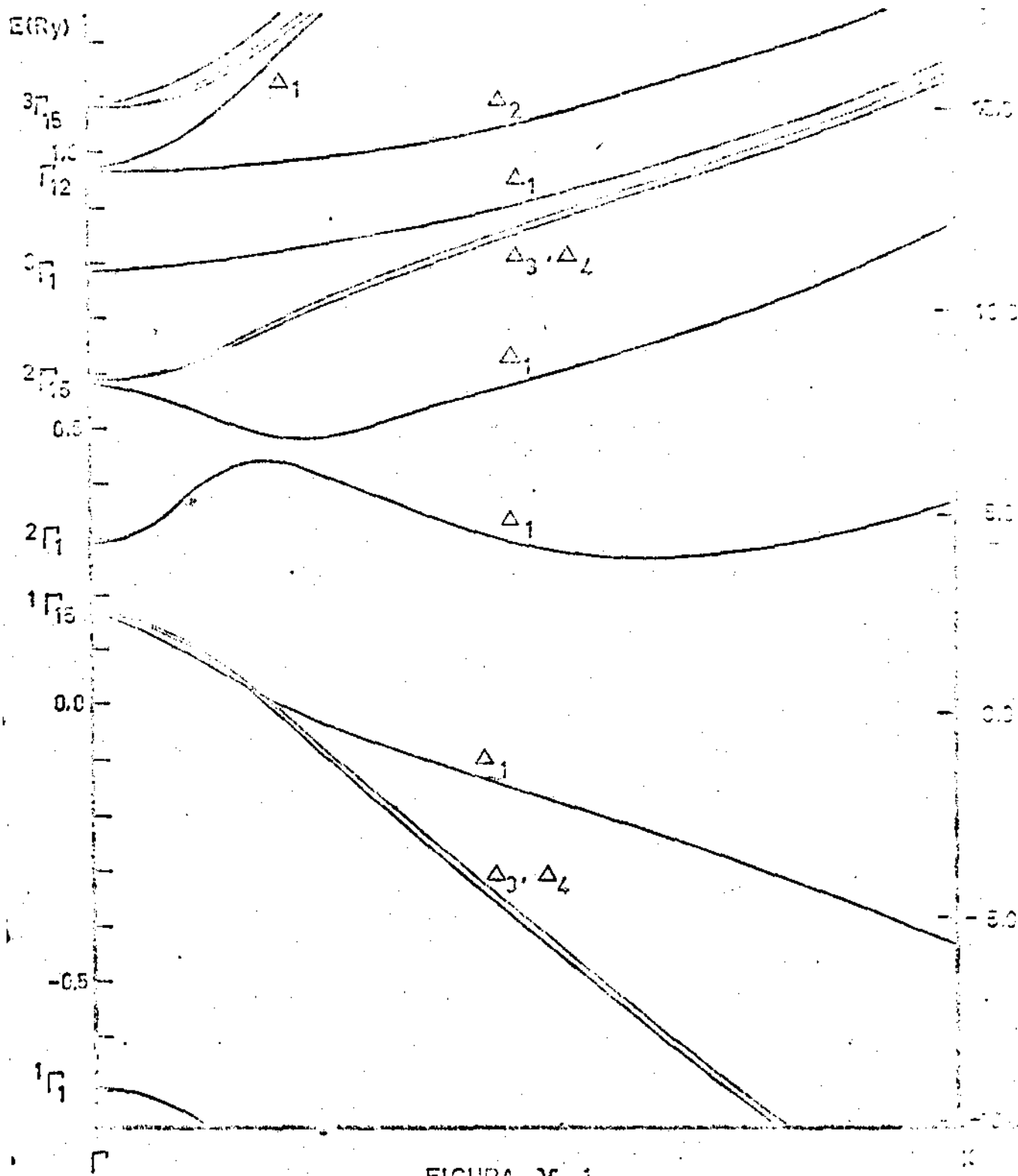


FIGURA V-1

FAIXAS DE ENERGIA DO AIAS NA DIREÇÃO $\frac{2\pi}{a}(1.0.0)$

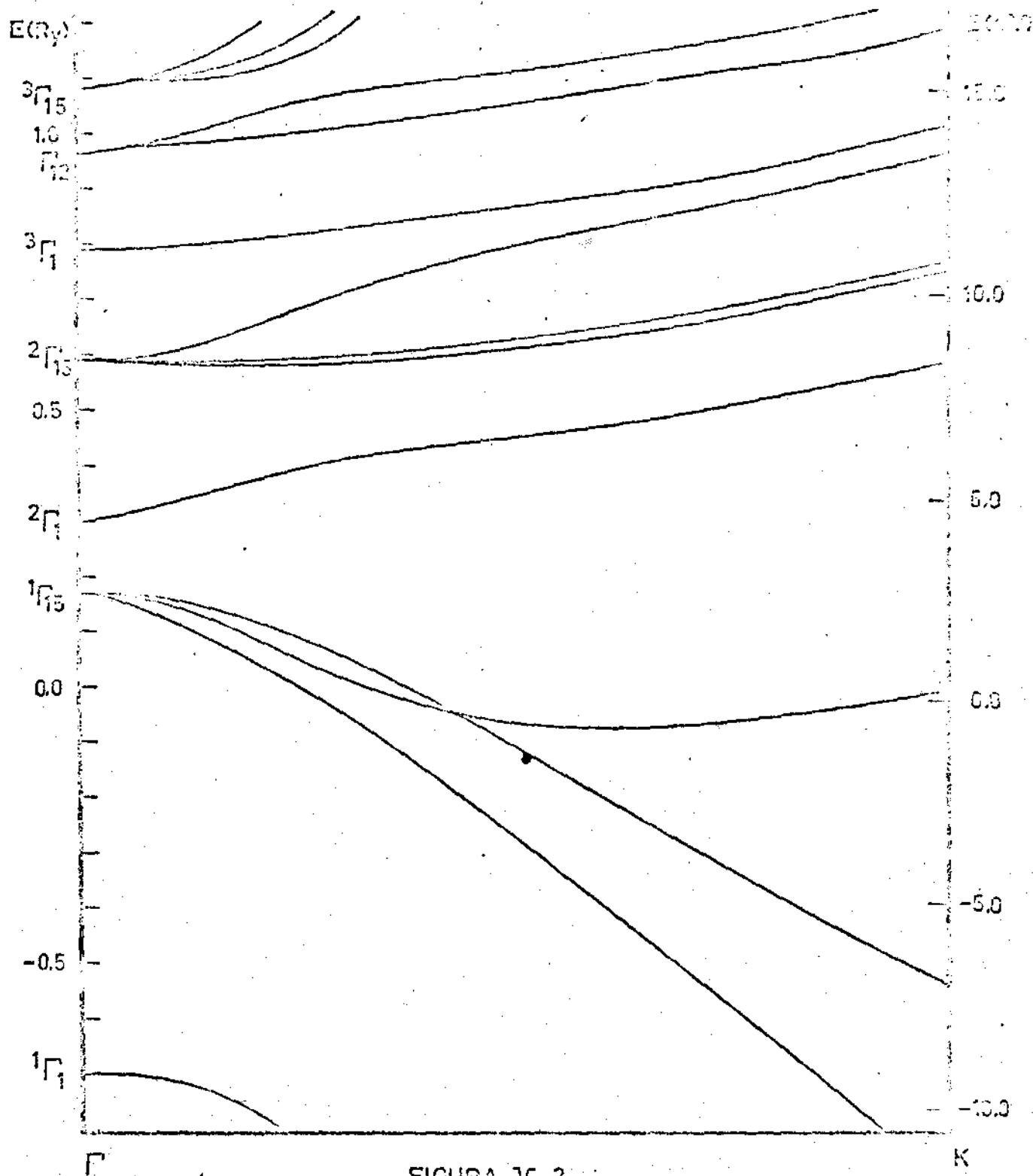


FIGURA V-2

