

-2,1

COMPARAÇÕES ENTRE OS MÉTODOS  $\bar{k} \cdot \bar{p}$  SEMI - EMPÍRICO E  
APW- $\bar{k} \cdot \bar{p}$  EM SEMICONDUTORES III-V: APLICAÇÃO AO GaP.

*Francisco George Brady Moreira*

Tese de Mestrado Apresentada ao Instituto de Física "Gleb Wataghin" da  
Universidade Estadual de Campinas.  
Orientador: Prof. Dr. N.J. Parada

Aos meus pais,  
esposa e  
filha

## AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Parada cuja orientação, estímulo e assistência devo a realização deste trabalho.

Ao pessoal do Centro de Computação da UNICAMP e da Companhia de Processamento de Dados do Estado de São Paulo por sua colaboração nos Cálculos computacionais.

Aos colegas da UNICAMP que com suas amizades me deram o apoio e o estímulo necessários.

A todos os componentes do Grupo de Faixas cujas discussões foram de grande valor em todas as fases deste trabalho.

Ao I.Coutinho pelo excelente trabalho de datilografia e composição desta tese.

Meu muito obrigado.

COMPARAÇÕES ENTRE OS MÉTODOS  $\vec{k} \cdot \vec{p}$  SEMI-EMPÍRICO E APW-K.P EM SEMICONDUTORES III-V: APLICAÇÃO AO GaP.\*

*Francisco George Brady Moreira*

RESUMO

Estudamos a aplicabilidade do método  $\vec{k} \cdot \vec{p}$  semi-empírico de Cardona e Pollak aos semicondutores do grupo de compostos III-V, em particular ao GaP, e discutimos suas vantagens e desvantagens quando comparado com um cálculo de primeiros princípios APW- $\vec{k} \cdot \vec{p}$ . Por argumentos de simetria é mostrado a necessidade de se incluir no esquema de níveis no ponto  $\Gamma$  pelo menos um nível com simetria  $\Gamma_{12}$ , qualquer que seja a tentativa de um cálculo semi-empírico nas direções de simetria  $\Delta$ ,  $A$  e  $\Sigma$ . Para compostos III-V isto significa que a mínima dimensão do hamiltoniano  $\vec{k} \cdot \vec{p}$  é  $11 \times 11$  com 11 elementos de matriz diferentes de zero para serem variados. Além do mais os elementos de matriz de  $\vec{p}$  são números complexos e o que é avaliável experimentalmente são os módulos destas quantidades. Por conseguinte, concluímos pela inaplicabilidade do método semi-empírico aos semicondutores III-V enquanto que a aplicação do método APW- $\vec{k} \cdot \vec{p}$  não muffin-tin é recomendada.

---

\* 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.

ÍNDICE

CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO.....	1
CAPÍTULO II - O MÉTODO APW.....	5
II-1) A APROXIMAÇÃO DE UM ELETRON .....	5
II-2) O POTENCIAL CRISTALINO.....	11
II-3) TEOREMA DE BLOCH, ONDAS PLANAS AUMENTADAS.....	12
II-4) SIMETRIAS DE ROTAÇÃO, SAPW .....	15
II-5) OS AUTOVALORES .....	17
CAPÍTULO III- O MÉTODO $\vec{k} \cdot \vec{p}$ .....	22
III-1) $\vec{k} \cdot \vec{p}$ NÃO RELATIVÍSTICO .....	23
III-2) OS ELEMENTOS DE MATRIZ DO MOMENTO .....	25
CAPÍTULO IV - DETERMINAÇÃO DO POTENCIAL "MUFFIN-TIN"....	28
IV-1) DETERMINAÇÃO DO POTENCIAL ATÔMICO.....	28
IV-2) DETERMINAÇÃO DOS RAIOS DAS ESFERAS APW E DO POTENCIAL CONSTANTE.....	31
CAPÍTULO V - CÁLCULO DO PONTO $\Gamma$ .....	33
V-1) AS DERIVADAS LOGARÍTMICAS.....	36
V-2) AS PARTES QUE DEPENDEM DA SIMETRIA.....	37
V-3) CONCLUSÕES.....	42

CAPÍTULO VI - CÁLCULO NOS EIXOS DE SIMETRIA.....	46
VI-1) CÁLCULO DOS ELEMENTOS DE MATRIZ DO MOMENTO.....	46
VI-2) FATORAÇÃO DA MATRIZ $\bar{K} \cdot \bar{P}$ NO EIXOS $\Delta$ , $\Lambda$ e $\Sigma$ ....	50
VI-3) RESULTADOS DO CÁLCULO $\bar{K} \cdot \bar{P}$ DE PRIMEIROS PRINCÍ- PIOS.....	57
VI-4) RESULTADOS DO CÁLCULO $\bar{K} \cdot \bar{P}$ SEMI-EMPÍRICO.....	61
VI-5) CONCLUSÕES.....	67
APÊNDICE A - O GRUPO $T_d$ .....	70
APÊNDICE B .....	74
REFERÊNCIAS.....	79

## CAPÍTULO I

### INTRODUÇÃO

O método  $\vec{k} \cdot \vec{p}$  tem sido amplamente usado para calcular as faixas de energias de vários materiais. Inicialmente, Cardona e Pollak<sup>[1]</sup> aplicaram este método semi-empiricamente ao germânio e silício, isto é, os valores de alguns gaps de energias e elementos de matriz do momento foram obtidos experimentalmente e os outros não disponíveis foram variados até que as faixas obtidas coincidissem com outros resultados experimentais. Então, a partir das faixas obtidas para o germânio eles calcularam as faixas de energias para o GaAs<sup>[2]</sup> - um composto III-V de estrutura zinc-blende, com elementos de matriz do momento complexos - pela adição de um potencial antissimétrico com respeito à troca dos átomos de Ga e As. Este potencial antissimétrico, que é considerado como uma perturbação no hamiltoniano original do germânio, introduz 6 elementos de matriz que foram variados até que as faixas obtidas reproduzissem alguns gaps de energias conhecidos nos pontos X e L da zona de Brillouin. Em 1968, Parada<sup>[3,4]</sup> usou o método  $\vec{k} \cdot \vec{p}$  para calcular as faixas relativísticas do PbTe, um semiconductor de gap direto e pequeno localizado no ponto L, que foram usadas no cálculo de algumas propriedades eletrônicas deste material, obtendo excelentes resultados quando comparados com os dados experimentais existentes. Seus cálculos diferem dos de Cardona e Pollak em que os estados (relativísticos) no ponto  $\Gamma$  e todos os elementos de matriz do momento foram calculados. Foi usado o método APW, que também é um método baseado em primeiros princípios, para calcular os estados de um elétron no centro da ZB.

Os excelentes resultados obtidos por Parada sugeriram

o teste deste método de primeiros princípios em outros materiais com características diferentes. Sua aplicação ao  $\text{NaCl}$ <sup>[5]</sup> - isolante, com gap direto no ponto  $\Gamma$  - mostrou o quanto este método dá bons resultados em materiais com estruturas compactas. Foi necessário apenas variar um elemento de matriz de 20% para que as faixas obtidas concordassem com outros cálculos teóricos e com os resultados experimentais. A aplicação em materiais com estrutura zinc-blende<sup>[6-9]</sup>, com pequeno fator de empacotamento, mostrou a necessidade de melhorar o cálculo no ponto  $\Gamma$  (o sucesso do  $\vec{k} \cdot \vec{p}$  depende destes resultados) onde se fazem necessárias correções devidas à aproximação muffin-tin do potencial cristalino, à ionicidade, ou ainda às correções relativísticas de acordo com as características de cada material. Atualmente atenções estão voltadas para melhorar o cálculo APW no ponto  $\Gamma$  em materiais com estrutura zinc-blende pertencentes ao grupo de compostos III-V.

Neste trabalho discutimos a aplicabilidade do método  $\vec{k} \cdot \vec{p}$  semi-empírico de Cardona e Pollak aos semicondutores do grupo III-V. Por análise de teoria de grupo que permite fatorar a matriz  $\vec{k} \cdot \vec{p}$  nos eixos de simetria  $\Delta$ ,  $A$  e  $\Sigma$ , é mostrada a necessidade de se incluir no esquema de níveis em  $\Gamma$  pelo menos um nível com simetria  $\Gamma_{12}$ , qualquer que seja a tentativa de se realizar um cálculo  $\vec{k} \cdot \vec{p}$  semi-empírico nestes compostos para as tres direções de simetria consideradas. Ademais, neste caso, os elementos de matriz do momento são números complexos e, experimentalmente, o que se conhece é o módulo destas quantidades. Portanto, a quantidade de parâmetros complexos a variar é muito grande (e cresce consideravelmente com o acréscimo de mais um estado em  $\Gamma$ ) o que impede um ajuste destes elementos nas tres direções simultaneamente.

Em particular o método semi-empírico é aplicado ao GaP. Apenas para se ter uma idéia da ordem de grandeza das energias



e elementos de matriz de momento realizamos o cálculo de primeiros princípios APW- $\vec{k}\cdot\vec{p}$ , mantendo a suposição simplificada de um potencial cristalino do tipo muffin-tin (Não pretendemos, por exemplo, obter resultados que possam ser comparados com os de outros cálculos conhecidos<sup>[10-12]</sup>). Estes valores de energias e elementos de matriz serão usados como ponto de partida para o cálculo  $\vec{k}\cdot\vec{p}$  semi-empírico. O fosfeto de gálio é um semicondutor de gap indireto com o topo da faixa de valência no ponto  $\Gamma$ , um estado  $\Gamma_{15}$  do mesmo modo que outros compostos III-V, e o mínimo da faixa de condução no ponto X. Sua estrutura é do tipo zinc-blende com parâmetro de rede  $a = 5,4505\text{\AA}$ <sup>[13]</sup>. Medidas de absorção ou refletividade óptica e de recombinação radiativa como função da pressão hidrostática no GaP<sup>[14]</sup>, à temperatura ambiente, resultaram num valor do gap indireto de 2,22eV (outros gaps foram medidos; veja Figura VI-4 e também a Tabela VI-8 para mais referências). Análises dos espectros de eletrorefletância para vários compostos<sup>[15]</sup>, incluindo todos do grupo III-V, mostraram que os "splitting" spin-órbita para o GaP, da ordem de 0,1eV, são pequenos quando comparados com os obtidos para os demais compostos.

O trabalho é organizado da seguinte maneira. No Capítulo II são apresentados alguns aspectos teóricos do método APW convencional. No Capítulo III descrevemos o método  $\vec{k}\cdot\vec{p}$  não relativístico. No Capítulo IV tratamos dos aspectos práticos envolvidos na determinação do potencial cristalino do fosfeto de gálio na aproximação muffin-tin. No Capítulo V discutimos como procedemos no cálculo dos estados eletrônicos no ponto  $\Gamma$  pelo método APW. O Capítulo VI descreve o procedimento usado no cálculo dos elementos de matriz do momento entre os estados em  $\Gamma$  e na resolução do hamiltoniano  $\vec{k}\cdot\vec{p}$  para 20 estados em  $\vec{k}=0$ . É discutido a fatoração da matriz  $\vec{k}\cdot\vec{p}$  nas direções  $[100]$ ,  $[110]$  e  $[111]$ , eixos  $\Delta$ ,  $\Sigma$  e  $A$  respectivamente, e a forma explícita

das matrizes resultantes é apresentada. Finalmente incluímos ainda um apêndice, onde apresentamos o grupo de ponto  $T_d$ , o resultado da aplicação de cada uma de suas operações em  $\vec{r}$  e as matrizes para as representações irredutíveis deste grupo.

## CAPÍTULO II

### O MÉTODO APW

Em muitos aspectos, um cálculo de faixas APW é semelhante ao problema de um elétron num campo atômico auto-consistente - para uma comparação entre um cálculo atômico típico e o de faixas correspondente, aplicado ao Cu, aconselhamos o trabalho de Wood<sup>[16]</sup>. Por esta razão vamos, inicialmente, desenvolver algo sobre a "aproximação de um elétron".

#### II-1) A APROXIMAÇÃO DE UM ELETRON

Vamos dividir os átomos num cristal em duas partes; a primeira, formada pelo núcleo e pelos elétrons das camadas mais interiores, denominada caroço (core), e a segunda pelos elétrons de condução e de valência. Como os elétrons interiores pertencem ao caroço, chamaremos simplesmente elétrons os de valência e de condução.

Se  $a, b, \dots$  designam os caroços e  $i, j, \dots$  os elétrons e admitindo apenas interações coulombianas, o hamiltoniano do cristal (não-relativístico) é\*

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

\* Neste trabalho usamos o sistema atômico de unidades: energia é medida em "Rydberg" (1 Ry = 13.60537 eV), distância em "atomic unit" (1 a.u. = 5.29167 × 10<sup>-11</sup>m) e, para a unidade de ação ħ=1. Além disso, para simplificar a lei de Coulomb, tomamos 4πε<sub>0</sub>=1. Então, a unidade de massa é duas vezes a massa do elétron livre e a unidade de carga é 1/√2 vezes a carga do elétron.

Neste hamiltoniano os dois primeiros termos representam, respectivamente, a energia cinética dos caroços e a energia de interação entre eles. Chamaremos esta parte que depende apenas das coordenadas dos caroços de  $\hat{H}_N(\dots\vec{R}_a\dots)$ , ou simplesmente  $\hat{H}_N(\vec{R}_a)$ . Os demais termos representam, respectivamente, a energia cinética dos eletrons, a energia de interação entre eles (ambos dependendo apenas das coordenadas eletrônicas), e a energia de interação entre os eletrons e caroços, a qual depende das coordenadas dos eletrons e dos caroços. A esta parte chamaremos  $\hat{H}_e(\dots\vec{r}_i\dots\vec{R}_a\dots)$ , ou simplesmente  $\hat{H}_e(\vec{r}_i, \vec{R}_a)$ . Assim, o hamiltoniano (II-1) pode ser escrito como

$$\hat{H}_C(\vec{r}_i, \vec{R}_a) = \hat{H}_N(\vec{R}_a) + \hat{H}_e(\vec{r}_i, \vec{R}_a) \quad (\text{II-2})$$

O hamiltoniano total acima definido não admite separação de variáveis por causa do termo de interação que mistura as coordenadas dos eletrons e dos caroços. Contudo, se tomamos como função tentativa na equação de Schrödinger para o hamiltoniano total uma função do tipo

$$\psi(\dots\vec{r}_i\dots\vec{R}_a\dots) = \psi_N(\dots\vec{R}_a\dots)\psi_e(\dots\vec{r}_i\dots\vec{R}_a\dots), \quad (\text{II-3})$$

onde  $\psi_e(\dots\vec{r}_i\dots\vec{R}_a\dots)$  é autofunção de  $\hat{H}_e$  com energia  $E_e$  e  $\psi_N(\dots\vec{R}_a\dots)$  é autofunção de  $\hat{H}_N$ , com energia  $E_N$ , e desprezando dos termos "não-adiabáticos", é possível provar que (II-3) é autofunção aproximada de  $\hat{H}_C$  com autovalor  $(E_e + E_N)$ . Portanto, estamos interessados em resolver a equação de Schrödinger estacionária para o sistema de eletrons:

$$\hat{H}_e \psi_e(\dots \vec{r}_i \dots \vec{R}_a \dots) = E_e \psi_e(\dots \vec{r}_i \dots \vec{R}_a \dots). \quad (\text{II-4})$$

Neste ponto, é importante notar que embora o princípio adiabático<sup>[17]</sup> nos permite pensar nos estados eletrônicos como sendo um sistema independente dos estados vibracionais dos caroços e cada subsistema dando sua própria contribuição à energia total, a função de onda eletrônica depende da posição dos caroços e segue continuamente o movimento destes. O que se faz é considerar uma certa configuração dos caroços, por exemplo, a de equilíbrio, e resolver o problema de autovalores (II-4) para esta configuração. Por conseguinte, em (II-4), os valores de  $\vec{R}_a$  são considerados como parâmetros e serão omitidos por simplicidade.

A equação (II-4) ainda é um problema de muitos corpos. O método do campo autoconsistente de Hartree<sup>[18]</sup> foi uma primeira tentativa de resolver este problema. Ele sugere que o movimento de um elétron no campo dos caroços e dos outros elétrons pode ser aproximadamente substituído pelo movimento de um elétron no campo dos caroços e no campo da distribuição de carga média dos outros elétrons. Em analogia com o caso atômico, Hartree assumiu ser esta distribuição de carga exatamente esférica; a média esférica da distribuição da carga real. Supos ainda que os elétrons se movessem independentemente uns dos outros neste campo esférico. Consequentemente, nesta aproximação, a função de onda é escrita como o produto de funções de onda de um elétron

$$\psi_e(\dots \vec{r}_i \dots) = U_1(\vec{r}_1)U_2(\vec{r}_2)\dots U_N(\vec{r}_N). \quad (\text{II-5})$$

O modelo de Hartree é falho em dois aspectos: primeiro,

a correlação espacial no movimento de qualquer par de eletrons, devido à sua interação coulombiana instantânea, não é considerada (a função de onda do eletron  $i$ ,  $U_i(\vec{r}_i)$ , depende sô da posição deste eletron) e, segundo, a função de onda (II-5) não é antissimétrica nas coordenadas dos eletrons, como é requerido pelo princípio de exclusão de Pauli para um sistema de fermions.

A aproximação de Hartree-Fock introduz a simetria desejada para as funções de onda, com uma função de onda antissimétrica que pode ser colocada na forma determinantal seguinte:

$$\psi_e(\dots \vec{r}_i \dots) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_v (-1)^v P_v U_1(\vec{r}_1) U_2(\vec{r}_2) \dots U_n(\vec{r}_n) \quad (\text{II-6})$$

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

As equações de Hartree-Fock são obtidas<sup>[19]</sup> variando-se as funções de onda de um eletron  $U_i$  de tal modo que a função de onda (II-6) satisfaça o teorema variacional. Para um orbital  $U_i(\vec{r}_1)$ , por exemplo, onde  $\vec{r}_1$  representa as coordenadas e spin do primeiro eletron, a equação de Hartree-Fock pode ser escrita na forma<sup>[20]</sup>

$$\begin{aligned} & \left[ \hat{H}_1 + \sum_{k=1}^N \int U_k^*(\vec{r}_2) \frac{2}{r_{12}} U_k(\vec{r}_2) d\vec{r}_2 \right. \\ & \left. - \sum_{k=1}^N \int \frac{U_i^*(\vec{r}_1) U_k^*(\vec{r}_2) (2/r_{12}) U_k(\vec{r}_1) U_i(\vec{r}_2)}{U_i^*(\vec{r}_1) U_i(\vec{r}_1)} d\vec{r}_2 \right] U_i(\vec{r}_1) \\ & = E_i U_i(\vec{r}_1) \end{aligned} \quad (\text{II-7})$$

onde  $\hat{H}_1$  é o operador energia cinética para o eletron de coor-

denada  $\vec{r}_1$ , mais a energia potencial no campo de todos os caroços:

$$\hat{H}_1 = - \nabla_1^2 - \sum_a \frac{2Z_a}{r_{1a}}$$

A somatória  $\sum_k \int U_k^*(\vec{r}_2) (2/r_{12}) U_k(\vec{r}_2) d\vec{r}_2$  é a energia potencial coulombiana, que atua no eletrôn em  $\vec{r}_1$ , de todas as cargas eletrônicas, incluindo o eletrôn cuja equação de onda é dada em (II-7). O terceiro termo - o termo de "exchange" ou troca -

$$\hat{T} U_i(\vec{r}_1) = \left[ \sum_{k=1}^N \frac{\int U_i^*(\vec{r}_1) U_k^*(\vec{r}_2) (2/r_{12}) U_k(\vec{r}_1) U_i(\vec{r}_2) d\vec{r}_2}{U_i^*(\vec{r}_1) U_i(\vec{r}_1)} \right] U_i(\vec{r}_1) \quad (\text{II-8})$$

que aqui aparece como o produto de uma função de  $\vec{r}_1$  por  $U_i(\vec{r}_1)$  (um termo energia potencial vezes a função de onda), é a energia potencial, na posição do primeiro eletrôn, da densidade de carga de exchange

$$- e \sum_{k=1}^N \frac{U_i^*(\vec{r}_1) U_k^*(\vec{r}_2) U_k(\vec{r}_1) U_i(\vec{r}_2)}{U_i^*(\vec{r}_1) U_i(\vec{r}_1)} \quad (\text{II-9})$$

localizada na posição  $\vec{r}_2$  do segundo eletrôn.

Neste ponto já chegamos a um resultado importante: o problema de muitos corpos, que tínhamos no início, ficou reduzido ao de um único eletrôn num potencial efetivo produzido pelos caroços e os demais eletrôns. Não obstante, as equações de Hartree-Fock (II-7), que dão o melhor conjunto de autofunções para o nosso problema, ainda são complicadas para o uso imediato.

