# UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS INSTITUTO DE FÍSICA "GLEB WATAGHIN"

### ESTUDO DA APLICAÇÃO DE PRESSÃO EM SEMICONDUTORES PELO METODO SCF-X\_

Paulo Sergio Guimarães

Tese apresentada ao IFGM da UNICAMP como parte dos re quisitos para obtenção do título de Doutor em Gâncias

#### AGRADECIMENTOS

Aos professores Luiz Guimarães Ferreira e Nélson de Jesus Parada pela orientação deste trabalho e pelo apoio nos momen tos em que se fez necessário, e que sem os quais este trabalho não seria realizado;

A Margareth, a Alessandra e ao Filipe pelo apoio em casa e, principalmente, por aturarem meu mau humor sempre com uma p<u>a</u> lavra amiga;

Aos companheiros Luiz M. Brescansin e Huberto Closs pelas discussões;

Ao pessoal do Centro de Computação da UNICAMP pela paciência quando da execução do trabalho de computação;

As senhoritas Claudete Teixeira Duarte e Regina F. Romeiro Guimarães pelo cuidadoso trabalho de datilografia;

Ao pessoal das seções de desenho do IFGW e do INPE pela elaboração das figuras;

Ao CNPq, a FAPESP e ao INPE pelo suporte financeiro;

E a todos que, de qualquer forma, contribuiram para minha formação e me ajudaram neste trabalho,

MEU MUITO OBRIGADO

ii

#### RESUMO

Este trabalho tem um duplo objetivo. Em uma primeira par te desenvolver o método de cluster, variante cristalina, visando apli cá-lo ao estudo de cristais covalentes. Na segunda parte do trabalho o método é usado no estudo de um material iônico. São estudados, tam bém, os efeitos causados sobre as bandas de energia deste material pe la aplicação de pressão hidrostática.

O material escolhido para a primeira parte do trabalho foi a Ga Sb. Para a segunda parte foi escolhido o Cu Cl.

Foram obtidos resultados bastante interessantes para os dois tipos de material.

#### ABSTRACT

This work is composed of two distinct parts. In the first part we intend to develop the cluster method, crystaline variant, intending to study covalent crystals. In the second part the method is applied to the study of an ionic material. We also studied the effects of the application of hidostatic pressure on the energy bands of the material.

The compound used in the first part of this work was the Ga Sb. In the second part we used the Cu Cl.

Many interesting results were obtained in both parts of this work.

# INDICE

Pāg.

AGRADECIMENTOS	ii
RESU/10	iii
LISTA DE FIGURAS	vi
LISTA DE TABELAS	viii
CAPITULO I	1
I.1 - Introdução	1
BIBLIOGRAFIA	5
CAPÍTULO II	7
II.l - Justificativa da aplicação do Método de Cluster a Cri <u>s</u>	
tais	7
11.2 - 0 Método SCF-X <sub><math>\alpha</math></sub>	13
II.3 - Aplicações a Cristais	20
II.4 - Obtenção do Potencial Autoconsistente	28
II.5 - Efeitos Relativisticos	33
II.6 - Densidade de Estados	34
BIBLIOGRAFIA	36
CAPÍTULO III	38
III.l- Preliminares	38
III.2- Escolha do Cluster	40
III.3- Identificação dos Orbitais do Cluster	46
III.4- Resultados obtidos com o Cluster 1 Ga 4Sb 12Ga	49
III.5- Resultados obtidos com o Cluster 1Sb 4Ga 12Sb	56

	pāg.
III.6- Cálculos Adicionais; uma Iterpretação Alternativa	59
III.7- Conclusões	65
BIBLIOGRAFIA	67
CAPÍTULO IV	69
IV.1 - Introdução	69
IV.2 - Clusteres Escolhidos e Resultados	72
IV.3 - Aplicação de Pressão	90
IV.4 - Conclusões	96
BIBLIOGRAFIA	- 98
CAPÍTULO V	100
V.1 - Conclusões e Perspectivas	100
APÊNDICE I	AI
AI.1 - Introdução	IA
AI.2 - Correções Relativísticas em Atomos	AI
AI.3 - Correções Relativísticas em Moléculas e Sólidos	A10
BIBLIOGRAFIA	A16

.

• •

.

### LISTA DE FIGURAS

•

-

FIGURAS	Pāg.
2.1 - Construção de função de Wannier de Targura minima para o NaCl	10
2.2 - Divisão do cluster em regiões	14
2.3	15
<ul> <li>2.4 - Identificação do topo da banda de valência do cluster</li> <li>1 Ga 4As, de acordo com as diversas variantes e subva</li> </ul>	20
riantes do metodo de cluster	22
são hidrostática, após Edwards e Drickamer <sup>(15)</sup>	<b>39</b> %
3.2 - Agregado de oito atomos idealizado para o estudo do GaSb.	41
3.3 - O cluster de dezessete atomos com simetria Td	42
3.4 - Sequência de cálculos efetuada com o cluster lGa4Sbl2Ga.	51
3.5 - Sequência de cálculos efetuados para o cluster1Sb4Ga12Sb	56
3.6 - Nīveis de energia obtidos para o cluster 15b4Ga 12Sb cm pregando-se a variante cristalina para diferentes pop <u>u</u>	•
lações totais dos orbitais covalentes	57
3.7 - O cluster de cinco atomos	59
3.8 - Comparação entre os níveis de energia obtidos para o cluster ISb4Ga, pela variante cristalina, para as dive <u>r</u>	
sas populações dos níveis com 20 elétrons de valência	63
3.9 - Densidade de estados de valência do GaSb obtida com o cluster 1Sb 4Ga para as diferentes populações dos orbi	
<ul> <li>tais covalentes.</li> <li>4.1 - Comparação entre os resultados obtidos com os clusteres</li> <li>CUL e CU2 e os resultados obtidos por outros métodos de câlculo e com os resultados obtidos por outros métodos</li> </ul>	
de calculo e com os resultados experimentais	80

- vi

FIGURAS

4.2	-	Comparação entre os resultados obtidos para os diversos clu <u>s</u> teres, os mais recentes cálculos de bandas e os resultados	
		experimentais	86
4.3		Densidade de estados de valência do CuCl	88
4.4	-	Curvas de compressibilidade típicos do CuCl <sup>()</sup> . 1- T=300 ; 2- T=77.4; 3- T=4.2K	92
4.5	-	Comparação entre as curvas experimentais (a) e teórica (b) de variação do gap do CuCl com a pressão	93
4.6	-	Variação (teórica) das cargas nas diversas regiões do clu <u>s</u> ter com a pressão aplicada	94

AI.1-

÷

ł.

Á7

- vii -

## LISTA DE TABELAS

TABELAS	Pāg.
2.1 - Método de cluster aplicado a cristais	20
2.2 - Variante no Método de Cluster para Simulação de Cristais	21
3.1 - Raios atômicos para o Ga e o Sb encontrados na literatura. Valores em $\Lambda^0$ .	44
3.2 - Raios normalizados obtidos a partir dos raios atômicos ta belados encontrados na literatura. Valores em $\Lambda^0$	44
3.3 - Decomposição das representações dos orbitais do cluster de dezessete atomos nas representações irredutíveis do seu gru po de ponto	48
3.4 - Niveis de energia e composição das funções de onda, por re gião, obtidas pela variante convencional	50
3.5 - Niveis de energia e composição das funções de onda, por r <u>e</u> gião, obtidos pela variante molecular, sub variante covale <u>n</u> te	52
3.6 - Niveis de energia e composição das funções de onda, por r <u>e</u> gião, obtidas pela variante cristalina, sub variante cov <u>a</u> lente	52
3.7 - Comparação dos resultados obtidos para o GaSb pelas diferen tes variantes do método de cluster, por cálculos de bandas tradicionais e com os resultados experimentais. Energias em eV.	53
38 - Distribuição de cargas totais nor região obtidas para o	•
GaSb pelas diferentes variantes do método de cluster	54
4.1 - Decomposição dos orbitais de valência do CuCl nas represen tações irredutíveis do cluster adotado (Td), em função do	
momentum angular e da camada de atomos	73

٠

1

# TABELAS

4.2 -	Diferentes raios atômicos do CuCl citados na literatura	75
4.3 -	Nīveis de energia e composição percentual das funções de onda, por região, para o cluster CU1. Energias em eV r <u>e</u> feridas ao mais raso nīvel de valência	77
4.4 -	Nīveis de energia e composição das funções de onda, por re gião, para o cluster CU2. Fnergias em eV, referidas ao mais raso nīvel de energia de valência	78
4.5 -	Comparação entre os resultados obtidos com os clusteres CUI e CU2 e os resultados obtidos por outros métodos de cálculo e com os resultados experimentais	81
4.6 -	Nīveis de energia e composição, por região, das funções de onda obtidas com o cluster CL1. Energias em eV referidas ao mais raso nīvel de valência	84
4.7 -	Comparação entre os resultados obtidos para os diversos clusteres, os mais recentes cálculos de bandas e os resul tados experimentais	85
AI.1-	Multiplicadores corretivos para as correções relativísti cas para os átomos leves de acordo com as equações(AI.10)e (AI.11).	Λ.6

ł.

Pāg.

#### CAPÍTULO I

#### I.1 - INTRODUÇÃO

Este trabalho tem um duplo objetivo. Em uma primeira <u>e</u> tapa desenvolver o método de cluster, variante cristalina<sup>(1)</sup>, visando aplicá-lo ao estudo de cristais infinitos cuja ligação química seja pr<u>e</u> dominantemente covalente. Na segunda parte do trabalho o método é apl<u>i</u> cado ao estudo de um material iônico. Nesta parte do trabalho são est<u>u</u> dados também, os efeitos causados, sobre as bandas de energia do mat<u>e</u> rial, pela aplicação de pressão hidrostática.

O material escolhido para a primeira parte do trabalho foi o Antimoneto de Galio (GaSb). É ele um dos menos iônicos dentre os compostos do grupo dos semicondutores III-V. Sua ionicidade  $\tilde{e}$  f<sub>i</sub>=0.261 (2) na escala de Phillips . O GaSb se cristaliniza em uma estrutura cúb<u>i</u> ca de face centrada com coordenação tetraédrica, a mesma do Arseneto de Galio (CaAs). Em condições ambientais seu parâmetro de rede  $\tilde{e}$  a=6.0955Å (3)

Existe pouca concordância entre as medidas experimentais do gap de bandas do GaSb, variando os valores obtidos entre os extremos (3, 4)0.6 eV e 0.8 eV . Concordância maior existe entre as medidas da separação dos níveis de energia no topo da banda de valência devida ã interação spin-órbita, a qual vale  $\Delta_{so}=0.86$  eV . Como se verifica, o desdobramento spin-órbita é ligeiramente superior ao próprio gap do material. E de se esperar, portanto, que os niveis de energia eletrôn<u>i</u> cos do material, em especial aqueles que fornecem o gap de bandas, s<u>e</u> jam fortemente afetados pelas correções relativisticas.

E conhecida, também, a largura da banda de valência do material, isto é, a diferença de energia entre os níveis de valência (5) mais raso e mais profundo. Esta largura mede ΔE,= 11.6 eV.

Existem uns poucos trabalhos teóricos sobre as bandas de energia do GaSb. Estes trabalhos se utilizam do método do pseudo-po (6,8) (9) tencial ou do método das ondas planas ortogonalizadas (OPW) .To dos eles apresentam resultados pouco confiáveis. Em vista disso sentese a necessidade de obter um método de calculo que melhor reproduza,em primeiros princípios, as bandas de energia do material. Uma tentativa nesse sentido é feita neste trabalho.

O material escolhido para a segunda parte deste traba Tho foi o Cloreto de Cobre (CuCl). Houve varias razões que ā levaram escolha desse material. A primeira se prende ao fato dele ser um mate (2) rial fortemente iônico,  $f_i=0.746$  , razão pela qual deve-se esperar sucesso no seu estudo pelo metodo de cluster. Outro fato que pesou for temente na sua escolha foi ele apresentar uma transição de fase isolan (11,13) . Essa transição isolante-metal te-metal bem acentuada ē induzi da pela aplicação de pressão hidrostática e não é acompanhada por uma (11)mudanca de fase cristalográfica . O seu estudo se torna ainda mais interessante pelo fato de não existir ainda uma explicação para as cau

- 2 -

sas de tal transição.

Em condições ambientais o CuCl se cristaliniza com a mesma estrutura cristalina que o GaSb. Este fato é bastante agradavel pois permite aplicar a ele todos os recursos de calculo anteriormente desenvolvidos para o GaSb. Nestas mesmas condições ambientais o pa râmetro de rede do CuCl é 5.406 Å

O método de calculo empregado, tanto no estudo do GaSb quanto no estudo do CuCl, foi o método de cluster, em suas diversas variantes. O método de cluster é uma adaptação do método do es palhamento múltiplo (SCF-X<sub>a</sub>), visando o estudo de cristais. Este mé todo ja era consagrado no estudo de moléculas e se encontra fartamen (14) te documentado na literatura

No Capítulo II fazemos uma breve discussão do método SCF-X<sub>a</sub>. Fazemos, também, um estudo das suas diferentes variantes,qua<u>n</u> do empregado na simulação de cristais.

No Capitulo III é feito um estudo de um material cov<u>a</u> lente, o GaSb, por meio das várias variantes do método de cluster.São apresentados os resultados obtidos e as dificuldades encontradas na aplicação da variante cristalina a esse tipo de material. As concl<u>u</u> sões que se pode tirar dos resultados obtidos são também apresent<u>a</u> das. No Capítulo IV são apresentados os calculos efetuados no estudo do CuCl. São apresentados, também, os resultados e concl<u>u</u> sões obtidos a partir destes calculos.

As conclusões gerais acerca do trabalho são apresent<u>a</u> das no Capítulo V. Também são apresentadas algumas perspectivas de ut<u>i</u> lização futura do método de cálculo empregado.

Segue-se a este Capitulo um Apêndice. Nele é aprese<u>n</u> tado um método de cálculo pouco oneroso, desenvolvido ao longo deste (15) trabalho, que visa estimar as correções relativisticas aos níveis eletrônicos de átomos, moléculas e sólidos.

#### BIBLIOGRAFIA

- L.H. Brescansin, Tese de Doutoramento, UNICAMP (1978).
- J.C.Phipplips, "Band and Bands in Semiconductors", Academic Press (1973)
- R.K. Hillardson e A.C. Beer, Semiconductors and Semimetals" vols. 1-4, Academic Press (1967.
- 4. B.B. Kosiki, Techincal report NHP 19, Harvard University (1967)
- 5. L.Ley, R.A. Pollak, F.R. McFeely, S.P. Kowalczyk e D.A. Shirley, Phys. Rev. B 9 ,600 (1974).
- 6. M.L.Cohen e T.K. Bergstresser, Phys. Rev. 141, 789 (1966).
- 7. H.I.Zhang e J. Callaway, Phys. Rev. 181, 1163 (1969).
- 8. R.N. Cahn e M.L. Cohen, Phys. Rev. B 1, 2569 (1970).
- 9. F. Herman, R.L. Kartun, C.D. Kuglin e J.P. Van Dyke, Meth. in Comp. Phys. 8, 193 (1968).
- 10. A. Goldmann, Phys. Stat. Sol. (b) 81, 91 (1977).
- N.R. Serebryanaya, S.V. Popova e A.P. Rusakov Sov. Phys. Sol. State 17, 1843 (1975).
- 12. C.W. Chu, S. Early, T.H. Geballe, A.P. Rusakov e R.E. Schwall, J. Phys. C: Sol. State Phys. <u>8</u>, L241 (1975).
- 13. C.W. Chu, A.P. Rusakov, S. Early, T.H. Geballe e C.Y. Huang, Phys. Rev. B 18, 2116 (1978)

14. L.M. Brescansin, Tese de Doutoramento, UNICAMP (1978)

15. P.S. Guimarães e L.G. Ferreira, "A Method to Estimate the Relativistic Corrections in Atomic and Molecular Calculations", Sol. St. Comm. <u>32</u> (7), 525 (1979)

(

#### CAPITULO II

# II.1 JUSTIFICATIVA DA APLICAÇÃO DO METODO DE CLUSTER A CRISTAIS

Para um cristal infinito a densidade de carga  $\overline{e}$  escr<u>i</u>ta como uma soma de quadrados de função de Bloch :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{\substack{n \to n \\ k}} [b (\vec{k}, \vec{r})]^2 \qquad (2.1)$$

Na equação (2.1) a soma em  $\vec{k}$  se extende a toda a zona de Brillouin e a soma em n se extende a todas as bandas ocupadas.

A justificativa para se simular um cristal infinito, isolante ou semicondutor, nor um agregado (cluster) finito se faz nos seguintes termos. Em primeiro lugar podemos escrever a densidade de carga do cristal infinito, não mais em termos das funções de Bloch, mas em termos do conjunto ortonormal das funções de Wannier, ou de outras funções localizadas<sup>(1)</sup>.

Seja :

$$a_{n}(\vec{k},\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\substack{n \to \\ k}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{l}} b_{n}(\vec{k},\vec{r})$$
(2.2)

a função de Wannier associada a banda n e centrada no sítio  $\vec{k}$  da r<u>e</u> de cristalina. A densidade de carga do cristal pode, também, ser es crita como :

$$\rho(\vec{r}) = \Sigma^{1} \Sigma^{1} |a_{n}(\vec{l},\vec{r})|^{2}$$

$$n \rightarrow l$$
(2.3)

onde a soma em l é feita sobre a rede cristalina. Acontece que. como foi mostrado por Ferreira e Parada , a largura de uma função de Wannier raramente e maior que as dimensões de uma celula do ' cristal. Desse modo, para a densidade de carga nas proximidades de um certo ā tomo, dada por uma expansão do tipo da equação (2.3), sõ contribuem as funções de Wannier localizadas na mesma celula que o atomo em ques tão e aquelas localizadas nas celulas vizinhas a esta. As funções de Wannier localizadas em atomos pertencentes a celulas mais distantes pouco, ou nada, contribuem para a densidade de carga ao redor do āto mo em consideração.

O emprego do método de cluster na simulação de cristais encontra, desse modo, sua justificativa no fato das funções de Wannier, para o cristal infinito, possuirem largura pequena.