FAIXAS DE ENERGIA DO ALAS NA DIREÇÃO $\frac{3\pi}{25}(1,1,0)$

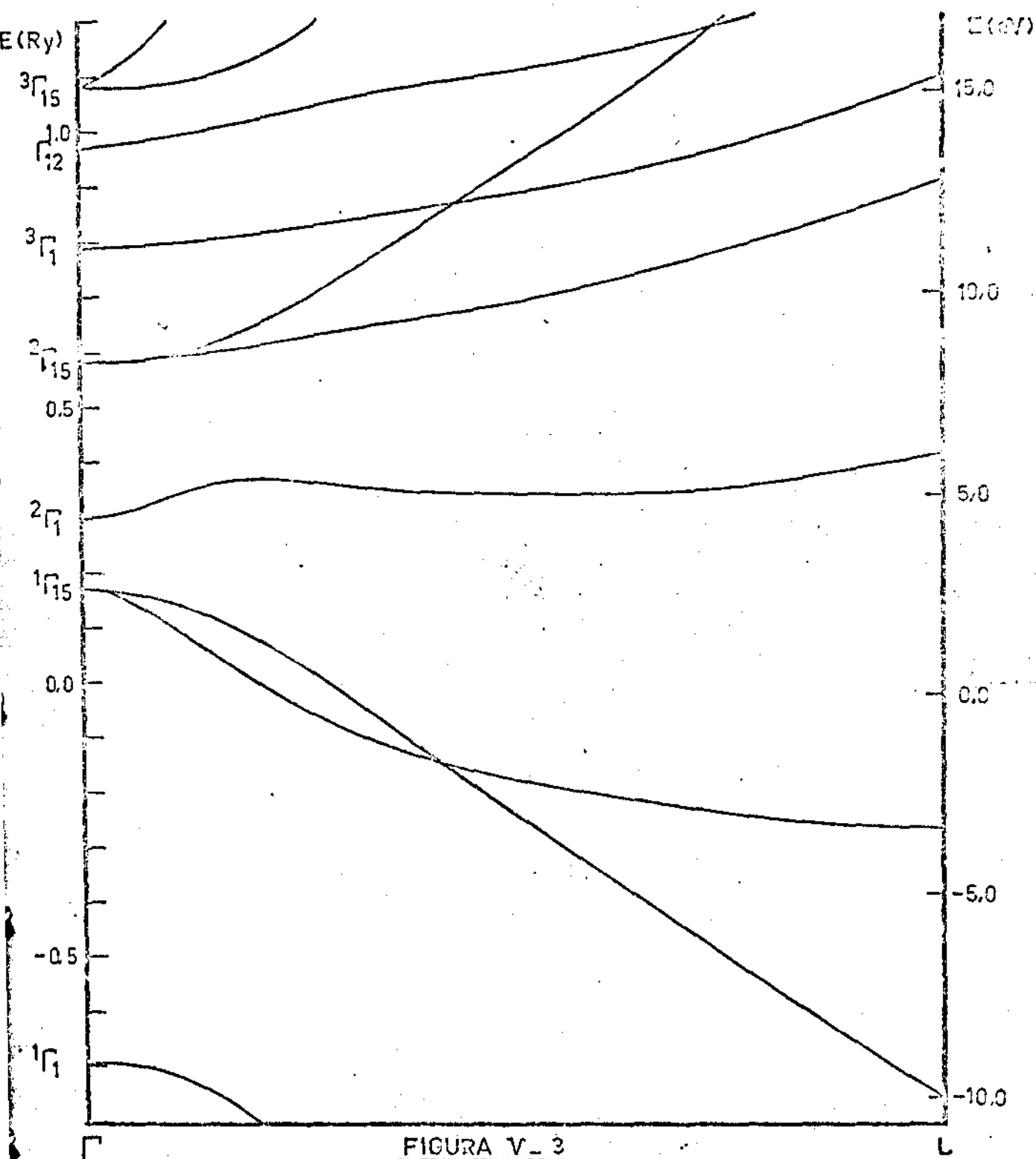


FIGURA V-3

FAIXAS DE ENERGIA DO AIAs NA DIREÇÃO $\frac{\pi}{a} (1,1,1)$

- d) os "gaps" obtidos na superfície da Zona de Brillouin são bem maiores que os obtidos por outros autores.
- e) ocorre um cruzamento não esperado entre as faixas de valência provenientes de $^1\Gamma_{15}$.