Existem várias aproximações para o potencial de exchange Slater<sup>[20]</sup>, propôs uma simplificação do termo de exchange (II-8), onde os eletrons mover-se-iam num potencial mais simples que preservasse as características fundamentais do potencial cristalino. Ele propôs que o potencial de exchange do cristal fosse substituído pelo exchange de um gás de eletrons livres, com mesma densidade que o gás de eletrons no cristal. Sendo  $\rho(\vec{r}) = \sum_k U_k^*(\vec{r})U_k(\vec{r})$  a densidade local de eletrons, uma função de posição, e considerando igual número de eletrons de spins para cima e para baixo temos

$$V_{\text{exch}}^{\text{Slater}}(\rho(\vec{r})) = - \frac{3}{\pi} [3\pi^2 |\rho(\vec{r})|]^{1/3} . \quad (\text{II-10})$$

Substituindo o termo de exchange da equação (II-7) por este valor obtemos

$$\begin{aligned} \hat{H}_i U_i(\vec{r}_1) + \left[ \sum_k \int U_k^*(\vec{r}_2) \frac{2}{r_{12}} U_k(\vec{r}_2) d\vec{r}_2 \right. \\ \left. - \frac{3}{\pi} \left\{ 3\pi^2 \left| \sum_k U_k^*(\vec{r}_1) U_k(\vec{r}_1) \right| \right\}^{1/3} \right] U_i(\vec{r}_1) \\ = E_i U_i(\vec{r}_1) . \end{aligned} \quad (\text{II-11})$$

Devemos resolver a equação (II-11) - que apresenta a forma simples de uma equação de Schrödinger para um eletron - para cada  $U_i$ . Depois calcular a densidade de carga total e, conseqüentemente, a energia potencial que inclui o termo de exchange. Fazendo isto sucessivas vezes teremos obtida a auto-consistência das soluções.



Outras aproximações para o exchange são conhecidas. Kohn e Sham<sup>[21]</sup> propuseram um modelo utilizando um gás de elétrons que interagem (gás de Fermi), e obtiveram um valor que é 2/3 do encontrado por Slater. Estas aproximações não levam em conta a correlação coulombiana, além de darem uma única expressão para todos os elétrons.

Em 1969, Ferreira<sup>[22]</sup>, utilizando técnica da teoria de muitos corpos, obteve uma outra expressão para o termo de exchange que leva em conta os fenômenos de correlação coulombiana e estatística e a energia cinética dos elétrons. Sua expressão, quanto ao valor médio, não difere muito da obtida por Kohn e Sham.

## II-2) O POTENCIAL CRISTALINO

Vimos que as equações de Hartree-Fock-Slater (II-11) têm a forma simples da equação de Schrödinger para um elétron num potencial com a mesma periodicidade da rede. Este potencial cristalino, que é uma função de ponto bastante complicada, será considerado do tipo "muffin-tin".

A aproximação muffin-tin do potencial é baseada no seguinte: envolve-se cada átomo no cristal por uma esfera de raio  $R_n$  de tal modo que no máximo elas se toquem mas não se superponham. O potencial  $V(\vec{r})$  é considerado constante na região fora das esferas e esfericamente simétrico no interior delas. No caso geral de um cristal poliatômico o potencial muffin-tin é constituído de vários potenciais  $V(|\vec{r}-\vec{r}_n|)$ , onde  $\vec{r}$  é o raio vetor de um ponto arbitrário e  $\vec{r}_n$  o raio vetor dos diferentes núcleos na célula unitária.

Na aproximação muffin-tin existem parâmetros um tanto arbitrários. Os raios das esferas APW são geralmente escolhidos para minimizar a região de potencial constante, sem que haja superposição entre elas. Ademais, não deve existir relação en-

entre os raios das esferas para diferentes átomos num cristal poliatômico. Quanto ao valor constante do potencial fora das esferas podemos determiná-lo seguindo vários critérios. Poderíamos assumir para este potencial a média espacial do potencial cristalino nesta região; ou determiná-lo a partir do valor do potencial esfericamente simétrico no ponto em que as esferas se tocam. Estes podem também ser considerados como parâmetros ajustáveis, por exemplo, para reproduzir o "gap" de energia experimental.

O potencial esfericamente simétrico dentro de cada esfera é a soma do potencial atômico do átomo em questão com a média esférica da contribuição dos átomos vizinhos. O potencial atômico inclui os termos coulombiano e de exchange.

No Capítulo IV discutiremos em detalhe como procedemos para determinar o potencial muffin-tin.

### II-3) TEOREMA DE BLOCH, ONDAS PLANAS AUMENTADAS.

Uma vez escolhido o potencial, precisamos escolher um conjunto completo de funções  $\{\phi_i\}$  para a expansão das funções de onda de um elétron, soluções da equação de Schrödinger

$$\hat{H} \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r}) \quad (\text{II-12})$$

As condições de contorno da equação (II-12) são expressas pelo teorema de Bloch<sup>[23]</sup>

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}_n) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_n} \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) \quad (\text{II-13})$$

sendo  $\vec{R}_n$  um vetor da rede cristalina. O conjunto de operadores de translação  $T(\vec{R}_n)$  tal que

$$T(\vec{R}_n) V(\vec{r}) = V(\vec{r} + \vec{R}_n) = V(\vec{r}) \quad (\text{II-14})$$

constitue um grupo abeliano - o grupo de translações do cristal - cujas representações irredutíveis unidimensionais são caracterizadas por um vetor de onda  $\vec{k}$ . Funções de onda com a propriedade (II-13) são comumente chamadas funções de Bloch.

Os vários métodos para determinar os estados eletrônicos diferem basicamente na escolha do conjunto de funções usado na expansão das funções de onda.

Slater<sup>[24]</sup> propôs a expansão da função de onda  $\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$  em termos das funções APW (Augmented Plane Wave). Uma APW é uma função caracterizada por um vetor de onda  $\vec{k}$  e energia  $E$ , e pode ser escrita na aproximação muffin-tin como

$$\phi_{\vec{k}, E}^{\text{APW}}(\vec{r}) = \delta e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} + \rho \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m=-\ell}^{\ell} A_{\ell m} U_{n, \ell, E}(r') Y_{\ell, m}(\theta', \phi') \quad (\text{II-15})$$

onde

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

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

e  $\vec{r}' = \vec{r} - \vec{r}_n$ ,  $\theta'$  e  $\phi'$  são as coordenadas esféricas num sistema de coordenadas com origem em  $\vec{r}_n$ , centro das esferas e das harmônicas esféricas  $Y_{\ell, m}(\theta', \phi')$ . As funções  $U_{n, \ell, E}$  satisfazem a equação radial de Schrödinger:

$$-\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{d}{dr} U_{n, \ell, E} \right) + \left( \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} + V_n \right) U_{n, \ell, E} = E U_{n, \ell, E} \quad (\text{II-16})$$

Os coeficientes  $A_{\ell m}$  são determinados da condição de continui-

dade da função (II-15) na superfície da esfera. Para fazer isto consideraremos a expansão da onda plana em harmônicas esféricas<sup>[25]</sup>

$$e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}_n} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}'} \\ = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}_n} \sum_{\ell,m} 4\pi i^\ell j_\ell(kr) Y_{\ell,m}(\theta',\phi') Y_{\ell,m}(\theta_{\vec{k}},\phi_{\vec{k}}) \quad (\text{II-17})$$

obtendo, então,

$$A_{\ell m} = 4\pi i^\ell e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}_n} Y_{\ell,m}^*(\theta_{\vec{k}},\phi_{\vec{k}}) \frac{j_\ell(kR_n)}{U_{n,\ell,E}(R_n)} \quad (\text{II-18})$$

onde  $j_\ell(kr)$  é a função de Bessel esférica de ordem  $\ell$ ;  $\theta_{\vec{k}}$  e  $\phi_{\vec{k}}$  são as coordenadas esféricas do vetor de onda  $\vec{k}$ .

Uma onda plana aumentada  $\phi_{\vec{k},E}^{\text{APW}}(\vec{r})$  se transforma para as operações do grupo de translações como uma onda plana de vetor de onda  $\vec{k}$ . Por outro lado,  $\exp(i(\vec{k}\cdot\vec{r}))$  e  $\exp(i(\vec{k}+\vec{K}_m)\cdot\vec{r})$  ( $\vec{K}_m$  é um vetor da rede recíproca, tal que  $\exp(i(\vec{K}_m\cdot\vec{R}_n)) = 1$ ) são autofunções do operador de translação  $T(\vec{R}_n)$  com o mesmo autovvalor,  $\exp(i(\vec{k}\cdot\vec{R}_n))$ , e  $[T(\vec{R}_n), \hat{H}] = 0$ . Assim, ao expandirmos  $\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$ , que descreve o estado de um elétron com energia  $E$ , em ondas planas aumentadas, consideraremos apenas aquelas caracterizadas por vetores de onda  $(\vec{k}+\vec{K}_m)$ , isto é:

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_m C_m \phi_{\vec{k}+\vec{K}_m,E}^{\text{APW}}(\vec{r}) \quad (\text{II-19})$$

onde  $\vec{k}$  é tomado na primeira zona de Brillouin.

#### II-4) SIMETRIAS DE ROTAÇÃO, SAPW

Num cristal devemos considerar, além das simetrias de translação, o conjunto de rotações e reflexões que transformam o cristal nele mesmo. A esse grupo de rotações (rotações-reflexões) e translações damos o nome de grupo espacial. As operações deste grupo deixam invariante o hamiltoniano do cristal. Em particular, cristais com estrutura "zinc-blende" são deixados invariantes pelas operações do grupo de ponto  $T_d$ : operações de rotações e reflexões que transformam um tetraedro regular nele mesmo.

Se aplicarmos  $\{\alpha|0\} \in T_d$  a uma base  $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} U(\vec{r})$  para a representação irredutível  $\vec{k}$  do grupo de translações, obtemos

$$\{\alpha|0\} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} U(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\alpha^{-1}\vec{r}} U(\alpha^{-1}\vec{r}) = e^{i\alpha\vec{k}\cdot\vec{r}} U(\alpha^{-1}\vec{r}), \quad (\text{II-20})$$

ou seja, uma função que pertence à representação irredutível  $\alpha\vec{k}$  do grupo de translações. Considerando apenas as operações  $\{\alpha|0\} \in T_d$  (que de agora em diante designaremos simplesmente por  $R$ ) tais que

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

onde  $\vec{k}_m$  é um vetor da rede recíproca e  $\vec{k}$  um vetor na zona de Brillouin, temos que

$$e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} U(\vec{r}) \quad \text{e} \quad R\{e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} U(\vec{r})\}$$

são bases para uma mesma representação irredutível do grupo de translações. O grupo das operações  $R$  que satisfazem (II-21) é chamado grupo do vetor de onda  $\vec{k}$ ,  $G_0(\vec{k})$ .

Então, é necessário formar, a partir do conjunto de APW's usado na expansão (II-19), um outro conjunto de funções com as propriedades de simetria frente às rotações e reflexões. Este novo conjunto, cujas funções transformam-se de acordo com um dos parceiros de uma das representações irredutíveis de  $G_0(\vec{k})^*$ , será usado na expansão das funções de Bloch.

Para obtermos funções que se comportam como base para a representação irredutível  $\Gamma_\alpha$  do grupo do vetor de onda  $G_0(\vec{k})$ , usamos os operadores de projeção:

$$\rho_{ij}^{\Gamma_\alpha} = \sum_R \Gamma_\alpha(R)_{ij}^* R \quad (\text{II-22})$$

que projetam qualquer função sobre o eixo  $i$  do sub-espço da representação irredutível  $\Gamma_\alpha$ . A soma em (II-22) é sobre todas as operações  $R$  de  $G_0(\vec{k})$  e  $\Gamma_\alpha(R)_{ij}$  é o elemento  $(i,j)$  da matriz que representa a operação  $R$  na representação irredutível  $\Gamma_\alpha$ .

As funções que se obtêm da aplicação do operador (II-22) ao conjunto de APW's  $\{\phi_{\vec{k}+\vec{k}_m}^{\text{APW}}, E(\vec{r})\}$  são chamadas ondas planas aumentadas simetrizadas (SAPW), definidas por:

$$\psi_{ij, \vec{k}+\vec{k}_m}^{\Gamma_\alpha}(\vec{r}) = \rho_{ij}^{\Gamma_\alpha} \phi_{\vec{k}+\vec{k}_m}^{\text{APW}}, E(\vec{r}) = \sum_R \Gamma_\alpha(R)_{ij}^* R \phi_{\vec{k}+\vec{k}_m}^{\text{APW}}, E(\vec{r}) \quad (\text{II-23})$$

As propriedades de transformação das SAPW's nas operações de simetria  $R$  são dadas por

\* Isso só é válido para grupos simórficos, onde o grupo do vetor de onda é um subgrupo do grupo espacial.

$$R \psi_{ij, \vec{k} + \vec{k}_m}^{\Gamma_\alpha}(\vec{r}) = \sum_{\ell=1}^{n_\alpha} \Gamma_\alpha(R)_{\ell i} \psi_{\ell j, \vec{k} + \vec{k}_m}^{\Gamma_\alpha}(\vec{r}) \quad (\text{II-24})$$

onde  $n_\alpha$  é a dimensão da representação irredutível  $\Gamma_\alpha$ . Assim, nas operações de simetria, as ondas planas aumentadas simetrizadas se transformam como o  $i$ -ésimo elemento da base da representação irredutível  $\Gamma_\alpha$ . É importante observar que, na expressão (II-23), o índice de linha  $i$  determina o elemento da base, enquanto que o índice de coluna  $j$  não fornece nenhuma informação sobre as propriedades de simetria das SAPW's.

Portanto, usando as SAPW's na expansão das funções de Bloch obtemos

$$\psi_{i, \vec{k}}^{\Gamma_\alpha}(\vec{r}) = \sum_{m, j} A_{mj}^{\Gamma_\alpha} \psi_{ij, \vec{k} + \vec{k}_m}^{\Gamma_\alpha}(\vec{r}) ; \quad i = 1, 2, \dots, n_\alpha \quad (\text{II-25})$$

uma função que se transforma de acordo com o  $i$ -ésimo parceiro da representação  $\Gamma_\alpha$ . Em (II-25) a soma em  $m$  é sobre as diferentes APW's e a soma em  $j$  inclui os casos em que uma dada APW pode ser projetada em mais de um conjunto de funções linearmente independentes.

## II-5) OS AUTOVALORES

O problema de achar os autovalores de energia que correspondem às funções de onda  $\psi = \sum_i C_i \phi_i$ , onde os  $C_i$ 's são determinados a partir do princípio variacional, pode ser grandemente simplificado se, em lugar de usarmos um conjunto completo de funções arbitrário, escolhermos funções com simetria apropriada.

Na secção anterior, definimos o conjunto de ondas planas aumentadas simetrizadas, que são bases de uma particular representação irredutível do grupo de operadores que comutam com o hamiltoniano. Então, do teorema de Wigner - Eckardt, temos que<sup>[26]</sup>

$$\langle \psi_{i,\vec{k}}^{\Gamma_{\alpha}}(\vec{r}) | (\hat{H}-E) | \psi_{j,\vec{k}}^{\Gamma_{\beta}}(\vec{r}) \rangle = \delta_{\alpha\beta} \delta_{ij} \langle \psi_{i,\vec{k}}^{\Gamma_{\alpha}}(\vec{r}) | (\hat{H}-E) | \psi_{i,\vec{k}}^{\Gamma_{\alpha}}(\vec{r}) \rangle \quad (\text{II-26})$$

para  $i, j = 1, 2, \dots, n_{\alpha}$ .

O resultado (II-26) expressa as simplificações seguintes: (1) Não há elementos de matriz entre funções de onda que se transformam diferentemente ( $\alpha \neq \beta$  ou  $i \neq j$ ) nas operações de simetria. Isto permite determinarmos os auto-estados para cada representação irredutível de  $G_0(\vec{k})$ , uma de cada vez, (2) o valor do elemento de matriz entre funções que correspondem a um mesmo parceiro, é independente do parceiro. Consequentemente, as diversas funções da base de uma representação multidimensional têm a mesma energia, e, portanto, formam um estado  $n_{\alpha}$ -degenerado. Esta degenerescência devida apenas as considerações de simetria é chamada "degenerescência normal". Pode ainda ocorrer que autovalores correspondendo a diferentes representações irredutíveis sejam degenerados. Em tais casos, temos uma "degenerescência acidental".

Em resumo: num cálculo APW temos somente uma equação secular (veja adiante) para cada representação irredutível do grupo do vetor de onda  $G_0(\vec{k})$ , o que nos fornece, a priori, uma indicação sobre as propriedades de simetrias dos auto-estados do hamiltoniano e das degenerescências destes estados. Segue que podemos classificar os estados eletrônicos de acordo com suas representações irredutíveis.



Estamos interessados em resolver

$$H\psi_{i,\vec{k}}^{\Gamma_{\alpha}}(\vec{r}) = E \psi_{i,\vec{k}}^{\Gamma_{\alpha}}(\vec{r}) \quad (\text{II-27})$$

que descreve o estado de um eletrôn no ponto  $\vec{k}$  da zona de Brillouin. Do princípio variacional temos a condição de energia estacionária, dada por<sup>[27]</sup>

$$\sum_{m,\ell'} \langle \psi_{i,\ell,\vec{k}+\vec{k}_m}^{\Gamma_{\alpha}}(\vec{r}) | (\hat{H}-E) | \psi_{i,\ell',\vec{k}+\vec{k}_{m'}}^{\Gamma_{\alpha}}(\vec{r}) \rangle A_{\ell m'}^{\Gamma_{\alpha}} = 0 \quad (\text{II-28})$$

que só admite solução quando a equação secular

$$\det | \langle \psi_{i,j,\vec{k}+\vec{k}_m}^{\Gamma_{\alpha}}(\vec{r}) | (\hat{H}-E) | \psi_{i,j',\vec{k}+\vec{k}_{m'}}^{\Gamma_{\alpha}}(\vec{r}) \rangle | = 0 \quad (\text{II-29})$$

é satisfeita.

Das equações (II-22), (II-23) e do fato que  $(\hat{H}-E)$  comuta com as operações  $R$  de  $G_0(\vec{k})$ , podemos provar que

$$\begin{aligned} & \langle \psi_{i,j,\vec{k}+\vec{k}_m}^{\Gamma_{\alpha}}(\vec{r}) | (\hat{H}-E) | \psi_{i,j',\vec{k}+\vec{k}_{m'}}^{\Gamma_{\alpha}}(\vec{r}) \rangle \\ &= \frac{G}{n_{\alpha}} \sum_{\vec{R}} \Gamma_{\alpha}(\vec{R})_{j,j'}^*, \langle \phi_{\vec{k}+\vec{k}_m}^{\text{APW}}(\vec{r}) | (\hat{H}-E) | R\phi_{\vec{k}+\vec{k}_{m'}}^{\text{APW}}(\vec{r}) \rangle \end{aligned} \quad (\text{II-30})$$

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

Vemos de (II-30) que o cálculo do elemento de matriz entre duas SAPW's fica reduzido ao cálculo de um elemento de

matriz entre uma APW e uma SAPW, o que envolve apenas o cálculo de  $G$  elementos de matriz entre funções não-simetrizadas.

Slater<sup>[24]</sup>, desenvolveu a expressão para o elemento de matriz de  $(\hat{H}-E)$  entre duas APW's para o caso de um átomo por célula unitária, localizado na origem. Para estruturas zinc-blende, temos

$$\frac{n}{G} \Omega (\hat{H}-E)_{mm'}^{\alpha} = -EA_{mm'}^{\alpha} + B_{mm'}^{\alpha} + \sum_{n=1}^2 \sum_{\ell=0}^L C_{mm'\ell}^{\alpha} R_n^2 \frac{U'_{n,\ell,E}(R_n)}{U_{n,\ell,E}(R_n)} \quad (\text{II-31})$$

com

$$A_{mm'}^{\alpha} = \sum_R \Gamma_{\alpha}(R)_{mm'}^* \left\{ \Omega \delta_{R\vec{k}_m, \vec{k}_m} - \sum_n 4\pi R_n^2 \right. \\ \left. \times e^{i(R\vec{k}_m - \vec{k}_m) \cdot \vec{r}_n} \frac{j_1(|R\vec{k}_m - \vec{k}_m| R_n)}{|R\vec{k}_m - \vec{k}_m|} \right\} \quad (\text{II-32})$$

$$B_{mm'}^{\alpha} = \sum_R \Gamma_{\alpha}(R)_{mm'}^* (\vec{k}_m \cdot R\vec{k}_m) \times \{ \dots \} \quad (\text{II-33})$$

$$C_{mm'\ell}^{\alpha(n)} = 4\pi(2\ell+1) j_{\ell}(k_m R_n) j_{\ell}(k_{m'} R_n) \\ \times \sum_R \Gamma_{\alpha}(R)_{mm'}^* e^{i(R\vec{k}_m - \vec{k}_m) \cdot \vec{r}_n} P_{\ell}(\hat{k}_m \cdot R\hat{k}_m) \quad (\text{II-34})$$

onde  $\vec{k}_m = \vec{k} + \vec{k}_m$ ,  $\{ \dots \}$  em (II-33) contém os mesmos termos que são incluídos entre chaves em (II-32), e  $\Omega$  é o volume da célula primitiva. Vemos de (II-31), que temos separados os termos que dependem da estrutura dos que dependem da energia. Portanto, se desejarmos repetir o cálculo em outro range de ener-

gias, ou para um outro potencial, não precisamos recalculas as quantidades (II-32), (II-33) e (II-34). Ademais, como já observamos, os autovalores são determinados para uma representação ir redutível de cada vez, o que é enfatizado com o índice superior  $\alpha$  nas expressões acima.