O método de cluster tem sido usado para reproduzir as propriedades eletrônicas de varias espécies de solidos, inclusive em situações para as quais essa simulação não se justifica como, por exem (18) . Neste caso as bandas de energia do material são plo, metais par cialmente preenchidas, e as expressões (2.1) e (2.3) não são equivalentes. Isto porque, na Equação (2.1), a soma em K se restringe abs estados abaixo do nivel de Fermi, enquanto que na Equação (2.2)ela

se extende a toda a zona de Brillouin. Sendo assim, embora se possa definir funções de Wannier para metais, não se pode escrever a dens<u>i</u> dade de carga eletrônica do material como uma superposição de funções que sejam localizadas, centradas nos pontos da rede e que possuam lar gura finita.

Seria, então, conveniente saber em que casos o método de cluster poderia ser aplicado com maior sucesso. De acordo com Fer reira e Parada<sup>(2)</sup> a largura de uma função de Wannier associada a uma determinada banda de energia é inversamente proporcional aos gaps de energia entre essa banda e as bandas vizinhas a ela. Sendo assim, é de se esperar que o método de cluster, cujo sucesso depende da largu ra da função de Wannier ser pequena, seja mais apropriado para o es tudo de isolantes que o de semicondutores e, entre estes, o método seria menos válido para os semicondutores de menor gap.

Provavelmente as funções de Wannier não forneçam a melhor justificativa para o emprego do método de cluster. Isto se d<u>e</u> ve ao fato de as funções de Wannier que possuem largura minima po<u>s</u> suirem a simetria total do grupo de ponto do cristal<sup>(1)</sup>. Esta imp<u>o</u> sição força, em alguns casos, que a função de Wannier possua uma la<u>r</u> gura maior do que seria desejado.

Para melhor compreensão deste fato tomemos, como exem plo, um cristal de Cloreto de Sódio (NaCl). Consideremos as funções de Wannier centradas em um átomo de Sódio, que se originam das ba<u>n</u>

- 9 -



Figura 2.1 - Construção de função de Wannier de largura minima para o NaCl

das tipo p do Cloro. Para construir uma função invariante para as r<u>o</u> tações do grupo de ponto do cristal precisamos de, no minimo, 6 fu<u>n</u> ções tipo p, cada uma delas associada a cada um dos 6 atomos vizinhos ao atomo de sódio considerado, conforme mostra a Figura (2.1). Desse modo a função de Wannier associada à banda p do Cloro e centrada em um atomo de Sódio tera, na melhor das hipóteses, uma largura igual à da distância interatômico do cristal.

Neste caso, porém, é possível se obter funções ortogo nais com largura menor que a das funções de Wannier, a partir de uma combinação linear das próprias funções de Wannier. Tomemos, por exem plo, o caso do NaCl. As funções de Wannier correspondentes às tres ban das p poderiam vir a ser combinadas de tal modo a se obter funções lo calizadas, correspondentes aos tres orbitais do tipo p e associadas a um único átomo de Cloro, sendo o conjunto de tais funções ortonormal, por construção. A densidade de carga poderia, então, vir a ser escri ta como uma soma dos quadrados destas funções. Estas funções, sendo mais localizadas, são uma melhor justificativa para o emprego do mé todo de cluster.

Em resumo, o sucesso do método de cluster depende pr<u>i</u> mariamente da possibilidade de se construir um conjunto ortonormal de funções localizadas, com pequena largura, equivalente ao conjunto de estados de Bloch ocupados.

- 11 -

Naturalmente, a energia de um eletron que se encontre em um estado descrito por uma função de onda localizada é um certo v<u>a</u> lor médio das energias dos estados de Bloch da banda. Deve-se esperar, portanto, que a energia do estado localizado seja próxima ao valor de energia para o qual a densidade de estados do material possua um m<u>a</u> ximo.

# II.2 0 MÉTODO SCF-X

O método do espalhamento multiplo se encontra exaustiva mente descrito na literatura. Por esta razão, julgamos conveniente apre sentá-lo apenas em linhas gerais,de modo a familiarizar o leitor com as hipóteses e aproximação empregadas, sem tornar a leitura tediosa\*.

(3) 0 método SCF-X<sub>a</sub> <sup>(3)</sup> é um método não relativistico que se utiliza apenas de procedimentos de primeiros principios. Ele visa resolver autoconsistentemente a equação de Schrödinger. Emprega a aproximação de Hartree-Fock , na qual o potencial de um elétron é dado por

$$V(\vec{r}) = V_{c}(\vec{r}) + V(\vec{r})$$

$$X_{c}$$
(2.4)

Na Equação (2.4)  $V_c(\vec{r})$  é o potencial coulombiano do elétron no campo dos núcleos e dos demais elétrons e  $V_{\chi_c}(\vec{r})$  é o potencial de "exchange". O potencial de exchange é, normalmente, aproximado por um termo local (5) da forma :

$$V(\vec{r}) = -6\infty \left[\frac{3}{8\pi} | n(\vec{r})|^{-1}\right]^{1/3}$$
(2.5)

\* ao leitor interessado em maiores detalhes, que os aqui apresentados, recomendamos a leitura das referências (3) e (14).



Figura 2.2 - Divisão do cluster em regiões

Ele depende apenas da densidade eletrônica de carga local, n( $\vec{r}$ ), e de um parametro «, compreendido entre os limites<sup>(5)</sup>

$$\frac{2}{3} \leq \propto \leq 1 \tag{2.6}$$

Para atomos, desde o hidrogênio até o radônio<sup>(6)</sup>, o pa râmetro « foi calculado igualando-se a energia total, obtida pela apr<u>o</u> ximação X<sub>a</sub>, àquela obtida exatamente pelo método de Hartree-Fock.

A fim de simplificar a solução das equações de Hartree-Fock a método SCF- $X_{ac}$  emprega a aproximação "muffin-tin" tanto para o potencial quanto para a densidade de cargas. Este fato permite uma maior convergência na obtenção dos autoestados moleculares, isto é, de seus autovalores de energia e de suas autofunção. Para tanto considera que cada átomo que constitui o agregado está envolvido por uma esfera, centrada no seu núcleo, como mostra a Figura 2.2. A estas esferas da mos o nome de "esferas atômicas". Ao conjunto de esferas atômicas da mos o nome de "região atômica" ou, mais simplesmente, de "região I". En volvendo o agregado é definida uma outra esfera, denominada "esfera en volvente" ou "esfera externa". A região externa à esfera envolvente é

- 14 -



Figura 2.3

dado o nome de "região extramolecular" ou "região III". A região i<u>n</u> terna à esfera envolvente na externa às esferas atômicas é dado o n<u>o</u> me de "região interatômica" ou "região II".

Embora esta não seja uma imposição do método, é usual definir-se as esferas atômicas vizinhas como sendo, tanto quanto po<u>s</u> sivel, tangentes entre si. Do mesmo modo a esfera envolvente é esc<u>o</u> lhida como sendo tangente ao maior número possivel de esferas atômi cas correspondentes aos átomos mais externos do agregado. Esses cr<u>i</u> tério tem por fim minimizar a região interatômica, por ser nesta r<u>e</u> gião que a aproximação muffin-tin é menos realista. Esse é, também, um dos critérios que nos nortearão, ao longo deste trabalho, para d<u>e</u> finir os raios das esferas atômicas.

Na figura (2.3) ē, novamente esquematizado um cluster, desta vez visando a introduzir a seguinte notação:

- $\vec{r}$  : posição de um ponto qualquer relativa ao centro de coor denadas.
- $\vec{R}_0$ : posição do centro da esfera envolvente
- R<sub>n</sub> : posição do centro do p-esima esfera atômica
- $\vec{r}_0$ : posição de um ponto genérico relativo ao centro da esf<u>e</u> ra envolvente
- r posição de um ponto genérico em relação ao centro da p-ési ma esfera atômica.
- $\vec{R}_{pq}$ : posição do atomo p em relação ao atomo q.

- 16 -

b : raio da esfera envolvente

b<sub>n</sub> : raio da p-ésima esfera atômica

Dentro de cada esfera atômica, e fora da esfera envolve<u>n</u> te o potencial pode ser expandido em termo dos harmônicos esfericos c<u>o</u> mo:

$$\begin{array}{c} (p) & (p) & (p) & m \\ V & (\vec{r}) = V & (r) + \Sigma & V & (r) & Y & (\vec{r}) \\ p & oo & p_{\ell,m}^{\ell,m} p \ \ell & p \\ \ell \neq 0 \end{array}$$
 (2.7)

A aproximação muffin-tin equivale a tomarmos apenas o termo esfericamen te simétrico, V(r) em (2.7). Se desejado, as demais componentes podem oo vir a ser tratados como perturbação ao termo esfericamente simétrico.

Na região interesférica o potencial é aproximado por uma constante, V , dada pela média volumétrica do potencial nessa região, II isto é,

$$V = \frac{1}{\Pi} \int_{\Pi} V(\vec{r}) d^{3} r$$

$$II$$

$$II$$

$$II$$

$$II$$

Na equação (2.7) a constante  $\Omega$  representa o volume da região interes II férica e a integração se extende por toda essa região.

O objetivo do método é, então, resolver a equação de Schrödinger de um elétrons que,em unidades atômicas, é dada por:

$$\begin{bmatrix} -\nabla^2 + V(\vec{r}) \end{bmatrix} \psi(\vec{r}, E) = E \quad \psi(\vec{r}, E)$$
(2.9)

As condições de contorno a serem satisfeitas <u>pela função</u> de onda são : a sua continuidade e a de sua primeira derivada **na** superfície de cada uma das esferas.

Dentro de cada esfera atômica, pelo fato d**o** potencial ser esfericamente simétrico, é conveniente que se expanda as funções de o<u>n</u> da do cluster em ondas parciais.

Então:

$$\psi \begin{pmatrix} (p) \\ (\tilde{r} & E \end{pmatrix} = \Sigma \begin{pmatrix} (p) \\ E \end{pmatrix} = D \begin{pmatrix} p \\ L \end{pmatrix} = \Sigma \begin{pmatrix} (p) \\ U \\ L \end{pmatrix} = \Sigma \begin{pmatrix} (p) \\ U \\ L \end{pmatrix} = U \begin{pmatrix} (p) \\$$

onde  $(\bar{\mathfrak{g}},\mathfrak{m})$  são os indices de momentum angular ; C são os coeficien tes da expansão, a serem determinadas das condições de contorno e denor malização de  $\psi$ . As funções  $u_{\ell}^{(p)}(r_p, E)$  são as soluções da equação ra dial.

$$\begin{bmatrix} -\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} & r^2 \frac{d}{dr} + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} + V(r) - E \end{bmatrix} \begin{array}{c} u^{\rm D}_{\ell}(r,E) = 0 \\ \ell \end{array}$$
(2.11)

convergentes no núcleo do ātomo p. Elas são obtidas para cada autovalor de energia E e para cada momento angular į.

Analogamente, na região extramolecular a função de onda pode ser expandida como :

$$\psi^{0}(\vec{r}_{0},E) = \Sigma C^{(0)} u^{(0)}(r_{0},E) Y^{m}(r_{0})$$
III l, l, m l, m l (2.12)

onde, agora,  $u_{\ell}^{\binom{n}{2}}(r_0, E)$   $\tilde{e}$  a solução da equação radial obtida para o potencial da região extramolecular e que converge no infinito.

Na região interatômica, como o potencial é aproximado por uma constante V , a equação de onda se reduz a II

$$(-\nabla^{2} + V - E) \psi (\vec{r}, E) = 0$$
 (2.13)

A autofunção, solução da equação (2.13), pode ser expandida como

$$\psi_{II}(\vec{r},E) = \sum_{p=0}^{N} \sum_{\ell,m,\ell,m}^{(p)} (p) (kr_p) Y(\hat{r}_p)$$
(2.14)

onde a soma em p se extende a todos os ātomos e ā esfera envolvente.Na (p) equação (2.14)  $f_{\ell}(k,r_p)$  é uma combinação linear conveniente de funçoes de Bessel esféricas, centradas nos ātomos.

#### II.3 APLICAÇÕES A CRISTAIS

O metodo de cluster tem, como dissemos, sido empregado no estudo de cristais infinitos. Quando é usado com esse fim sofre as seguintes divisão e subdivisão, mostradas na Tabela (2.1) :

#### TABELA 2.1



Т	ABELA 2.2 - Variante	no Método de Cluster par de Cristais	a Simulação	clustei
Nome da Variante	Potencial	População dos Niveis	Posição do Nível de Fermi na Fig.	r, conforr
Convencional	Obtido resolvendo- se a Eq.de Poisson no cluster	Nīveis preenchidos,em ordem crescentes de <u>e</u> nergia, até obter a neutralidade do cluster	A	ne mostra a
Molecular	Obtido resolvendo- se a Eq.de Poisson no cluster	Nīveis preenchidos,em ordem crescente da ener gia, até o número de eTe trons igualar o número dos orbitais de valên- cia contidos no cluster.	Subvariante Covalente: Ds orbitais de valência são bs orbitais co valentes hibrī dização sp. Subvariante Iônica : Ds orbitais de valência são or bitais iônicos centrados nos <u>a</u> tomos.	Tabela 2.2 .
Çristalino	Obtido resolvendo- se a Eq.de Poisson no cristal	Idem	Subvariante co- valente:Idem B Subvariante Iôni ca - idem C	

,

2

\$

te

۳U

utilizado para simular um cristal.

Estas variantes, e

suas

sub-va

es I s

Como vemos, existem tres variantes para o método de cluster quando



Figura 2.4 - Identificação do topo da banda de valência do cluster 1 Ga 4As, de acordo com as diversas variantes e subvariantes do método de clu<u>s</u>

- 22 -

No variante "convencional" o cluster e tratado C OINO se fosse uma molécula neutra. Tomemos o exemplo, mostrado na Figura (2.4), de um cluster de 5 atomos, 1Ga 4As, que simula um cristal de Arseneto de Gálio. Os tres elétrons de valência do Ga e os vinte elē trons de valência dos quatro As devem preencher os níveis de energia até um total de 23 elétrons, o que corresponde a popular até o nivel rotulado por A. Esta ē a variante mais conhecida na literatura, ien (7 - 11, 18)do sido amplamente usada em diversos cálculos . Esta ē, tam bém, a variante que apresenta resultados menos confiáveis.

As duas variantes seguintes, denominadas "molecular" e "cristalina", assim como suas subvariantes denominadas "covalente" e "iônica", são o resultado de um trabalho conjunto dos Institutos de (12 = 15)Física da UNICAMP e da USP . Estas duas variantes, molecular e cristalina, diferem entre si apenas na maneira de se construir 0 po tencial autoconsistente. Na variante molecular, após a solução da e quação de Schrödinger para obtenção dos diversos niveis de energia, a densidade de carga é obtida somando-se o quadrado das funções de on da dos niveis ocupados. A densidade eletrônica é, então, usada na equa ção de Poisson para obter o potencial, usando as condições de contor no do cluster. Desta maneira, no que se refere a obtenção do potencial autoconsistente, a variante molecular nada difere da variante conven cional.

A construção do potencial na variante cristalina é bas tante mais elaborada, sendo feita da seguinte maneira:

- 1. De cada espécie atônica independente do cristal infinito esco lhemos um representante no cluster. Por exemplo, no caso da Figura 2.4, selecionamos o átomo central de Ga como o repr<u>e</u> sentante de todos os átomos de Gálio de um cristal infinito de GaAs. Como representante de todos os átomos de Arsênio,do cristal, podemos eleger qualquer dos quatro átomos equivalen tes de As existentes no cluster ;
- 2. Geramos uma densidade eletrônica muffin-tin no cristal infini to impondo que, para cada atomo do cristal, a densidade de car ga eletrônica na região correspondente seja igual aquela obti da para a esfera atômica do átomo escolhido, como seu repre sentante no cluster. Desse modo, no exemplo da Figura 2.4, a densidade de carga eletrônica do atomo central de Ga repetir--se-ia infinitamente ao longo do cristal de GaAs, com a pe riodicidade da rede cristalina, para todos os atomos de Galio, o mesmo ocorrendo para a densidade do As. Por seu lado a den sidade de carga constante existente na região interesferica do cristal e escolhida de modo a assegurar a neutralidade de carga do cristal.
- Resolvemos a equação de Poisson impondo condição de contorno do cristal.
- Usamos, no interior do cluster o potencial autoconsistente ob tido para o cristal. Afim de impedir que os orbitais do clus

ter se extendam além da esfera envolvente, e com isso obter uma melhor reprodução da situação cristalina, impomos que na região extramolecular, isto é, na região situada além da e<u>s</u> fera envolvente o potencial seja infinito.

Verificamos, então, que a variante cristalina é um sis tema hibrido de se calcular um cristal, de vez que, enquanto a equa ção de Schrödinger é resolvida para o cluster, a equação de Poisson é resolvida para o cristal.

Deve-se observar, também, que as variantes molecular e cristalina são idênticas no que se refere a construção da densid<u>a</u> de de carga autoconsistente. Em ambos os casos a densidade de carga é obtida pela soma dos quadrados das funções de onda dos orbitais de valência.

A identificação dos orbitais de valência não é, con tudo, univoca. Diferentes interpretações quanto a natureza dos orbi tais de valencia geram diferentes subvariantes, como mostra a Tabela 2.2. Tomemos o exemplo do GaAs, mostrado na Figura 2.4. Se pensar mos que este é um material covalente, e que os orbitais covalentes contidos no cluster são apenas os quatro indicados na Figura 2.4.a , os únicos orbitais que devem ser populados são aqueles rotulados de e  $\Gamma_{15}$ . Estes podem conter 8 elétrons de valência. Por outro la Гι do, podemos supor que o GaAs é um composto totalmente iônico, de tal modo que os tres eletrons de valência do Galio são integralmente

- 25 -

transferidos para o Arsênio, formando a estrutura  $Ga^{3}$ + As<sup>3</sup>-. Neste <u>ca</u> so o cluster deve conter um total de 4x8=32 eletrons de valência, o t<u>o</u> po da banda de valência se localizando na energia rotulada por C, na Figura 2.4.

A escolha da variante, ou subvariante, depende muito do material com o qual se deseja trabalhar. Para um cristal altamente iô-(14, 15)[16] , a subvariante iônica é nico, como o NaCl ou o CuCl cla ramente, a melhor. Por outro lado, para um material homopolar, como 0 Ge ou o Si, a escolha obvia deve ser pela sub-variante covalente. Com tudo, para um material como o GaAs ou o GaSb a opção a ser adotada não ē tão clara. Isto se deve ao fato destes materiais serem covalentes mas possuirem uma certa ionicidade em suas ligações, a qual não pode ser desprezada. Sendo assim, seus orbitais de valência não são nem to talmente covalentes, nem totalmente iônicos, o que torna a caracteri zação de seus orbitais de valência bastante dificil.