A fim de estudar a influência do "gap" indireto E_g' no aspecto das faixas, mudamos o seu valor para 2,72 eV, e obtivemos, para as faixas com simetria Δ_1 , o resultado apresentado na Figura V.4. Por ela pode-se observar que a faixa de condução não apresentou modificações consideráveis, o mesmo ocorrendo com a faixa de valência.

Estudamos, em seguida, a influência do elemento da matriz do momento $\vec{p}$ entre $^2\Gamma_1$ e $^1\Gamma_{15}$, isto é, entre os níveis de valência e condução em Γ . A variação das faixas Δ_1 estão apresentadas na Figura V.5.

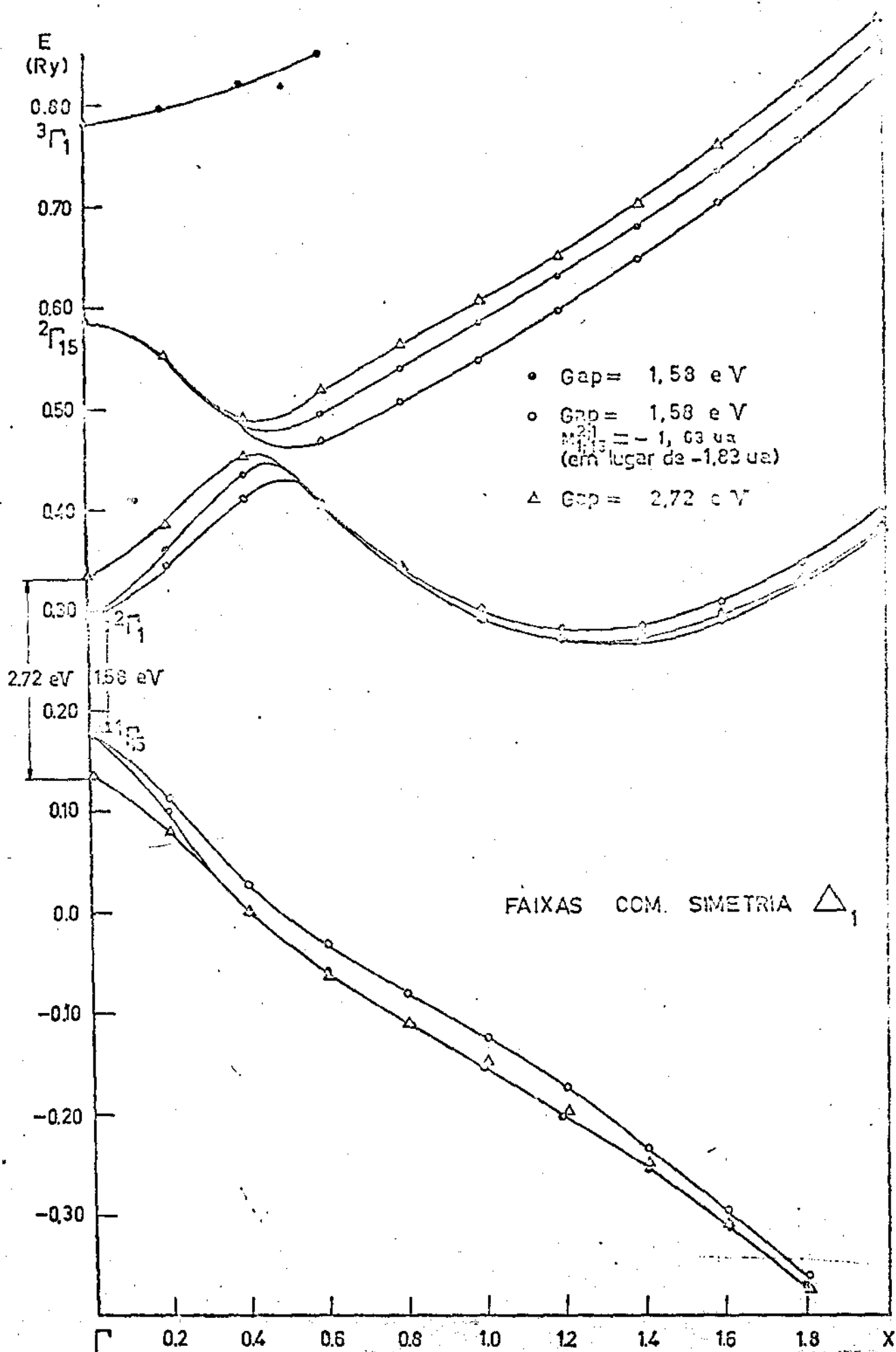


FIGURA 3-4

Variação das faixas na direção (1,0,0) com o gap e com o elemento de matriz $M_{1,15}^{2,1}$ de $\vec{p}$ entre a faixa de valência e a de condução