### CAPÍTULO III

#### O MÉTODO $\vec{k} \cdot \vec{p}$

[28]

Em 1955, Luttinger e Kohn introduziram um novo conjunto completo de funções (até então só se usava funções de Bloch ou de Wannier) para a expansão das funções de onda de um elétron num potencial periódico. A partir das funções de Bloch num ponto particular  $\vec{k}_0$  na primeira zona de Brillouin, construíram um conjunto completo de funções, conhecidas como funções de Kohn-Luttinger, que são caracterizadas por um índice de faixa  $n$  e um vetor de onda  $\vec{k}$ . As funções de Bloch em qualquer ponto  $\vec{k}$  são expandidas em termos deste novo conjunto e os coeficientes na expansão são determinados de uma equação secular. No caso não relativístico, os termos diagonais da matriz secular envolvem, além do vetor de onda  $\vec{k}$ , os autovalores de energia em  $\vec{k}$  e em  $\vec{k}_0$ ; e nos termos não diagonais temos os elementos de matriz do operador  $\vec{k} \cdot \vec{p}$  entre funções de onda em  $\vec{k}_0$ .

Este método  $\vec{k} \cdot \vec{p}$  foi primeiro utilizado por Cardona e Pollak para determinar as faixas de energia do Ge e Si<sup>[1]</sup>. Usaram os resultados experimentais conhecidos de ressonância de ciclotron e medidas ópticas para os elementos de matriz e gaps de energia, e as quantidades não disponíveis foram ajustadas até que as faixas de energia calculadas coincidissem com as faixas experimentais obtidas por reflexão no ultra-violeta. Parada<sup>[3,4]</sup>, desenvolveu uma teoria que permite calcular os elementos de matriz do momento entre funções de onda em  $\vec{k}_0$  e, então, as faixas de energia num ponto qualquer da zona de Brillouin. Aplicou este método ao PbTe, com 11 estados em  $\Gamma$  calculados pelo método APW relativístico, obtendo excelentes resultados.

Inicialmente faremos os cálculos para o GaP usando a versão não relativística que foi desenvolvida por Parada. Depois, discutiremos a validade de um  $\vec{k} \cdot \vec{p}$  semi-empírico que tem sido amplamente utilizada pelo grupo de Cardona<sup>[29,30]</sup>. A seguir, apresentamos alguns aspectos teóricos deste método.

### III-1) $\vec{k} \cdot \vec{p}$ NÃO RELATIVÍSTICO

Suponhamos que num ponto particular  $\vec{k}_0$  da zona de Brillouin (no nosso caso o ponto  $\Gamma$ ) as funções de Bloch  $\psi_{n,i,\vec{k}_0}^{\Gamma\alpha}(\vec{r})$  e os níveis de energia  $E_n(\vec{k}_0)$  são conhecidos, e de sejamos calcular os estados de um eletrón em  $\vec{k}$ . O primeiro passo é definir o conjunto de funções de Kohn-Luttinger

$$\chi_{n,i,\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \psi_{n,i,\vec{k}_0}^{\Gamma\alpha}(\vec{r}), \quad (\text{III-1})$$

onde  $i$  denota o parceiro  $c$  ou  $v$  na faixa e  $\vec{k} = \vec{k} - \vec{k}_0$ . Este conjunto de funções é usado para a expansão das funções de Bloch em  $\vec{k}$ , isto é:

$$\psi_{n,i,\vec{k}}^{\Gamma\alpha}(\vec{r}) = \sum_{m,j} C_{n,m}^{i,j} \chi_{m,j,\vec{k}}(\vec{r}). \quad (\text{III-2})$$

Substituindo (III-1) em (III-2) e o resultado na equação de Schrödinger (II-27), obtemos

$$\begin{aligned} \hat{H} \psi_{n,i,\vec{k}}^{\Gamma\alpha}(\vec{r}) &= \sum_{m,j} C_{n,m}^{i,j} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \{E_m(k_0) + K^2 + 2\vec{k} \cdot \vec{p}\} \psi_{m,j,\vec{k}_0}^{\Gamma\alpha}(\vec{r}) \\ &= E_n(\vec{k}) \sum_{m,j} C_{n,m}^{i,j} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \psi_{m,j,\vec{k}_0}^{\Gamma\alpha}(\vec{r}) \end{aligned} \quad (\text{III-3})$$

onde usamos a relação de comutação [31]

$$[A, e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}] = [\hat{p}^2, e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}] = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} (2\vec{k} \cdot \hat{p} + \vec{k}^2) .$$

Multiplicando a equação (III-3) por  $[x_{n,i}, \vec{k}(\vec{r})]^*$  e integrando sobre a célula primitiva obtemos a seguinte equação secular:

$$\sum_{m,j} C_{n,m}^{i,j} \{ [E_m(\vec{k}_0) + K^2 - E_n(\vec{k})] \delta_{n,m} \delta_{i,j} + 2\vec{k} \cdot \hat{p}_{n,m}^{i,j} \} = 0 ; \quad (\text{III-4})$$

que só admite solução não trivial quando

$$\det \{ [E_m(\vec{k}_0) + K^2 - E_n(\vec{k})] \delta_{n,m} \delta_{i,j} + 2\vec{k} \cdot \hat{p}_{n,m}^{i,j} \} = 0 , \quad (\text{III-5})$$

onde

$$p_{n,m}^{i,j} = \frac{(2\pi)^3}{\Omega} \int_{\text{célula}} d\vec{r} \psi_{n,i,\vec{k}_0}^{\Gamma_\alpha}(\vec{r})^* \left( \frac{1}{i} \nabla \right) \psi_{m,j,\vec{k}_0}^{\Gamma_\alpha}(\vec{r}) \quad (\text{III-6})$$

são os elementos de matriz do momento entre funções de onda em  $\vec{k}_0$ .

Na equação (III-4), que usamos para determinar os níveis de energia  $E_n(\vec{k})$  e os coeficientes  $C_{n,m}^{i,j}$ , o termo  $K^2$  é um número e pode ser considerado como um "shift" nos autovalores  $E_n(\vec{k})$ ; e os elementos de matriz  $\vec{k} \cdot \hat{p}$  constituem o hamiltoniano padrão, o que dá o nome ao método.

É importante notar que até agora nenhuma aproximação foi feita, tal que a precisão nos autovalores e autofunções determinados por este método só depende da precisão em que foram calculados os estados em  $\vec{k}_0$  e do número de faixas consideradas.

No entanto, para propósitos práticos, o que fazemos é considerar apenas os estados mais próximos ao gap (no nosso caso incluímos 10 estados em  $\Gamma$ ; 4 com simetria  $\Gamma_1$ , 4  $\Gamma_{15}$  - triplamente degenerados - e 2  $\Gamma_{12}$  - duplamente degenerados.) porque esperamos que a influência das outras faixas, nestas mais importantes, seja pequena.

### III-2) OS ELEMENTOS DE MATRIZ DO MOMENTO

Para determinar os elementos de matriz (III-6), recorreremos, outra vez, às propriedades de simetria das SAPW's discutidas no Capítulo II.

Desde que os elementos de matriz de momento são calculados entre funções de onda em  $\vec{k}_0$ , e como o operador  $\vec{P}$  só comuta com algumas operações do grupo  $G_0(\vec{k}_0)$  - o grupo do operador  $\vec{P}$  é um subgrupo de  $G_0(\vec{k}_0)$  - as representações irredutíveis de  $G_0(\vec{k}_0)$  são redutíveis nas representações irredutíveis do grupo de  $\vec{P}$ . Portanto, segue do teorema de Wigner-Eckardt, equação (II-26), que só teremos elementos de matriz do momento diferentes de zero entre SAPW's que se transformam de acordo com o mesmo parceiro de uma mesma representação irredutível do grupo do operador  $\vec{P}$ . Além disso, o valor do elemento de matriz não depende do parceiro.

Finalmente, é possível mostrar que o elemento de matriz entre duas SAPW's se reduz ao elemento de matriz entre duas APW's. Para as operações  $R$  do grupo de  $\vec{P}$  existem transformações unitárias  $U$  e  $u$  que reduzem as matrizes das representações  $\Omega$  e  $\omega$  à forma diagonal em blocos, isto é:

$$\begin{aligned} \Gamma_{\Omega}^T(R) &= U^* \Gamma_{\Omega}(R) \tilde{U} \\ \Gamma_{\omega}^T(R) &= u^* \Gamma_{\omega}(R) \tilde{u} \end{aligned} \quad \text{(III-7)}$$

Sejam  $S$  e  $T$ , respectivamente, as operações do fator do grupo de  $\tilde{P}$  e as operações de  $G_0(\vec{k}_0)$ . Temos, para o elemento de matriz de  $\tilde{P}$  entre duas SAPW's,

$$\begin{aligned} & \langle \psi_{I,J,\vec{k}_0+\vec{k}_m}^{\Gamma_I^T}(\vec{r}) | \tilde{P} | \psi_{i,j,\vec{k}_0+\vec{k}_m}^{\Gamma_i^T}(\vec{r}) \rangle = \\ & = S_{L,\ell} \frac{G_{OP}}{n_I} \sum_{S,T} \sum_{M,m} U_{L,M}^* \Gamma_{\Omega}^T(T)_{M,J} U_{\ell,m} \Gamma_{\omega}(S)_{m,j}^* \\ & \times \langle \phi_{\vec{k}_0+\vec{k}_m, E}^{APW}(\vec{r}) | T^{-1} \tilde{P} S | \phi_{\vec{k}_0+\vec{k}_m, E}^{APW}(\vec{r}) \rangle \end{aligned} \quad (III-8)$$

onde  $S_{L,\ell}$  é a soma sobre os possíveis valores de  $L$  e  $\ell$  tais que  $\Gamma_{\Omega}^T(Y)_{I,L}$  e  $\Gamma_{\omega}^T(Y)_{i,\ell}$  correspondam a mesma posição (linha e coluna) da mesma representação irreduzível de dimensão  $n_I$  do grupo  $\tilde{P}$ , e  $Y$  é uma operação deste grupo.

Considerando  $\tilde{P}$  na direção do eixo  $z$ , o elemento de matriz de  $P_z$  entre duas APW's de vetores de onda  $\vec{k}_i$  e  $\vec{k}_j$  e energias  $E_a$  e  $E_b$ , respectivamente, é dado por (veja expressão (II-15) que define uma APW: aqui usamos as mesmas definições no que diz respeito aos índices, variáveis e constantes)

$$\begin{aligned} & \langle \phi_{\vec{k}_i, E_a}^{APW}(\vec{r}) | P_z | \phi_{\vec{k}_j, E_b}^{APW}(\vec{r}) \rangle = \\ & = \frac{k_{iz} + k_{jz}}{\Omega} \left[ \Omega \delta_{ij} - \sum_n e^{i(\vec{k}_j - \vec{k}_i) \cdot \vec{r}_n} 4\pi R_n^2 \frac{j_1(|\vec{k}_j - \vec{k}_i| R_n)}{|\vec{k}_j - \vec{k}_i|} \right] \\ & + \sum_n \frac{4\pi}{\Omega} e^{i(\vec{k}_j - \vec{k}_i) \cdot \vec{r}_n} \sum_{\ell=0}^{\infty} \left[ j_{\ell}(k_i R_n) j_{\ell+1}(k_j R_n) F(\ell, j, i) \times \right. \\ & \left. \times I_R(a, b, \ell, 1) + j_{\ell+1}(k_i R_n) j_{\ell}(k_j R_n) F(\ell, i, j) I(a, b, \ell, 2) \right] \end{aligned} \quad (III-9)$$



onde

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

e

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

com

$$P_\ell^a(r') = r' U_{n, \ell, E_a}(r')$$

e

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

Na expressão do elemento de matriz de  $P$  a primeira parte:

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

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

## CAPÍTULO IV

### DETERMINAÇÃO DO POTENCIAL "MUFFIN-TIN"

Na Secção II-2) descrevemos a aproximação muffin-tin para o potencial cristalino visto por um eletrão. Nesta aproximação, o potencial na região dentro das esferas APW's é a soma do potencial atômico do átomo em questão com a média esfericamente simétrica da contribuição dos átomos vizinhos, onde tomamos a média na densidade de carga. Por sua vez, o potencial atômico inclui o potencial coulombiano e o de exchange. Fora das esferas o potencial é assumido constante. Neste capítulo, tratamos dos aspectos práticos envolvidos no cálculo deste potencial.

#### IV-1) DETERMINAÇÃO DO POTENCIAL ATÔMICO

Para a obtenção do potencial atômico usamos o esquema de Herman e Skillman<sup>[32]</sup>, que utiliza o modelo do campo central de Hartree-Fock-Slater (H.F.S.) para o átomo, isto é, o termo de exchange nas equações de Hartree-Fock é substituído pelo exchange médio de Slater.

A equação radial de H.F.S. para um átomo livre ou íon pode ser escrita como

$$\left[ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} + V(r) \right] P_{n\ell}(r) = E_{n\ell} P_{n\ell}(r) \quad (\text{IV-1})$$

onde  $P_{n\ell}(r) = r u_{n\ell}(r)$  são as funções de onda radiais normalizadas. O potencial esfericamente simétrico  $V(r)$  é definido por

$$V(r) = -\frac{Z}{r} + \frac{Z}{r} \int_0^r 4\pi\rho(t)t^2 dt + 2 \int_r^\infty 4\pi\rho(t)t dt - 6 \left[ \frac{3}{8\pi} \rho(r) \right]^{1/3}, \quad (\text{IV-2})$$

sendo o primeiro termo o potencial devido ao núcleo de carga  $Z$ , o segundo termo o potencial devido à densidade de carga numa esfera de raio  $r$  e o terceiro termo o potencial devido à carga fora da esfera de raio  $r$ .

Portanto, podemos obter cada uma das parcelas do potencial  $V(r)$  a partir de uma média na densidade de carga total

$$\rho(r) = \frac{1}{4\pi r^2} \sum_{n,\ell} \omega_{n\ell} |P_{n\ell}(r)|^2, \quad (\text{IV-3})$$

onde  $\omega_{n\ell}$  é o número de ocupação da camada  $(n,\ell)$  e a soma é sobre todos os orbitais ocupados.

Iniciamos o processo iterativo acima com os potenciais tentativos tabelados por Herman-Skillman, a energia  $E_{n\ell}$  e  $\omega_{n\ell}$  para cada orbital ocupado (veja Capítulo 5 da referência 32) e resolvemos a equação radial (IV-1) pelo método de Numerov.

Tendo os potenciais atômicos para os átomos de Ga e P, considerados isolados, podemos calcular a contribuição ao potencial cristalino devida aos outros átomos no cristal.

A estrutura cristalina do GaP é mostrada na Figura IV-1. É constituída de 2 sub-redes f.c.c. deslocadas de um vetor  $\vec{d} = \frac{1}{4}(\vec{a}_1 + \vec{a}_2 + \vec{a}_3)$ , onde  $\vec{a}_1$ ,  $\vec{a}_2$  e  $\vec{a}_3$  são os vetores primitivos de translação da rede. Se a origem do sistema de coordenadas é colocada num átomo do tipo 1 (gálio, por exemplo), temos átomos deste tipo nas posições  $\vec{R}_n = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3$  e os átomos do outro tipo em  $\vec{R}_n + \vec{d}$ , com  $n_1, n_2, n_3$  inteiros e

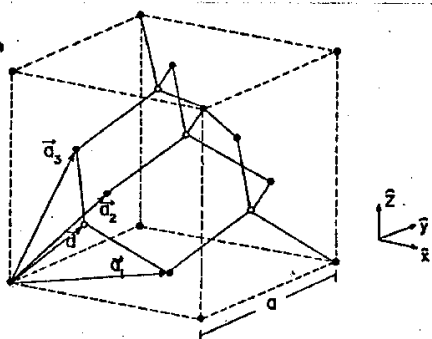


Fig.IV-1. ESTRUTURA CRISTALINA DO GaP

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

$$\vec{a}_2 = \frac{a}{2} (\hat{x} + \hat{z}) \quad (\text{IV-4})$$

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

Destas considerações, po demos construir a Tabela IV-1, onde os átomos foram distribuídos em camadas esféricas de raios

$R_n$  e  $|\vec{R}_n + \vec{d}|$  e determinamos quantos e de que tipo são os átomos em cada camada.

Nos nossos cálculos usamos o valor tabelado por Wyckoff<sup>[13]</sup> para o parâmetro da rede,  $a = 5,4505 \text{ \AA}$  (10,300 a.u.)

Finalmente lembramos que a média de uma função  $f(\xi)$  numa superfície esférica de raio  $r$  em torno da origem é

$$\langle f \rangle = \frac{1}{4\pi r^2} \oint_S f(\xi) ds = \frac{1}{2\pi r r_0} \int_{|\vec{r}_0 - \vec{r}|}^{|\vec{r}_0 + \vec{r}|} f(\xi) \xi d\xi \quad (\text{IV-5})$$

onde  $\vec{r}_0$  é o centro de  $f(\xi)$ . Usamos esta expressão para calcular a média esférica da contribuição dos vizinhos mais próximos, tanto para o potencial como para a densidade de carga.

Calculamos os potenciais cristalinos em torno dos átomos de Ga e P, na rede de pontos de Herman e Skillman (441 pontos); primeiro, considerando as 20 camadas de vizinhos da Tabela IV-1 e, depois, com apenas as 4 primeira camadas. Os resultados obtidos nos dois casos foram praticamente os mesmos.

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

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

IV-2 DETERMINAÇÃO DOS RAIOS DAS ESFERAS APW E DO POTENCIAL CONSTANTE

Como observamos no Capítulo II, os raios das esferas APW e o valor do potencial constante fora destas esferas são quantidades um tanto arbitrárias, e podem ser consideradas como parâmetros.

Escolhemos os raios das esferas de modo que estas se toquem sem se superporem. Para tanto, após uma interpolação dos potenciais obtidos no "mesh" de Herman-Skillman em um mesh de 200 pontos, mais adequado para a distribuição dos valores do potencial nesta região, traçamos o gráfico para o potencial cristalino do GaP, Figura

IV-2. Os raios foram determinados do ponto de potencial comum ( $V = -1.5775 \text{ Ry}$ ), e os valores obtidos foram:

$$R_{\text{Ga}} = 2.201 \text{ a.u.}$$

$$R_{\text{P}} = 2.259 \text{ a.u.}$$

O potencial constante fora das esferas foi calculado efetuando-se a média do potencial cristalino nesta região. Dividimos a célula primitiva em 1000 pontos e a média do potencial na região fora das esferas (752 pontos) foi

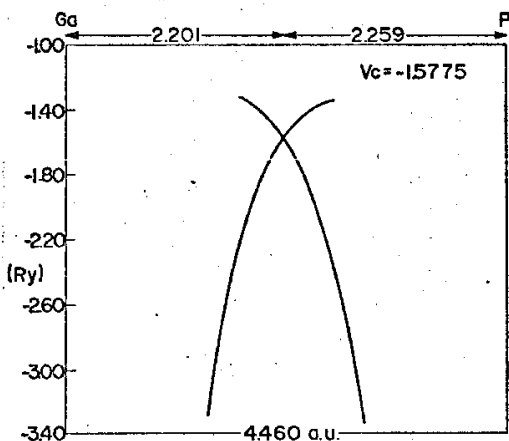


Fig. IV-2. POTENCIAL CRISTALINO DO GaP.

$$V_c = -1.100 \text{ Ry.}$$

Adiante (Figura V-5) veremos como a escolha do potencial constante afeta os níveis de energia no ponto  $\Gamma$ , e em particular os níveis do gap.

CAPÍTULO V

CÁLCULO NO PONTO  $\Gamma$

No Capítulo II vimos que o cálculo dos autovalores e funções de onda num ponto  $\vec{k}$  da zona de Brillouin se reduz a resolver o conjunto de equações homogêneas (II-28) que conduzem a  $\det |(\hat{H}-E)|_{mm'}^\alpha = 0$ .

A primeira pergunta surge quanto à escolha da dimensão da matriz ou, equivalentemente, o número de SAPW's usadas na expansão da função de Bloch (II-25). Estas funções base são definidas variando-se  $\vec{k}_m (= \vec{k} + \vec{k}_m)$  sobre todos os pontos da rede recíproca e, para representações de dimensão maior que um, considerando-se os possíveis valores de  $j (= 1, \dots, n_\alpha)$  pois uma mesma APW pode gerar mais de uma função base. O conjunto vetor de onda  $\vec{k}_m$  e índice de coluna  $j$ ,  $(\vec{k}_m, j)$ , é chamado quadrivetor.

Como as APW's se transformam para as operações de simetria como ondas planas, este conjunto de quadrivetores (que definem as funções base) é gerado se consideramos todos os  $\vec{k}_m$  tais que

$$\rho_{ij}^\alpha e^{i\vec{k}_m \cdot \vec{r}} \equiv \sum_R \Gamma_\alpha(R)_{ij}^* R e^{i\vec{k}_m \cdot \vec{r}} \neq 0, \quad (V-1)$$

e variando-se  $j$  tomamos apenas aquelas combinações de ondas planas que são linearmente independentes.