Também não existem padrão definidos para a escolha da (14,15) variante, molecular ou cristalina, a ser adotada. Brescansin mos trou que para materiais iônicos a variante cristalina é bastante sup<u>e</u> rior, uma vez que iguala os potenciais de todos os átomos de uma dada espécie ao potencial que esta espécie possui no cristal. Além disso,pa ra estes materiais, o potencial coulombiano de longo alcance invalida a solução da Equação de Poisson em uma molécula de dimensões reduzidas. Este fato, por si sõ, forma a variante molecular inadequada.

Por outro lado, quando o material que se deseja estudar é predominantemente covalente, a variante molecular parece ser ligeira (12, 13)Isto se deve ao fato do potencial coulombiano, mente superior neste materiais, não possuir termos de longo alcance. Desse modo a eque ção de Poisson pode ser resolvida levando-se em conta uma vizinhanca atômica próxima, pu seja, um número pequeno de atomos. Além disso, por ser um sistema hibrido de calculo autoconsistente, a variante crista lina não é rigorosamente variacional na energia. Este fato pode vir a prejudicar a sua aplicação a materiais covalentes. Em outras palayras, queremos dizer com isso que variações no potencial não produzem, neces sariamente, variação desprezíveis na energia total do cluster adotado, como seria de se esperar em um sistema variacional de calculo autocon sistente.

Em resumo, podemos dizer que a escolha dos variante ē sub-variante, a serem adotados no estudo de cristais por meio de clus ters, depende do material a ser estudado e, em larga escala, da expe riência do pesquisador. Este trabalho é um bom exemplo das incertezas. que podem vir e surgir quanto à escolha do modelo de calculo a ser ent pregado. No caso do CuCl, um material altamente iônico, era obvia а escolha da variante cristalina, sub-variante iônica, com a qual foram obtidos resultados muito bons. Por outro lado, quando o cristal estu dado foi o GaSb, um material covalente, mas com ionicidade considera vel, a escolha, tanto da variante quanto da sub-variante, a ser adota da era incerta e os resultados pioraram consideravelmente, quando com parados aos obtidos para o CuCl.

- 27 -
# II.4 OBTENÇÃO DO POTENCIAL AUTOCONSISTENTE

Como vimos na seção II.3 a variante cristalina se distingue das demais variantes na obtenção do potencial autoconsistente. Como vimos o método SCF-X<sub>c</sub> emprega a aproximação muffin-tin para o p<u>o</u> tencial. Este é dado na aproximação de Hartree-Fock por :

$$V(r) = V_{c}(r) + V_{\chi_{\alpha}}(r)$$
 (2.15)

onde:

$$V(\vec{r}) = -6 \propto \left[\frac{3}{8\pi} - n(\vec{r})\right]^{1/3}$$
 (2.16)

Da equação (2.16) vemos que, ao menos para os  $\overline{ato}$ mos típicos, a contribuição do termo de troca, ao potencial autoconsis tente para a variante cristalina é idêntico ao obtido para as demais variantes. Como empregamos a aproximação muffin-tin, também para a densidade de cargas, vemos que a contribuição do termo de troca ao <u>po</u> tencial difere, de variante para variante, apenas por uma constante. Esta constante sendo dado por :

$$\Delta V_{ex}^{II} = - 6\left(\frac{3}{8\pi}\right)^{1/3} \left(n_{II}^{c^{1/3}} - n_{II}^{j^{1/3}}\right)$$
(2.17)

Na equação (2.17)  $n_{II}^{J}$  e  $n_{II}^{C}$  são, respectivamente, a densidade de carga na região interesférica do cluster e a sua correspondente no cristal. Esta última sendo dada por :

$$n_{II}^{c} = \frac{1}{\Omega_{II}^{c}} \sum_{p} \left[ Z_{p}^{2} - 4\pi \int_{0}^{b} \frac{p}{n_{p}}(r) r^{2} dr \right]$$
(2.18)

Em (2.18) a soma se extende aos ātomos tīpicos e Ω<sup>C</sup> ē o volume da II região interesfērica da cēlula unitāria do cristal infinito.

Da mesma forma, a contribuição coulombiana ao pote<u>n</u> cial, na região interesférica difere, nos dois casos, apenas por uma C constante, AV II

Para obter como fica modificado o termo coulombiano do potencial na variante cristalina em relação as demais variantes devemos olhar a equação de Poisson. Segundo ela temos que :

$$\nabla^2 V_p(\vec{r}) = -8\pi n_p(\vec{r})$$
 (2.19)

Obviamente, estamos interessados na variação do potencial apenas nas esferas atômicas dos atomos típicos. Agora, segundo a Seção II.3, pa ra estes atomos a densidade de carga,  $n(\vec{r})$ ,  $\vec{e}$  a mesma qualquer que seja a variante adotada. Daí temos que :

$$\nabla^{2} \left[ V_{p}^{C}(r) - V_{p}^{J}(r) \right] = 0$$
 (2.20)

E facil ver, desde que  $V_p^C$  (r) e  $V_p^J$  (r) são esfericamente simétricos,que os potenciais nas duas variantes diferem apenas por uma constante, $\Delta V^C$ . Resta-nos, então, obter o valor das constantes

Quando o potencial coulombiano é obtido impondo-se con (3) dições de contorno do cluster temos que:

$$V_{p}^{J}(r) = -\frac{2Z_{p}}{r} + \frac{8\pi}{r} \int_{0}^{r} r^{2} n_{p}(r) dr - 8\pi \int_{r}^{b_{p}} r n_{p}(r) dr + C_{p}^{J}$$
(2.21)

$$V_{II}^{0} \approx 8\pi \begin{cases} r n_{0}(r) dr + \frac{10\pi}{5} & b_{0}^{2} & n + \\ b_{0} & II \end{cases}$$

$$+ \frac{1}{\Omega_{1I}} \begin{cases} 4 \pi\Sigma \left( \frac{R_{p_{0}}^{2}}{3} + b_{p}^{2} - b_{0}^{2} \right) Q_{p} + 4\pi n_{II} \sum_{p} \Omega_{p} \left( \frac{2}{3} - R_{p}^{2} \right) + \\ p & D \end{cases}$$

$$+ \frac{-6}{5} b_{p}^{2} - \frac{-6^{2}}{5} b_{0}^{2} + 2 \sum_{p \neq p} \sum_{q \neq p} \Omega_{p} \frac{Q_{p} + n_{II} \Omega_{q}}{R}$$

$$(2.22)$$

onde :  

$$C_{p}^{J} = 8\pi \int_{0}^{\infty} r n_{0}(r) dr - \sum_{\substack{q \neq p \\ q \neq p \\ q \neq p \\ q \neq p \\ R_{pq}}} \frac{q}{q} \frac{q}{q} \frac{q}{q}$$

$$+ 4\pi n_{I1} \left\{ b_{0}^{2} - \frac{R_{p0}^{2}}{3} - b_{p}^{2} - \frac{2}{3} \sum_{\substack{q \neq p \\ q \neq p \\ q \neq p \\ R_{pq}}} \frac{b_{q}^{3}}{q \neq p \\ R_{pq}} \right\}$$
(2.23)

$$Q_{p} = 4\pi \int_{0}^{p} r^{2} n_{p}(r) dr$$
 (2.24)

Por outro lado, a contribuição coulombiana ao potencial autoconsistente do cristal  $\tilde{e}$  dada por <sup>(1,2,20)</sup>:

$$V_{p}^{C}(r) = -\frac{2Z_{p}}{r} + \frac{8\pi}{r} \int_{0}^{r} r^{2} n_{p}(r) dr - 8\pi \int_{0}^{p} r n_{p}(r) dr \quad (2.25)$$

$$+ C_{p}^{C}$$

$$V_{II}^{C} = \frac{8\pi}{\Omega_{II}^{C}} \sum_{p} \left\{ -\frac{B_{p}}{2} \frac{b_{p}^{2}}{2} + \frac{2\pi}{15 \Omega^{C}} b_{p}^{5} \sum_{q} B_{q} \right\}$$

$$\frac{b_{q}^{3}}{3} \sum_{q} B_{q} M (\vec{R}_{pq}) \left\} \qquad (2.26)$$

onde :

$$C_{p}^{c} = -\sum_{q} \left\{ \frac{4\pi b_{p}}{\Omega^{c}} + 2 M (\vec{R}_{pq}) \right\} B_{p}$$
(2.27)  
$$B_{p}^{z} Q_{p} - \frac{4\pi - \frac{b_{p}^{3}}{3 - \Omega_{\Pi}} \sum_{q} Q_{q}}{(2.28)}$$

$$M(\vec{R}_{pq}) = \begin{cases} -\frac{g^2}{4G^2} - \frac{\pi}{G^2 g^2} - \frac{\pi}{G^2 \Omega^2} - \frac{2G}{\sqrt{\pi}} ; p=q \\ g \neq \infty \end{cases} (\vec{R}_{pq}) = \begin{cases} -\frac{4\pi}{G^2} - \frac{\pi}{G^2 \Omega^2} - \frac{\pi}{G^2 \Omega^2} - \frac{2G}{\sqrt{\pi}} ; p=q \\ g \neq \infty \end{cases} (2.29) \\ -\frac{1}{G} - \frac{4\pi}{G^2} - \frac{\pi}{G^2 \Omega^2} - \frac{\pi}{G^2 \Omega^2} ; p\neq q \end{cases}$$

Usando as equações (2.17), (2.18) e (2.21) a (2.29) po demos obter o potencial autoconsistente a ser usado na variante cris talina a partir do potencial calculado para a variante molecular.

Para efeitos de calculo numérico não podemos ter na re gião extramolecular um potencial de valor infinito. Esta dificuldado é contornavel se impuzermos que o potencial, em todas as regiões do clus ter internas à esfera envolvente, sofra um abaixamento uniforme. A nossa experiência mostrou que esse abaixamento uniforme deve ser tal que o potencial na região interesférica seja fixado em um determinado valor. Em geral, um valor conveniente para fixar o potencial na região interesférica é V<sub>II</sub>=-2R<sub>y</sub>. Este procedimento tem a vantagem de acel<u>e</u> rar a convergência do calculo.

## II.5 EFEITOS RELATIVÍSTICOS

O método SCF-X<sub> $\alpha$ </sub> é, como dissemos, um método de calculo que não leva em conta os efeitos de correção relativistica sobre as bandas. Para compostos de elementos leves ( $Z \stackrel{<}{\sim} 20$ ) estes efeitos são de pouca monta.Contudo, eles se tornam mais significativos conforme aumentem os números atômicos dos elementos constituintes do material.

Um dos parâmetros que visamos obter, quando usamos o método de cluster para simular cristais, é o gap de bandas do mate rial. Este é, contudo, fortemente afetado pelas correções relativis (19) ticas . Sendo assim, existe a necessidade de se introduzir tais correções ao método de cluster.

Contudo, se tornaria extremamente oneroso introduzir <u>e</u> feitos relativisticos uiretamente ao método SCF- $X_{\alpha}$ . Foi,então,propos (17) to um método de introduzí-las em um estágio posterior, a partir dos resultados não relativisticos obtidos autoconsistentemente. Este método, apresentado no Apêndice I , se utiliza de teoria de perturb<u>a</u> ção de primeira ordem e tem as vantagens de não requerer grandes cal culos computacionais e de se prestar a qualquer sistema de átomos.

#### II.6 DENSIDADE DE ESTADOS

Como vimos na Seção II.1 os niveis de energia do clu<u>s</u> ter são mais fortemente concentrados em torno das energia para as quais a densidade de estados do material possui máximos. Agora, a densidade de estados do cluster é dada por:

$$N_{c}(E) = \sum_{i} \omega_{i} \delta(E-E_{i})$$
(2.30)

Na equação (2.30) a soma é efetuada sobre os estados de valência do cluster.  $\omega_i$  e E<sub>i</sub> são, respectivamente, a degenerescência e a energia do i-ésimo nível.

A expressão (2.30) é, formalmente, igual à expressão da densidade de estados do cristal, que pode ser escrita como ·

$$N(E) = \int_{-\infty}^{\infty} \omega(E') \delta(E-E') dE' \qquad (2.31)$$

Na expressão (2.31)  $\omega(E')$  é a degenerescência do nível com energia E'.

As equações (2.30) e (2.31) diferem no fato de em (2.30) se levar em conta um número reduzido de átomos, enquanto que em (2.31) se levam em conta todos os átomos do cristal infinito. Con tudo, a equação (2.30) pode ser uma boa aproximação de (2.31) se n<u>e</u> la simularmos a vizinhança cristalina que se situa além da esfera envolvente. Uma maneira de fazermos esta simulação  $\overline{e}$  "alargarmos" con venientemente as funções delta em (2.30) por meio de gaussianas de lar (18) gura  $\sigma$  conveniente escolhida . Isto  $\overline{e}$ , escrevemos :

$$N(E) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma}} \sum_{i} \exp\left[-\frac{(E - E_{i})^{2}}{2\sigma^{2}}\right] \qquad (2.32)$$

A substituição das funções delta por gaussianas, na equação (2.32), si mula o efeito de incluirmos mais camadas de vizinhos ao cluster no sen tido de que equivale a introduzirmos mais níveis de energia intercalados ãqueles jã conhecidos.

A largura,  $\sigma$ , adotada para as gaussianas é um parâmetro em aberto no modelo de Messmer, não havendo regras definidas para sua escolha. Contudo, ele deve ser escolhido de tal modo a não se prejud<u>i</u> car a resolução obtida para a densidade de estados. Desse modo é de se esperar que o valor ue  $\sigma$  seja tanto menor quanto maior for o clu<u>s</u> ter utilizado para reproduzir o cristal.

#### BIBLIOGRAFIA

- 1. L.G.Ferreira e N.J.Parada, Phys. Rev. B 2, 1614 (1970).
- 2. L.G.Ferreira e N.J.Parada, J. of Phys. C 4,15 ( 1971)
- 3. K.H. Johnson, Advances in Q. Chem., 7, 143 (1973)
- N.H. March, "Electrons in Crystaline Solidi", Int. Atomic Energy Agency (1973).
- 5. J.C. Slater, J. Chem. Phys. 228, 435 (1965)
- 6. K. Schwartz, Phys. Rev. B <u>5</u>, 2468 (1972), Theor. Chem. Acta (Bul.) <u>34</u>, 225 (1974)
- 7. K.H. Johnson, Advances in Q. Chem., 7, 143 (1973)
- 8. L.A. Hermstreet, Phys. Rev. <u>11B</u>, 2260 (1975), Phys Rev. 12B, 1212 (1975)
- 9. Caio M.C, de Castilho, Tese de Mestrado, UNICAMP (1976)
- 10.Bo A. Cartling, J. Phys. C 8, 3171 (1975)
- 11.D.R. Salahub e R.P. Messmer, Phys. Rev. B <u>16</u>, 2526 (1977)
- 12.A. Fazzio, Tese de Doutoramento, USP (1978)
- 13.A.Fazzio, J.R. Leite, A.C. Pavão e M.L. Siqueira, J. Phys. C 11 , L 175 (1978)

14.L.M.Brescansin, Tese de Doutoramento UNICAMP (1978) 15.L.M.Brescansin e L.G.Ferreira, Phys. Rev. B (sendo impresso)

- 16. T.y.Smit, W.C. Niewpoort e C. Hoas, J. Phys. Chem. Sol. <u>39</u>, 1095
  (1978)
- 17. P.S. Guimarães e L.G. Ferreira , Sol. State Comm. 32 , 525 (1979)
- 18. C.P. Messmer, S.K. Knudson, K.H. Johnson, J.B.Diamond e C.Y.Yang, Phys. Rev. B 13, 1396 (1976)
- 19. F. Herman, C.D. Kuglin, K.F.Cuff e K.L. Kortun, Phys. Rev. Lett. <u>11</u>, 541 (1963)
- 20. L.G.Ferreira, L.M. Brescansin, H. Closs e Nelson de Jesus Parada, Int. J. O. Chem. ( aceito para publicação).

### CAPITULO III

III.1 - PRELIMINARES

O objetivo maior deste capitulo diz respeito ao desen volvimento do método de cluster, em sua variante cristalina (1,2), ao estudo de materiais covalentes. Isto se deve ao fato de ser covalen te a maior parte dos semicondutores, os quais apresentam grande in teresse, tanto do ponto de vista experimental quanto tecnológico.

A adaptação do método de cluster, em sua variante cris talina, compreende duas etapas. A primeira, jã discutida no Capítulo II, diz respeito à obtenção do potencial autoconsistente adotado para o cluster. A segunda, bem mais elaborada diz respeito à identifica ção dos orbitais de valencia do cluster. Em outras palavras, diz re<u>s</u> peito à identificação dos níveis de energia do cluster que correspo<u>n</u> dem aos orbitais de ligação do cristal infinito que se deseja repr<u>o</u> duzir.

O material escolhido para teste foi o Antimoneto de Gá lio (GaSb). Esta escolha foi baseada no fato de ser ele um dos mais covalentes dentre os materiais do grupo dos compostos III-V<sup>(3)</sup>. Ou tra razão da escolha do material se deve ao fato de, por não se ob terem amostras suficientemente puras, haver dúvidas, do ponto de vis ta experimental<sup>(4,9)</sup>, quanto à sua estrutura de bandas. Este fato é agravado por serem poucos confiáveis os cálculos teóricos de bandas existentes (10, 13), nenhum deles se utilizando totalmente de métodos de primeiros princípios\*.



Fig. 3.1 - Variação do gap de bandas do GaSb com a aplicação de pressão hidrostática, após Edwards e Drickamer <sup>(15)</sup>.

<sup>\*</sup> é citado <sup>(14)</sup> um cálculo KKR das bandas de energia do GaSb. O fato de não haver sido publicado faz supor serem pouco confiáveis os seus resultados.

Além disso, este material apresenta uma grande varia ção no seu gap de bandas<sup>(15,7)</sup>, mostrada na figura 3.1, quando sobre o cristal é aplicado pressão hidrostática. Este fato, de grande i<u>n</u> teresse experimental, torna o material ainda mais atraente para um estudo teórico.

A escolha do GaSb, como caso teste, não foi das mais felizes, como veremos mais adiante, ao longo deste mesmo Capítulo.