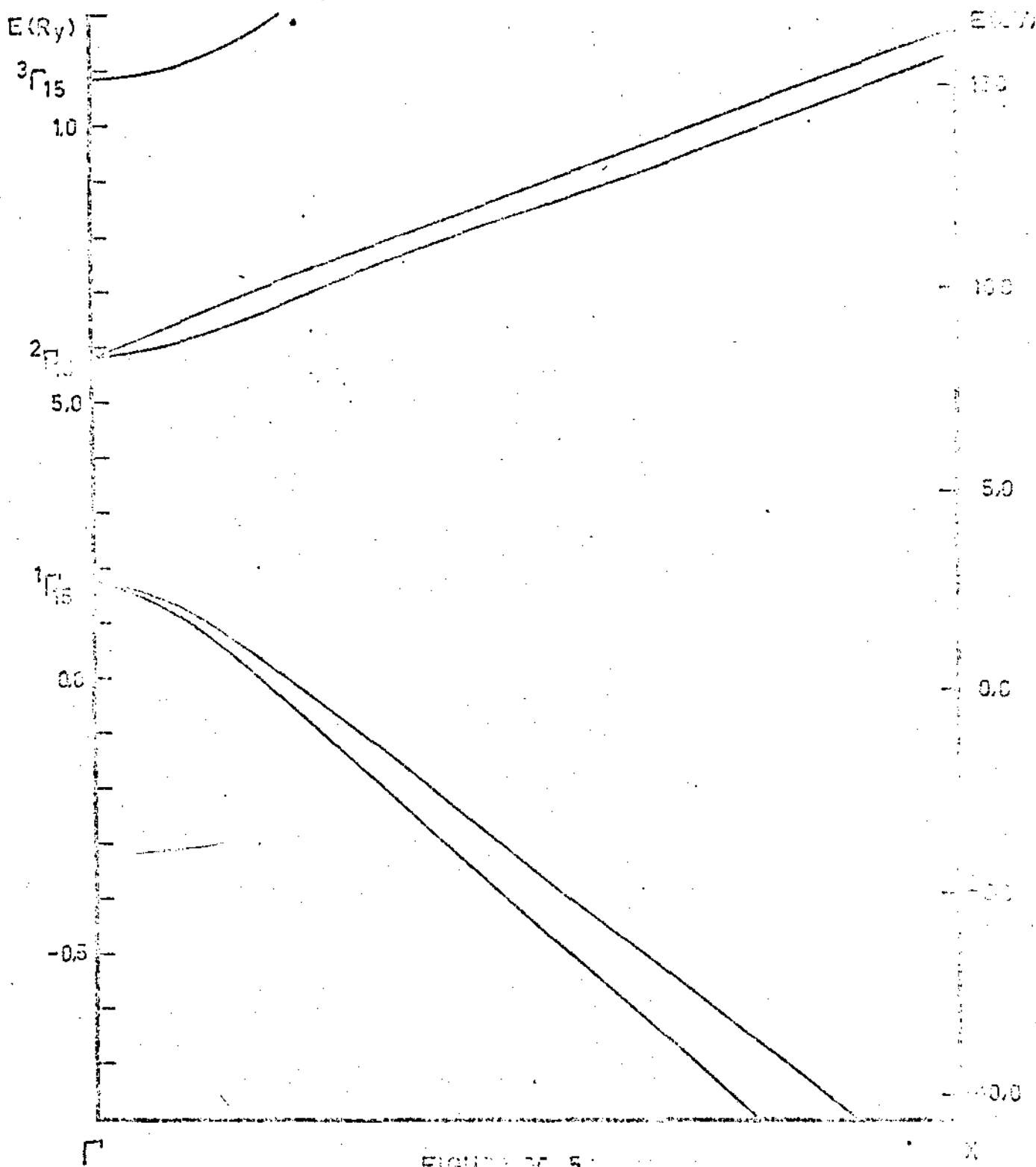


FIGURA V-5

VARIAÇÃO DAS FAIXAS COM SIMETRIA ($0\Gamma_{15}$) DEVIDO A VARIAÇÃO DE $100P$ NO ELEMENTO DE MATRIZ DE $\bar{P}$ ENTRE $1\Gamma_{15}$ e $2\Gamma_{15}$

CAPÍTULO II

CONCLUSÕES

O fato de que as bandas do "gap", Γ_{1c} e Γ_{15v} , do AlAs, calculadas no ponto Γ pelo método APW, têm pouco de onda plana e isto está de acordo com a pequena sensibilidade de E'_g em relação à variação de V_{const} nos diz que, ao tomarmos o potencial fora das esferas igual à metade do valor no ponto em que elas se tocam, não estamos cometendo um erro importante. Isto inclusive nos levou, através do método APW - K.P. a resultados qualitativamente satisfatórios. Esta aproximação, portanto, não deve ser responsável pela discrepância entre o valor medido e o calculado por nós.

Por outro lado, as bandas de condução acima de Γ_{1c} são sensíveis à variação do parâmetro V_{const} , já que contêm da ordem de 90% de onda plana. Certamente uma escolha mais próxima do valor real - que não se espera diferir muito do valor empregado nesses cálculos - utilizando-se um dos métodos citados na Seção II.2, trará modificações consideráveis no aspecto geral dessas faixas. No entanto verificamos que desprezã-las, como o fizeram Stukel e Euwema leva-nos a resultados disparatados.

Observando o esquema de faixas obtidas por esses dois autores no último artigo citado, nota-se que, segundo seus resultados, as correções devidas à interação spin-orbita já são responsáveis por uma separação (split) da ordem de 20% de E'_g no nível Γ_{15v} . É de se esperar então que isso e as correções relativísticas venham modificar bastante os valores de E_g