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

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

com  $m_1, m_2, m_3$  inteiros e  $\vec{b}_i$  são os vetores primitivos da rede recíproca:

$$b_i = 2\pi \frac{\vec{a}_j \times \vec{a}_k}{\vec{a}_i \cdot (\vec{a}_j \times \vec{a}_k)}$$

onde  $i, j, k$  estão na ordem cíclica e  $\vec{a}_i$  são os vetores primitivos de translação da rede, definidos em (IV-4). Estes vetores  $\vec{k}_m$  geram a primeira zona de Brillouin, mostrada na Figura V-1. Assim, os vetores da rede recíproca são do tipo

$$\vec{k}_m = \frac{2\pi}{a}(L, M, N) \quad (V-2)$$

com  $L, M, N$  ou todos pares ou todos ímpares e  $a$  é o parâmetro da rede.

Estamos agora em condições de construir as SAPW's que entram na expansão da função de onda eletrônica. Construímos a tabela de quadrivetores de (V-1) e (V-2), e das Tabelas A.I e A.III (Apêndice A).

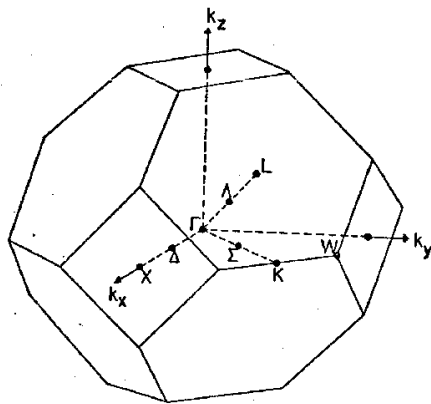


Fig. V-1 A PRIMEIRA ZONA DE BRILLOUIN PARA A ESTRUTURA ZINC BLENDE

Na prática, a escolha do número de quadrivetores  $\vec{e}$ , em geral, tal que o tempo de computação seja pequeno e se obtenha uma precisão razoável nos autovalores. Este é um dos motivos por que escolhemos o ponto  $\Gamma$ , centro da zona de Brillouin, para realizar nossos cálculos APW, pois sendo este o ponto de maior simetria do espaço recíproco um menor número de quadrivetores é necessário para garantir uma boa convergência.

Em nosso caso, fizemos o cálculo dos autovalores para



9, 11 e 15 quadrivetores. Como os resultados obtidos não diferiram muito, paramos o estudo da convergência e adotamos os autovaleores para quinze quadrivetores. Estes são dados na Tabela V.1, em unidades de  $\frac{\pi}{a}$ , para cada uma das representações irreduzíveis de  $G_0(\vec{k}_0)$ .

TABELA V.1: Quadrivetores para a expansão da função de Bloch, em unidades de  $\pi/a$ . O índice  $j$  é precedido de um sinal para distinguir as representações de mesma dimensão.

$\Gamma_1$	$\Gamma_2$	$\Gamma_{12}$	$\Gamma_{15}$	$\Gamma_{25}$
0 0 0 +1	0 8 4 -1	0 4 0 +1	2 2 2 -1	4 0 4 +1
2 2 2 +1	10 6 2 -1	4 0 4 +1	2 -2 2 -1	2 6 2 +1
2 -2 2 +1	10 -6 2 -1	2 6 2 +1	0 4 0 -2	2 -6 2 +1
0 4 0 +1	0 12 4 -1	2 -6 2 +1	4 0 4 -1	6 2 6 +1
4 0 4 +1	0 12 8 -1	0 8 0 +1	4 0 4 -2	6 -2 6 +1
2 6 2 +1	12 8 4 -1	6 2 6 +1	2 6 2 -1	0 8 4 +1
2 -6 2 +1	12 -8 4 -1	6 -2 6 +1	2 6 2 -2	0 8 4 +2
4 4 4 +1	14 6 2 -1	0 4 8 +1	2 -6 2 -1	0 8 4 +3
4 -4 4 +1	14 -6 2 -1	0 4 8 +2	2 -6 2 -2	4 8 4 +1
0 8 0 +1	0 4 16 -1	4 8 4 +1	4 4 4 -1	4 -8 4 +1
6 2 6 +1	14 10 2 -1	4 -8 4 +1	4 -4 4 -1	2 10 2 +1
6 -2 6 +1	14 -10 2 -1	2 10 2 +1	0 8 0 -2	2 -10 2 +1
0 4 8 +1	0 8 16 -1	2 -10 2 +1	6 2 6 -1	8 0 8 +1
4 8 4 +1	14 10 6 -1	8 0 6 +1	6 2 6 -2	10 6 2 +1
4 -8 4 +1	14 -10 6 -1	10 6 2 +1	6 -2 6 -1	10 6 2 +2

Também temos que limitar a soma em  $\ell$  na expressão dos elementos de matriz (II-31). No entanto, como aparecem as funções de Bessel nos termos  $C_{mm'}^\ell$  a série converge rapidamente. Consideramos os 13 primeiros valores de  $\ell$  desta série, o que garante uma precisão muito boa.

A seguir descrevemos as técnicas e como procedemos para determinar os autovalores e autofunções no ponto  $\Gamma$ . Os cálculos foram realizados num computador IBM-360 da PRODESP (Companhia de Processamento de Dados do Estado de São Paulo).

### V-1) AS DERIVADAS LOGARÍTMICAS

No cálculo dos elementos de matriz (II-31) primeiro calculamos a parte que não depende da simetria, ou seja:

$$R_n^2 \frac{U'_{n,\ell,E}(R_n)}{U_{n,\ell,E}(R_n)}$$

que são chamadas derivadas logarítmicas. Estas dependem implicitamente da energia e do potencial cristalino.

O programa APW calcula estas quantidades em função da energia, para cada valor do momentum angular  $\ell$  e para cada átomo na célula primitiva.

As funções  $U_{n,\ell,E}(r)$  são soluções da equação radial de Schrödinger (II-16), a qual pode ser integrada muito simplesmente na variável  $p = rU$ . Com esta mudança de variável a equação (II-16) se reduz a:

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

que não envolve mais a derivada primeira da função. Isto permite usarmos o método de Numerov na integração da equação (V-3), o qual se baseia na relação

$$p_n - 2p_{n-1} + p_{n-2} = \frac{h^2}{12} (\ddot{p}_n - 2\ddot{p}_{n-1} + \ddot{p}_{n-2}) + h^2 \ddot{p}_{n-1} \quad (V-4)$$

entre os valores de  $p$  e suas derivadas segunda nos pontos  $n$ ,  $n-1$  e  $n-2$  de uma rede com espaçamento  $h$ . Usamos a rede espa

cial de Herman e Skillman [32], e os valores de  $p_{n-1}$  e  $p_{n-2}$  são obtidos da solução assintótica da equação radial para  $r \ll 1$ .

Fornecemos como dados de entrada ao programa o "mesh" de energias onde se quer calcular as derivadas logarítmicas, o potencial muffin-tin, os raios das esferas APW, o número de  $\ell$ 's, e os valores iniciais de  $r U_{n,\ell,E}$  para cada átomo e cada valor do momentum angular  $\ell$ .

Nas Figuras V-2 e V-3 mostramos a dependência das derivadas logarítmicas com a energia, para os três primeiros valores do momentum angular. Tomamos 81 valores de energia num mesh regular de  $-2$  a  $+2$  Ry. Os cálculos foram feitos para 13 valores de  $\ell$ .

#### V-2) AS PARTES QUE DEPENDEM DA SIMETRIA

Em seguida calculamos as quantidades que dependem da simetria:  $A_{mm'}^\alpha$ ,  $B_{mm'}^\alpha$  e  $C_{mm'\ell}^\alpha$  definidas, respectivamente, em (II-32, 33, 34). Estas foram calculadas independentemente da energia e para cada representação irredutível de  $G_0(\vec{k}_0)$  separadamente.

Este cálculo envolve as funções de Bessel esféricas, soluções da equação radial de Schrödinger com potencial nulo, e os polinômios de Legendre.

Para as funções de Bessel uma subrotina é construída a partir das informações:

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

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

com a fórmula de recorrência

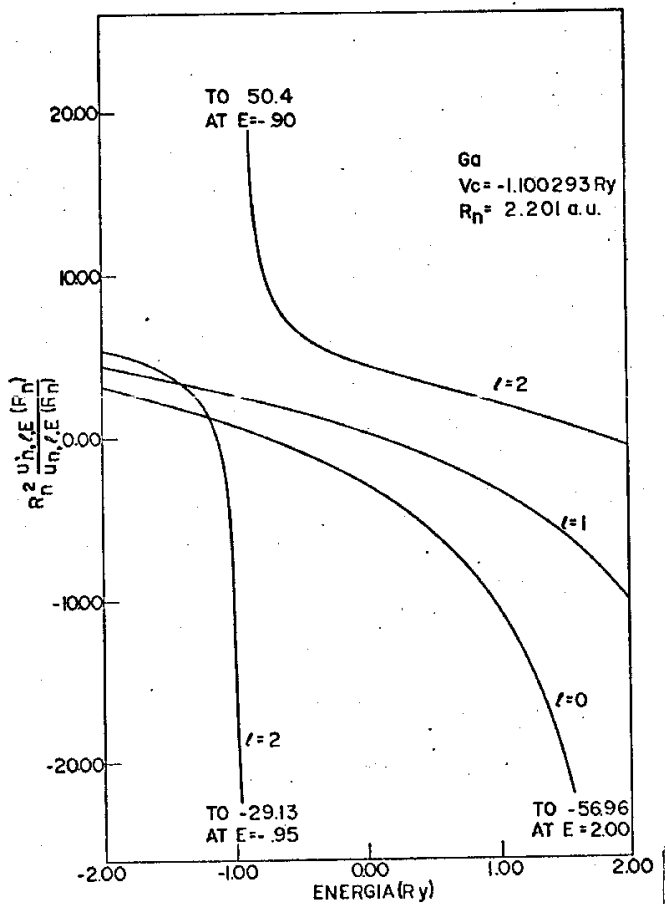


FIG. V-2 - DERIVADAS LOGARÍTMICAS PARA 0 Ga.

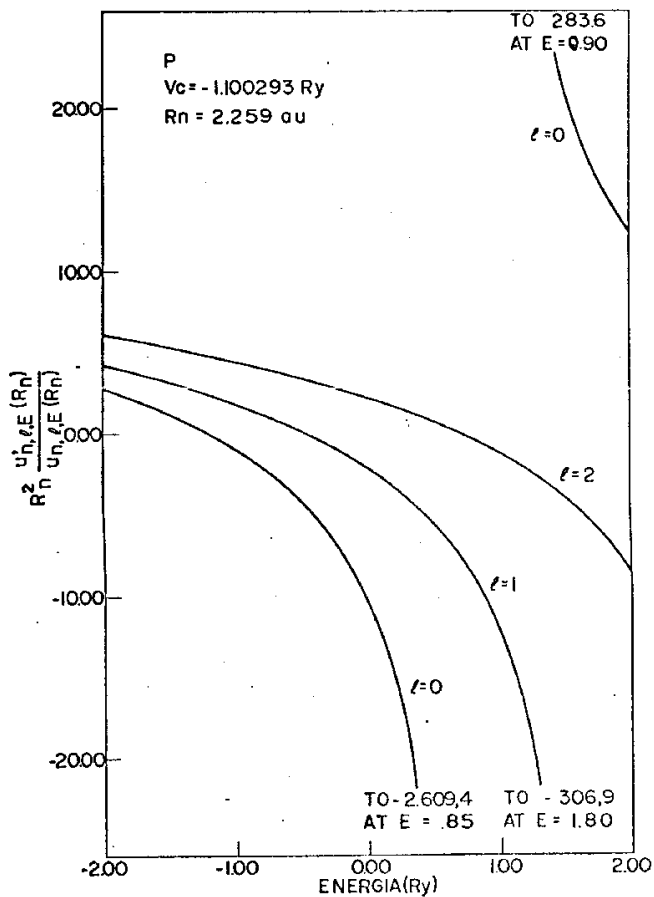


FIG. V-3 - DERIVADAS LOGARÍTMICAS PARA O P.

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

Os polinômios de Legendre são obtidos a partir da fórmula de recorrência:

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

e de  $P_0(x) = 1$  e  $P_1(x) = x$  .

Como entrada ao programa são dados a estrutura cristalina do material, as matrizes  $\Gamma_\alpha(R)_{ij}$  que representam as operações do grupo  $T_d$  (Tabela A.III), os quadrivetores, o parâmetro da rede, as coordenadas dos átomos na célula unitária, e os raios das esferas APW.

Então o programa constroi a equação secular de acordo com (II-31) e calcula o valor do determinante para cada uma das energias do mesh dado. O determinante é calculado pelo método de triangulação. Os autovalores de energia são aqueles valores de  $E$  que anulam o determinante.

Com o mesh de energias inicial apenas determinamos os autovalores aproximadamente. Depois repetimos os cálculos num mesh mais fino em torno dos valores obtidos, e assim podemos obter os autovalores com uma precisão muito boa.

O resultado é mostrado na Figura V-4 para dois valores do potencial constante fora das esferas. Em V-4a temos os níveis de energia em  $\Gamma$  para o valor do potencial constante igual à metade do valor do potencial comum (veja Fig. IV-2), em V-4b para um potencial constante que é a média do potencial cristalino na região fora das esferas. Cada nível é caracterizado pela representação irredutível do grupo de  $\Gamma$  segundo a qual sua função de onda se transforma e um índice superior para dis-

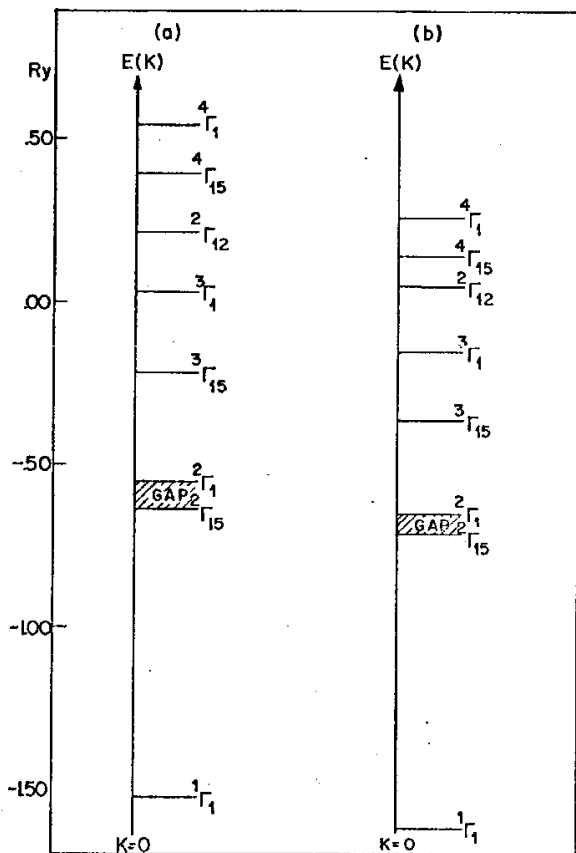


Fig.V-4 ESTRUTURA DE BANDAS EM  $K=0$  PARA  
 a)  $V_c = -.78875 Ry$  e b)  $V_c = -1.100293 Ry$

tinguir os diversos níveis de uma mesma simetria.

Na Figura V-5 temos a variação dos níveis  ${}^2\Gamma_{15}$  e  ${}^2\Gamma_1$ , que determinam o gap - veja Secção V-3), com o valor do potencial constante fora das esferas.

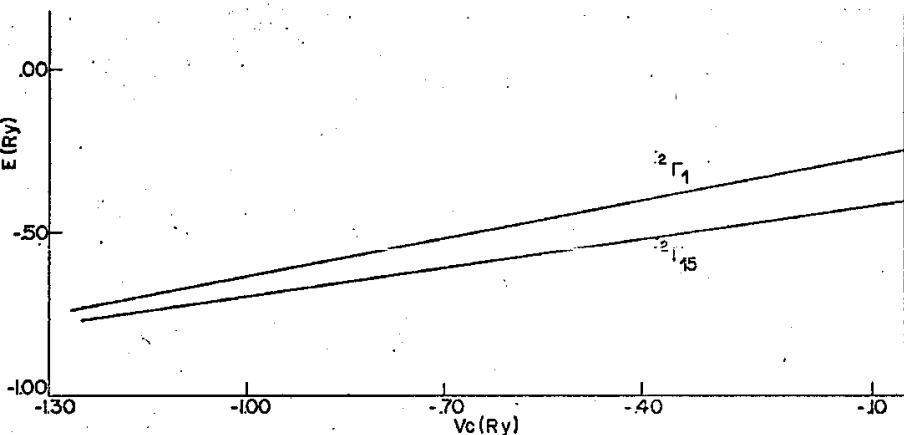


Fig.V-5. VARIACÃO DOS NÍVEIS DO GAP NO PONTO  $\Gamma$  COM O POTENCIAL CONSTANTE.

Finalmente, para cada um dos autovalores calculados, o programa determina os coeficientes da expansão das funções de onda (II-25).

### V-3) CONCLUSÕES

Inicialmente procuramos explicar como procedemos para determinar o gap de energia do nosso composto, a partir dos autovalores encontrados.

Vimos que a degenerescência de um nível é igual à dimensão da representação irredutível segundo a qual sua função de onda se transforma. Assim, os níveis  $\Gamma_1$  são não degenerados,



os níveis  $\Gamma_{12}$  são duplamente degenerados e os níveis  $\Gamma_{15}$  triplamente degenerados. Por outro lado, sabemos que a configuração eletrônica dos estados fundamentais do Ga e P são, respectivamente,  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p$  e  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$ .

Na Tabela V.2 mostramos a composição das funções de onda no ponto  $\Gamma$ , para  $V_C = -1.100$  Ry, e as energias correspondentes estão anotadas na segunda coluna. Esta composição foi di-

TABELA V.2: Composição das funções de onda no ponto  $\Gamma$  ( $V_C = -1.100293$  Ry).

Nível	ENERGIA ( $E - V_C$ )	ONDA PLANA	$\ell = 0$		$\ell = 1$		$\ell = 2$		$\ell = 3$		RESTO
			Ga	P	Ga	P	Ga	P	Ga	P	
1 $\Gamma_1$	-0.522730	0.34261	0.13651	0.51908	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00141	0.00021	0.00018
2 $\Gamma_1$	0.446342	0.35617	0.25397	0.37932	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00865	0.00158	0.00021
3 $\Gamma_1$	0.921471	0.63135	0.33622	0.00383	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00203	0.02568	0.00087
4 $\Gamma_1$	1.357933	0.89615	0.06560	0.02510	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00482	0.00077	0.00756
1 $\Gamma_{15}$	-0.985390	0.00660	0.00000	0.00000	0.00001	0.00177	0.99108	0.00032	0.00000	0.00001	0.00020
2 $\Gamma_{15}$	0.387165	0.25670	0.00000	0.00000	0.03628	0.66670	0.03582	0.00181	0.00243	0.00000	0.00027
3 $\Gamma_{15}$	0.733263	0.50209	0.00000	0.00000	0.32973	0.01161	0.00091	0.15167	0.00141	0.00183	0.00076
4 $\Gamma_{15}$	1.240186	0.82278	0.00000	0.00000	0.05966	0.01868	0.03512	0.02493	0.01341	0.02500	0.00041
1 $\Gamma_{12}$	-0.991053	0.00589	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.99374	0.00029	0.00000	0.00000	0.00008
2 $\Gamma_{12}$	1.148155	0.55951	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.09294	0.34525	0.00000	0.00000	0.00230

vidida em duas partes: a primeira parte nos diz o quanto a função de onda é não-localizada na região fora das esferas APW (região de onda plana), e a segunda o quanto a função de onda é localizada em torno dos átomos de Ga e P. A última parte foi separada pelo valor do momentum angular  $\ell$  para indicar o caráter atômico de cada função de onda.

Com estas idéias em mente começamos com a identificação do nível  $3d$  do Ga. Da Tabela V.2 notamos que os níveis

$^1\Gamma_{12}$  e  $^1\Gamma_{15}$  (que não aparecem na escala da Figura V-4), com aproximadamente a mesma energia, têm funções de onda bastante localizadas em torno do átomo de Ga para  $\ell=2$ . Também da Figura V-3 temos uma descontinuidade na derivada logarítmica, para  $\ell=2$ , justamente para energias próximas à destes níveis. Isto indica que estes níveis devem ser associados com o orbital atômico 3d do Ga, com 10 elétrons. As energias obtidas para estes níveis coincidem aproximadamente com os valores experimentais de Lane et alii.<sup>[33]</sup>

Os 8 elétrons de valência (3 do Ga e 5 do P) são distribuídos entre os níveis de energias imediatamente superiores: 2 em  $^1\Gamma_1$  e 6 em  $^2\Gamma_{15}$ . Portanto, o gap no ponto  $\Gamma$  é dado pela diferença em energia entre os níveis  $^2\Gamma_1$  e  $^2\Gamma_{15}$ , conforme Figura V-4.

Para  $V_C = -1.100 R_y$ , o gap de energia calculado  $\epsilon_g = 0.79$  eV é muito menor do que o valor encontrado na literatura<sup>[14,34]</sup>,  $\epsilon_g = 2.78$  eV. Para a transição  $^2\Gamma_{15} + ^3\Gamma_{15}$  obtemos 3.9 eV, enquanto que o valor experimental para esta transição é 4.8 eV<sup>[15,34]</sup>. Para  $V_C = -0.778 R_y$  obtivemos, respectivamente, 1.14 eV e 5.6 eV.