#### III.2 - ESCOLHA DO CLUSTER

O GaSb ē, como dissemos, um composto fortemente cov<u>a</u> lente. E necessário, então, que o cluster adotado para estudar este cristal seja tal que os átomos escolhidos como representantes típi cos, um de Ga e um de Sb, tenham, no cluster, ao menos a mesma vizi nhança imediata que possuiriam no cristal.

O menor agregado, isto é, aquele que menor número de átomos possui e que satisfaz esta condição está mostrado na Figura 3.2. Ele possui oito (8) átomos, mas tem contra si o fato de possuir uma baixa simetria ( $C_3v$ ) aliada a um baixo fator de empacotamento (8,48%). A baixa simetria tem o incoveniente de aumentar as matrizes seculares e o número de níveis de energia autoconsistentes, encar<u>e</u> cendo o cálculo. O baixo fator de empacotamento faz com que aumente a região interesférica, onde o potencial é mal aproximado por uma constante.



Fig. 3.2 - Agregado de oito atomos ideali zado para o estudo do GaSb.



Fig. 3.3 - O cluster de dezessete atomos com simetria Td.

Decidiu-se, então, empregar um cluster de dezessete (17) ātomos, mostrado na Figura 3.3. Ele é formado por um ātomo ce<u>n</u> tral, seus quatro primeiros vizinhos e seus doze segundos vizinhos. Este agregado tem a seu favor o fato de possuir o mesmo grupo de po<u>n</u> to que o cristal infinito (Td). Além disso, seu fator de empilhame<u>n</u> to (21.90%) é próximo ao do cristal verdadeiro (34.01%).

Existem dois parâmetros em aberto na teoria quando se emprega a aproximação "muffin-tin" a um método de cálculo. Esses pa râmetros são os raios das esferas atomicas. Se impuzermos a restrição de serem as esferas atomicas vizinhas, tanto quanto possível, tangen tes entre si conseguimos reduzir a apenas um parâmetro em aberto a nossa teoria. Esse parâmetro poderia ser, por exemplo, o raio de uma das esferas atomicas. Por conveniência decidimos escolher para esse parâmetro a razão entre os raios das esferas atomicas. (Ver Tabela 3.1)

Existem na literatura (3,16-18), vārias tabelas de raios atomicos. Na tabela 3.1 apresentamos um apanhado desses raios atomicos para os elementos de interesse, Ga e Sb, quando se combinam quimicamente com ligação covalente de coordenação tetraédrica. A s<u>o</u> ma dos raios apresentados na Tabela 3.1 não necessariamente se iguala à distância interatomica do material.

Definamos uma constante, $\gamma$ , dada por:

Tabela dos na	3.1 - raios literatura.	atomicos para o Valores em Aº.	Ga	e	0	SЬ

encontra

REFERÊNCIA	RGa	rs <sub>b</sub>	RG <sub>a/RS</sub> b
Pauling (16)	1.26	1.36	0.93
Slater (17)	1.30	1.45	0.90
Waber e Cromer <sup>(18)</sup>	1.254	1.193	1.05
Phillips <sup>(3)</sup>	1.225	1.405	0.87

Tabela 3.2 - raios normalizados obtidos a partir dos raios atomicos tabelados encon trados na literatura. Valores em A°.

REFERÊNCIA	bG a	<sup>bS</sup> b
Pauling (16)	1.27	1.37
Slater (17)	1.25	1.39
Waber e Cromer <sup>(18)</sup>	1.358	1.292
Phillips (3)	1.229	1.410

- 44 -

$$\gamma = \frac{d}{R_A + R_B}$$
(3-1)

onde d é a distância interatomica do material. Sendo assim, podemos definir novos raios, aos quais chamaremos de "raios normalizados", como sendo dados por:

$$b_{x} = \gamma R_{x}$$
(3-2)

Os valores dos raios normalizados obtidos a partir dos não normaliz<u>a</u> dos são mostrados na Tabela 3.2.

Como poderemos ver na Tabela 3.2, os raios normalizados não diferem entre si mais que 10%. Este fato nos autoriza a consid<u>e</u> rar que a escolha de um determinado par de raios, constante da Tab<u>e</u> la 3.2, não irã influir significativamente nos resultados obtidos. <u>A</u> penas para nos fixarmos a uma determinada fonte de referência reso<u>l</u> vemos adotar raios proporcionais aos tabelados por Phillips <sup>(3)</sup>.

 $R_{Ga} = 2.3232$  u.a  $R_{Sb} = 2.6646$  u.a

### III.3 - IDENTIFICAÇÃO DOS ORBITAIS DO CLUSTER

E nosso interesse obter meios de identificar os orbi tais de "caroço" e os orbitais de valência do cluster. Por orbitais de caroço estamos denominando aqueles orbitais do cristal que, por serem bastante profundos, não perdem seu caráter nitidamente atomico. Além disso, as funções de onda destes orbitais são fortemente local<u>i</u> zadas ao redor dos respectivos núcleos.

E sabido que o caráter  $\chi_{\ell}(\Phi)$  de uma rotação de ângulo  $\Phi$ , numa representação do grupo gerada por orbitais com momento ang<u>u</u> lar  $\ell$  definido,  $\tilde{e}$  dado por:

$$\chi_{\ell}(\Phi) = \frac{\operatorname{sen}\left[\left(\ell + \frac{1}{2}\right)\psi\right]}{\operatorname{sen}\left(\frac{\psi}{2}\right)}$$
(3.3)

Quando a operação de simetria  $\tilde{e}$  dada por uma rotação  $\Phi$  seguida da operação de inversão J, o carater passa a ser dado por:

$$\chi_{\varrho}(J\Phi) = (-1)^{\varrho} \chi_{\varrho}(\Phi)$$
(3-4)

No caso de um cluster com diversas camadas pode-se mostrar que o carater  $\chi^{C}_{\ell}(\Phi)$  de uma operação  $\Phi$  sobre um orbital com momento an<u>gu</u> lar  $\ell$  situado na camada c  $\tilde{e}$  dado por:

$$\chi_{\ell}^{C}(\Phi) = \chi_{0}^{C}(\Phi) \chi_{\ell}(\Phi)$$
(3-5)

Na equação (3-5)  $\chi_0^{C}(\Phi)$  representa o caráter da operação  $\Phi$  numa representação de orbitais do tipo s que se situam em átomos da camada c. Por  $\chi_{\ell}(\Phi)$  representamos o caráter da operação  $\Phi$  numa representa ção de orbitais com momento angular  $\ell$  que se situam no centro do cluster.

A obtenção do caráter das operações de simetria na r<u>e</u> presentação dos orbitais de covalência é um pouco mais elaborada.

Como vimos na seção II-3 existe uma grande diferença na estrutura de níveis de valência de um cluster de um material, d<u>e</u> pendendo da suposição quanto ao tipo de ligação química, se iônica ou covalente.

Como a ligação química do GaSb é predominantemente co valente (3,19) parece ser mais razoável a opção pela sub-variante co valente. Sendo covalente a ligação, os orbitais ligantes são orbitais que se dirigem do cation para o anion ocupando, fundamentalmente a região compreendida entre eles. Esses orbitais podem ser representa dos esquematicamente por segmentos de reta que unem os dois átomos. O conjunto destes segmentos equidistantes do centro do cluster geram uma representação do grupo. O carater de uma operação  $\Phi$  é dado pelo número de orbitais covalentes (segmentos) que permanecem invariantes para a operação. Tabela 3.3 - Decomposição das representações dos orb<u>i</u> tais do cluster de dezessete átomos nas representações irredutiveis do seu grupo de ponto.

	oper. típica	a b c	a -b -c	c a b	-а -с б	a C b	
		E	3C²	8C,	6JC	бт	
	Γ1	1	I	1	1	1	
	Γa.	1_	- 1	1	1	-1	
•	Γ.,	2	2	-1	0	0	
	Γ25	3	-1	0	1	-1	
	Γ15	3	-1	0	-1	1	
							decomposição
	s cent.	1	1	1.	1	1	Г1
	p cent.	3	-1	0	-1	ı	Газ
<b>a</b> 0	d cent.	5	1	-1	-1	1	$\Gamma_{12} + \Gamma_{15}$
a roç cos	s 10c.	4.	0	ı	0	Z	Γ <sub>1</sub> + Γ <sub>15</sub>
de c fônt	p 19c.	12	0	0	0	2	$\Gamma_1 + \Gamma_{12} + \Gamma_{23} + 2\Gamma_{13}$
a i s	d 19c.	20	0	-1	0	2	$\Gamma_1 + 2\Gamma_{12} + 2\Gamma_{25} + 3\Gamma_{15}$
rb1t rb1t	s ZQc.	12	0	0	ο.	2	$\Gamma_1 + \Gamma_{12} + \Gamma_{23} + 2\Gamma_{13}$
88	p 29c	36	0	0	0	2	$2\Gamma_1 + \Gamma_2 + 3\Gamma_{12} + 4\Gamma_{25} + 5\Gamma_{15}$
	d 29c.	60	0	0	0	z	$3\Gamma_1 + 2\Gamma_2 + 5\Gamma_{12} + 7\Gamma_{25} + 8\Gamma_{15}$
tais entes	próxim <b>o</b> s	4	0	1	0	2	$\Gamma_1 + \Gamma_{12}$
orbí coval	distantes	12	0	0	0	2	$\Gamma_1 + \Gamma_{12} + 2\Gamma_{15} + \Gamma_{25}$

Na Tabela 3.3, apresentamos a tabela de caracteres do grupo de ponto (Td) do cluster de dezessete átomos escolhido para o cálculo. Apresentamos, também a tabela de caracteres dos orbitais do cluster, tanto de caroço quanto os covalentes, e as respectivas d<u>e</u> composições nas representações irredutíveis do grupo de ponto do clu<u>s</u> ter.

Nesta tabela denominamos de "orbitais proximos" os or bitais que, promovem a ligação entre o atomo central e seus primei ros vizinhos. Aos orbitais que ligam os primeiros vizinhos aos āto mos mais externos damos o nome de "orbitais externos". Estes orbi tais, proximos e externos, compreendem todos os orbitais covalentes localizados no interior do cluster. Eles são, por hipótese, os orbi tais de valência que possuem menor energia. Os orbitais covalentes com energia superior à dos orbitais internos damos o nome de "dan gling bonds". Tais ortitais representam ligações para o resto do cris tal.

#### III-4 - RESULTADOS OBTIDOS COM 0 CLUSTER 1 Ga 4Sb 12Ga

Uma vez identificados os orbitais de valência e, conh<u>e</u> cida a geometria do cluster a ser utilizado, partiu-se para a exec<u>u</u> ção dos cálculos. Optou-se, para tanto por um cluster centrado em um átomo de Ga. Esta escolha se deveu ao fato do Ga ter um raio atomico menor, o que propiciaria um maior fator de empilhamento do cluster, minimizando os efeitos da aproximação "muffin-tin".

- 49 -

Os resultados obtidos pelas diferentes variantes são mostrados nas Tabelas 3.4, 3.5 e 3.6. Na Tabela 3.4 apresentamos os resultados obtidos pela variante convencional. Os resultados obtidos pela variante molecular são mostrados na Tabela 3.5, enquanto que os resultados obtidos pela variante cristalina são mostrados na Tabela 3.6.

• NÍVEL	-E	Gai	Sb	Gae	região II	região III
Γ <sup>3</sup> <sub>12</sub>	0.596	0.00	0.00	0.02	0.70	0.04
Γ <sup>5</sup> 15	0.615	0.00	0.00	0.01	0.78	0.04
$\Gamma^2_{25}$	0.798	0.00	0.09	0.01	0.55	0.01
Γ¦15	0.824	0.05	0.11	0.01	0.45	0.00
Γ <sup>2</sup> <sub>12</sub>	0.830	0.00	0.09	0.01	0.57	0.00
Γ 3	0.926	0.03	·0.03	0.04	0.35	0.03
Γ <sup>3</sup> <sub>15</sub>	0.951	0.03	0.03	0.04	0.37	0.00
Γ <sup>1</sup> <sub>25</sub>	0.986	0.00	0.02	0.05	0.34	0.03
Γ12 (	1.000	0.00	0.02	0.04	0.38	0.01
Γ12	1.046	0.00	0.03	0.04	0.41	0.01
Γł	1.191	0.41	0.05	0.01	0.28	0.00
Γ <sup>1</sup> <sub>15</sub>	1.422	0.01	0.17	0.01	0.23	0.00
$\Gamma_1^1$	1.497	0.17	0.13	0.00	0.26	0.00

 Tabela 3.4 - níveis de energia e composição das funções de onda, por região, obtidas pela variante convencional. Na Figura 3.4, apresentamos a sequência de cálculos efetuada. Inicialmente tratamos o cluster como uma molécula neutra, obtendo seus autoestados. Esta é a variante convencional, a qual é, sabidamente, a menos recomendável <sup>(20-23)</sup>. A seguir foram sendo paula tinamente despopulados os dangling bands e seus elétrons promovidos para a esfera externa, até que apenas os orbitais covalentes inter nos estivessem populados. Com isso atingimos a variante molecular, sub-variante covalente. Por fim, tomamos o cluster com apenas os or bitais internos populados e passamos a resolver a equação de Poisson impondo condições de contorno do cristal. Atingimos assim, a varian te cristalina, subvariante covalente.

A escolha deste procedimento se deveu a duas causas. A primeira, foram os bons resultados que foram obtidos para o Si e o GaAs usando-se a variante molecular, subvariante covalente <sup>(21-23)</sup>. O segundo, a nossa intenção de fazer uma comparação dos resultados obtidos pelos diferentes métodos.



Fig. 3.4 - Sequência de cálculos efetuada com o cluster lGa4Sbl2Ga.

- 51 -

ESTADO	- E	Ga(i)	Sb	Ga(e)	região II	∳ fora
Γl	2.602	0.25	0.14	0.00	0.19	0.00
Γ <sup>1</sup> <sub>15</sub>	2.518	0.02	0.20	0.00	0.16	0.00
$\Gamma_1^2$	2.312	0.47	0.08	0.00	0.17	.0.00
$\Gamma_{15}^2$ .	1.947	0.01	0.09	0.03	0.28	0.00
Γ12	1.901	0.00	0.10	0.03	0.29	0.00
$\Gamma_{15}^{3}$	1.899	0.12	012	0.01	0.28	0.00
Γ125	1.889	0.00	0.10	0.03	0.27	0.00
Γ13	1.808	0.04	0.06	0.04	0.26	0.01

Tabela 3.5 - niveis de energia e composição das funções de onda, por região, obtidos pela variante molecular, sub vari ante covalente

Tabela 3.6 - niveis de energia e composição das funções de onda, por região, obtidas pela variante cristalina, sub vari ante covalente.

ESTADO	- E	Ga(i)	Sb	Ga(e)	região II	ψ fora
Γì	2.641	0.07	0.16	0.00	0.24	0.00
$\Gamma^{1}_{15}$	2.601	0.01	0.18	0.01	0.21	0.00
$\Gamma_{15}^2$	2.274	0.00	0.02	0.05	0.37	0.00
Γ12	2.266	0.32	0.03	0.02	0.32	0.00
Γlz	2.234	0.00	0.01	0.05	0.34	0.00
Γ <sup>1</sup> <sub>25</sub>	2.212	0.00	0.01	0.05	,	.0.01
Γ15	2.173	0.01	0.03	0.05	0.31	0.00
Γ1	2.125	0.13	0.05	0.03	0.31	0.00

Tabela 3.7 - Comparação dos resultados obtidos para o GaSb pelas diferentes variantes do método de cluster, por cálculos de ba<u>n</u> das tradicionais e com os resultados experimentais. Energias em eV.

gap	<sub>OPW</sub> (11)	e	exp.		
		a	Ь	с	
∆e <sub>v</sub>	10.69	12.3	9.70	6.36	11.6 <sup>(24)</sup>
E <sub>Ģ</sub>	1.47	-	1.10	0.65	0.7 <sup>(5)</sup>

- a variante convencional
- b variante molecular
- c variante cristalina

Na Tabela 3.7, os resultados por nos obtidos são com parados entre si, com outros resultados de calculo de bandas e com resultados experimentais. Verifica-se, então, que os resultados obt<u>i</u> dos pela variante molecular são, como se esperava, superiores aos ob tidos pela variante convencional. Eles se aproximam dos valores exp<u>e</u> rimentais e se comparam, em qualidade aos obtidos por calculos de bandas. Era de se esperar que, ao se aplicar a variante cristalina, obtivéssemos resultados ainda superiores. Isto, contudo, não se ver<u>i</u> fica, uma vez que os resultados obtidos pela variante cristalina são inferiores aos obtidos pela variante molecular.

Tabela 3.8 - distribuição de cargas totais, por região, obtidas para o GaSb pelas diferentes variantes do método de cluster.

VARIANTE	Ga <sub>i</sub>	Sb	Gae	Região II	Região III
Convencional	29.72	49.58	29.19	26.37	0.82
Molecular	30.21	49.83	28.43	0.79	0.04
Cristalina	28.77	47.78	29.07	9.69	0.10

Na Tabela 3.8, mostramos as cargas totais nas diversas regiões do cluster obtidas pelas diferentes variantes. Verifica-se que quando se obtem o potencial autoconsistente, usando as condições de contorno do cluster, obriga-se a que o potencial dos atomos mais externosseja mais raso que o potencial dos atomos mais internos. Is to faz com que haja uma migração dos elétrons para o centro do clus ter, de modo que a carga nas esferas mais centrais se aproxime da quela que se esperaria em um cristal e é previsto pela teoria de ban das. Quando se passa a resolver a equação de Poisson, usando condi ções de contorno cristalinas, e a impor que espécies atomicas iguais vejam o mesmo potencial, esta migração deixa de ocorrer. Os eletrons tendem a se distribuir mais uniformemente ao longo do cluster, fazen do com que a carga em cada esfera atomica diminua bastante, se afas tando dos valores previsíveis.

Observa se, também, que nos resultados obtidos pela v<u>a</u> riante cristalina tanto o topo da banda de valência quanto o fundo da banda de condução possuem energia inferior a do potencial médio na região interesférica. Este é um resultado que discorda dos cálc<u>u</u> los de bandas tradicionais <sup>(25)</sup> ou cálculos anteriores usando a v<u>a</u> riante cristalina <sup>(1,2)</sup>.