e E'_g obtidos, mesmo porque as faixas do "gap" têm pouco de onda plana, estando muito concentradas nos núcleos, o que implica em correções altas. Contrariamente, isso não deve acontecer nos níveis de condução encontrados mais elevados, já que eles têm muito de onda plana.

Desse modo, para obtermos melhores resultados devemos empregar um valor de V_{const} mais preciso - o que deverá modificar o esquema das faixas superiores - e utilizarmos as correções relativísticas e spin-orbita, que certamente nos darão valores para o E_g e E'_g mais próximos dos verdadeiros.

APÊNDICE A

OPERAÇÕES DO GRUPO DE PONTO T_d

As tabelas que seguem foram adaptadas a partir dos textos de Slater²⁰, Wood²¹ e Koster. Ao se usar as matrizes que representam os operadores R , deve-se tomar o cuidado de verificar como está definido o resultado de sua operação sobre uma função $f(\vec{r})$. No caso, definimos, como Wigner

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

ao contrário de Slater :

$$R f(\vec{r}) = f(R\vec{r})$$

Por isso, para cada operador R nosso

$$\Gamma_{ij}(R) = \Gamma_{ji}^{\text{Slater}}(R)$$

Também existem diferenças na enumeração dos operadores, - mas a dificuldade de identificação pode ser facilmente superada - com a Tabela A.I, que dá o resultado de cada um deles no vetor:

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

Na Tabela A.II os χ_{Γ_α} representam os traços das diferentes classes na representação Γ_α .

Deve-se também notar que para o vetor

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

o grupo $G_0(\vec{k}_0)$ é o próprio T_d .

TABELA A.1 - Resultado da ação dos operadores do grupo T_d sobre o vetor $\vec{r}$.

