

ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA IONICIDADE NO CÁLCULO
DE FAIXAS DE ENERGIA DO GaAs PELO MÉTODO APW- $\vec{k} \cdot \vec{p}$

ANTÔNIO FERREIRA DA SILVA

Tese Apresentada ao Instituto de Física
"Gleb Wataghin" da Universidade
Estadual de Campinas para a Obtenção
do Título de Mestre em Ciências

JUNHO DE 1975

À,

minha mãe e Estela,
que constituem uma
permanente lembrança.

Agradecemos ao Prof. Nelson de Jesus Parada pela orientação e
ao Prof. Ivan Costa da Cunha Lima pelas oportunas discussões.

Nossos agradecimentos a Marcia Regina Marcolini pelo excelente trabalho de datilografia e ao pessoal do Centro de Computação da UNICAMP.

ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA IONICIDADE NO CÁLCULO DE FAIXAS DE
ENERGIA DO GaAs PELO MÉTODO APW - $\vec{k} \cdot \vec{p}$ *

ANTONIO FERREIRA DA SILVA

RESUMO

Neste trabalho determinamos as faixas de energia do GaAs, levando em consideração a sua ionicidade, utilizando o método APW - $\vec{k} \cdot \vec{p}$.

Inicialmente, calculamos os níveis de energia no ponto Γ , -centro da Zona de Brillouin, sem ionicidade, e encontramos dez níveis, sendo quatro não degenerados (simetria Γ_1), dois duplamente degenerados (simetria Γ_{12}) e quatro triplamente degenerado (simetria Γ_{15}). O "gap" encontrado foi $E_g = 1.583$ eV. Variamos, então, a ionicidade, em 10.0%, 20.0%, 25.0% e 30.0% e encontramos, para 10.0% (e com o potencial médio fora das esferas "muffin-tin" para esta ionicidade), o "gap" experimental $E_g = 1.520$ eV entre $^2\Gamma_{15}$ e $^2\Gamma_1$. Observamos que o potencial médio fora das esferas e o "gap" decrescem com a ionicidade e, além disso, que o "gap" decresce linearmente com o potencial médio.

A fim de testar a convergência do método fizemos variações no número de termos que entram na constituição da função APW, variando tanto o número de vetores da rede recíproca como o número de ℓ 's, obtendo bons resultados para $n_{\vec{k}_m} = 15$ e $\ell = 13$.

O estudo do comportamento do "gap" com a variação dos raios das esferas foi também realizado neste trabalho. Calculamos as faixas de energia nos eixos de simetria Δ , Λ e Σ para ionicidade de 0,0 % (com o potencial médio $V_m = \bar{V}$ calculado na

região fora das esferas), 10.0 % (também com $\bar{V}$) e 30.0 % (com o potencial ajustado V_c na região fora das esferas a fim de reproduzir o "gap" experimental). Os resultados obtidos estão qualitativamente em bom acordo com os dados experimentais existentes, devendo-se, entretanto, salientar que embora a ionicidade influencia bastante os níveis de energia em Γ (e em particular no "gap"), o mesmo não acontece com as faixas ao longo dos eixos de simetria, as quais se mantiveram praticamente inalteradas.

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

ÍNDICE

CAPÍTULO	I	:	INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO	II	:	GENERALIDADES	5
CAPÍTULO	III	:	O MÉTODO APW	8
	III.1	-	Introdução	8
	III.2	-	Aproximação de um Elétron	9
	III.3	-	O Potencial Cristalino	16
	III.3.1	-	A Aproximação "muffin-tin"	16
	III.3.2	-	Potencial Atômico (Iônico)	17
	III.3.3	-	Potencial Cristalino dentro da esfera "muffin-tin" para compostos sem ionici- dade	18
	III.3.4	-	Potencial Cristalino dentro da esfera "muffin-tin" para compostos com ionici- dade	19
	III.3.5	-	Potencial Coulombiano num ponto exter- no às esferas "muffin-tin"	20
	III.4	-	Ondas Planas Aumentadas (APW)	25
	III.4.1	-	Introdução	25
	III.4.2	-	Introdução de Simetria: Onda Plana Au- mentada Simetrizada (SAPW)	27
	III.4.3	-	Matriz Secular APW	30
CAPÍTULO	IV	:	CÁLCULO DOS NÍVEIS DE ENERGIA NO PONTO Γ	33
	IV.1	-	Introdução	33
	IV.2	-	Potencial Cristalino	33
	IV.3	-	Derivadas Logarítmicas	35