Estes resultados parecem indicar que devam ser popul<u>a</u> dos orbitais com energia superior a dos orbitais internos, isto e, alguns dentre os dangling bonds. Não ha, contudo nenhuma indicação de quais e quantos orbitais devam ainda, ser populados.

# III.5 - RESULTADOS OBTIDOS COM O CLUSTER ISB 4Ga 12Sb

Em vista dos resultados obtidos com o cluster centrado em um átomo de Ga decidiu-se fazer um novo cálculo. Este novo cálcu lo foi feito com um cluster centrado num átomo de Sb e seguindo uma sequência de cálculos diferente da anteriormente adotada. A sequên cia está mostrada na Figura 3.5



Fig. 3.5 - Sequência de calculos efetuados para o cluster 1Sb4Ga12Sb.

Segundo esta sequência populamos os níveis de energia do cluster como se este fosse uma molécula neutra. A seguir, com es sa população, passamos a obter o potencial autoconsistente na confi guração de cristal. Aí, então, começamos a despopular dangling os bonds, de modo a so ter populados os orbitais internos do cluster. Es te é, de certo modo, um caminho inverso ao seguido para o cluster 1Ga 4Sb 12 Ga. A intenção deste cálculo foi analisar a evolução dos níveis de energia do cluster para diferentes populações totais, quan do se usa a variante cristalina. O fato de se usar um cluster centra do em outra espécie atomica deve-se a uma tentativa de não mascarar os resultados com resultados anteriores.



Fig. 3.6 - Nīveis de ener gia obtidos para o clus ter 1Sb4Ga 12Sb empregan do-se a variante crista lina para diferentes po pulações totais dos orbi tais covalentes. Na Figura 3.6, apresentamos os resultados autoconsisten tes obtidas para diversas populações do cluster. Por população do clus ter compreenda-se número total de elétrons de valência do cluster. Os cálculos vão desde a configuração de molécula neutra, 77 elétrons de valência, até o caso em que se tem 46 elétrons de valência. Não se atingiu o total de 32 elétrons de valência, só os orbitais internos populados, por não se considerar que tal fosse necessário.

Observa-se que a estrutura de níveis permanece invarian te ao longo dos cálculos autoconsistentes. Pode-se, inclusive afirmar que a estrutura de níveis do cluster é inerente à variante cristali na, independendo do número de elétrons de valência. A estrutura de ní veis de valência é formada de várias sub-estruturas que poderiam ser identificadas em termos das bandas de valência tipo s (inferior) e ti po p (superior) e da banda de condução. Para que este resultado seja obtido basta que se consiga definir com exatidão a posição do nível de Fermi do cluster. A definição do nível de Fermi do cluster não ē trivial, uma vez que implica no conhecimento prévio, e exato, da mi gração de carga de um átomo para outro na ligação química do cristal.

Outro resultado interessante ocorre para o primeiro cal culo efetuado, com configuração de molécula neutra. Verificou-se que o topo da banda de valência é formado por dois níveis de energia com a mesma simetria  $\Gamma_{15}$ . O primeiro destes níveis é semi-populado com três elétrons enquanto que o outro é inteiramente despopulado. Obser vou-se, ao longo do calculo autoconsistente, que o nível inteiramente

- 58 -

despopulado, sistematicamente, convergia para uma energia menor que o seu parceiro semi-populado. Este resultado parece indicar que estes dois níveis sejam degenerados.

# III.6 - CALCULOS ADICIONAIS; UMA INTERPRETAÇÃO ALTERNATIVA

Uma conclusão que pode ser tirada dos calculos autoco<u>n</u> sistentes anteriores é que deve-se levar em conta convenientemente, p<u>o</u> pulando-os, os dangling tonds. O objetivo desta seção é procurar uma maneira de promover esta população.

Em vista do custo envolvido no calculo com o cluster de dezessete atomos e do fato de estarmos interessados primariamente em resultados qualitativos, decidimos usar o cluster de cinco atomos mos trado na Figura 3.7. Por conveniência decidimos empregar um cluster centrado em um atomo de Antimonio.



Fig. 3-7 - 0 cluster de cinco átomos.

Uma interpretação que pode ser dada para a ligação qui mica do GaSb parte do pressuposto que a ligação quimica do GaSb é p<u>u</u> ramente covalente. Sendo assim, para cada orbital de ligação, dois at<u>o</u> mos vizinhos próximos compartilham igualmente dois elétrons de valê<u>n</u> cia. Uma segunda hipótese que deve ser feita parte da definição de raios atomicos. Se estes forem escolhidos convenientemente, podemos afirmar que cada atomo participa da ligação química com um elétron de valência.

Além disso, devemos levar em conta que a vizinhança ex terna à esfera envolvente é simulada, na variante cristalina, por uma barreira de potencial infinita. Esta barreira de potencial confina os elétrons no interior do cluster. Sendo assim, neste modelo, cada áto mo que compõe o cluster participa, em média, com quatro elétrons de valência. Desse modo o cluster deve ter não apenas oito elétrons de valência devido aos o:bitais internos mas, sim, vinte elétrons de va lência.

A duvida surge na maneira como devem ser distribuidos p<u>e</u> los orbitais do cluster estes vinte eletrons.

A maneira imediata que se imagina para popular estes vinte elétrons seria popular os orbitais de valência, em ordem cre<u>s</u> cente de energia, até completar os vinte elétrons de valência. A esse cluster daremos o nome de SB2a.

- 60 -

Uma segunda maneira de popular os orbitais de valência é considerar que estes são compostos por dois tipos de orbitais. O primeiro é formado pelos orbitais internos, que comportam oito el<u>é</u> trons, e se compõe de dois níveis de valência, um com simetria  $\Gamma_1$  e o outro com simetria  $\Gamma_{15}$ . O segundo tipo de orbitais é formado pelos o<u>r</u> bitais que, no cristal, ligariam os primeiros aos segundos vizinhos do átomo central. Contudo, as funções de onda que compões estes orb<u>i</u> tais sõ são não nulas no interior do cluster. Desse modo a cada um desses orbitais de ligação temos associado um elétron de valência. Ou seja, os níveis de energia associados a estas ligações são populados pela metade.

Existem, contudo, duas maneiras de identificar os orbi tais internos. A primeira associando a estes os orbitais de valência mais profundos. A esse cluster damos o nome de SB2b. Uma segunda ma neira de interpretar estes orbitais é associar a eles os orbitais, de simetria Γ, e Γ, , cuja composição da função de onda sejabasicamente devida ao atomo central, Sb. A esse cluster damos o nome de SB2c. Exis te, ainda, uma quarta maneira de interpretar a população dos orbitais do cluster com os vinte elétrons de valência. Esta consiste em consi derar que todos os eletrons de valência participam igualmente de to dos os orbitais de valência. Este modelo se baseia na possibilidade de as funções de onda eletronicas se espalharem por todo o cluster. Sendo assim, a população dos níveis de energia deve ser uma fração da sua degenerescencia, esta fração sendo dada por:

No nosso caso temos 20 elétrons de valência para serem distribuídos por níveis, os quais comportam 32 elétrons. Sendo assim:

$$Y = \frac{20}{32} = 0.625$$

Sejam p<sub>i</sub> e w<sub>i</sub>, respectivamente a população e a degenerescência do i-ésimo nível de valência do cluster. Daí:

$$p_i = \gamma W_i$$

 $= 0.625 W_{1}$ 

1

Na Figura 3.8, apresentamos os resultados obtidos para o cluster 1Sb4Ga populado com 20 eletrons.



Fig. 3.8 - Comparação entre os níveis de energia obtidos para o cluster 1Sb4Ga, pela variante cristalina, para as diversas populações dos níveis com 20 elétrons de valência.
Verifica-se que os níveis de energia obtidos autoconsistentemente não mudam com a maneira como os elétrons são distribuídos pelos níveis de energia do cluster. Este fato pode ser confirmado se obtivermos a de<u>n</u> sidade de estados de valência do cluster <sup>(26)</sup>, para as diversas secon figurações adotadas. Estas são mostradas na Figura 3.9



Fig. 3.9 - Densidade de estados de valência do GaSb obtida com o cluster ISb 4Ga para as diferentes po pulações dos orbitais covalentes.

- 64 -

## III.7 - CONCLUSÕES

Poderĩamos dizer, da experiência do GaSb, que este mat<u>e</u> rial não foi uma boa escolha para um estudo pelo método de cluster em sua variante cristalina. A primeira causa do insucesso pode ser atr<u>i</u> buida ao fato do GaSb ser um material de gap razoavelmente pequeno,  $0.6eV < E_G < 0.8eV$ . Como vimos na Seção II.1, quanto menor for o gap de um material, menos ele se presta a um estudo por um método de clu<u>s</u> ter, de vez que menos localizadas são as funções de Wannier que se p<u>o</u> dem definir para eles.

Não bastasse esse fato, o GaSb é um material que possui uma ligação covalente, mas com um grau de ionicidade nada desprezível. Este fato acarreta em que não fique perfeitamente clara a interpret<u>a</u> ção dos orbitais de valência do cluster que correspondem ãs ligações químicas do material. Pode-se dizer, inclusive, que reside na ident<u>i</u> ficação dos orbitais de valência a maior barreira contrária ao uso da variante cristalina no estudo de materiais covalente-polares.

Embora a maior parte dos resultados obtidos nesta parte do trabalho sejam negativos, o resultado mais importante é, sem dúv<u>i</u> da positivo. Ele consiste no fato de que os níveis de energia do clu<u>s</u> ter, quando se emprega a variante cristalina, não dependem da popul<u>a</u> ção do cluster. Este fato nos permite afirmar que, uma vez resolvido o problema da determinação do nível de Fermi, neste caso, o método p<u>o</u> derã ser empregado com sucesso para um grupo bastante grande de mat<u>e</u> riais.

E bem possível que venha a consistir em sucesso o empr<u>e</u> go deste método ao estudo de materiais homopolares, como o Carbono ou o Silício, ou ao estudo dos compostos do grupo dos IV-IV, em especial aqueles que maior número de gap possuem. Isto porque a componente i<u>o</u> nica da ligação química desses materiais e extremamente baixa ou me<u>s</u> mo nula. Sendo assim, a interpretação da maneira como deve ser feita a população dos orbitais de valência se torna trivial.

Para os compostos dos grupos II-VI e III-V deve-se es tudar com mais detalhes o tipo de ligação química desses materiais e a maneira como ele se traduz em termos dos níveis de energia do clu<u>s</u> ter.

Pode-se, também, dizer que a variante molecular é sup<u>e</u> rior à variante cristalina, uma vez que, para aquela, a interpretação dos níveis de valência está univocamente definida, enquanto que para esta não está.

#### BIBLIOGRAFIA

- 1. L.M. Brescansin, Tese de Doutoramento, UNICAMP (1978)
- L.M. Brescansin e L.G. Ferreira, Phys. Rev. B (aceito para Publi) cação)
- 3. J.C. Phillips, "Bonds and Bands in Semiconductors", Academic Press (1973)
- 4. H. Ehrenreich, J. App. Phys. 32, 2155 (1961)
- 5. M. Cardona, J. App. Phys. <u>32</u>, 2151 (1961)
- 6. E.H. Tangerloo e J.C. Wooley, Can. J. of Phys. 47, 241 (1969)
- 7. W. Paul, IX Int. Conf. on Semiconductors, Moscow, 1968, p. 16
- 8. W.E. Spiecer e R.C. Eden, IX Int. Conf. on Semiconductors, 1968, p. 65
- 9. Kuong Hoo e W.M. Becker, Phys. Rev. B 14, 5372 (1976)
- 10. M.L. Cohen e T.K. Bergstresser, Phys. Rev. 141, 789 (1966)
- 11. F. Herman, R.L. Kortun, C.D. Kuglin e J.P. Van Dyke, "Methods in Computational Physics" 8, 193 (1968)
- 12. H.I. Zhang e J. Callaway, Phys. Rev. 181, 1163 (1969)
- 13. R.N. Cahn e M.L. Cohen, Phys. Rev. B 1, 2569 (1970)
- 14. 0. Hadelung, "Physics of III-V Compounds", Cornell Univ. Press
  (1960)

- 15. A.L. Edwards e H.G. Drickamer, Phys. Rev. 112, 1149 (1961)
- 16. L. Pauling, "The Nature of Chemical Bond", Cornell Univ. Press (1960)
- 17. J.C. Slater, J. Chem. Phys. 41, 3199 (1964)
- 18. J.T. Waber e D.T. Cromer, J. Chem. Phys. 42, 4116 (1965)
- 19. C.A. Coulson, L.B. Redei e D. Stocker, Proc. Roy. Soc. London 270, 357 (1962)
- 20. C.M.C. de Castilho, Tese de Mestrado, UNICAMP (1976)
- 21. A. Fazzio, Tese de Doutoramento, USP (1978)
- 22. A. Fazzio, J.R. Leite, A.C. Pavão e M.L. Siqueira, J. Phys. C: Sol. State Phys. <u>11</u>, L175 (1978)
- 23. A. Fazzio, M.J. Caldas e J.R. Leite, Int. J.Q. Chem.: Quantum Chem. Symposium 13 (aceito para publicação)
- 24. L. Ley, R.A. Pollak, F.R. Mc Feely, S.P. Kowalczyk e D.A. Shirley, Phys. Rev. B 9, 600 (1974)
- 25. P.S. Guimarães, Tese de Mestrado, UNICAMP (1976)
- 26. R.P. Messmer, S.K. Knudson, K.H. Johnson, J.B. Diamond e C.Y. Yang, Phys. Rev. B 13, 1396 (1976).

# CAPITULO IV

## CRISTAIS IÔNICOS : APLICAÇÃO AO CuCl

IV.1 - INTRODUÇÃO

(1,3) Recentemente tem havido um crescente interesse no estudo das propriedades eletrônicas do Cloreto de Cobre (CuCl). Esse interesse visa principalmente explicar a transição de fase isolante-(4,6) metal observada experimentalmente. Esta transição de fase é in duzida pela aplicação de pressão hidrostática sobre o material e ocor (13) re mesmo ã temperatura ambiente. Existem, ainda, autores que con sideram que essa transição seja isolante-supercondutor mesmo ã temp<u>e</u> ratura do Nitrogênio líquido (77 K). Este fato, por si so, justifica o interesse no estudo deste material.

0 CuCl  $\tilde{e}$  um material altamente ionico. Sua ionicidade (7) na escala de Phillips  $\tilde{e}$  f<sub>i</sub>=0.746 enquanto que na escala de Coul (8) son ela  $\tilde{e}$   $\lambda$ = 0.28. Existem, inclusive, autores que relatam ter medido experimentalmente que a carga líquida ligada ao cation C<sub>u</sub>  $\tilde{e}$   $e^*$  =1.10 e, onde e  $\tilde{e}$  o modulo da carga do elétron livre. É neste,por tanto, um material para o qual se deve esperar sucesso no estudo <u>pe</u> lo método de cluster, variante cristalina.

Apesar de ser um composto fortemente iônico o CuCl se cristaliniza em uma estrutura cúbica com coordenação tetraédrica (fcc-ZnS). Esta é uma estrutura cristalina característica de jmat<u>e</u> riais com ligação química predominantemente covalente. Era de se esperar, em função de sua ionicidade, que o CuCl se cristalinizasse em  $\underline{u}$  ma estrutura mais compacta como, por exemplo, a estrutura do NaCl.

Quando se aplica pressão hidrostática sobre o CuCl ele vem a sofrer, a cerca de 40 kbar uma transição de fase isolante- me tal. Esta transição não é, como dissemos, acompanhada de uma mudanca 10.12 de fase cristalográfica. Conforme se aumenta a pressão aplicada o material sofre, a cerca de 60 kbar , uma transição de fase para estrutura tetragonal. Esta estrutura nada mais é que uma uma estru tura do tipo NaCl, distorcida em uma de suas direções principais.Nes ta fase o material é semicondutor. Aumentando ainda mais a pressão a plicada verifica-se que em torno de 115 kbar o CuCl sofre uma nova transição de fase cristalográfica. Nesta fase o cristal é nitidamen te isolante <sup>(6)</sup>.

Neste aspecto o CuCl também se distingue dos mais ioni cos dentre os compostos III-IV e II-VI que, como ele, se cristalinizam na estrutura do ZnS. Isto porque estes, ao se lhes aplicar pressão hi drostática, sofrem uma única transição de fase cristalográfica. Eles passam diretamente da estrutura do ZnS para a estrutura do NaCl.

Embora exista um crescente interesse atual no CuCl,sua estrutura de bandas é pouco conhecida. Da sua banda de condução são (2) conhecidos apenas o gap direto,  $E_g = 3.4 \text{ eV}$ , no centro da zona de Brillouim e a massa efetiva eletrônica, m\* = 0.44m<sub>o</sub>, onde m<sub>o</sub> é a massa do eletron em repouso. Da banda de valência conhece-se um pouco mais. Sabe-se que o seu topo é um nivel com simetria  $\Gamma_{15}$ proveniente principalmente dos orbitais Cu 3d. O nível de valência mais pro fundo tem simetria  $\Gamma_1$  e provem dos orbitais atômicos Cl 3s. Ele dis ta 15.8 eV do topo da banda de valência.

Entre estes dois niveis de energia existem, no ponto r da zona de Brillouin, dois outros níveis de energia. O mais raso dis ta 1.9 eV do topo da valência e tem simetria  $\Gamma_{12}$ . Ele provem, tambem do Cu 3d. O mais profundo  $\tilde{e}$  um nivel devido ao Cl 3p com simetria  $\Gamma_{15}$ .

(13,14) que justificam a transição de Existem autores fase isolante-metal do CuCl em função da existência de um minimo da banda de condução, no ponto X, distando apenas 0.3 eV do topo da va lência. Este nivel de condução, segundo eles, não seria detetado expe rimentalmente em função da transição eletrônica valência-condução ser dipolo proibida. Isto se deve a ela ser uma transição entre um nivel tipo d e um nível tipo s. O fato de ser uma transição indireta di minui, ainda, a intensidade da transição.

Ocorre que, este mínimo da banda de condução existin do, deve existir um máximo da densidade de estados de condução para uma energia situada entre a sua e aquela correspondente ao gap direto do material, energia esta bastante proxima à do nivel de valência mais raso. A existência de um pico na densidade de estados correspon de à existência de pelo menos um nivel de energia no método de cluster,

- 71 -

como foi mostrado na Seção II.1. Desse modo teriamos, com o método de cluster, condições de dirimir as dúvidas existentes sobre a presença de<u>s</u> se gap indireto, E . Fx

Deve-se ressaltar, contudo, que nenhum dos calculos teo (15,19) ricos encontrados na literatura , mesmo os mais recentes, repro (13) duzem a estrutura de bandas proposta por Rusakov .