Da Figura V-5 vemos que a escolha do valor do potencial constante como parâmetro não é suficiente para ajustar o gap com o valor experimental. Por outro lado, análises dos espectros de eletrorefletância, que inclui todos os compostos III-V, indicam que correções spin-órbita não são importantes para este material.<sup>[15]</sup>

Muito provavelmente o responsável por estas discrepâncias é o potencial cristalino (na forma muffin-tin) usado nos cálculos. Em primeiro lugar, para compostos com estrutura zinc-blende a região de potencial constante representa 72% do volume da célula unitária; o que indica a necessidade de correções ao potencial fora das esferas APW. Também correções não esféri-

cas ao potencial dentro das esferas podem ser importantes.

É evidente que o cálculo no ponto  $\Gamma$  deve ser melhorado. Nosso objetivo, no entanto, é realizar um cálculo APW- $\vec{k} \cdot \vec{p}$  a partir dos resultados obtidos no ponto  $\Gamma$  e apresentados na Figura V-4b, apenas para ter uma estimativa da ordem de grandeza dos elementos de matriz do momento entre funções de onda em  $\Gamma$  e das energias. Depois faremos um cálculo APW- $\vec{k} \cdot \vec{p}$  semi-empírico a partir destes resultados.

## CAPÍTULO VI

### CÁLCULO NOS EIXOS DE SIMETRIA

No Capítulo III desenvolvemos o método  $\vec{k} \cdot \vec{P}$ , que é aqui usado para determinar os níveis de energia e funções de onda ao longo dos eixos  $\Delta$ ,  $A$  e  $\Sigma$  (veja Figura V-1) na primeira zona de Brillouin.

Precisamos resolver o determinante  $\vec{k} \cdot \vec{P}$  (III-5) para as energias  $E_n(\vec{k})$ , conhecidas as energias em  $\vec{k}_0$  e os elementos de matriz do momento entre funções de onda em  $\vec{k}_0$ . No Capítulo anterior vimos como foram obtidas as energias e funções de onda no ponto  $\Gamma$ . Neste Capítulo descrevemos o procedimento usado para o cálculo dos elementos de matriz do momento e na resolução do determinante da matriz  $\vec{k} \cdot \vec{P}$ .

#### VI-1) CÁLCULO DOS ELEMENTOS DE MATRIZ DO MOMENTO

Para calcular os elementos de matriz (III-6) primeiro observamos que  $\hat{P}$  se transforma para as operações de  $T_d$  como  $\Gamma_5$  e, como vimos, as funções de onda se transformam de acordo com um dos parceiros de uma das representações irredutíveis deste grupo. Portanto, um elemento de matriz  $\langle \Gamma_\alpha | \hat{P} | \Gamma_\beta \rangle$  só é diferente de zero se  $\Gamma_5 \otimes \Gamma_\beta$  contiver  $\Gamma_\alpha$ . Da Tabela de caracteres do grupo  $T_d$ , Tabela VI-3, obtemos para as representações irredutíveis de interesse (no range de energias pesquisado não obtivemos níveis com simetria  $\Gamma_2$  e  $\Gamma_{25}$ )

$$\Gamma_5 \otimes \Gamma_1 = \Gamma_5$$

$$\Gamma_5 \otimes \Gamma_{12} = \Gamma_5 \oplus \Gamma_{25}$$

$$\Gamma_5 \otimes \Gamma_{15} = \Gamma_1 \oplus \Gamma_{12} \oplus \Gamma_{15} \oplus \Gamma_{25}$$

(VI-1)

Então, concluímos que os únicos elementos de matriz de  $\hat{P}$  diferentes de zero são aqueles entre funções que se transformam de acordo com  $\Gamma_1$  e  $\Gamma_{15}$ , ou  $\Gamma_{12}$  e  $\Gamma_{15}$ , ou  $\Gamma_{15}$  e  $\Gamma_{15}$ .

Informações adicionais sobre a natureza destes elementos de matriz podem ser obtidas se, ao invés de calcularmos estas quantidades entre funções de onda que se transformam de acordo com uma das representações irredutíveis do grupo  $T_d$ , fizermos o cálculo entre funções que se transformam de acordo com uma das representações irredutíveis do grupo do operador. Estas funções de onda transformadas são relacionadas com as anteriores por

$$|\Gamma_{\alpha,i}^T\rangle = \sum_{j=1}^{n_{\alpha}} (U)_{ij} |\Gamma_{\alpha,j}\rangle, \quad (\text{VI-2})$$

onde a matriz  $U$  é obtida das equações (III-7) para as transformações nas matrizes.

Assim com o uso de teoria de grupo podemos relacionar os elementos de matriz de  $\hat{P}(\hat{P}_x, \hat{P}_y, \hat{P}_z)$  entre funções de onda não-transformadas e funções transformadas, o que simplifica bastante os cálculos. O resultado é mostrado na Tabela VI-1, onde

$$\begin{aligned} A &= \langle \Gamma_1^T | \hat{P}_x | \Gamma_{15,1} \rangle \\ B &= \langle \Gamma_{12,1}^T | \hat{P}_x | \Gamma_{15,1} \rangle \\ (i) C &= \langle \Gamma_{15,i}^T | \hat{P}_x | \Gamma_{15,i} \rangle, \quad i = 1, 2, 3. \end{aligned} \quad (\text{VI-3})$$

Um programa calcula estes elementos de matriz sendo dados o número de SAPW's usadas na expansão das funções de onda

TABELA VI-1: Elementos de matriz do momento diferentes de zero. As quantidades A, B e  $(i)C$  estão definidas em (VI-3) - veja também equação (VI-4).

$$\begin{aligned}
 \langle \Gamma_1 | \hat{P}_x | \Gamma_{15, 1} \rangle &= \langle \Gamma_1 | \hat{P}_y | \Gamma_{15, 2} \rangle = \langle \Gamma_1 | \hat{P}_z | \Gamma_{15, 3} \rangle = A \\
 \langle \Gamma_{12, 1} | \hat{P}_x | \Gamma_{15, 1} \rangle &= - \langle \Gamma_{12, 1} | \hat{P}_y | \Gamma_{15, 2} \rangle = - \sqrt{3} \langle \Gamma_{12, 2} | \hat{P}_x | \Gamma_{15, 1} \rangle \\
 &= - \sqrt{3} \langle \Gamma_{12, 2} | \hat{P}_y | \Gamma_{15, 2} \rangle = \\
 &= \frac{\sqrt{3}}{2} \langle \Gamma_{12, 2} | \hat{P}_z | \Gamma_{15, 3} \rangle = \frac{\sqrt{3}}{2} B \\
 \langle \Gamma_{15, 1} | \hat{P}_x | \Gamma_{15, 1} \rangle &= \langle \Gamma_{15, 2} | \hat{P}_y | \Gamma_{15, 2} \rangle = \langle \Gamma_{15, 3} | \hat{P}_z | \Gamma_{15, 3} \rangle = (1)C \\
 \langle \Gamma_{15, 1} | \hat{P}_y | \Gamma_{15, 1} \rangle &= \langle \Gamma_{15, 1} | \hat{P}_z | \Gamma_{15, 1} \rangle = \langle \Gamma_{15, 2} | \hat{P}_x | \Gamma_{15, 2} \rangle = \\
 &= \langle \Gamma_{15, 2} | \hat{P}_z | \Gamma_{15, 2} \rangle = \langle \Gamma_{15, 3} | \hat{P}_x | \Gamma_{15, 3} \rangle = \\
 &= \langle \Gamma_{15, 3} | \hat{P}_y | \Gamma_{15, 3} \rangle = \frac{(2)C + (3)C}{2} \\
 \langle \Gamma_{15, 1} | \hat{P}_z | \Gamma_{15, 2} \rangle &= \langle \Gamma_{15, 1} | \hat{P}_y | \Gamma_{15, 3} \rangle = \langle \Gamma_{15, 2} | \hat{P}_z | \Gamma_{15, 1} \rangle = \\
 &= \langle \Gamma_{15, 2} | \hat{P}_x | \Gamma_{15, 3} \rangle = \langle \Gamma_{15, 3} | \hat{P}_y | \Gamma_{15, 1} \rangle = \\
 &= \langle \Gamma_{15, 3} | \hat{P}_x | \Gamma_{15, 2} \rangle = \frac{(3)C - (2)C}{2}
 \end{aligned}$$

em  $\Gamma$ , os coeficientes desta expansão, os quadrivetores, as matrizes para a transformação (VI-2), as operações do grupo de  $\hat{P}_x$  e a estrutura do material:

Ainda mais simplificações foram obtidas como resultado destes cálculos. Foi observado que:\*

$$(1)C = 0 \quad \text{e} \quad (2)C = (3)C = C \quad (\text{VI-4})$$

para todos os níveis com simetria  $\Gamma_{15}$ .

\* Veja fatoração da matriz  $\vec{k} \cdot \vec{P}$  na direção  $[100]$ : faixas  $\Delta_3$  e  $\Delta_4$ .

Os valores dos demais elementos de matriz se encontram na Tabela VI-2, onde ãs quantidades A , B e C definidas por

TABELA VI-2: Elementos de matriz de  $\hat{p}_x$  entre funções de onda transformadas:  $A_{n,m} = \langle {}^n \Gamma_1^T | \hat{p}_x | {}^m \Gamma_{15,1}^T \rangle$ ,  $B_{n,m} = \langle {}^n \Gamma_{12,1}^T | \hat{p}_x | {}^m \Gamma_{15,1}^T \rangle$  e  $C_{n,m} = \langle {}^n \Gamma_{15,3}^T | \hat{p}_x | {}^m \Gamma_{15,3}^T \rangle$ .

ELEMENTO	PARTE REAL	PARTE IMAGINÁRIA
A <sub>1,1</sub>	0.051	-0.044
A <sub>1,3</sub>	0.062	0.138
A <sub>2,1</sub>	0.126	0.105
A <sub>2,3</sub>	0.160	-0.107
A <sub>3,1</sub>	-0.004	0.065
A <sub>3,3</sub>	-1.090	-0.393
A <sub>4,1</sub>	0.098	-0.013
A <sub>4,3</sub>	-0.008	0.055
B <sub>1,1</sub>	-0.001	-0.001
B <sub>1,3</sub>	-0.007	0.027
B <sub>2,1</sub>	0.075	-0.027
B <sub>2,3</sub>	-0.050	-0.362
C <sub>1,1</sub>	0.044	0.000
C <sub>1,3</sub>	-2.018	-0.595
C <sub>2,2</sub>	0.001	0.000
C <sub>2,4</sub>	0.076	-0.115
C <sub>3,4</sub>	-0.649	-0.251

ELEMENTO	PARTE REAL	PARTE IMAGINÁRIA
A <sub>1,2</sub>	0.292	-0.217
A <sub>1,4</sub>	-0.040	0.002
A <sub>2,2</sub>	0.710	0.684
A <sub>2,4</sub>	-0.021	-0.095
A <sub>3,2</sub>	-0.005	0.036
A <sub>3,4</sub>	-0.003	0.002
A <sub>4,2</sub>	-0.190	0.011
A <sub>4,4</sub>	-1.132	-0.661
B <sub>1,2</sub>	-0.059	-0.003
B <sub>1,4</sub>	-0.101	-0.074
B <sub>2,2</sub>	1.548	-0.568
B <sub>2,4</sub>	1.491	0.360
C <sub>1,2</sub>	0.010	-1.308
C <sub>1,4</sub>	1.316	-1.709
C <sub>2,3</sub>	0.948	0.210
C <sub>3,3</sub>	0.001	0.000
C <sub>4,4</sub>	-0.001	0.000

(VI-3) e (VI-4) foram acrescentados os índices  $n$  e  $m$  para distinguir entre os diversos estados com uma mesma simetria. Mesmo para os elementos de matriz onde se obteve razoável convergência, esta não pode ser considerada boa quando comparada com a obtida no cálculo dos autovalores e funções de onda no ponto  $\Gamma$ . Isto indica a necessidade de aumentarmos o número de funções de onda simetrizadas no cálculo dos elementos de matriz do momento. Os valores tabelados são aqueles para 15 SAPW's.

### VI-2) FATORAÇÃO DA MATRIZ $\vec{K} \cdot \vec{P}$ NOS EIXOS $\Delta$ , $A$ e $\Sigma$ .

Com os elementos de matriz calculados na secção anterior e da Tabela VI-1 podemos construir a matriz  $\vec{K} \cdot \vec{P}$  para os 20 estados base calculados em  $\vec{k}=0$ .

O hamiltoniano correspondente pode ser fatorado se considerarmos que a simetria do termo  $\vec{K} \cdot \vec{P}$  é reduzida quando nos afastamos do ponto  $\Gamma$  ao longo dos eixos de simetria na zona de Brillouin. O termo  $\vec{K} \cdot \vec{P}$  é invariante somente sob as operações do grupo do vetor de onda  $\vec{K}$ , que é um subgrupo do grupo de  $\Gamma$ .

Nas Tabelas VI-3 a VI-6 apresentamos os caracteres para as representações irredutíveis dos grupos de  $\Gamma$ ,  $\Delta$ ,  $A$  e  $\Sigma$ ; respectivamente. Com referência às Tabelas A-I e A-III (Apêndice A) e usando a notação de Wood, temos que o grupo de  $\Delta$  é constituído das operações  $R_1$ ,  $R_3$ ,  $R_{37}$  e  $R_{40}$ . Cada operação constitui uma classe e portanto temos as quatro representações uni

TABELA VI-3: Tabela de caracteres para as representações do grupo de  $\Gamma$ .

	E	$3C_4^2$	$8C_3$	$6C_2$	$6C_2$
$\Gamma_1$	1	1	1	1	1
$\Gamma_2$	1	1	1	-1	-1
$\Gamma_{12}$	2	2	-1	0	0
$\Gamma_{15}$	3	-1	0	-1	1
$\Gamma_{25}$	3	-1	0	1	-1



dimensionais  $\Delta_1, \Delta_2, \Delta_3$  e  $\Delta_4$ . O grupo de  $\Lambda$  compreende as operações  $R_1, R_{17}, R_{18}, R_{38}, R_{39}$  e  $R_{40}$ . Neste caso temos duas representações unidimensionais  $\Lambda_1$  e  $\Lambda_2$  e uma bi-dimensional  $\Lambda_3$ . As operações  $R_1$  e  $R_{39}$  constituem o grupo de  $\Sigma$  com as duas representações unidimensionais  $\Sigma_1$  e  $\Sigma_2$ .

Das tabelas de caracteres dos grupos de  $\vec{k}_0$  e de  $\vec{k}$  podemos decompor as representações irreduzíveis do grupo de  $\Gamma$  nas representações irreduzíveis do grupo de  $\vec{k}$ . O resultado é mostrado na Tabela VI-7, que é comumente chamada tabela de compatibilidade. Destas relações de compatibilidade, que dão os "splittings" das degenerescências quando evoluímos ao longo dos eixos de simetria, e das propriedades de transformação das funções base (Tabela A-II), podemos fatorar a matriz  $\vec{k} \cdot \vec{p}$  ao longo dos eixos  $\Delta, \Lambda$  e  $\Sigma$ .

TABELA VI-4: Tabela de caracteres para as representações do grupo de  $\Delta$ .

	E	$C_2^x$	$JC_2$	$JC_2$
$\Delta_1$	1	1	1	1
$\Delta_2$	1	1	-1	-1
$\Delta_3$	1	-1	1	-1
$\Delta_4$	1	-1	-1	1

TABELA VI-5: Tabela de caracteres para as representações do grupo de  $\Lambda$ .

	E	$2C_3$	$3JC_2$
$\Lambda_1$	1	1	1
$\Lambda_2$	1	1	-1
$\Lambda_3$	2	-1	0

TABELA VI-6: Tabela de caracteres para as representações do grupo de  $\Sigma$ .

	E	$JC_2$
$\Sigma_1$	1	1
$\Sigma_2$	1	-1

TABELA VI-7: Tabela de compatibilidade entre as representações do grupo de  $\Gamma$  e os grupos de  $\Delta, \Lambda$  e  $\Sigma$ .

$\Gamma$	$\Delta$	$\Lambda$	$\Sigma$
$\Gamma_1$	$\Delta_1$	$\Lambda_1$	$\Sigma_1$
$\Gamma_2$	$\Delta_2$	$\Lambda_2$	$\Sigma_2$
$\Gamma_{12}$	$\Delta_1 + \Delta_2$	$\Lambda_3$	$\Sigma_1 + \Sigma_2$
$\Gamma_{15}$	$\Delta_1 + \Delta_3 + \Delta_4$	$\Lambda_1 + \Lambda_3$	$2\Sigma_1 + \Sigma_2$
$\Gamma_{25}$	$\Delta_2 + \Delta_3 + \Delta_4$	$\Lambda_2 + \Lambda_3$	$\Sigma_1 + 2\Sigma_2$

DIREÇÃO [100] - EIXO  $\Delta$ .

Nesta direção temos que  $|\Gamma_1\rangle$  e  $|\Gamma_{15,1}\rangle$  se transformam como  $\Delta_1$ , sendo necessário uma transformação nas outras funções base. Requerendo que

$$\begin{aligned} |\Gamma_{12,1}^T\rangle &= \frac{\sqrt{3}}{2} |\Gamma_{12,1}\rangle - \frac{1}{2} |\Gamma_{12,2}\rangle \\ |\Gamma_{12,2}^T\rangle &= \frac{1}{2} |\Gamma_{12,1}\rangle + \frac{\sqrt{3}}{2} |\Gamma_{12,2}\rangle \\ |\Gamma_{15,2}^T\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|\Gamma_{15,2}\rangle - |\Gamma_{15,3}\rangle) \\ |\Gamma_{15,3}^T\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|\Gamma_{15,2}\rangle + |\Gamma_{15,3}\rangle) \end{aligned} \quad (\text{VI-5})$$

se transformem como  $\Delta_1$ ,  $\Delta_2$ ,  $\Delta_3$  e  $\Delta_4$ , respectivamente, obtemos a matriz  $\vec{K} \cdot \vec{P}$  seguinte:

$$\begin{array}{c} \langle \Gamma_{1,1} | \\ \langle \Gamma_{12,1}^T | \\ \langle \Gamma_{15,1} | \\ \langle \Gamma_{12,2}^T | \\ \langle \Gamma_{15,2}^T | \\ \langle \Gamma_{15,3}^T | \end{array} \left\| \begin{array}{cccccc} & \Delta_1 & & \Delta_2 & \Delta_3 & \Delta_4 \\ |\Gamma_{1,1}\rangle & |\Gamma_{12,1}^T\rangle & |\Gamma_{15,1}\rangle & |\Gamma_{12,2}^T\rangle & |\Gamma_{15,2}^T\rangle & |\Gamma_{15,3}^T\rangle \\ 0 & 0 & Ak_x & \vdots & 0 & 0 \\ 0 & 0 & Bk_x & \vdots & 0 & 0 \\ A^*k_x & B^*k_x & 0 & \vdots & 0 & 0 \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ 0 & 0 & 0 & \vdots & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \vdots & -Ck_x & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \vdots & 0 & Ck_x \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \end{array} \right\| \quad (\text{VI-6})$$

Da matriz acima podemos concluir várias propriedades das faixas de energia de um elétron, no eixo  $\Delta$ , num cristal com estrutura zinc blende. (Para fixar melhor estas idéias, continuaremos pensando no esquema de níveis obtido no ponto  $\Gamma$  para o GaP, mostrado na Figura V-4b.)

- (1) Vemos que o hamiltoniano  $20 \times 20$  pode ser fatorado em um  $10 \times 10$  (faixas  $\Delta_1$ ), dois  $4 \times 4$  (faixas  $\Delta_3$  e  $\Delta_4$ ) e um  $2 \times 2$  (faixas  $\Delta_2$ )
- (2) Como o estado  $|\Gamma_{12,2}^T\rangle$  não interage com nenhum outro, as faixas com simetria  $\Delta_2$  são do tipo elétron livre.
- (3) As faixas  $\Delta_3$  e  $\Delta_4$  são degeneradas, embora sejam faixas associadas com representações diferentes, pois observamos que uma operação da classe  $JC_4$  (rotação de  $90^\circ$  em torno do eixo  $\Delta$  seguida por uma inversão) seguida por uma operação de reversão temporal (leva  $\vec{k}$  em  $-\vec{k}$ ) converte uma função de onda pertencente a  $\Delta_3$  em uma pertencente a  $\Delta_4$ , enquanto que  $\vec{k}$  e o hamiltoniano permanecem invariante. Estas faixas, que se originam nos estados  $\Gamma_{15}$ , são obtidas da diagonalização da matriz  $4 \times 4$  dada abaixo

$$\begin{vmatrix} \epsilon_{1,1} + C_{1,1} k_X & C_{1,2} k_X & C_{1,3} k_X & C_{1,4} k_X \\ C_{1,2}^* k_X & \epsilon_{2,2} + C_{2,2} k_X & C_{2,3} k_X & C_{2,4} k_X \\ C_{1,3}^* k_X & C_{2,3}^* k_X & \epsilon_{3,3} + C_{3,3} k_X & C_{3,4} k_X \\ C_{1,4}^* k_X & C_{2,4}^* k_X & C_{3,4}^* k_X & \epsilon_{4,4} + C_{4,4} k_X \end{vmatrix}, \quad (\text{VI-7})$$

onde  $\epsilon_n = E(\Gamma_{15}) + k_X^2$ .