OPERAÇÃO	RESULTADO SOBRE (x,y,z)	CLASSE
R_1	(x,y,z)	E
R_2	(-x,-y,z)	$3C_2$
R_3	(x,-y,-z)	
R_4	(-x,y,-z)	
R_5	(z,x,y)	$8C_3$
R_6	(y,z,x)	
R_7	(z,-x,-y)	
R_8	(-y,-z,x)	
R_9	(-z,-x,y)	
R_{10}	(-y,z,-x)	
R_{11}	(-z,x,-y)	
R_{12}	(y,-z,-x)	
R_{13}	(y,-x,-z)	$6JC_4$
R_{14}	(-y,x,-z)	
R_{15}	(-x,z,-y)	
R_{16}	(-x,-z,y)	
R_{17}	(-z,-y,x)	
R_{18}	(z,-y,-x)	
R_{19}	(-y,-x,z)	$6JC_2$
R_{20}	(-z,y,-x)	
R_{21}	(x,-z,-y)	
R_{22}	(y,x,z)	
R_{23}	(z,y,x)	
R_{24}	(x,z,y)	

TABELA A.1

TABELA A.2 : Matrizes e tabela de caracteres das representações irreduzíveis

	Σ	$3 C_2$				$8 C_3$							$6 C_4$						$6 C_2$					
	R_1	R_2	R_3	R_4	R_5	R_6	R_7	R_8	R_9	R_{10}	R_{11}	R_{12}	R_{13}	R_{14}	R_{15}	R_{16}	R_{17}	R_{18}	R_{19}	R_{20}	R_{21}	R_{22}	R_{23}	R_{24}
$(\Gamma_1)_{11}$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
$(\Gamma_2)_{11}$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
$(\Gamma_{12})_{11}$	1	1	1	1	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	-1	-1	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	-1	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	-1	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
$(\Gamma_{12})_{12}$	0	0	0	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
$(\Gamma_{12})_{21}$	0	0	0	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
$(\Gamma_{12})_{22}$	1	1	1	1	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	1	1	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	1	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	1	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
$\chi_{\Gamma_{12}}$	2	2				-1							0						0					
$(\Gamma_{15})_{11}$	1	-1	1	-1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-1	-1	0	0	0	0	1	0	0	1
$(\Gamma_{15})_{12}$	0	0	0	0	0	1	0	-1	0	-1	0	1	1	-1	0	0	0	0	-1	0	0	1	0	0
$(\Gamma_{15})_{13}$	0	0	0	0	1	0	1	0	-1	0	-1	0	0	0	0	0	-1	1	0	-1	0	0	1	0
$(\Gamma_{15})_{21}$	0	0	0	0	1	0	-1	0	-1	0	1	0	-1	1	0	0	0	0	-1	0	0	1	0	0
$(\Gamma_{15})_{22}$	1	-1	-1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-1	-1	0	1	0	0	1
$(\Gamma_{15})_{23}$	0	0	0	0	0	1	0	-1	0	1	0	-1	0	0	1	-1	0	0	0	0	-1	0	0	1
$(\Gamma_{15})_{31}$	0	0	0	0	0	1	0	1	0	-1	0	-1	0	0	0	0	1	-1	0	-1	0	0	1	0
$(\Gamma_{15})_{32}$	0	0	0	0	1	0	-1	0	1	0	-1	0	0	0	-1	1	0	0	0	0	-1	0	0	1
$(\Gamma_{15})_{33}$	1	1	-1	-1	0	0	0	0	0	0	0	0	-1	-1	0	0	0	0	0	1	0	0	1	0
$\chi_{\Gamma_{15}}$	3	-1				0							-1						1					
$(\Gamma_{25})_{11}$	1	-1	1	-1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	0	0	0	0	-1	0	0	-1
$(\Gamma_{25})_{12}$	0	0	0	0	0	1	0	-1	0	-1	0	1	-1	1	0	0	0	0	1	0	0	-1	0	0
$(\Gamma_{25})_{13}$	0	0	0	0	1	0	1	0	-1	0	-1	0	0	0	0	0	1	-1	0	1	0	0	-1	0
$(\Gamma_{25})_{21}$	0	0	0	0	1	0	-1	0	-1	0	1	0	1	-1	0	0	0	0	1	0	0	-1	0	0
$(\Gamma_{25})_{22}$	1	-1	-1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	0	-1	0	0	-1	0
$(\Gamma_{25})_{23}$	0	0	0	0	0	1	0	-1	0	1	0	-1	0	0	-1	1	0	0	0	0	1	0	0	-1
$(\Gamma_{25})_{31}$	0	0	0	0	0	1	0	1	0	-1	0	-1	0	0	0	0	-1	1	0	1	0	0	-1	0
$(\Gamma_{25})_{32}$	0	0	0	0	1	0	-1	0	1	0	-1	0	0	0	1	-1	0	0	0	0	1	0	0	-1
$(\Gamma_{25})_{33}$	1	1	-1	-1	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	0	0	0	0	0	-1	0	0	-1	0
$\chi_{\Gamma_{25}}$	3	-1				0							1						-1					