## IV.2 CLUSTERES ESCOLHIDOS E RESULTADOS

Uma vez que o CuCl é um material altamente iônico, não se deve esperar mudanças significativas nos resultados se usamos clu<u>s</u> ters centrados em Cu ou clusters centrados em Cl.Agora, as dimensões da matriz secular são ditadas, em grande parte, por essa escolha.

Para o Cloro, como só temos orbitais dos tipos s e p. a expansão da função de onda em harmônicos esféricos pode ser truncada para l=l. Porém, para o Cobre essa expansão só pode ser truncada em l=2-. Isto se deve a esse átomo possuir, também, orbitais do tipo d. TABELA 4.1 : decomposição dos orbitais de valência do CuCl nas representações irredutíveis do cluster adotado (Td), em função do momentum angular e da camada de ãtomos.

ORBITAL	DECOMPOSIÇÃO				
s central	Γ <sub>1</sub>				
p central	Γ <sub>15</sub>				
d central	$\Gamma_{12} + \Gamma_{15}$				
s 19 camada	$\Gamma_1 + \Gamma_{15}$				
p 19 camada	$\Gamma_1 + \Gamma_{12} + 2\Gamma_{15} + \Gamma_{25}$				
d 19 camada	$\Gamma_1 + 2\Gamma_{12} + 3\Gamma_{15} + 2\Gamma_{25}$				
s 20 camada	$\Gamma_1 + \Gamma_{12} + 2\Gamma_{15} + \Gamma_{25}$				
p 29 camada	$2\Gamma_1 + \Gamma_2 + 3\Gamma_{12} + 5\Gamma_{15} + 4\Gamma_{25}$				
d 29 camada	$3\Gamma_1 + 2\Gamma_2 + 5\Gamma_{12} + 8\Gamma_{15} + 7\Gamma_{25}$				

Na Tabela (4.1) apresentamos a decomposição das repre sentações geradas por funções de momento angular definido, centrado nos atomos de um cluster de CuCl, para suas diversas camadas. Como podemos ver por esta tabela, para um mesmo valor de momentum angular L, quanto mais externa for a camada de atomos com mais componentes ele contribui para a expansão da função de onda. Observa-se, também que quanto maior for o momento angular l maior será o número de componentes a ele asso ciado. Sendo assim, a melhor escolha do cluster sera aquela em que a camada mais externa do cluster for composta por atomos de Cloro. Com isso asseguramos que as matrizes seculares sejam as menores e os cāl culos mais rápidos e menos onerosos.

Em resumo, podemos dizer que um cluster de cinco (5)  $\underline{\tilde{a}}$ tomos deve ser centrado num atomo de Cobre enquanto que um cluster de dezessete (17) atomos deve ser centrado num atomo de Cloro.

Considerou-se, também, que o mais conveniente seria ado tar, a exemplo do GaSb, raios atômicos proporcionais aos tabelados na literatura. Existem, para o CuCl, dois conjuntos distintos de raios a (20,21) tômicos. O primeiro, ao qual denominaremos de "raios iônicos", le ve em conta, como indica o próprio nome, o caráter fortemente iônico da ligação química do CuCl. O segundo, ao qual chamaremos de "raios te (7,20,22-24) traédricos", leva em conta a coordenação tetraédrica do ma terial. Os dois conjuntos de raios são mostrados na Tabela 4.2. TABELA 4.2 - diferentes raios atômicos do CuCl citados na literatura.

Valores em Å

CONJUNTO	REFERÊNCIA	Rcu	Rc1	Rcu / Rcl
Iônico	(20) Pauling (21) Bakhshi	0.96 1.12	1.39 1.23	0.69 0.91
tetraedri cos	(22) Bragg (20) Pauling (23) Slater (24) Waber (7) Phillips	1.37 1.35 1.35 1.191 1.225	1.05 0.99 1.00 0.725 1.127	1.30 1.36 1.35 1.64 1.084

ş

- 75 -

Como pode ser observado da Tabela 4.2 o conjunto de raios iônicos tem, sistematicamente, o raio atômico do Cloro bastante maior que o raio atômico do Cobre. Com o conjunto de raios tetraédr<u>i</u> cos ocorre o inverso, isto é, o raio do Cobre é maior que o raio do Cloro.

Não existe razão física alguma para considerar que um dos conjuntos de raios atômicos seja melhor representativo que o ou tro. Sendo assim, decidiu-se aproveitar a ocasião para fazer um estu do da influência dos raios atômicos sobre os resultados obtidos pela variante cristalina do método de cluster.

O cluster utilizado para esse estudo possuia cinco (5) ātomos e era centrado num ātomo de Cobre. Ele ē mostrado na Figura .. 3.7. O primeiro cālculo foi feito utilizando-se raios tipicamente i<u>ô</u> (21) nicos , isto ē:

R<sub>Cu</sub>= 2.108 u.a. R<sub>C1</sub>= 2.315 u.a.

Os resultados obtidos com este cluster,chamados CU1, são apresentados na Tabela 4.3.

TABELA 4.3 - Niveis de energia e composição percentual das fun ções de onda, por região, para o cluster CUI.Ener gias em eV referidas ao mais raso nivel de valên cia.

NIVEL	ENERGIA	COMPOSIÇÃO DA FUNÇÃO DE ONDA			
$\Gamma_1^4$	4.5571	CU 0.00	C1 1.62	II 87.30	III 0.95
$\Gamma_{15}$	0:0000	90.83	° <b>0.</b> 36	7.69	0.02
2 Γ <sub>12</sub>	- 0.0011	91.36	0.32	7.36	0.00
з Г <sub>15</sub>	- 1.4336	0.90	19.30	21.47	0.02
1 Γ <sub>25</sub>	- 1.8861	0.00	17.82	28.65	0.09
2 Г <sub>15</sub>	- 1.9510	2.05	17.51	21.47	0.41
$\Gamma_1^2$	- 2.1157	0.00	16.97	32.07	0.06
ι Γ <sub>12</sub>	- 2.2893	1.62	16.51	32.27	0.08
$\Gamma_{15}^{1}$	-13.3823	0.25	22.38	9.99	0.23
Γ <sup>1</sup>	-13.5085	0.00	22.08	11.49	0.20
ł		ļ.			

•

0 segundo calculo foi feito utilizando-se raios tetraedricos , isto ē:

R<sub>cu</sub>= 2.541 u.a R<sub>c1</sub>= 1.882 u.a.

Os resultados obtidos com este cluster, chamado CU2, são apresentados. na Tabela 4.4.

TABELA 4.4 - Niveis de energia e composição das funções de on da, por região, para o cluster Cu2. Energias em eV, referidas ao mais raso nivel de energia de va lência.

NIVEL	ENERGIA	COMPOSIÇÃO PERCENTUAL DA FUNÇÃO DE ONDA					
		Cu	C1	II	III		
з. Г1	4.0056	31.05	8.96	31.51	1.60		
Γ <sub>12</sub>	0.0000	93.96	0.29	4.87	0.00		
Γ <sub>15</sub>	-0.0038	92.24	0.37	6.23	0.01		
Γ <sub>15</sub>	-0.9294	1.34	15.38	36.48	0.66		
Γ25	-1.5761	0.00	12.50	49.86	1.37 <sup>.</sup>		
$\Gamma_{15}$	-1.6093	3.24	12.65	45.92	2.49		
Γ <sub>12</sub>	-2.0127	2.06	11.69	51.04	1.35		
Г	-2.2704	8.53	11.52	45.25	1.52		
Γ15	-13.2644	0.70	19.60	20.39	0.52		
Г	-13.4571	1.75	19.15	21.22	0.44		

Tabela 4.5 e na Figura 4.2 esses resultados são resumidos e Na COM parados com os resultados experimentais e com outros resultados teõ ricos. Os resultados teóricos usados para fins de comparação foram 05 15,16 e calculos usando a variante do metodo mixto LCAO-OPW mole (17) . A razão de se usar o método LCAO-OPW como comparação se ba cular seia no fato de este usar, na construção da matriz secular, pelo menos para os niveis de valência, apenas a interação entre até segunda Vizi nhos. É êle, por isso, o método de bandas que mais se aproxima, em sua natureza, à variante cristalina do método de cluster.

Deve-se ressaltar que na Figura 4.1 as energias estão sempre referidas ao nível de valência mais raso. Os retângulos que substituem os resultados de cálculo de bandas representam sempre a r<u>e</u> gião do espectro compreendido entre o topo e o fundo da banda de ene<u>r</u> gia considerada.



Figura 4.1 - Comparação entre os resultados obtidos com os clusteres CU1 e CU2 e os resul tados obtidos por outros métodos de calculo e com os resultados obtidos por outros métodos de calculo e com os re sultados experimentais.

- a- ref.15
- b- ref.16, exchange de Slater
- c- ref.16,exchange"valence band screening"
- d- ref.17, usando orbitais CU3s e CU3p
- d- ref.17, sem usar orbitais CU3s e CU3p
- e- cluster CU1
- f- cluster CU2
- g- experimental, ref. 2

TABELA 4.5 - Comparação entre os resultados obtidos com os clusteres CUI e CU2 e os resultados obtidos por outros métodos de cálculo e com os resultados experimentais.

-	•		
- L 10 A	M G 1	- 0 m	າ ດນ
EILE	EQ L	а ен	

	Referência								
Resultado	Song <sup>(15)</sup>	Calabrese e Fowler <sup>(16)</sup>		Smit e outros <sup>(17)</sup>		este trabalho		(2)	
		a	b	C	d	е	f		
E <sub>G</sub> 1	3.43	1.0	1.0	-	-	4.56	4.01	3.4	
∆E <sub>V</sub>	19.94	15.0	14.6	16.26	15.99	13.51	13.46	15.8	
topo da B.V.	Cu3d	C13p	C13p	C13p	C13p	Cu3d	Cu3d	Cu3d	

a - exchange de Slater

d- sem usar função Cu3s e Cu3p

b - exchange usando o "valence band screening"

e- cluster CUI

c - usando função Cu3s e Cu3p na base

f- cluster CU2

- 81

4

Pode-se verificar da Tabela 4.5 e da Figura 4.1 que os resultados obtidos por nos dependem muito pouco dos raios atômicos ado tados. Como era de se esperar nossos resultados são bastante superio (17) res aos obtidos pela variante molecular . Eles são, inclusive, su (15) periores aos obtidos pelo método LCAO-OPW. No cálculo de Song , al guns resultados são ajustados e dados experimentais como, por exemplo, o gap de bandas no centro da zona de Brillouin. O topo da banda de va lência também concorda com os resultados experimentais, de vez que é um nível com simetria  $\Gamma_{15}$  proveniente dos orbitais atômicos Cu 3d. Con tudo, a largura da banda de valência obtida,  $\Delta E_v = 19.95$  eV, é bastante maior que o valor experimental,  $\Delta E_v = 15.8$  eV.

Os calculos Calabrese e Fowler apresentados na Fi gura 4.1 são aqueles obtidos unicamente a partir dos primeiros princi pios. No primeiro foi empregado exchange de Slater enquanto no segun do foi usado o "valence screened exchange". Nos dois calculos а lar gura da banda de valência calculada e proxima do valor experimental, 15.0 eV e 14.6 eV, respectivamente. Contudo, em ambos os casos, o gapo direto calculado é E<sub>c</sub>=1 eV, bastante menor que o valor experimental. Também a banda de valência por eles calculada entra em discordancia com os resultados, uma vez que o seu topo é um nivel proveniente dos orbitais atomicos Cl 3p. Para corrigir esses resultados negativos sāo necessários violentos ajustes aos cálculos, o que os torna pouco con fiaveis.

Os resultados de cluster, variante molecular, foram ob-(17) tidos através de um cálculo Hartree-Fock "ab initio" . A largura da

```
(16)
```

banda de valência obtida neste cálculo,  $\Delta E_v = 16.26$  e 15.99 eV, não d<u>i</u> fere muito do valor experimental. Entretanto, esse cálculo apresenta uma inversão das "bandas" de valência Cu 3d e Cl 3p. Também não apr<u>e</u> senta os níveis de condução, o que faz supor serem esses níveis mal calculados.

Os resultados que obtivemos com a variante cristalina do método de cluster são superiores aos anteriores. Isto porque além da banda de valência ter a mesma distribuição qualitativa de níveisa sua largura é bastante próxima do valor experimental. Também o gap de (26) bandas obtido é próximo ao valor experimental. Herman e outros mostraram que, para os semicondutores binários com coordenação te traedrica, os efeitos relativisticos tendem a diminuir o gap de ban das do material e a aumentar a largura da banda de valência, quando comparados com os valores não relativísticos. Como os resultados eх perimentais são relativísticos, é de se esperar que os valores não relativisticos sejam tais que apresentem um gan maior e uma largura da banda de valência maior que o valor experimental respectivo, o que concorda bastante com os resultados por nos obtidos.

E de se notar que os resultados obtidos dependem mui to pouco dos raios das esferas atômicas.Este é um fato bastante po sitivo para o modelo de cluster, de vez que, como dissemos anterior mente, os raios atômicos são os únicos parâmetros arbitrários do mé todo SCF-X<sub>m</sub>.

Outro parametro arbitrário no calculo e o tipo de cluster

utilizado e, em especial o número de átomos que o compõe. Impõe-se, en tão, estudar o comportamento dos resultados obtidos pela variante cris talina com as dimensões do cluster empregado. Efetuou-se, então, um (17) cálculo com um cluster de dezessete átomos para o qual foram toma (21) dos raios atômicos iônicos .

# TABELA 4.6

Níveis de energia e composição, por região, das fun ções de onda obtidas com o cluster CL1. Energias em eV referidas ao mais raso nível de valência.

NÎVEL	ENERGIA	с1,	Cu	сı <sub>е</sub>	Região II	Região III
Γ12	4.9828	0.95	0.82	0.80	84.96	1.28
T15	4.3827	5.04	1.90	0.87	70.80	0.65
T <sub>1</sub>	3.69B9	2.62	2.53	1.27	71.76	0.32
T15	0.000	2.29	22.17	0.16	7.03	0.00
125	- 0.0948	0.00	22.80	0.12	7.39	0.00
T11	- 0.1593	0,13	22.59	0.07	8.62	0.01
T25	- 0.1774	0.00	23.01	0.03	7.61	0.00
Γ12	- 0,1911	0.20	23.35	0.04	5.96	0.00
Γ15	- 0,2175	0.11	22.92	0.05	7.47	10.0
Гı	- 0.2372	0.04	22.67	0.02	9.07	0.00
Γ12	- 0.2625	0.14	22.17	0,05	10.65	<b>6.0</b> 0
Гіз	- 1.8785	10.95	0.08	5.74	19.48	0.35
Γ <sub>15</sub>	~ 2.2490	0.10	0.36	6,18	24.20	D.13
Γzs	- 2.2894	0.00	0.34	6.16	24.43	0.25
Γ25	- 2.3584	0.00	0.02	5.97	28.27	0.00
Γı	- 2.3796	0.00	0.00	6.13	26.42	6.43
Γ15	- 2.4019	24.07	0.40	4.12	24.90	0.01
Γ12	- 2,5883	0.02	0.17	5.77	30.01	0.04
Γ <sub>25</sub>	- 2.6229	0.00	0.11	5.75	30.47	0.04
Г12	- 2.6285	0.00	0.34	5.79	29.15	0.01
Γ15	- 2.6968	4.45	0.44	5.42	28.60	<b>0.15</b>
Г	- 2,7855	0.14	0.10	5.59	32.31	0.10
Γ25	- 2.8459	0.00	0.43	5.69	30.05	0.00
Γ15	- 2.8610	0.69	0.54	5.62	29.68	0.00
Γ12	- 2.8693	0.00	0.19	5.44	33.95	0.04
Гз	- 2.9311	0,19	0.85	5,49	30.48	0.10
Γ15	- 3.3865	28.36	2.06	2.88	28,76	0.08
Γzs	- 13,9820	0.00	0.03	7.53	9.26	0.28
Γ12	-14.0592	00100	0.03	7,48	9.98	0.,10
Γ1	-14.0872	44,.99	0.08	3.72	9.95	·· 0.11
T <sub>15</sub>	-14,1566	0.01	0.07	7.40	10.77	0.16
Γ15	-14,1827	0.00	0.13	7.38	10.85	0.08
Гı	-14.3778	43.32	0.33	3.61	11.92	0.10
		1			L	E

 $\zeta_{n+1}^{-1}$ 

- 84 -

TABELA 4.7 - Comparação entre os resultados obtidos para os di versos clusteres, os mais recentes cálculos de ban das e os resultados experimentais.

Resultado	Kuntz e (19)	Doran e (18)	este trabalho			(2) exp.
	Weidman	Wooley	а	b	С	
EG	4.4	3.1	4.56	4.01	3.79	3.4
ΔE <sub>V</sub>	24.2	15.6	13.51	13.46	14.28	15.8
topo da B.V.	Cu3d	Cu3đ	Cu3d	Cu3d	Cu3d	Cu3d

. a - cluster CU1

b - cluster CU2

c - cluster CL1



- Figura 4.2 Comparação entre os resultados obtidos para os diversos clusteres, os mais re centes calculos de bandas e os resul tados experimentais.
- a- ref. 18
  b- ref. 19
  c- cluster CU1
  f- experimental, ref.
  2.

1.

Na Tabela 4.7 e na Figura 4.2 os resultados obtidos com o cluster de 17 átomos são comparados com os resultados obtidos com os clusteres de 5 átomos, com os resultados mais recentes de cálculo de bandas e com os resultados experimentais. Observa-se que os resultados obtidos mudam pouco com o número de átomos do cluster, embora clusteres maio res dêem resultatados mais próximos da realidade cristalina. Deve-se ressaltar que os resultados por nos obtido são tão bons ou melhores que os mais recentes cálculos de bandas encontrados na literatura (18,19)

Os nossos resultados são nitidamente superiores aos ob (19) . Para verificar este fato basta que tidos por Kunz e Weidman se observe o gap ( $E_{a}$ =1 eV) e a largura da banda de valência ( $\Delta E_{v}$ =24.2d/por eles obtidos. Leva vantagens sobre o calculo de Doran e Wooley em função do calculo por eles efetuados não ser autoconsistente. Os seus resultados dependem, conforme eles próprios assinalam, da maneira como o potencial e obtido, se pela superposição de potenciais de ions 150 lados ou se pela superposição de potenciais de átomos neutros. Deve-se ressaltar que os melhores resultados por eles obtidos são tão proximos dos resultados experimentais quanto os nossos.