- (4) As faixas  $\Delta_1$ , que se originam em  $\Gamma_1$ ,  $\Gamma_{12}$  e  $\Gamma_{15}$ , são obtidas da matriz  $10 \times 10$

$$\begin{vmatrix} \epsilon_{1,1} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & A_{1,1} k_X & A_{1,2} k_X & A_{1,3} k_X & A_{1,4} k_X \\ 0 & \epsilon_{1,2} & 0 & 0 & 0 & 0 & A_{2,1} k_X & A_{2,2} k_X & A_{2,3} k_X & A_{2,4} k_X \\ 0 & 0 & \epsilon_{1,3} & 0 & 0 & 0 & A_{3,1} k_X & A_{3,2} k_X & A_{3,3} k_X & A_{3,4} k_X \\ 0 & 0 & 0 & \epsilon_{1,4} & 0 & 0 & A_{4,1} k_X & A_{4,2} k_X & A_{4,3} k_X & A_{4,4} k_X \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \epsilon_{12,1} & 0 & B_{1,1} k_X & B_{1,2} k_X & B_{1,3} k_X & B_{1,4} k_X \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \epsilon_{12,2} & B_{2,1} k_X & B_{2,2} k_X & B_{2,3} k_X & B_{2,4} k_X \\ A_{1,1}^* k_X & A_{2,1}^* k_X & A_{3,1}^* k_X & A_{4,1}^* k_X & B_{1,1}^* k_X & B_{2,1}^* k_X & \epsilon_{15,1} & 0 & 0 & 0 \\ A_{1,2}^* k_X & A_{2,2}^* k_X & A_{3,2}^* k_X & A_{4,2}^* k_X & B_{1,2}^* k_X & B_{2,2}^* k_X & 0 & \epsilon_{15,2} & 0 & 0 \\ A_{1,3}^* k_X & A_{2,3}^* k_X & A_{3,3}^* k_X & A_{4,3}^* k_X & B_{1,3}^* k_X & B_{2,3}^* k_X & 0 & 0 & \epsilon_{15,3} & 0 \\ A_{1,4}^* k_X & A_{2,4}^* k_X & A_{3,4}^* k_X & A_{4,4}^* k_X & B_{1,4}^* k_X & B_{2,4}^* k_X & 0 & 0 & 0 & \epsilon_{15,4} \end{vmatrix} \quad (\text{VI-8})$$

onde  $\epsilon_{\alpha,n} = E(\Gamma_\alpha) + k_X^2$ .

DIREÇÃO [111] - EIXO A.

Nesta direção temos que  $|\Gamma_1\rangle$  se transforma como  $\Lambda_1$ ,  $|\Gamma_{12,1}\rangle$  se transforma como  $\Lambda_{3,1}$  e  $|\Gamma_{12,2}\rangle$  como  $\Lambda_{3,2}$ . Então, só se faz necessária uma transformação na base de  $\Gamma_{15}$ . Requerendo que

$$\begin{aligned} |\Gamma_{15,1}^T\rangle &= \frac{1}{\sqrt{3}} (|\Gamma_{15,1}\rangle + |\Gamma_{15,2}\rangle + |\Gamma_{15,3}\rangle) \\ |\Gamma_{15,2}^T\rangle &= -\frac{1}{\sqrt{2}} (|\Gamma_{15,1}\rangle - |\Gamma_{15,2}\rangle) \\ |\Gamma_{15,3}^T\rangle &= \frac{1}{\sqrt{6}} (|\Gamma_{15,1}\rangle + |\Gamma_{15,2}\rangle - 2|\Gamma_{15,3}\rangle) \end{aligned} \quad (\text{VI-9})$$

se transformem como  $\Lambda_1$ ,  $\Lambda_{3,1}$  e  $\Lambda_{3,2}$ , respectivamente, temos a matriz

	$\Lambda_1$		$\Lambda_{3,1}$		$\Lambda_{3,2}$		
	$ \Gamma_{1,1}\rangle$	$ \Gamma_{15,1}^T\rangle$	$ \Gamma_{12,1}\rangle$	$ \Gamma_{15,2}^T\rangle$	$ \Gamma_{12,2}\rangle$	$ \Gamma_{15,3}^T\rangle$	
$\langle\Gamma_{1,1} $	0	$\frac{\sqrt{3}}{3} Ak$	0	0	0	0	(VI-10)
$\langle\Gamma_{15,1}^T $	$\frac{\sqrt{3}}{3} A^* k$	$2Ck$	0	0	0	0	
$\langle\Gamma_{12,1} $	0	0	0	$-\frac{\sqrt{3}}{2} Bk$	0	0	
$\langle\Gamma_{15,2}^T $	0	0	$-\frac{\sqrt{3}}{2} B^* k$	$-Ck$	0	0	
$\langle\Gamma_{12,2} $	0	0	0	0	0	$-\frac{\sqrt{3}}{2} Bk$	
$\langle\Gamma_{15,3}^T $	0	0	0	0	$-\frac{\sqrt{3}}{2} B^* k$	$-Ck$	

onde  $k^2 = k_x^2 + k_y^2 + k_z^2$  com  $k_x = k_y = k_z$ .

Na matriz acima vemos que o hamiltoniano pode ser fatorado em um  $8 \times 8$  (faixas  $\Lambda_1$ ) e um  $6 \times 6$  (faixas  $\Lambda_3$ ). As 6 faixas  $\Lambda_3$  duplamente degeneradas, que se originam nos estados  $\Gamma_{12}$  e  $\Gamma_{15}$ ,

são obtidas da diagonalização da matriz

$$\begin{vmatrix} \epsilon_{12,1} & 0 & aB_{1,1}k & aB_{1,2}k & aB_{1,3}k & aB_{1,4}k \\ 0 & \epsilon_{12,2} & aB_{2,1}k & aB_{2,2}k & aB_{2,3}k & aB_{2,4}k \\ aB_{1,1}^*k & aB_{2,1}^*k & \epsilon_{15,1} - C_{1,1}k & -C_{1,2}k & -C_{1,3}k & -C_{1,4}k \\ aB_{1,2}^*k & aB_{2,2}^*k & -C_{1,2}^*k & \epsilon_{15,2} - C_{2,2}k & -C_{2,3}k & -C_{2,4}k \\ aB_{1,3}^*k & aB_{2,3}^*k & -C_{1,3}^*k & -C_{2,3}^*k & \epsilon_{15,3} - C_{3,3}k & -C_{3,4}k \\ aB_{1,4}^*k & aB_{2,4}^*k & -C_{1,4}^*k & -C_{2,4}^*k & -C_{3,4}^*k & \epsilon_{15,4} - C_{4,4}k \end{vmatrix}, \quad (\text{VI-11})$$

onde  $a = -\sqrt{\frac{3}{2}}$  e  $\epsilon_{\alpha,n} = E(\Gamma_{\alpha}) + k^2$ . As faixas  $\Lambda_1$ , que se originam nos estados com simetria  $\Gamma_1$  e  $\Gamma_{15}$ , são dados por

$$\begin{vmatrix} \epsilon_{1,1} & 0 & 0 & 0 & bA_{1,1}k & bA_{1,2}k & bA_{1,3}k & bA_{1,4}k \\ 0 & \epsilon_{1,2} & 0 & 0 & bA_{2,1}k & bA_{2,2}k & bA_{2,3}k & bA_{2,4}k \\ 0 & 0 & \epsilon_{1,3} & 0 & bA_{3,1}k & bA_{3,2}k & bA_{3,3}k & bA_{3,4}k \\ 0 & 0 & 0 & \epsilon_{1,4} & bA_{4,1}k & bA_{4,2}k & bA_{4,3}k & bA_{4,4}k \\ bA_{1,1}^*k & bA_{2,1}^*k & bA_{3,1}^*k & bA_{4,1}^*k & \epsilon_{15,1} + 2C_{1,1}k & 2C_{1,2}k & 2C_{1,3}k & 2C_{1,4}k \\ bA_{1,2}^*k & bA_{2,2}^*k & bA_{3,2}^*k & bA_{4,2}^*k & 2C_{1,2}^*k & \epsilon_{15,2} + 2C_{2,2}k & 2C_{2,3}k & 2C_{2,4}k \\ bA_{1,3}^*k & bA_{2,3}^*k & bA_{3,3}^*k & bA_{4,3}^*k & 2C_{1,3}^*k & 2C_{2,3}^*k & \epsilon_{15,3} + 2C_{3,3}k & 2C_{3,4}k \\ bA_{1,4}^*k & bA_{2,4}^*k & bA_{3,4}^*k & bA_{4,4}^*k & 2C_{1,4}^*k & 2C_{2,4}^*k & 2C_{3,4}^*k & \epsilon_{15,4} + 2C_{4,4}k \end{vmatrix}, \quad (\text{VI-12})$$

onde  $b = \frac{\sqrt{3}}{3}$  e  $\epsilon_{\alpha,n}$  é definido como em (VI-11).

DIREÇÃO [110] - EIXO  $\Sigma$ .

Nesta direção temos que  $|\Gamma_{1,1}\rangle$  e  $|\Gamma_{15,2}\rangle$  se transformam como  $\Sigma_1$ , sendo necessária uma transformação nas outras fun-

ções da base. Sejam,

$$\begin{aligned}
 |\Gamma_{12}, 1\rangle &= \frac{\sqrt{3}}{2} |\Gamma_{12}, 1\rangle + \frac{1}{2} |\Gamma_{12}, 2\rangle \\
 |\Gamma_{12}, 2\rangle &= -\frac{1}{2} |\Gamma_{12}, 1\rangle + \frac{\sqrt{3}}{2} |\Gamma_{12}, 2\rangle \\
 |\Gamma_{15}, 1\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|\Gamma_{15}, 1\rangle + |\Gamma_{15}, 3\rangle) \\
 |\Gamma_{15}, 3\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|\Gamma_{15}, 1\rangle - |\Gamma_{15}, 3\rangle)
 \end{aligned}
 \tag{VI-13}$$

tais que  $|\Gamma_{12}, 1\rangle$  e  $|\Gamma_{15}, 1\rangle$  se transformam como  $\Sigma_1$  e  $|\Gamma_{12}, 2\rangle$  e  $|\Gamma_{15}, 3\rangle$  como  $\Sigma_2$ . Então, a matriz  $\vec{K} \cdot \vec{P}$  neste caso é

	$\Sigma_1$				$\Sigma_2$	
	$ \Gamma_{12}, 1\rangle$	$ \Gamma_{15}, 1\rangle$	$ \Gamma_{12}, 2\rangle$	$ \Gamma_{15}, 3\rangle$	$ \Gamma_{12}, 1\rangle$	$ \Gamma_{15}, 3\rangle$
$\langle \Gamma_{12}, 1  $	0	0	$\sqrt{2} Ak_x$	$Ak_x$	0	0
$\langle \Gamma_{15}, 1  $	0	0	$\frac{\sqrt{2}}{2} Bk_x$	0	0	0
$\langle \Gamma_{12}, 2  $	$\sqrt{2} A^* k_x$	$\frac{\sqrt{2}}{2} B^* k_x$	0	$\sqrt{2} Ck_x$	0	0
$\langle \Gamma_{15}, 3  $	$A^* k_x$	0	0	0	0	0
$\langle \Gamma_{12}, 1  $	0	0	0	0	0	$-\frac{\sqrt{3}}{2} Bk_x$
$\langle \Gamma_{15}, 3  $	0	0	0	0	$-\frac{\sqrt{3}}{2} B^* k_x$	0

(VI-14)

onde  $k_x = k_y$  e  $k_z = 0$

Portanto, o hamiltoniano nesta direção é fatorado em um  $6 \times 6$  (faixas  $\Sigma_2$ ) e em  $14 \times 14$  (faixas  $\Sigma_1$ ). As 6 faixas  $\Sigma_2$ , que se originam em  $\Gamma_{12}$  e  $\Gamma_{15}$ , são obtidas da diagonalização da matriz

$$\begin{vmatrix}
 \epsilon_{12,1} & 0 & aB_{1,1}k_x & aB_{1,2}k_x & aB_{1,3}k_x & aB_{1,4}k_x \\
 0 & \epsilon_{12,2} & aB_{2,1}k_x & aB_{2,2}k_x & aB_{2,3}k_x & aB_{2,4}k_x \\
 aB_{1,1}^*k_x & aB_{2,1}^*k_x & \epsilon_{15,1} & 0 & 0 & 0 \\
 aB_{1,2}^*k_x & aB_{2,2}^*k_x & 0 & \epsilon_{15,2} & 0 & 0 \\
 aB_{1,3}^*k_x & aB_{2,3}^*k_x & 0 & 0 & \epsilon_{15,3} & 0 \\
 aB_{1,4}^*k_x & aB_{2,4}^*k_x & 0 & 0 & 0 & \epsilon_{15,4}
 \end{vmatrix} \quad , \quad (VI-15)$$

onde  $a = -\sqrt{3/2}$  e  $\epsilon_{\alpha,n} = E(\Gamma_\alpha) + \sqrt{2} k_x$ . As 14 faixas  $\Sigma_1$  (uma para cada estado  $\Gamma_1$  e  $\Gamma_{12}$  e duas por estado com simetria  $\Gamma_{15}$ ) são obtidas de uma matriz  $14 \times 14$  que segue imediatamente de (VI-14). Não a escreveremos aqui por questão de espaço, ou não ser necessária em discussões futuras.

### VI-3) RESULTADOS DO CÁLCULO $\vec{k} \cdot \vec{p}$ DE PRIMEIROS PRINCÍPIOS.

Então, para obter as faixas de energia ao longo dos eixos  $\Delta$ ,  $\Lambda$  e  $\Sigma$  basta diagonalizar as matrizes (VI-7,8,11,12,15) e a matriz para as faixas  $\Sigma_1$  (não explicitada). Um programa calcula as energias  $E_n(\vec{k})$  e os coeficientes  $C_{n,m}^{i,j}$  da equação (III-4), sendo dados de entrada os elementos de matriz, as energias no ponto  $\Gamma$ , o número de pontos ao longo do eixo considerado e a direção deste eixo no espaço recíproco.

Inicialmente calculamos as faixas para os níveis de energias da Figura V-4b e os elementos de matriz da Tabela VI-2, em 10 pontos de cada eixo de simetria  $\Delta$ ,  $\Lambda$  e  $\Sigma$ . Os resultados são mostrados nas Figuras VI-1, VI-2 e VI-3. Isto constitui o que chamamos um "cálculo  $\vec{k} \cdot \vec{p}$  de primeiros princípios", isto é, a partir dos níveis de energia e elementos de matriz do momento calculados em  $\vec{k}_0$  (no nosso caso o ponto  $\Gamma$  e utilizando o método

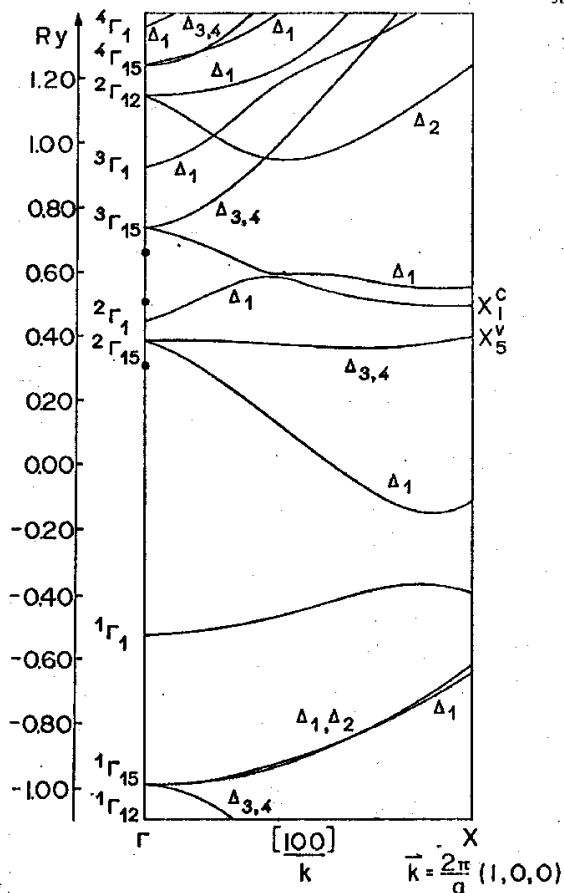


Fig. VI-1 Faixas de energia  $\vec{k} \cdot \vec{P}$  na direção  $\Delta$ .



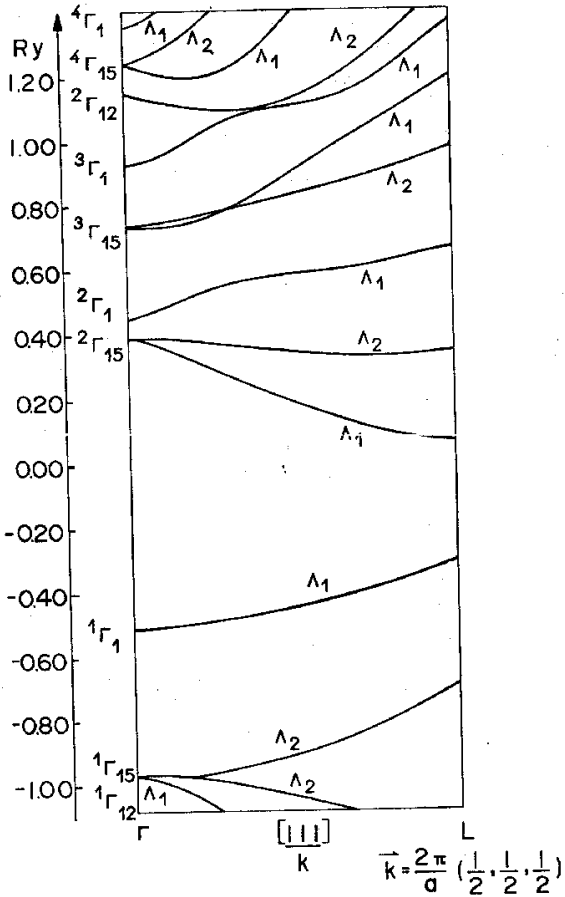


Fig.VI-2 Faixas de energia  $\vec{k} \cdot \vec{P}$  na direção  $\Lambda$ .

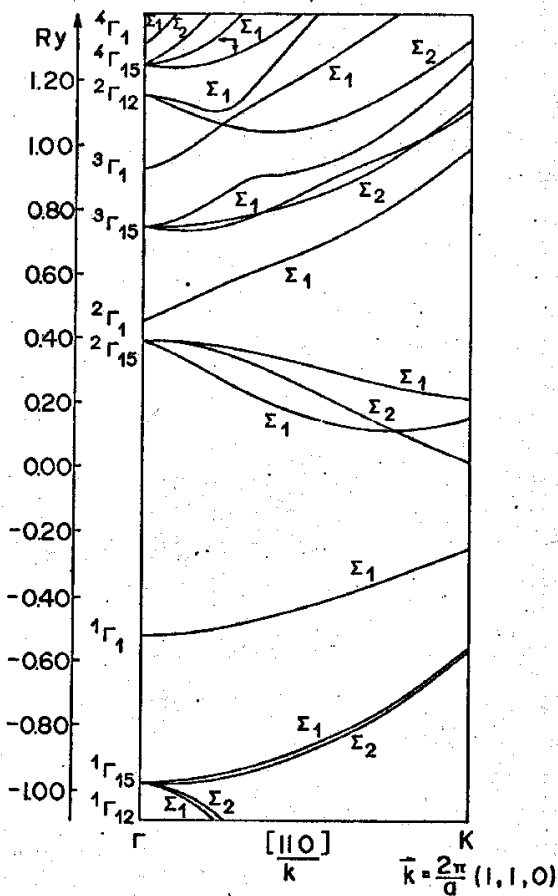


Fig. VI-3 Falhas de energia  $\vec{k} \cdot \vec{P}$  na direção  $\Sigma$ .

APW em sua versão mais simples) se calcula as faixas de energias em K pelo método K.P.

Qualitativamente os resultados obtidos podem ser considerados bons. Apenas na direção  $\Delta$  observamos nas faixas que determinam o gap que  $\chi_s^v > {}^2\Gamma_{15}$   $\chi_1^c > {}^2\Gamma_{15}$ . O GaP é um semicondutor de gap indireto com o topo da faixa de valência no ponto  $\Gamma$  (estado  ${}^2\Gamma_{15}$ ) e o mínimo da faixa de condução no ponto  $\chi$ . Os resultados experimentais de Zallen e Paul deram para este gap o valor de 2,22 eV<sup>[14]</sup>. Outras transições interbandas são conhecidas (veja seção seguinte) e nenhuma delas foi reproduzida em nossos cálculos. Isto já era esperado porque os nossos resultados em  $\Gamma$  não reproduziram os gaps experimentais conhecidos.

No entanto, usaremos as faixas de energias mostradas nas Figuras B-1, 2, 3 (obtidas a partir dos níveis da Figura V-4b e elementos de matriz do momento da Tabela B-I; Apêndice B) como ponto de partida para estudarmos as variações destas faixas com os níveis em  $\Gamma$  e os elementos de matriz do momento.

#### VI-4) RESULTADOS DO CÁLCULO $\vec{k}\cdot\vec{p}$ SEMI-EMPÍRICO

Tendo a estrutura de níveis no ponto  $\Gamma$  poderíamos tentar um cálculo  $\vec{k}\cdot\vec{p}$  empírico, com os elementos de matriz complexos. Porém, isto se torna impraticável porque o número de parâmetros a variar cresce bastante quando adicionamos mais um nível no ponto  $\Gamma$ . No caso de compostos com estrutura zinc-blende as únicas quantidades avaliáveis experimentalmente são algumas transições interbandas, pois da experiência se conhece o quadrado do módulo dos elementos de matriz do momento.