	IV.4	-	Diagonalização da matriz secular	36
	IV.4.1	-	Introdução	36
	IV.4.2	-	Resultados	37
	IV.4.3	-	Convergência do Método APW	40
CAPÍTULO	V	:	O MÉTODO $\vec{k} \cdot \vec{p}$	102
	V.1	-	Introdução	102
	V.2	-	O Método $\vec{k} \cdot \vec{p}$ Não-Relativístico	103
	V.3	-	Elementos de Matriz de Momento	106
CAPÍTULO	VI	:	CÁLCULO DAS FAIXAS DE ENERGIA NOS EIXOS DE SIMETRIA	110
	VI.1	-	Introdução	110
	VI.2	-	Elementos de Matriz de Momento e Ma- triz $\vec{k} \cdot \vec{p}$	114
	VI.3	-	Resultados ao longo dos eixos de si- metria	122
CAPÍTULO	VII	:	CONCLUSÕES	133
APÊNDICE	A	:	OPERAÇÕES DO GRUPO DE PONTO T_d	A.1
APÊNDICE	B	:	MÉDIA ESFÉRICA DA CONTRIBUIÇÃO DOS VIZINHOS PRÓXIMOS	B.1
APÊNDICE	C	:	POTENCIAL COULOMBIANO DENTRO DA ESFE- RA "MUFFIN-TIN" PARA COMPOSTOS COM IO- NICIDADE	C.1
APÊNDICE	D	:	DETERMINAÇÃO DOS VETORES QUE ENTRAM NA EXPANSÃO DAS APW's	D.1
REFERÊNCIAS	:			R.1

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA	IV.1 -	Distribuição dos átomos nas camadas esféricas dos vizinhos mais próximos.....	64
TABELA	IV.2 -	Resultado numérico do potencial cristalino centrado no átomo de Ga (ionidade 0.0 %)...	65
TABELA	IV.3 -	Resultado numérico do potencial cristalino centrado no átomo de As (ionidade 0.0 %)...	66
TABELA	IV.4 -	Resultado numérico do potencial cristalino centrado no íon de Ga (ionidade -10 %)....	67
TABELA	IV.5 -	Resultado numérico do potencial cristalino centrado no íon de As (ionidade +10 %)....	68
TABELA	IV.6 -	Resultado numérico do potencial cristalino centrado no íon de Ga (ionidade -20 %)....	69
TABELA	IV.7 -	Resultado numérico do potencial cristalino centrado no íon de As (ionidade +20 %)....	70
TABELA	IV.8 -	Resultado numérico do potencial cristalino centrado no íon de Ga (ionidade -30 %)....	71
TABELA	IV.9 -	Resultado numérico do potencial cristalino centrado no íon de As (ionidade +30 %)....	72
TABELA	IV.10-	Raios das esferas "muffin-tin", potencial na superfície das esferas e potencial médio fora delas para as ionidades de 0,10, 20 e 30 %.....	77
TABELA	IV.11-	Convergência do quinto termo da eq.III.28 com o número de celas.....	77

TABELA	IV.12-	Níveis de Energia obtidos no ponto Γ da Zona de Brillouin para as ionicidades de 0,10,20, 25 e 30 %.....	81
TABELA	IV.13-	Composição das funções de onda no ponto Γ para a ionicidade de 0 % com $\bar{V} = -0.8329 R_y$	85
TABELA	IV.14-	Composição das funções de onda no ponto Γ para a ionicidade de 10 % com $\bar{V} = -0.8737 R_y$...	86
TABELA	IV.15-	Composição das funções de onda no ponto Γ para a ionicidade de 30 % com $V_c = -0.9250 R_y$...	87
TABELA	IV.16-	Variação dos níveis de energia do "gap" com o potencial constante (ionicidade 0 %).....	91
TABELA	IV.17-	Variação dos níveis de energia do "gap" com o potencial constante (ionicidade 30 %).....	92
TABELA	IV.18-	Comportamento dos níveis de energia no ponto Γ com a variação dos raios das esferas "muffin-tin".....	97
TABELA	IV.19-	Variação do nível de energia $^2\Gamma_{15}$ com o número de vetores e o momento angular orbital....	99
TABELA	IV.20-	Variação do nível de energia $^2\Gamma_1$ com o número de vetores e o momento angular orbital....	99
TABELA	IV.21-	Variação do nível de energia $^2\Gamma_{12}$ com o número de vetores e o momento angular orbital...	100
TABELA	IV.22-	Composição das funções de onda no ponto Γ para 10 vetores e $\ell = 10$	101