Por fim, foi feita uma última comparação entre os re sultados por nos obtidos e os resultados experimentais. Para tanto foi (26) usado o modelo de Messmer e outros que propõe que a densidade de estados de valência do cristal pode ser aproximada, a partir dos re sultados obtidos por clusteres, por :



Figura 4.3 - Densidade de estados de valência do CuCl

a- cluster CU1c- cluster CL1b- cluster CU2d- experimental

$$N(E) = \sum_{i} \frac{\omega_{i}}{\sqrt{2\pi\sigma}} \exp\left[\frac{-(E - E_{i})^{2}}{2\sigma^{2}}\right]$$
(4.1)

Os gráficos obtidos a partir da equação 4.1, para os diversos clusteres são mostrados na Figura 4.3. Nessa mesma Figura as densidades de estados teóricos são comparadas com a obtida experimen-(1) talmente

Como pode ser visto, novamente, na Figura 4.3 os resul tados para os diversos clusteres diferem pouco entre si e diferem po<u>u</u> co dos resultados experimentais.

Todos os calculos de bandas existentes são unânimes em mostrar que o CuCl tem um gap de bandas direto no centro da zona de Brillouin. Nossos calculos são concordantes com esses resultados, uma vez que, em nossos calculos, não obtivemos niveis de energia situa dos no interior do gap de bandas direto do material.

#### IV.3 - APLICAÇÃO DE PRESSÃO

Como vimos na Seção IV.2, o método de cluster, variante cristalina, apresenta resultados extremamente bons na reprodução da estrutura de níveis do CuCl. Animados por estes resultados, decidimos empregá-lo para reproduzir a variação de bandas de energia do mate rial com a aplicação de pressão hidrostática. Tentou-se, com isso, i<u>n</u> terpretar as causas da transição de fase isolante-metal que esse m<u>a</u> terial apresenta.

O interesse em explicar as razões dessa transição aumen ta conforme os cálculos de bandas demonstrem que é CuCl não é um su percondutor de Abrikosov (13). O modelo de Abrikosov supõe a existên cia de um mínimo da banda de condução, no ponto X, com energia 0.34 eV acima do topo da banda de valência. Associado a esse mínimo exis tiria um nível de impureza, doador, com energia de ionização da ordem de 0:3 ev. Este modelo perde seu valor no momento em que se mostra que se demonstra que o CuCl não possui gap indireto,

Uma explicação possível para a transição isolante - me tal do CuCl seria em termos da presença de níveis doadores. A prese<u>n</u> ça de impurezas em alta concentração tenderia a formar uma cauda <u>po</u> pulada na banda de condução, tornando-o um condutor. Esse efeito s<u>e</u> ria facilitado pela aplicação de pressão. Contudo, este modelo tem contra si o fato de haver si do demonstrado experimentalmente<sup>(6)</sup> que a transição isolante-metal  $\tilde{e}$ mais pronunciada em amostras menos dopadas. Este fato parece indicar que o fenômeno se deve unicamente à variação das bandas de energia do material com a aplicação de pressão.

O objetivo desta parte do trabalho passa a ser o est<u>u</u> do do comportamento das bandas de energia do material com a aplica ção de pressão.

Sabe-se (25) que, para um material intrínsico, a r<u>e</u> sistividade e o gap de bandas estão relacionados por:

$$\rho = \rho_0 \exp\left(\frac{E_G}{2kT}\right)$$
(4.2)

onde  $\rho \in a$  resistividade,  $\rho_0 \in uma$  constante. A equação (4.2) pode ser reescrita de modo mais conveniente como:

$$\ln(\rho/\rho_{0}) \sim E_{G}$$
 (4.3)

Desse modo, podemos fazer uma comparação direta entre nossas curvas teóricas, da variação do gap com a pressão, e as curvas experime<u>n</u> tais, da variação da resistividade com a pressão.



( ). Figura 4.4 - Curvas de compressibilidade típicos do CuCl ] - T=300; 2- T=77.4 ; 3 - T=4.2 K.



Figura 4.5 - Comparação entre as curvas experimentais (a) e teórica (b) de variação do gap do CuCl com a pressão.



Figura 4.6 - Variação (teórica) das cargas nas diversas regiões do clu<u>s</u> ter com a pressão aplicada.

A variação do parâmetro de rede do CuCl foi obtida a partir da curva de compressibilidade determinada experimental por Rusakov e outros<sup>(12)</sup>. A curva experimental, mostrada na Figura 4.4, foi determinada apenas até a pressão de 35 kbar. Contudo, estamos interessados em parâmetros de rede para valores de pressão superiores a este. Sendo assim, decidiu-se extrapolar a curva experimental 4.4, na hipótese de que este procedimento não deveria afetar fortemente a curva teórica de variação do gap com a pressão.

Optou-se pelo emprego de um cluster de cinco (5)  $\underline{\tilde{a}}$ tomos, o cluster CU1. Isto porque os melhores resultados obtidos com o cluster de dezessete atomos, CL1, não justificavam o custo proib<u>i</u> tivo em que implicaria o seu emprego.

Na Figura 4.5, apresentamos a curva teórica de vari<u>a</u> ção do gap com a pressão e a curva experimental da variação da r<u>e</u> sistividade com a pressão <sup>(6)</sup>. Verifica-se que as duas curvas tem o mesmo comportamento qualitativo. Verifica-se, também que, nas prox<u>i</u> midades de 40 kbar, o gap de bandas do material sofre uma diminuição abrupta, o que evidencia ser a transição isolante-metal devida a v<u>a</u> riação nas bandas.

Para tentar explicar as causas da variação abrupta do gap com a pressão foi levantada uma curva da variação da composição da função de onda, do primeiro nível de condução, com a pressão. E<u>s</u> ta curva é mostrada na Figura 4.6. Nesta se verifica que, juntamente com a variação abrupta do gap de bandas, ocorre a 40 kbar uma súbita v<u>a</u> riação da função de onda do nível de condução. Esta variação se traduz por uma diminuição da composição nas esferas de Cloro e na região int<u>e</u> resférica de um aumento na composição na região extramolecular. Esta m<u>u</u> dança no comportamento da função de onda pode indicar que o nível de co<u>n</u> dução deixa de ser Cl 3s para se tornar Cl 3p.

# IV.4 - CONCLUSÕES

O metodo de cluster, em sua variante cristalina, se pre<u>s</u> ta bastante bem à reprodução das estruturas de bandas de cristais alta mente iônicos. Os resultados obtidos dependem pouco de parametros exter nos ao método SCF, tais como o número de átomos do cluster ou os raios atômicos. Além disso, os resultados por nos obtidos se encontram entre os melhores resultados teóricos relatados na literatura e são bastante próximos dos resultados experimentais.

Não se observou a presença de niveis de energia de co<u>n</u> dução que distem do topo da banda de valência menos que o gap direto de bandas do material. Em especial, no calculo efetuado com o cluster CUl, este nivel foi pesquisado cuidadosamente. A sua ausência indica que a (13) estrutura de bandas, proposta por Rusakov, com um gap indireto <u>pe</u> queno não é valida. Indica, também, que o CuCl não é um supercondutor de Abrikosov. Observou-se,também, que o gap de bandas do CuCl sofre uma diminuição abrupta a cerca de 40 kbar. Esta variação seria, por si só, bastante para explicar a transição de fase do material.

s

### BIBLIOGRAFIA

- A. Goldmann, J. Tejeda, N.J. Shevchik e M. Cardona, Phys. Rev. B 10, 4388 (1974)
- 2. A. Goldmann, Phys. Stat. Sol. (b) 81, 9 (1977) (artigo de revisão)
- S. Lewonczuk, J.G. Gross, M.A. Kahn e J. Ringeissen, Phys. Stat. Sol. (b) 83, 161 (1977)
- 4. C.W. Chu, S. Early, T.H. Geballe, A. Rusakov e R.E. Schwall, J. Phys. C: Sol. State Phys. 8, L241 (1975)
- 5. N.R. Serebryanaya, S.V. Popova e A.P. Rusakov, Sov. Phys. Sol. State 17, 1843 (1976)
- 6. C.W. Chu, A.P. Rusakov, S. Early, T.H. Geballe e C.Y. Huang, Phys. Rev. B 18, 2116 (1978)
- 7. J.C. Phillips, "Bonds and Bands in semiconductors", Academic Press, New York (1973)
- 8. C.A. Coulson, L.B. Redei e D. Stocker
- 9. B. Szigeti, Trans. Far. Soc. 45, 155 (1949)
- 10. A.P. Rusakov, V.N. Laukhin e Y.U. Lisovskii. Phys. Stat. Sol. (b) 71, k191 (1975)
- 11. A.P. Rusakov, A.V. Omel'chenko, V.N. Laukin e G.D. Grigoryan, Sov. Phys. Sol. State 19, 680 (1977)
- 12. A.P. Rusakov, S.G. Grigoryan, A.V. Omel'chenko e A.E. Kadyshevich, Sov. Phys. JETP 45, 380 (1977)

- 13. A.P. Rusakov, Phys. Stat. Sol. (b) 72, 503 (1975)
- 14. A.P. Rusakov, N.V. Fistul', M.A. LL'in, A.A. Abdualev e S.G. Grigoryan, Sov. Phys. Sol. State 18, 2067 (1976)
- 15. M. Kong-Sop Song, J. Physique <u>28</u>, 195 (1967) e M.A. Khan, Sol. St. Comm. <u>11</u>, 587 (1972)
- 16. E. Calabrese e W.B. Fowler, Phys. Stat. Sol. (b) <u>56</u>, 621 (1973); Phys. Stat. Sol. (b) 57, 135 (1973)
- 17. T.J.M. Smit, W.C. Niewpoort e C. Haas, J. Phys. Chem. Sol. <u>39</u>, 1095 (1978)
- 18. N.J. Doran e M.A. Wolley, J. Phys. C: Sol. State Phys. <u>12</u>, L321 (1979)
- 19. A.B. Kunz e R.S. Weidman, J. Phys. C: Sol. State Phys. <u>12</u>, L371 (1979)
- 20. L. Pauling, "The Nature of the Chemical Bond", Cornell Un. Press, New York (1960)
- 21. P.S. Bakhshi, S.C. Goyal e Jai Shanker, Indian J. of Pure and Applied Phys. 14, 598 (1976)
- 22. W.L. Bragg, Phil. Mag. 40, 169 (1920)
- 23. J.C. Slater, J. Chem. Phys. 41, 3119 (1964)
- 24. J.T. Waber e D.T. Cromer, J. Chem. Phys. 42, 4116 (1965)
- 25. S.M. Sze, "Physics of Semiconductor Devices", John Wiley & Sons, New York (1969)
### CAPITULO V

#### V.1 - CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

As conclusões deste trabalho podem ser divididas em duas partes, cada uma delas se referindo a um dos materiais aos quais o método de cluster foi aplicado.

Para materiais fortemente iônicos, como é o caso do CuCl, o método de cluster em sua variante cristalina, apresenta mui to bons resultados. Estes bons resultados se traduzem no gap de ban das, na largura da banda de valência e mesmo na propria distribuição de níveis ao longo da banda de valência. Observou-se, também, que os resultados obtidos dependem pouco de parametros externos metodo ao tal como as dimensões do cluster e os raios atomicos das espécies com ponentes do cristal. O método se mostrou valido mesmo quando forte mente exigido, tal como ocorreu quando usado para fazer um estudo dos efeitos da aplicação de pressão hidrostática sobre as bandas do mate rial. Por esta razão a variante cristalina se mostra uma ferramenta cada vez mais poderosa no sentido de poder interpretar, e muitas ve zes prever, propriedades eletrônicas de cristais iônicos. Como exem plo podemos citar o caso do CuCl, para o qual pode-se apresentar uma interpretação nova das causas da transição isolante-metal do mate rial.

Para materiais covalentes ou, mais precisamente, cov<u>a</u> lente-polares, a variante cristalina não apresentou resultados satis fatórios. Para este tipo de materiais a variante molecular se mostra mais indicada. O insucesso da variante cristalina se deveu menos à sua inadequação que à incorreta determinação da localização do nívelde Fermi do cluster neste caso. Em outras palavras, o insucesso se deveu a não se conseguir estabelecer uma correlação unívoca entre os níveis de energia do cluster e os orbitais de ligação do cristal. Essa inde finição quanto à localização do nível de Fermi se deve, segundo nossa experiência, à indefinição do caráter da ligação química do cristal entre iônico e covalente.

Observou-se que a estrutura de níveis do cluster, qua<u>n</u> do se utiliza a variante cristalina, não depende da população dos ní veis de energia do cluster. Ela so depende do proprio cluster. Este resultado, de certo modo surpreendente, nos anima a prever que a vari ante cristalina venha a produzir bons resultados, desde que venhamos a conseguir identificar corretamente. no cluster, as ligações químicas do cristal.

Outra conclusão, de certo modo desalentadora, que pod<u>e</u> mos tirar deste trabalho é que, para materiais covalentes, a variante molecular é mais indicada. Isto porque, nesta variante, os orbitais covalentes ficam bem determinados e os resultados, com isso, faceis de interpretar.

Consideramos que este trabalho não deve se encerrar em si próprio. Com isto queremos dizer que o encaramos como um primeiro

-101-

passo no sentido de obter meios de estudar propriedades eletronicas de cristais. Sendo assim, consideramos o ponto em que este trabalho foi encerrado não como um final mas, sim, como um começo de um trab<u>a</u> lho mais amplo. A partir do final deste trabalho vários caminhos <u>po</u> dem ser trilhados. O primeiro, é de mais fácil visualização se bem que talvez mais tortuoso, é o prosseguimento do estudo de materiais covalentes. Baseados na experiência adquirida consideramos que, em primeiro lugar, devem ser estudados materiais homopolares para, a d<u>e</u> pender do sucesso alcançado, partir para o estudo de materiais pol<u>a</u> res.

Outros problemas que podem vir a ser estudados são: li gas ternárias, estados de impureza e efeito de pressão uniaxial. E<u>s</u> ses estudos poderiam ser feitos, em princípio, para materiais iôni cos e, talvez, em uma etapa mais adiante para materiais covalentes.

### APÉNDICE I

## AI.1 - INTRODUÇÃO

O cálculo das correções relativisticas em átomos, molé culas e cristais pode ser feito de acordo com muitos métodos de suces so (1.9). Embora comum, este cálculo é pouco compensador de vez que requer muito esforço computacional para obter deslocamentos e desdobra mentos dos níveis, em geral, não muito diferentes dos valores tabula dos para átomos (1). Em várias opotunidades um exame atento é suficien te para estimar esras correções, o que se deve ao fato das correções relativisticas serem interações que ocorrem nas proximidades dos nú cleos, onde o potencial depende bastante do número atômico Z e pouco da vizinhança química do átomo. Então, seria plausível estabelecer um padrão para estimar estas correções baseado nas características do po tencial e das funções de onda nas vizinhanças dos núcleos. Um destes padrões foi publicado por Herman e outros (10).

O objetivo desta parte do trabalho e propor um metodo alternativo que possa ser, em muitos casos, mais conveniente.

# AI.2 - CORREÇÕES RELATIVÍSTICAS EM ÁTOMOS

A transformação de Foldy-Wouthusen (11) nos permite es crever a hamiltoniana equivalente, até ordem de v<sup>2</sup>/c<sup>2</sup>, ao hamiltoni<u>a</u> no de Dirac como:

$$H = H_0 + H_R + H_{SO}$$

onde  $H_{\Omega}$  é o hamiltoniano não relativistico,

$$H_{\rm R} = -\frac{\alpha^2}{4} \nabla^4 + \frac{\alpha^2}{8} \nabla^2 V$$
 (AI.1)

compreende os termos de massa-velocidade e de Darwin e, por fim

$$H_{SO} = \frac{\alpha^2}{4i} \vec{\sigma} \cdot [\nabla V \times \nabla]$$
 (AI.2)

ē a interação spin-orbita.

Mormente nos casos de números atomicos Z baixos, as duas correções acima podem ser tratadas como perturbações de primeira ordem às energias, de um elétron, não relativisticas. Neste caso, de modo equivalente a (AI.1) podemos escrever:

$$H_{R} = -\frac{\alpha^{2}}{4} \left[ E_{0} - V \right]^{2} + \frac{\alpha^{2}}{8} \nabla^{2} V$$
 (AI.3)

Agora,  $\vec{e}$  obvio das equações (AI.2) e (AI.3) que a maior contribuição aos elementos de matriz, tanto de H<sub>R</sub> quanto de H<sub>SO</sub>, pr<u>o</u> vêm das regiões proximas aos núcleos onde o potencial  $\vec{e}$  grande e v<u>a</u> ria rapidamente. Nessa região a função de onda  $\psi$  admite uma expansão simples em série de potências dada por:

$$\psi(\vec{r}) = y_{\ell}^{m}(\hat{r}) r^{\ell} \sum_{\mu=0}^{\infty} \alpha_{\mu}^{(\ell)} r^{\mu}$$
(AI.4)

enquanto que o potencial pode ser escrito como:

$$V(r) = -\frac{2Z}{r} + V_0 + V_1 r + \dots$$
 (AI.5)

Agora, a hipótese das correções relativisticas serem importantes ap<u>e</u> nas nas proximidades dos núcleos é equivalente a dizermos que apenas os primeiros termos das séries (AI.4) e (AI.5) são relevantes.