Em particular, para o GaP, as transições conhecidas experimentalmente estão relacionadas na Tabela VI-8 (veja Figura VI-4).

TABELA VI-8: Transições banda-banda no GaP (em eV).

TRANSIÇÕES	REFERÊNCIA 34	REFERÊNCIA 14	REFERÊNCIA 15
${}^2\Gamma_{15} \rightarrow {}^2\Gamma_1$	2.777	2.78	2.74
${}^2\Gamma_{15} \rightarrow {}^3\Gamma_{15}$	4.8		4.78
${}^2\Gamma_{15} \rightarrow X_1^C$		2.22	
$X_5^V \rightarrow X_1^C$	5.3	5.3	5.27
$X_5^V \rightarrow X_3^C$	5.7	5.6	5.74
$L_3^V \rightarrow L_1^C$		3.71	3.73
$L_3^V \rightarrow L_3^C$			6.6

Na direção  $\Sigma$  pouco se tem investigado e nos contentamos a preencher a condição de gap direto no ponto  $\Gamma$ . Contudo, justamente nesta direção surge a primeira observação importante quanto ao número de níveis no ponto  $\Gamma$  a ser considerado: a inclusão de pelo menos um estado com simetria  $\Gamma_{12}$  é necessário pois, caso contrário, a faixa  $\Sigma_2^V$  que se origina em  ${}^2\Gamma_{15}$  é do tipo elétron livre, conforme equação (VI-15).

Portanto, passamos a considerar o cálculo semi-empírico para os 6 primeiros níveis de energias da Figura V-4b. Tomando para as transições  ${}^2\Gamma_{15} \rightarrow {}^2\Gamma_1$  e  ${}^2\Gamma_{15} \rightarrow {}^3\Gamma_{15}$  os valores da referência 34 e os restantes estados em  $\Gamma$  como calculados pelo método APW, procuramos determinar os elementos de matriz de  $\vec{P}$  que satisfazem: \* 1) A faixa  $\Sigma_2^V$  só depende de  $B_{2,2}$  e  $B_{2,3}$ , e a condição  $\Sigma_2^V(\vec{k}) < {}^2\Gamma_{15}$  fixa estas quantidades. Foi necessária uma variação de  $B_{2,2} \rightarrow B_{2,2} - 80\%$  e  $B_{2,3} \rightarrow B_{2,3} - 10\%$ ;

\* Todas as variações nos elementos de matriz consideradas aqui são no sentido de aumentar ou diminuir seus módulos.

2) A energia de  $X_5^V$  depende de  $C_{2,2}$ ,  $C_{3,3}$  e  $C_{2,3}$ . Como os dois primeiros são praticamente nulos, estudamos a variação da faixa  $\Delta_{3,4}^V$  com  $C_{2,3}$  e o resultado vem mostrado na Figura VI-5. Foi necessária uma variação de  $C_{2,3} \rightarrow C_{2,3} - 35\%$  para se obter a energia de  $X_5^V$  da referência 34 (Todos os pontos em X e  $\Gamma$  foram determinados relativamente à energia do estado  ${}^2\Gamma_{15}$ ). Por outro lado, a faixa  $\Lambda_3^V$ , depende dos elementos de matriz dos tipos B e C. Com os elementos de matriz  $B_{2,2}$  e  $B_{2,3}$  fixados por 1) investigamos a variação desta faixa com  $C_{2,3}$  e concluímos, Figura VI-6, a impossibilidade de se reproduzir as energias de  $X_5^V$  e  $L_3^V$  simultaneamente: a condição  $\Lambda_3^V(\vec{k}) < {}^2\Gamma_{15}$  requer uma variação de  $C_{2,3} \rightarrow C_{2,3} - 25\%$ . Neste ponto temos fixadas as faixas  $\Lambda_3^V$  e  $\Delta_{3,4}^V$  mostradas na Figura VI-7.

3) Com os valores de  $B_{2,2}$ ,  $B_{2,3}$  e  $C_{2,3}$  já fixados procuramos ver a variação das faixas  $\Delta_1^V$ ,  $\Delta_1^C$  e  $\Lambda_1^C$  com os A's - ele-

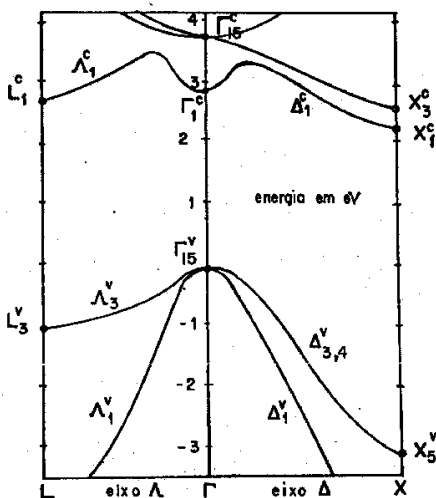


Fig. VI-4: Estrutura de bandas do GaP, conforme a referência 14. Os estados em  $\Gamma$  foram ajustados para reproduzir os gaps da referência 34, enquanto que os estados em X e L marcados por círculos sólidos foram estudados com a variação dos elementos de matriz de um hamiltoniano  $\vec{k} \cdot \vec{p}$  de ordem  $2 \times 2$ ; Figuras VI-5, 6, 7 e 8.

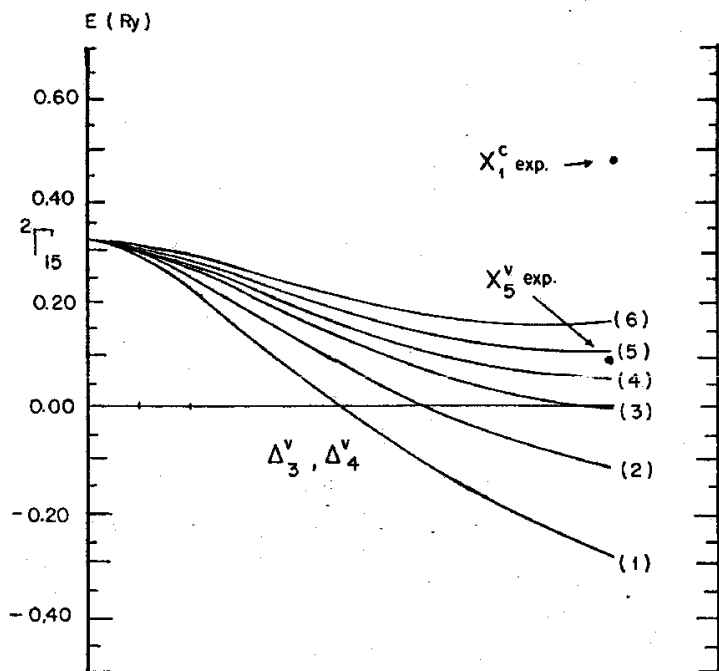


Fig. VI-5 - Variação das faixas  $\Delta_{3,4}^v$  com  $C_{2,3} = \langle 2\Gamma_{15,3} | \hat{P}_x^3 | \Gamma_{15,3} \rangle$

- (1)  $C_{2,3}$  inicial ; (2)  $C_{2,3}$  - 15 %  
 (3)  $C_{2,3}$  - 25 % ; (4)  $C_{2,3}$  - 30 %  
 (5)  $C_{2,3}$  - 35 % ; (6)  $C_{2,3}$  - 40 %

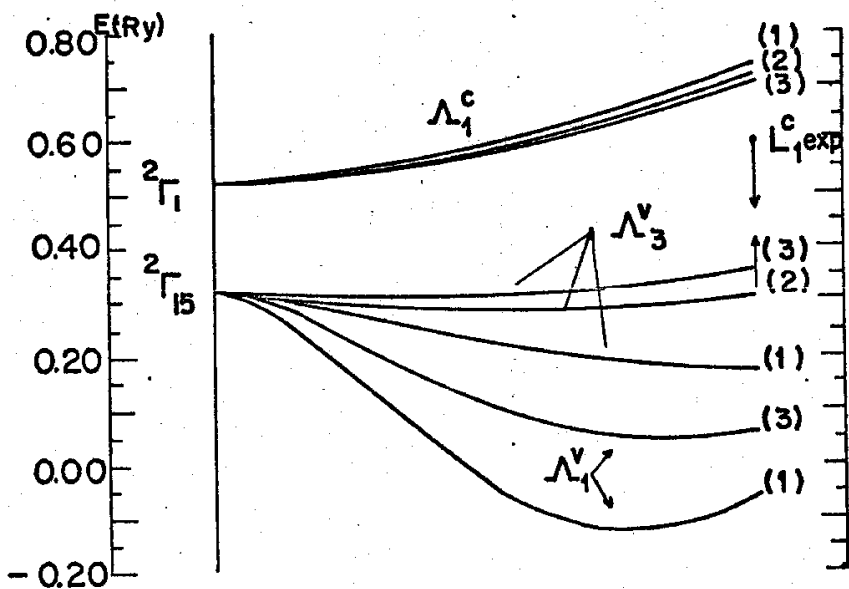


Fig.VI-6. Variação das faixas  $\Lambda_1^c$ ;  $\Lambda_1^v$  e  $\Lambda_3^v$  com  $C_{2,3}$ . (1)  $C_{2,3}$  inicial ; (2)  $C_{2,3} - 25\%$  ; (3)  $C_{2,3} - 35\%$ .

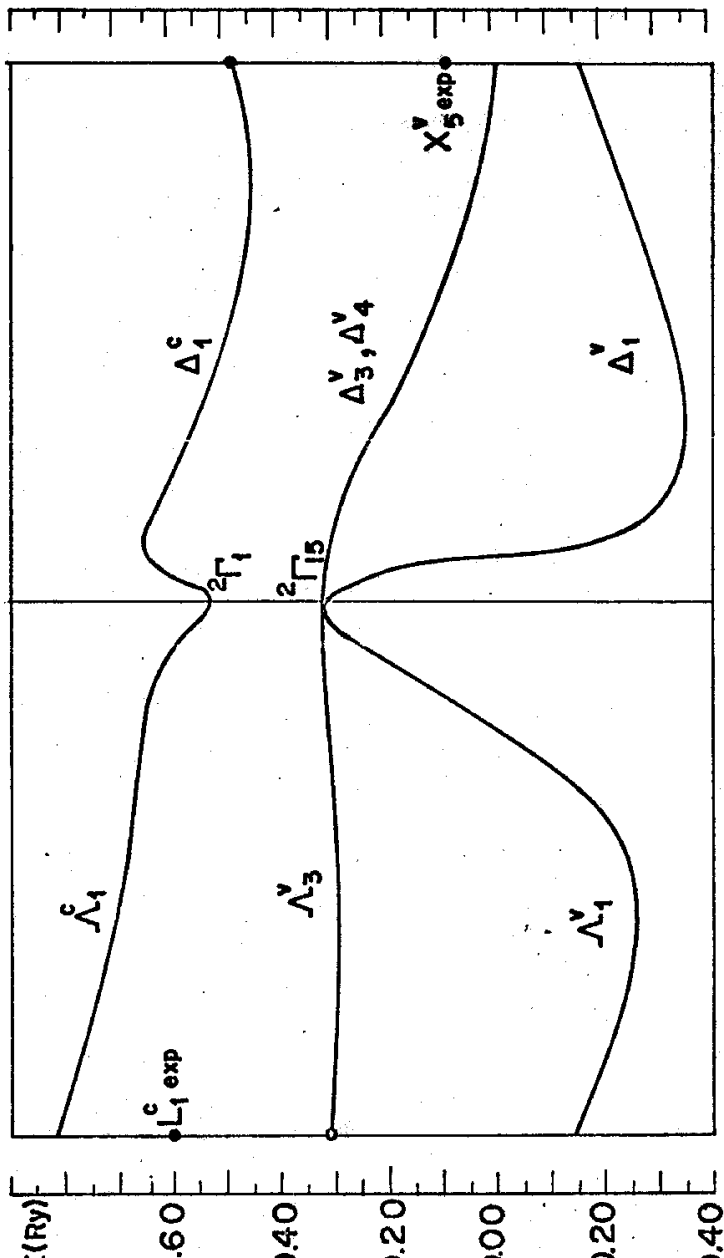


Fig.VI-7. Faixas  $\bar{K}.\bar{P}$  (11x11) para  $B_{2,2}$ -80%;  $B_{2,3}$ -10%;  $C_{2,3}$ -25%;  $A_{3,3}$ -50%;  $A_{2,2}$ +300%;  $A_{1,2}$ -300%; -20  $A_{3,2}$  e os demais elementos como na Tabela B - I



mentos de matriz do momento entre estados com simetria  $\Gamma_1$  e  $\Gamma_{15}$  -, que não influenciam nas faixas com simetrias  $\Delta_2$ ,  $A_3$  e  $\Delta_{3,4}$ . Neste caso temos 6 parâmetros a variar e, inicialmente, procuramos a melhor combinação que reproduzisse a energia do ponto  $X_1^C$  com um gap indireto o mais próximo possível deste ponto. Na Figura VI-8 temos a variação da faixa  $\Delta_1^C$  com os elementos do tipo A. Observamos o quanto esta faixa é sensível ao elemento  $A_{3,3}$ , principalmente com relação à aproximação do gap do ponto  $X_1$ , e que não dependia de  $A_{3,2}$ . Enquanto era possível obter este primeiro objetivo, tivemos que tomar cuidado para que a energia de  $X_1^V$  fosse menor que a de  $X_5^V$  o que impossibilitou o ajuste do gap  $L_3^V + L_1^C$  (medido a partir do valor de  $L_3^V$  obtido em 2) com o da referência 15. Com uma variação de  $A_{3,3} \rightarrow A_{3,3} - 50\%$ ,  $A_{2,2} \rightarrow A_{2,2} + 300\%$ ,  $A_{1,2} \rightarrow A_{1,2} - 300\%$  e  $A_{3,2} \rightarrow -20A_{3,2}$  obtemos as faixas  $\Delta_1^V$ ,  $\Delta_1^C$ ,  $\Delta_2^V$  e  $\Delta_1^C$  mostradas na Figura VI-7.

#### VI-5) CONCLUSÕES

Quando comparamos um cálculo  $\vec{k} \cdot \vec{p}$  de primeiros princípios com um cálculo  $\vec{k} \cdot \vec{p}$  semi-empírico em semicondutores III-V é importante ressaltar as conveniências e inconveniências de cada método.

O bom êxito de um cálculo  $\vec{k} \cdot \vec{p}$  de primeiros princípios só depende dos bons resultados obtidos em  $\vec{k}_0$  e a única aproximação consiste em cortar a matriz  $\vec{k} \cdot \vec{p}$ . Uma vez obtidos os estados em  $\vec{k}_0$  por qualquer um dos métodos quantitativos de primeiros princípios (APW, KKR, OPW) podemos calcular os elementos de matriz de  $\vec{p}$  e o método  $\vec{k} \cdot \vec{p}$  permite calcular as funções de onda e energias num mesh qualquer da zona de Brillouin com grande redução no tempo de computação. Por outro lado, um cálculo  $\vec{k} \cdot \vec{p}$  semi-empírico requer sua aplicação a compostos muito bem conhecidos e sua aproximação quanto ao corte da matriz  $\vec{k} \cdot \vec{p}$  é, em geral, muito mais drástica porque o número de parâmetros a

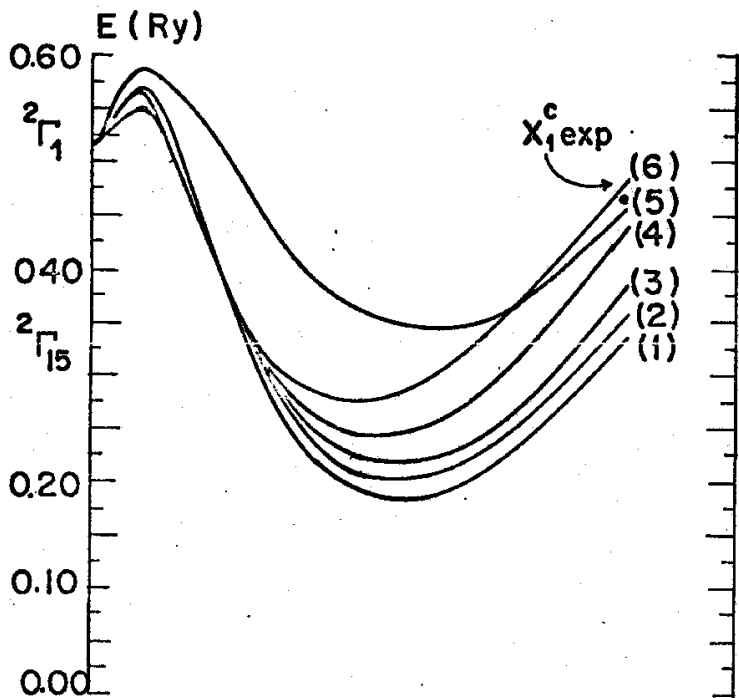


Fig.VI-8. Variação da faixa  $\Delta_1^c$  com elementos de matriz do tipo  $A = \langle \Gamma_1 | \hat{P} | \Gamma_{15} \rangle$ .

- (1) Inicial ; (2)  $A_{2,3} + 30\%$  ; (3)  $A_{1,3} + 30\%$  ;  
 (4)  $A_{1,2} + 30\%$  ; (5)  $A_{3,3} + 30\%$  ; (6)  $A_{2,2} + 30\%$ .

variando aumenta muito com o acréscimo de mais um nível em  $\vec{k}_0$ . Em particular, como num cálculo semi-empírico não se conhece as funções de onda em  $\vec{k}_0$  não é possível o conhecimento, a priori, de nenhum elemento de matriz (em compostos com estrutura zinc-blende estes são números complexos) pois experimentalmente o que é avaliável são os módulos destas quantidades.

A fatoração da matriz  $\vec{k} \cdot \vec{p}$  nos três eixos de simetria estudados não só facilita os cálculos por qualquer um dos métodos discutidos como também exibe a interação  $\vec{k} \cdot \vec{p}$  para cada uma das faixas de uma particular simetria. Um resultado relevante desta análise foi a necessidade de se incluir pelo menos um nível com simetria  $\Gamma_{12}$ , qualquer que seja a tentativa de se estender o cálculo na direção  $\Sigma$  - equação (VI-15). Isto limita o número mínimo de parâmetros a variar em qualquer cálculo  $\vec{k} \cdot \vec{p}$  semi-empírico em semicondutores III-V, o que dificulta muito um cálculo desta natureza nestes compostos.

A aplicação ao GaP mostrou que mesmo para 6 níveis de energias no ponto  $\Gamma$  - um hamiltoniano  $\vec{k} \cdot \vec{p}$  de ordem  $11 \times 11$ , com 11 elementos de matriz para variar - não foi possível reproduzir todas as transições da Figura VI-4. Talvez com a inclusão de mais um nível com simetria  $\Gamma_{15}$  ( ${}^4\Gamma_{15}$ ), que significaria mais 7 parâmetros para variar, fosse possível reproduzir estes dados experimentais.

Finalmente observamos que as grandes variações nos elementos de matriz do momento necessárias para se obter as faixas de energias da Figura VI-7 foram causadas tanto pelo truncamento da matriz  $\vec{k} \cdot \vec{p}$  quanto pelos valores originais dos elementos de matriz (compare Tabelas VI-2 e B-I). Como a inclusão de mais estados em  $\vec{k}_0$  pode ser muito mais facilmente considerada num cálculo  $\vec{k} \cdot \vec{p}$  de primeiros princípios que num cálculo semi-empírico, é indiscutível a necessidade de se melhorar o cálculo no ponto  $\Gamma$ .

APÊNDICE AO GRUPO  $T_d$ 

Para cristais com estrutura zinc-blende, o grupo de ponto do cristal é constituído pelas 24 operações do grupo tetraédrico - grupo das rotações e reflexões que transformam um tetraedro regular nele mesmo. Este grupo coincide com o grupo do vetor de onda  $G_o(\vec{k})$  para  $\vec{k} = \frac{2\pi}{a} (0,0,0)$ .

Na Tabela A.I apresentamos o resultado da aplicação das operações R pertencentes a  $T_d$  sobre  $(x,y,z)$ . Nas duas primeiras colunas mostramos a correspondência entre as notações de Slater<sup>[19]</sup> e de Wood, usada no programa APW. Também, para ser observado no cálculo dos elementos de matriz para as representações irreduzíveis deste grupo, definimos o resultado de uma operação R sobre uma função  $f(\vec{r})$  por

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

enquanto que Slater usa  $Rf(\vec{r}) = f(R\vec{r})$ .