APÊNDICE E

DETERMINAÇÃO DOS VETORES $\vec{g}$ NA EXPANSÃO NAS APW's

Como estamos interessados em calcular os estados eletrônicos pelo método APW no ponto Γ , temos:

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

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

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

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

Aplicando a relação IV.2 a fim de sabermos, para cada representação, quais os $\vec{g}$'s que contribuem na expansão, encontramos os resultados da Tabela B-1, onde a 4a. componente corresponde ao índice j da relação IV.2 e contém um sinal que serve para distinguir as diferentes representações irredutíveis de mesma dimensão. Os quinze vetores são escolhidos na ordem crescente do seu módulo.

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

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

BIBLIOGRAFIA

1. W. Kischio, Z. Anorg. Allgem. Chem. 328, 187 (1964)
2. C.A. Mead and W.G. Spitzer, Phys. Rev. Letters 11, 358 (1963)
3. M.R. Lorenz, R. Chicotka, G.D. Pettit and P.J. Dean, Solid State Comm. 8, 693 (1970)
4. D.J. Stukel and R.N. Euwema, Phys. Rev. 188, 1193 (1969)
5. J.C. Slater, Phys. Rev. 52, 151 (1937)
6. T. Loucks, The Augmented Plane Wave Method, (Benjamin Inc., New York, 1967) - VER, POR EXEMPLO
7. S.B. Trickey and J.B. Conklin Jr., Phys. Lett. 32A, 481 (1970)
8. N.J. Parada, Phys. Rev. B3, 2042 (1971)
9. J.C. Slater, Phys. Rev. 81, 385 (1951)
10. W. Kohn and L.J. Sham, Phys. Rev. 140, A1133 (1965)
11. L.G. Ferreira, J. Phys. Chem. Solids 30, 1113(1969) e 30, 2797 (1969) (erratum)
12. J.F. Cornwell, Group Theory and Electronic Energy Bands in Solids, North Holland, Amsterdam, 1969.
13. Pearson, Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys, (Pergamon Press, 1958)
14. J. F. Black and S.M. Ku, J. Electrochem. Soc. 113, 249 (1966)
15. J. Whitaker, Solid State Electron 8, 649 (1965)
16. O. Madelung, Physics of III-V compounds (John Wiley & Sons, Inc., New York, 1964)
17. R.W.G. Wyckoff, Crystal Structures 2 (Interscience Publishers, Inc., New York, 1964)
18. E. Parthe, Crystal Chemistry of Tetrahedral Structures (Gordon and Breach Science Publishers, Inc., New York, 1964)
19. F. Herman and S. Skillman, Atomic Structure Calculations, (Prentice Hall, Inc. Englewood Cliffs, N.J., 1963)
20. J.C. Slater, Quantum Theory of Atomic Structure, 1 (Mc Graw-Hill Book Co. Inc. N.Y. 1960)
21. J. Wood, APW Manual (MIT, unpublished)
22. G. F. Koster, Space groups and Their Representations, Solid State Phys., ed. F. Seitz and D. Turnbull (Academic Press, N.Y., 1957)