Comparemos estas séries com as séries de potências p<u>a</u> ra um átomo hidrogenóide com Z protons em um potencial externo V<sub>o</sub> con<u>s</u> tante. Para o átomo hidrogenóide temos:

$$\Psi_{(r)}^{(h)} = -\frac{2Z}{r} + \Psi_{0}$$
(AI.6)  
$$\Psi_{(r)}^{(h)} = y_{\ell}^{m}(\hat{r}) r^{\ell} \sum_{\mu=0}^{\infty} h_{\mu}^{(\ell)} r^{\mu}$$
(AI.7)

e

com

$$h_1^{(l)} = -\frac{Z}{l+1} h_0^{(l)}$$
 (AI.8)

$$h_{2}^{(\ell)} = \frac{-2Z h_{1}^{(\ell)} + (E_{0} - V_{0}) h_{0}^{(\ell)}}{4\ell + 6}$$
(AI.9)

onde  $E_0 \in 0$  autovalor de energia não perturbado. Para um átomo qual quer as razões

$$\begin{pmatrix} (\ell) & (\ell) \\ \alpha_1 & e & \frac{\alpha_2}{2} \\ \hline (\ell) & & (\ell) \\ \alpha_p & & \alpha_p \\ \end{pmatrix}$$

são identicas aquelas obtidas para o atomo hidrogenõide (equação AI.8 e AI.9), de modo que as respectivas correções deferirão apenas pela razão



Para o atomo hidrogenoide as correções relativisticas são bem conhecidas (11). Usando estes resultados, adotamos as seguin

tes expressões para as correções em qualquer atomo:

$$\Delta E_{R} = \frac{\alpha^{2} Z^{4}}{n^{2}} \left[ \frac{\alpha_{0}}{n_{0}^{(l)}} \right]^{2} \left[ \frac{1}{l_{l} + \frac{1}{2}} - \delta_{l_{10}} - \frac{3}{4n} \right]$$
(AI.10)

$$\Delta_{\text{SO}} = \frac{\alpha^2 Z^4}{n^3} \left[ \frac{\alpha_0}{\binom{\ell}{n}} \right]^2 \frac{1}{\ell(\ell+1)}$$
(AI.11)

onde  $\Delta E_R \in o$  deslocamento dado ao autovalor não relativistico devido <sup>a</sup>  $H_R e \Delta_{SO}$  o desdobramento spin-orbita devido a  $H_{SO}$  (eq. AI.2) <u>Es</u> tas expressões dependem apenas do número atomico Z, do momentum an<u>gu</u> lar l, da razão de normalização e do número n, agora não mais um in teiro, porém dado pela expressão:

$$n = \frac{Z}{\sqrt{V_0 - E_0}}$$
 (AI.12)

não entrando mais parâmetro algum no calculo das correções relativis ticas, o que torna o método extremamente simples.

Os resultados obtidos pelas equações (AI.10) e (AI.11) foram comparados com os valores das correções relativísticas atomicas exatas, calculadas pelo método desenvolvido por Desclaux, Mayers e O'Brien <sup>(8)</sup>. Na Figura (AI.1) apresentamos um gráfico do valor exato de  $\Delta E_R$  contra o valor calculado pela equação (AI.10) para os orbitais do tipo s de muitos átomos leves. A linha reta foi obtida pelo método dos mínimos quadrados e pela inclinação desta calculamos um fator cor retivo a ser aplicado ãs correções calculadas pela equação (AI.10).

Na tabela (AI.1) apresentamos os multiplicadores corretivos para  $\Delta E_R = \Delta_{SO}$  das equações (AI.10) e (AI.11), tanto para orbitais s quanto para orbitais p.

L .	α <sub>R</sub>	<sup>α</sup> so
0	1.109	
1.	1.214	0.963

Tabela AI.l - Multiplicadores corretivos para as correções relativísticas para os átomos leves de acôrdo com as equações (AI.10) e (AI.11).

Na tabela (AI.2) apresentamos os deslocamentos  $\Delta E_R$  e os desdobramentos  $\Delta_{SO}$  calculados por (AI.10) e (AI.11), antes e d<u>e</u> pois das correções multiplicativas, e os deslocamentos e desdobr<u>a</u> mentos exatos calculados de acordo com a referencia 8. Verificamos, e<u>n</u> tão, que a concordância <u>é</u> muito boa para os números atomicos baixos



Fig. AI.1 - Correções relativisticas  $\Delta E_R$  calculadas pela equação AI.10 e pela ref. 8 para niveis s de diversos átomos (energias em Rydbergs).

A7

[				NOSSO				
1, TOHO	NTYEL .	1	EXATO	ANTES DA CORREÇÃO	APOS A Correção			
1	ls	-4E <sub>P</sub> .	0.0473	0.0440	0.00488			
	2s	- 4E g	0.0056	0.0050	0.0056			
0	20	-46	0.0014	0.0009	0.0011			
-		· 46.0	0.0026	0.0032	0.0031			
	· · · ·			· · · · · · · · · ·				
	ĩs	-46 <sub>8</sub>	0.1747	0.1652	0.1832			
<b>.</b>	2s	- 4E g	0.0232	0.0212	0.0235			
Ka	2p -	-AEp	0.0071	0.0051	0.0062			
		۵E <sub>SO</sub>	0.0131	0.0155	0.0149			
	35	-SER	0.0006	0.0006	0.0005			
	ls	-45,	0.8083	0.7714	0.8554			
ļ	25	-42	0.1382	0.1278	0.1418			
}	20	-4E	0.0511	0.0403	0.0489			
l s	CP .	۵Ĕ	0.0930	0.1044	0.1005			
1	35	-6E g	0.0151	0.0137	0.0151			
	.t.	-420	0.0038	0.0029	0.0035			
	-44	۵£ <sup>°</sup> 50	0.0059	0.0066	0.0064			
	ls	-4E.	1.0353	0.9520	1.0560			
•	25	-46	0.1829	0.1650	0.1829			
<b>C1</b>		-62	0.0689	0.0530	0.0643			
		۵٤	0.1250	0.1450	0.1395			
•	3s	-4E	0.0214	0.0188	0.0209			
	ta.	-46	0.0058	0.0044	0.0053			
		۵٤ <sup>°</sup> ۵۵	0.0089	0.0103	0.0099			
	15	-65	12.044	11,460	12,707			
]	2s	-4E	2.7191	2.5226	2.7972			
1	7m	-420	1.1433	0.9794	1.1888			
ĺ.	••	۵E	2,0451	2.1126	2.0136			
	35	-4Ep	0.461.	0.4162	0.4615			
64	•	-4E	0.1924	0.1587	0.1926			
	-sp	∆€ <sub>S0</sub>	0.2708	0.2793	0.2688			
	<b>4</b> s	-4E R	0.0309	0.0274	0.0304			
	40	- SER	0.0044	0.0035	0.0043			
		AE SO	0.0061	0.0061	0.0059			
	15	-6Ep	729.09	584.40	648.01			
ì	2s	-4E R	202.25	156.59	173.63			
	20	-AER	87.103	68.362	82.981			
ļ	-6	AE SO	165.50	129.11	124.28			
ł	Эs	-6E8	52.822	40.400	44.798			
l	3p	-AER	.25.544	19.878	24.129			
		AE SO	37.224	28.454	27.390			
25	4s	-AER	14.180	10.574	11.725			
l T	4p	-4ER	6.7814	5.1198	6.2147			
	51	-AF-	3,1012	0.000Z 7 2526	0.0094 2 4079			
		-AE_	1. 1297	6.6720	1 1909			
	5p	R ∆E	1.7976	2.5714	2 4751			
· ·	<b>6</b> 5		0.3616	0.2180	0 2639			
1		-0E-	0.0828	0.0509	0.0619			
	ep	۹Een	0.1245	0.1343	0,3293			
		20						

TABELA AI.2 - Deslocamento  $(\Delta E_R)$  e desdobramento  $(\Delta S_0)$ calculados pelas equações (AI.10) e (AI.11) antes e depois das correções multi plicativas da Tabela 1, com parados com os valores exa tos calculados de acôrdo com a referência 8. (Energias em Rydbergs). TABELA AI.3 - Energias relativisticas obtidas de acôrdo com a ref. 8 e obtidas das correções relativis ticas dadas na tabela AI.2 (em Rydbergs).

.

.

.

		Q		Na		S		CL		Ga		Pb	
nl	j	EXATO	NOSSO	EXATO	NOSSO	EXATO	NOSSO	EXATO	NOSSO	EXATO	NOSSO	EXATO	NOSSO
ls	1/2	37.710	37.711	75.514	75.522	176.41	176.46	201.80	201.82	752.34	753.00	6531.1	6450.1
2s	1/2	1.8338	1.8338	4.0692	4.0695	15.586	15.589	18.607	18.607	93.116	93.194	11 79.9	1151.3
	1/2	0.7915	0.7916	2.0611	2.0615	11.766	11.669	14.281	14.285	82.686	82.723	11 39 .1	1111.7
2p	3/2	0.7889	0.7885	2.0480	2.0465	11.571	11.568	14,156	14.146	80.641	80,690	973.63	987.37
3s	1/2	-	·.	0.3578	0.3577	1.3076	1.3076	1.5578	1.5573	10,956	10,956	285.84	277.82
	1/2					0.5797	0.5797	0.6952	0.6954	7.5538	7.5526	266.23	259.67
3р	3/2					0.5738	0.5733	0.6863	0.6854	7.2829	7.2838	229.00	232.28
4s	1/2.						ĺ			0.7235	0.7230	65.670	63.214
	1/2									0.3050	0.3047	56,899	55.152
4p	3/2		.				ļ		1	0.2989	0.2988	47.669	48.542
5s	1/2											11.516	10.912
	1/2						· · · ·				-	8.4123	8.8641
5p	3/2											6.6147	6.3888
6s	1/2				· [						ļ	1.0895	0.9918
	1/2											0.4953	0.4953
6р	3/2		ļ									0.3708	0.3708

.

porém a teoria de perturbação de primeira ordem começa a falhar para o Pb.

Na tabela (AI.3) mostramos a energia final de um  $el\bar{e}$ tron calculada pelo nosso método e pelo método exato <sup>(8)</sup> e verific<u>a</u> mos que, mesmo no caso do chumbo, nossos cálculos têm uma precisão mui to boa.

# AI.3 - CORREÇÕES RELATIVÍSTICAS EM MOLÉCULAS E SOLIDOS

Quando tratamos com sistemas de ātomos, moléculas ou cristais, é comum empregarmos a aproximação "muffin-tin", caso em que fica simples expandirmos, para estes sistemas, o procedimento dese<u>n</u> volvido para o cálculo das correções relativísticas em átomos.

O fato das perturbações relativisticas serem localiza das implica em que so precisamos nos preocupar com as regiões atomicas, de modo que, como H<sub>R</sub> não quebra a simetria de H<sub>s</sub>, podemos escrever:

 $\Delta E_{R} = \langle \psi | H_{R} | \psi \rangle$ 

$$\widetilde{=} \Sigma < \psi \mid H_{R} \mid \psi >$$

$$p p p p \qquad (AI.13)$$

onde a soma é feita sobre todos os ātomos do sistema e  $\psi_p$  é a função de onda em torno do núcleo Z\_p, dada por:

$$\psi_{p} = \sum_{\ell,m} \begin{pmatrix} p \\ \ell \\ m \end{pmatrix} \begin{pmatrix} p \\ \ell \end{pmatrix} \begin{pmatrix} p \\ \ell \\ m \end{pmatrix} \begin{pmatrix} p \\ \ell \end{pmatrix} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} p \\ \ell \end{pmatrix} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} p \\ \ell \end{pmatrix} \begin{pmatrix} p \\ \ell \end{pmatrix} \begin{pmatrix} p \\ \ell \end{pmatrix} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} p \\ \ell \end{pmatrix} \begin{pmatrix} p \\ \ell \end{pmatrix} \begin{pmatrix} p \\ \ell \end{pmatrix} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} p \\ \ell \end{pmatrix} \begin{pmatrix} p \\ \ell \end{pmatrix} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} p \\ \ell \end{pmatrix} \begin{pmatrix} p \\ \ell \end{pmatrix} \begin{pmatrix} p \\ \ell \end{pmatrix} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} p \\ \ell \end{pmatrix} \begin{pmatrix} p \\ \ell \end{pmatrix} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} p \\ \ell \end{pmatrix} \begin{pmatrix} p \\ \ell \end{pmatrix} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} p \\ \ell \end{pmatrix} \begin{pmatrix} p \\ \ell \end{pmatrix} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} p \\ \ell \end{pmatrix} \begin{pmatrix} p \\ \ell \end{pmatrix} \end{pmatrix}$$

a integração se extendendo apenas à esfera atomica centrada em Zp. Le vando (AI.14) a (AI.13) e usando os resultados anteriores temos que:

$$\Delta E_{R} = \sum_{\substack{p_{1} \& \\ p_{1} & p_{2} &$$

onde

$$P_{\ell}^{(p)} = \Sigma_{m} C_{\ell_{1}m}^{(p)} C_{\ell_{1}m}^{(p)}$$

 $n_{p} = \frac{Z_{p}}{\sqrt{V_{0_{1}p} - E_{0}}}$ 

(AI.16)

ć

5)

(AI.17)

+  $\sum_{ij} (C_{\ell m}^{(p)*} C_{\ell m+1}^{(p)} A_i^* B_j + C_{\ell m}^{(p)*} C_{\ell m-1}^{(p)} A_i B_j^*) \times$ 

A 12

$$x \sqrt{\ell(\ell+1) - m(m+1)}$$

.

٠

$$= \frac{\alpha^{2}}{4} \sum_{p \in \mathcal{L}} \frac{\sum_{p \in \mathcal{L}} \frac{Z_{p}}{n_{p}^{3} \ell(\ell+1)} (\ell+1)}{\sum_{2}^{n_{p}^{3}} \ell(\ell+1)} \left[ \frac{\frac{(p)}{a_{0}}}{\binom{1}{p}} \right]^{2} \{ p_{\ell}^{(p)} \ell \sum_{j} (1-2\sum_{j} B_{j}^{*} B_{j}) + \frac{(\ell+1)}{2} \frac{\ell}{\binom{1}{p}} \frac{\ell}{\binom{1}{p}} \right]^{2} \{ p_{\ell}^{(p)} \ell \sum_{j} (1-2\sum_{j} B_{j}^{*} B_{j}) + \frac{\ell}{\binom{1}{p}} \frac{\ell}{\binom{$$

$$\begin{array}{c} x \ \sqrt{2(\ell+1) \ -m(m+1)} \end{array}$$

O fato da interação spin-orbita não possuir a mesma simetria que o cristal nos obriga a escrever a função de onda relat<u>i</u> vística como

$$\psi_{c} = \Sigma_{i} (A_{i} \propto > + B_{i} \beta >)\phi_{i}$$
(AI.18)

onde a soma é efetuada sobre os parceiros  $\phi_i$  da representação irred<u>u</u> tível do grupo simples a cuja simetria corresponde o nível não relat<u>i</u> vístico. As funções « e ß são as funções usuais de spin para cima e spin para baixo e os coeficientes A<sub>i</sub> e B<sub>i</sub> são tais que

$$\sum_{i} (A_{i}^{*} A_{i} + B_{i}^{*} B_{i}) = 1$$
 (AI.19)

Dentro das esferas atômicas o acoplamento spin-orbita pode ser reescrito como

$$H_{S0}^{(p)} = \frac{\alpha^2}{8} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \vec{L} \cdot \vec{\sigma}$$

$$= \frac{\alpha^2}{8} U_p \vec{L} \cdot \vec{\sigma} \qquad (AI.20)$$

onde

$$\vec{L} \cdot \vec{\sigma} = \frac{1}{2} \sigma_{+} L_{-} + \frac{1}{2} \sigma_{-} L_{+} + \sigma_{z} L_{z}$$
 (AI.21)

Em geral, e principalmente para materiais iônicos, ap<u>e</u> nas uma componente, L, de momentum angular é importante, de modo que podemos aproximar (AI.15) e (AI.22) por:

$$\Delta E_{R} = \sum_{p} P_{L}^{(p)} = \left[ \frac{a_{0}}{1} \frac{a_{0}}{p} \right]^{2} \left[ \frac{1}{L + \frac{1}{2}} - \delta_{L,0} - \frac{3}{4n_{p}} \right] \cdot (AI.23)$$

$$\Delta E_{SO} = \sum_{p} \frac{\alpha^{2} Z_{p}^{4}}{4n_{p}^{3} \ell(\ell+1)(\ell+1)} \left[ \frac{a_{0}}{h_{0}} \right]_{1p}^{2} \left\{ P_{L}^{(p)} L \sum_{j} (1 - 2 \sum_{j} B_{j}^{*} B_{j}) + \frac{\alpha^{2} Z_{p}^{4}}{2} \right]_{1p}^{2} \left\{ P_{L}^{(p)} L \sum_{j} (1 - 2 \sum_{j} B_{j}^{*} B_{j}) + \frac{\alpha^{2} Z_{p}^{4}}{2} \right\}_{1p}^{2} \left\{ P_{L}^{(p)} L \sum_{j} (1 - 2 \sum_{j} B_{j}^{*} B_{j}) + \frac{\alpha^{2} Z_{p}^{4}}{2} \right\}$$

+ 
$$\Sigma \Sigma (C^{(p)} C^{(p)} A^{*}_{i}B_{j} + C^{(p)} C^{(p)} A_{i}B^{*}_{j}) \times$$
  
m ij Lm Lm+l Lm L Lm L m-l  $A_{i}B^{*}_{j}) \times$ 

$$\sqrt{L(L+1) - m(m+1)}$$
 (AI.24)

Conclui-se, então, que tanto no caso de ātomos isola dos quanto no caso de moléculas e cristais, so existe necessidade do conhecimento do potencial e das funções de onda na vizinhança dos n $\underline{u}$ cleos.

#### BIBLIOGRAFIA

- F. Hermann e S. Skillman, "Atomic Structure Calculations" (Prentice Hall, New Jersey - 1963).
- L.E. Johnson, J.B. Conklin e G.W. Pratt, Jr., Phys. Rev. Lett. <u>11</u>, 538 (1963).
- 3. H. Hartmann e E. Clementi, Phys. Rev. 133, AL295 (1964).
- 4. D. Liberman, J.T. Weber e D.T. Cromer, Phys. Rev. 137, A27 (1965).
- 5. Y. Onodera and M. Okazaki, J. Phys. Soc. Japan 21, 1273 (1966)
- 6. J.L. Schonfelder, Proc. Phys. Soc. 87, 163 (1966)
- 7. A. Rosen e I. Lindgren, Phys. Rev. 176, 114 (1968)
- 8. J.P. Desclaux, D.F. Mayers e F. O'Brien, J. Phys. B 4, 631 (1971)
- 9. R.D. Conwan e D.C. Griffin, J. of Opt. Soc. of Am. 66 1010 (1976)
- 10. F. Herman, C.D. Kuglin, K.F. Cuff e K.L. Kortun, Phys. Rev. Lett. 11, 541 (1963)

11. A.S. Davydov, "Quantum Mechanics" (Pergamon Press, Oxford, 1965)