TABELA	VI.1	-	Tabela de caracteres do grupo T_d	110
TABELA	VI.2	-	Tabela de caracteres do grupo de $\hat{p}_x$	110
TABELA	VI.3	-	Tabela de compatibilidade entre as representações irreduzíveis dos grupos T_d e $\hat{p}_x$	112
TABELA	VI.4	-	Redução das representações irreduzíveis do grupo T_d em representações irreduzíveis do grupo $\hat{p}_x$	113
TABELA	VI.5	-	Elementos de matriz de $\vec{p}$ entre Γ_1 e Γ_{15} ...	115
TABELA	VI.6	-	Elementos de matriz de p entre níveis Γ_{12} e Γ_{15}	117
TABELA	VI.7	-	Elementos de matriz de p entre níveis Γ_{15} e Γ_{15}	119
TABELA	VI.8	-	Elementos de matriz de momento $^{1,j}M_{\alpha,\beta}$	120
TABELA	VI.9	-	Tabela de caracteres para as representações do grupo de Λ	121
TABELA	VI.10	-	Tabela de caracteres para as representações do grupo de Σ	121
TABELA	VI.11	-	Tabela de caracteres para as representações do grupo de Γ e os grupos de Δ , Λ e Σ	121
TABELA	VI.12	-	Matriz dos elementos de $\vec{p}$	123
TABELA	A.1	-	Resultado da aplicação de cada operador R sobre o vetor $\vec{r} = (x, y, z)$	A.2
TABELA	A.2	-	Matrizes e tabela de caracteres das representações do grupo de ponto T_d	A.3
TABELA	D.1	-	Vetores que entram na expansão das APW's... D.2	D.2

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA	II.1	-	Estrutura cristalina do GaAs.....	7
FIGURA	II.2	-	Primeira Zona de Brillouin para Estrutura Zincblende.....	7
FIGURA	III.1	-	Vetores primitivos de uma rede fcc.....	23
FIGURA	III.2	-	Plano na diagonal do cubo onde estão situa das as esferas.....	23
FIGURA	III.3	-	Plano na diagonal do cubo onde estão situa das as esferas (As e Ga) que se tocam no ponto C.....	24
FIGURA	III.4	-	Ponto onde é calculado o potencial coulom- biano externo às esferas "muffin-tin".....	24
FIGURA	IV.1	-	Funções de onda radial do Ga (Ionicidade 0.0 %).....	42
FIGURA	IV.2	-	Funções de onda radial do Ga (Ionicidade -30.0 %).....	43
FIGURA	IV.3	-	Funções de onda radial do As (Ionicidade 0.0 %).....	44
FIGURA	IV.4	-	Funções de onda radial do As (Ionicidade +30.0 %).....	45
FIGURA	IV.5	-	Densidade eletrônica para cada orbital do Ga (ionicidade 0.0 %).....	46
FIGURA	IV.6	-	Densidade eletrônica para cada orbital do Ga (Ionicidade -30.0 %).....	47

FIGURA	IV.7	-	Densidade eletrônica para cada orbital do As (Ionicidade 0.0 %)	48
FIGURA	IV.8	-	Densidade eletrônica para cada orbital do As (Ionicidade +30.0 %)	49
FIGURA	IV.9	-	Densidade eletrônica de carga total do Ga (Ionicidade 0.0 %)	50
FIGURA	IV.10	-	Densidade eletrônica de carga total do Ga (Ionicidade -10.0 %)	51
FIGURA	IV.11	-	Densidade eletrônica de carga total do Ga (Ionicidade -30.0 %)	52
FIGURA	IV.12	-	Densidade eletrônica de carga total do As (Ionicidade 0.0 %)	53
FIGURA	IV.13	-	Densidade eletrônica de carga total do As (Ionicidade +10.0 %)	54
FIGURA	IV.14	-	Densidade eletrônica de carga total do As (Ionicidade + 30.0 %)	55
FIGURA	IV.15	-	Carga total dentro da esfera do Ga (Ionicidade 0.0 %)	56
FIGURA	IV.16	-	Carga total dentro da esfera do Ga (Ionicidade -30.0 %)	57
FIGURA	IV.17	-	Carga total dentro da esfera do As (Ionicidade 0.0 %)	58
FIGURA	IV.18	-	Carga total dentro da esfera do As (Ionicidade + 30.0 %)	59
FIGURA	IV.19	-	Potencial de exchange (Slater), Potencial coulombiano e Potencial Total do Ga (Ionicidade 0.0 %)	60