Na Tabela A.II temos as propriedades de transformação das funções base para as representações irreduzíveis do grupo  $T_d$ . Usamos a notação de Bouckaert, Smoluchowski e Wigner<sup>[35]</sup> para designar as diferentes representações irreduzíveis. A aplicação de uma operação do grupo em uma das funções base deve resultar numa combinação linear destas funções, e os coeficientes da expansão são os elementos de matriz do operador em questão, em relação às funções base, isto é:

$$R_j u_m = \sum_k \Gamma_\alpha(R_j)_{mk} u_k, \quad m, k = 1, \dots, n_\alpha. \quad (A-2)$$

Portanto, das equações (A-1) e (A-2) e das tabelas A-I e A-II obtemos os elementos de matriz dos operadores nas várias representações irredutíveis do grupo  $T_d$ . Isto é mostrado na Tabela A-III, onde

$$\Gamma_{\alpha}(R_i)_{mk} = \langle u_k | R_i | u_m \rangle = \Gamma_{\alpha}^{\text{Slater}}(R_i)_{km} \quad (\text{A-3})$$

TABELA A-I: Efeitos das operações R e  $T_d$  sobre (x,y,z)

OPERAÇÕES		EFEITO EM (x,y,z)	CLASSE
Wood	Slater		
R <sub>1</sub>	R <sub>1</sub>	( x, y, z )	E
R <sub>2</sub>	R <sub>4</sub>	( -x, -y, z )	3C <sub>2</sub>
R <sub>3</sub>	R <sub>2</sub>	( x, -y, -z )	
R <sub>4</sub>	R <sub>3</sub>	( -x, y, -z )	
R <sub>17</sub>	R <sub>9</sub>	( z, x, y )	
R <sub>18</sub>	R <sub>5</sub>	( y, z, x )	
R <sub>19</sub>	R <sub>11</sub>	( z, -x, -y )	
R <sub>20</sub>	R <sub>7</sub>	( -y, -z, x )	
R <sub>21</sub>	R <sub>10</sub>	( -z, -x, y )	
R <sub>22</sub>	R <sub>6</sub>	( -y, z, -x )	
R <sub>23</sub>	R <sub>12</sub>	( -z, x, -y )	
R <sub>24</sub>	R <sub>8</sub>	( y, -z, -x )	
R <sub>29</sub>	R <sub>17</sub>	( y, -x, -z )	6C <sub>4</sub>
R <sub>30</sub>	R <sub>18</sub>	( -y, x, -z )	
R <sub>31</sub>	R <sub>19</sub>	( -x, z, -y )	
R <sub>32</sub>	R <sub>14</sub>	( -x, -z, y )	
R <sub>33</sub>	R <sub>15</sub>	( -z, -y, x )	
R <sub>34</sub>	R <sub>16</sub>	( z, -y, -x )	
R <sub>35</sub>	R <sub>24</sub>	( -y, -x, z )	6C <sub>2</sub>
R <sub>36</sub>	R <sub>22</sub>	( -z, y, -x )	
R <sub>37</sub>	R <sub>20</sub>	( x, -z, -y )	
R <sub>38</sub>	R <sub>23</sub>	( y, x, z )	
R <sub>39</sub>	R <sub>21</sub>	( z, y, x )	
R <sub>40</sub>	R <sub>19</sub>	( x, z, y )	

TABELA A-II: Propriedades de transformação das funções base para as representações irreduzíveis do grupo de  $\Gamma$ .

$\Gamma_1$	1
$\Gamma_2$	$x^4(y^2 - z^2) + y^4(z^2 - x^2) + z^4(x^2 - y^2)$
$\Gamma_{12}$	$\frac{x^2 - y^2}{(3z^2 - r^2)/\sqrt{3}}$
$\Gamma_{15}$	$x$ $y$ $z$
$\Gamma_{25}$	$x(y^2 - z^2)$ $y(z^2 - x^2)$ $z(x^2 - y^2)$

TABELA A-III - Matrizes das representações irredutíveis do grupo do ponto  $T_d$ .  
 ( $a = 1/2$ ,  $b = \sqrt{3}/2$ )

E	3C <sub>2</sub>				8C <sub>3</sub>								6C <sub>4</sub>						6C <sub>2</sub>						
	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>17</sub>	R <sub>18</sub>	R <sub>19</sub>	R <sub>20</sub>	R <sub>21</sub>	R <sub>22</sub>	R <sub>23</sub>	R <sub>24</sub>	R <sub>29</sub>	R <sub>30</sub>	R <sub>31</sub>	R <sub>32</sub>	R <sub>33</sub>	R <sub>34</sub>	R <sub>35</sub>	R <sub>36</sub>	R <sub>37</sub>	R <sub>38</sub>	R <sub>39</sub>	R <sub>40</sub>	
$\Gamma_1 (R)_{II}$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
$\Gamma_2 (R)_{II}$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	
$\Gamma_{12} (R)_{II}$	1	1	1	1	a	a	a	a	a	a	a	a	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	
$\Gamma_{12} (R)_{12}$	0	0	0	0	b	-b	b	-b	b	-b	b	-b	0	0	-b	-b	b	b	0	b	-b	0	b	-b	
$\Gamma_{12} (R)_{21}$	0	0	0	0	-b	b	-b	b	-b	b	-b	b	0	0	-b	-b	b	b	0	b	-b	0	b	-b	
$\Gamma_{12} (R)_{22}$	1	1	1	1	-a	-a	-a	-a	-a	-a	-a	-a	1	1	-a	-a	-a	-a	1	-a	-a	1	-a	-a	
$\Gamma_{15} (R)_{11}$	1	-1	1	-1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-1	-1	0	0	0	0	1	0	0	1	
$\Gamma_{15} (R)_{12}$	0	0	0	0	0	1	0	-1	0	1	0	1	1	-1	0	0	0	0	-1	0	0	1	0	0	
$\Gamma_{15} (R)_{13}$	0	0	0	0	1	0	1	0	-1	0	-1	0	0	0	0	0	-1	1	0	-1	0	0	1	0	
$\Gamma_{15} (R)_{21}$	0	0	0	0	1	0	-1	0	-1	0	1	0	-1	-1	0	0	0	0	-1	0	0	1	0	0	
$\Gamma_{15} (R)_{22}$	1	-1	1	-1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-1	-1	0	1	0	0	1	0	
$\Gamma_{15} (R)_{23}$	0	0	0	0	0	1	0	-1	0	1	0	-1	0	0	1	-1	0	0	0	0	-1	0	0	1	
$\Gamma_{15} (R)_{31}$	0	0	0	0	0	1	0	1	0	-1	0	-1	0	0	0	0	1	-1	0	-1	0	0	1	0	
$\Gamma_{15} (R)_{32}$	0	0	0	0	1	0	-1	0	1	0	-1	0	0	0	-1	1	0	0	0	0	-1	0	0	1	
$\Gamma_{15} (R)_{33}$	1	1	-1	-1	0	0	0	0	0	0	0	0	-1	-1	0	0	0	0	1	0	0	1	0	0	
$\Gamma_{25} (R)_{11}$	1	-1	1	-1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	0	0	0	0	-1	0	0	-1	
$\Gamma_{25} (R)_{12}$	0	0	0	0	0	1	0	-1	0	1	0	1	-1	1	0	0	0	0	1	0	0	-1	0	0	
$\Gamma_{25} (R)_{13}$	0	0	0	0	1	0	1	0	-1	0	-1	0	0	0	0	0	1	-1	0	1	0	0	-1	0	
$\Gamma_{25} (R)_{21}$	0	0	0	0	1	0	-1	0	-1	0	1	0	1	-1	0	0	0	0	1	0	0	-1	0	0	
$\Gamma_{25} (R)_{22}$	1	-1	1	-1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	0	-1	0	0	-1	0	
$\Gamma_{25} (R)_{23}$	0	0	0	0	0	1	0	-1	0	1	0	-1	0	0	-1	1	0	0	0	0	1	0	0	-1	
$\Gamma_{25} (R)_{31}$	0	0	0	0	0	1	0	1	0	-1	0	-1	0	0	0	0	-1	1	0	0	1	0	0	-1	
$\Gamma_{25} (R)_{32}$	0	0	0	0	0	1	0	1	0	-1	0	-1	0	0	0	0	-1	1	0	0	1	0	0	-1	
$\Gamma_{25} (R)_{33}$	0	0	0	0	1	0	-1	0	-1	0	1	0	0	0	1	-1	0	0	0	0	-1	0	0	-1	

APÊNDICE B

Para estudarmos as variações das faixas de energias com os níveis em  $\Gamma$  e os elementos de matriz do momento tomamos como ponto de partida as faixas de energias mostradas nas Figuras B- 1, 2, 3. Estas faixas foram obtidas de um hamiltoniano  $\vec{k} \cdot \vec{p}$  20 x 20 com os autovalores apresentados na Figura V-4b e os elementos de matriz do momento da Tabela B-I.



TABELA VI-2: Elementos de matriz de  $\hat{P}_X$  entre funções de onda transformadas:  $A_{n,m} = \langle {}^n \Gamma_{11}^T | \hat{P}_X | {}^m \Gamma_{15,1}^T \rangle$ ,  $B_{n,m} = \langle {}^n \Gamma_{12,1}^T | \hat{P}_X | {}^m \Gamma_{15,1}^T \rangle$  e  $C_{n,m} = \langle {}^n \Gamma_{15,3}^T | \hat{P}_X | {}^m \Gamma_{15,3}^T \rangle$ .

ELEMENTO	PARTE REAL	PARTE IMAGINÁRIA	ELEMENTO	PARTE REAL	PARTE IMAGINÁRIA
A <sub>1,1</sub>	1.13	0.18	A <sub>1,2</sub>	1.401	-1.0615
A <sub>1,3</sub>	0.340	0.745	A <sub>1,4</sub>	-0.176	0.010
A <sub>2,1</sub>	0.708	1.63	A <sub>2,2</sub>	2.328	0.8115
A <sub>2,3</sub>	0.272	-0.44	A <sub>2,4</sub>	-0.114	-0.152
A <sub>3,1</sub>	-0.7858	0.539	A <sub>3,2</sub>	-0.016	0.108
A <sub>3,3</sub>	-2.741	-1.0312	A <sub>3,4</sub>	-0.009	0.007
A <sub>4,1</sub>	0.8751	0.8414	A <sub>4,2</sub>	-0.467	0.002
A <sub>4,3</sub>	-0.017	0.117	A <sub>4,4</sub>	-2.9108	-1.70353
B <sub>1,1</sub>	0.089	-0.019	B <sub>1,2</sub>	-0.339	-0.725
B <sub>1,3</sub>	-0.321	0.073	B <sub>1,4</sub>	0.26922	-1.7505
B <sub>2,1</sub>	1.33	-0.46	B <sub>2,2</sub>	1.96	-5.67
B <sub>2,3</sub>	-0.980	-0.595	B <sub>2,4</sub>	4.650	-3.517
C <sub>1,1</sub>	0.04	0.00000	C <sub>1,2</sub>	-1.38	-1.286
C <sub>1,3</sub>	-2.139	1.49	C <sub>1,4</sub>	-0.766	-3.147
C <sub>2,2</sub>	0.002	0.00000	C <sub>2,3</sub>	1.839	0.4065
C <sub>2,4</sub>	0.180	-0.2697	C <sub>3,3</sub>	0.001	0.00000
C <sub>3,4</sub>	-1.313	-0.513	C <sub>4,4</sub>	-0.002	0.00000

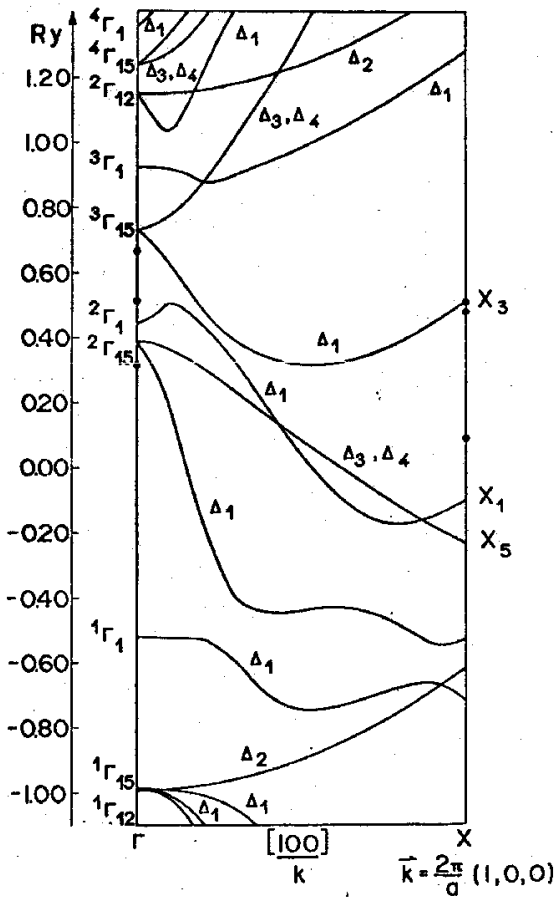


Fig. B-1 Faixas de energia  $\vec{k} \cdot \vec{P}$  na direção  $\Delta$ .

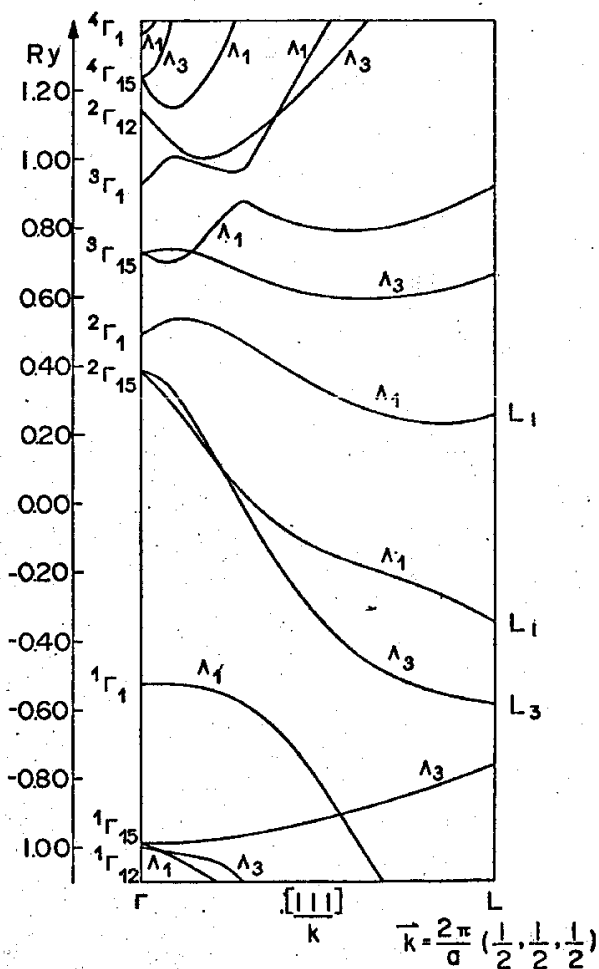


Fig.B-2 Falhas de energia  $\vec{k} \cdot \vec{P}$  na direção  $\Lambda$

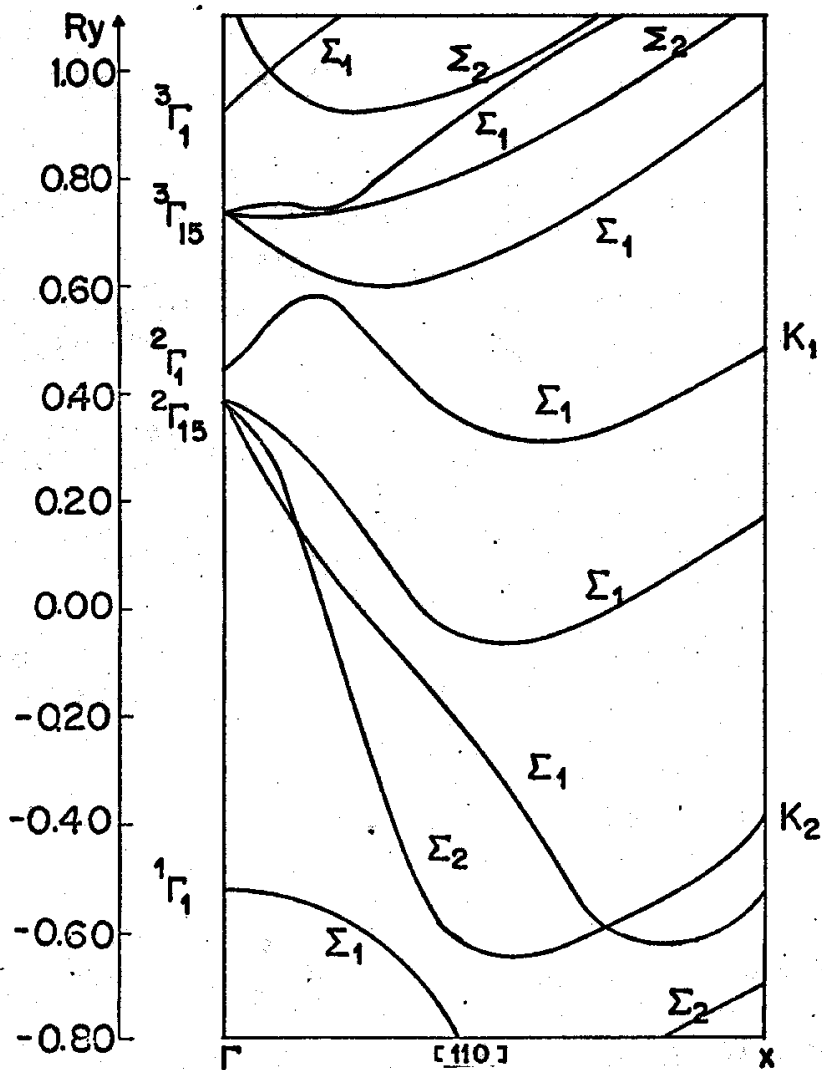


Fig.B-3 Faixas de energia  $\vec{k}\cdot\vec{P}$  na direção  $\Sigma$

REFERÊNCIAS

- CARDONA, M. & POLLAK, F.H. Phys. Rev., 142, 530, (1966).
- POLLAK, F.H. & CARDONA, M. J. Phys. Chem. Solids, 27, 423, (1966).
- PARADA, N.J. Tese de Doutorado, M.I.T., (1968).
- PARADA, N.J. Phys. Rev., B3, 2042, (1971).
- SANS, T.T. Tese de Mestrado, UNICAMP, (1973).
- LIMA, I.C.C. Tese de Mestrado, UNICAMP, (1972).
- MENEZES, G.D. Tese de Mestrado, UNICAMP, (1972).
- AHMAD, N.D. Tese de Mestrado, UNICAMP, (1972).
- BRESCANSIN, L.M. Tese de Mestrado, UNICAMP, (1972).
- COHEN, M.L. & BERGSTRESSER, T.K. Phys. Rev., 141, 789, (1966).
- VAN VECHTEN, J.A. Phys. Rev., 187, 1007, (1969).
- BRUST, D. Solid State Communic., 9, 481, (1971).
- WICKOFF, R.W.G. *Cristal Structures*. 2<sup>a</sup> ed. New York, Wiley /c1963/ v.1, cap.3, p.110.
- ZALLEN, R. & Paul, W. Phys. Rev., 134, A1628, (1964).
- CARDONA, M. et alii. Phys. Rev., 154, 696 (1967).
- WOOD, J.H. *Energy Bands in Metals and Alloys*. Edited by L.H. Bennet and J.T. Weber, New York, Gordon and Breach, p. 43-64, (1968).
- MESSIAH, A. *Quantum Mechanics*. 6<sup>a</sup> ed. Amsterdam, North-Holland /c1961/ v.2, cap. 18, p. 781-93.
- HARTREE, D.R. Proc. Cambridge Phil.Soc., 24, 111, (1928).

- 19 - SLATER, J.C. *Quantum Theory of Molecules and Solids*. New York, McGraw-Hill /c1963/ v.1, app.4, p. 256-60.
- 20 - SLATER, J.C. *Phys. Rev.*, 81, 385, (1951).
- 21 - KOHN, W. & SHAM, L.J. *Phys. Rev.*, 140, A1133, (1965).
- 22 - FERREIRA, L.G. *J. Phys. Chem. Solids*, 30, 1113, (1969); and 30, 2797, (1969) - errata.
- 23 - CORNWELL, J.F. *Group Theory and Electronic Energy Bands in Solids*. Edited by E.P. Wohlfarth, Amsterdam, North-Holland /c1969/, p. 76-78.
- 24 - SLATER, J.C. *Phys. Rev.*, 51, 846, (1937).
- 25 - JACKSON, J.D. *Classical Electrodynamics*. New York, Wiley /c1962/ cap. 16, p. 538-77.
- 26 - WIGNER, E.P. *Group Theory*. New York, Academic Press/1959/ cap. 12, p. 115-20.
- 27 - Referência 16, pag. 47.
- 28 - LUTTINGER, J.M. & KOHN, W. *Phys. Rev.*, 4, 869, (1955).
- 29 - CARDONA, M. *J. Phys. Chem. Solids*, 24, 1543, (1963).
- 30 - CARDONA, M. et alii. *Phys. Letters*, 19, 276, (1965).
- 31 - SCHIFF, L.I. *Quantum Mechanics*. 3<sup>a</sup> ed. New York, McGraw-Hill /c1955/ p.
- 32 - HERMAN, F. & SKILLMAN, S. *Atomic Structure Calculations*. New Jersey, Prentice Hall, 1962.
- 33 - LANE, T. et alii. *Phys. Rev.* B6, 3770, (1972).
- 34 - ALIBERT, C. et alii. *Phys. Rev.*, B6, 1301, (1972).
- 35 - BOUCHAERT, L.P. et alii. *Phys. Rev.* 50, 58, (1936).