FIGURA IV.20	-	Potencial de exchange (Slater), Potencial coulombiano e Potencial total do Ga (Ionicidade -30.0 %)	61
FIGURA IV.21	-	Potencial de exchange (Slater), Potencial coulombiano e Potencial total do As (Ionicidade 0.0 %)	62
FIGURA IV.22	-	Potencial de exchange (Slater), Potencial coulombiano e Potencial total do As (Ionicidade +30.0 %)	63
FIGURA IV.23	-	Potencial cristalino e raio das esferas "muffin-tin" do GaAs (Ionicidade 0.0 %)	73
FIGURA IV.24	-	Potencial cristalino e raio das esferas "muffin-tin" do GaAs (Ionicidade 10.0 %)	74
FIGURA IV.25	-	Potencial cristalino e raio das esferas "muffin-tin" do GaAs (Ionicidade 20.0 %)	75
FIGURA IV.26	-	Potencial cristalino e raio das esferas "muffin-tin" do GaAs (Ionicidade 30.0 %)	76
FIGURA IV.27	-	Variação do potencial médio fora das esferas com a ionicidade	78
FIGURA IV.28	-	Derivadas logarítmicas do Ga (Ionicidades -10.0 % e -30.0 %)	79
FIGURA IV.29	-	Derivadas logarítmicas do As (Ionicidades + 10.0 % e 30.0 %)	80
FIGURA IV.30	-	Representação esquemática da dependência de ϵ_T (H-E) com a energia (Representação Γ_1 , ionicidade 0.0 %)	82

FIGURA IV.31	-	Representação esquemática da dependência de ϵ_T (H-E) com a energia (Representação Γ_{12} , ionicidade 0.0 %)	83
FIGURA IV.32	-	Representação esquemática da dependência de ϵ_T (H-E) com a energia (Representação Γ_{15} , ionicidade 0.0 %)	84
FIGURA IV.33	-	Níveis de energia obtidos pelo método APW no ponto Γ da Zona de Brillouin para o GaAs com ionicidade de 0.0, 10.0, 20.0 e 30.0 %	88
FIGURA IV.34	-	Variação do "gap" com a ionicidade	89
FIGURA IV.35	-	Variação do "gap" com o potencial médio (para cada ionicidade) fora das esferas	90
FIGURA IV.36	-	Variação dos níveis de energia do "gap" com o potencial fora das esferas (ionicidade 0.0 %)	93
FIGURA IV.37	-	Variação dos níveis de energia do "gap" com o potencial fora das esferas (ionicidade 30.0 %)	94
FIGURA IV.38	-	Níveis de energia obtidos pelo método APW no ponto Γ da Zona de Brillouin para o GaAs com ionicidade 0.0 % e $V_c = -0.852 \text{ Ry}$	95
FIGURA IV.39	-	Níveis de energia obtidos pelo método APW no ponto Γ da Zona de Brillouin para o GaAs com ionicidade de 30.0 % e $V_c = -0.925 \text{ Ry}$	96

FIGURA IV.40	-	Comportamento do "gap" com a variação dos raios das esferas "muffin-tin".....	98
FIGURA VI.1	-	Faixas de Energia do GaAs (ionicidade 0.0 %, $\bar{V} = -0.8329$ Ry) na direção Δ calculadas pelo método APW - $\vec{K} \cdot \vec{p}$	124
FIGURA VI.2	-	Faixas de Energia do GaAs (ionicidade 0.0 %, $\bar{V} = 0.8329$ Ry) na direção Σ calculadas pelo método APW - $\vec{K} \cdot \vec{p}$	125
FIGURA VI.3	-	Faixas de Energia do GaAs (ionicidade 0.0 %, $\bar{V} = -0.8329$ Ry) na direção Λ calculadas pelo método APW - $\vec{K} \cdot \vec{p}$	126
FIGURA VI.4	-	Faixas de Energia do GaAs (ionicidade 10.0 %, $\bar{V} = -0.8737$ Ry) na direção Δ calculadas pelo método APW - $\vec{K} \cdot \vec{p}$	127
FIGURA VI.5	-	Faixas de Energia do GaAs (ionicidade 10.0 %, $\bar{V} = -0.8737$ Ry) na direção Σ calculadas pelo método APW - $\vec{K} \cdot \vec{p}$	128
FIGURA VI.6	-	Faixas de Energia do GaAs (ionicidade 10.0 %, $\bar{V} = -0.8737$ Ry) na direção Λ calculadas pelo método APW - $\vec{K} \cdot \vec{p}$	129
FIGURA VI.7	-	Faixas de Energia do GaAs (ionicidade 30.0 %, $V_c = -0.9250$ Ry) na direção Δ calculadas pelo método APW - $\vec{K} \cdot \vec{p}$	130
FIGURA VI.8	-	Faixas de Energia do GaAs (ionicidade 30 %, $V_c = -0.9250$ Ry) na direção Σ calculadas pelo método APW - $\vec{K} \cdot \vec{p}$	131

FIGURA VI.9	-	Faixas de Energia do GaAs (ionidade 30.0 %, $V_c = -0.9250$ Ry) na direção A calculadas pelo método APW - $\vec{K} \cdot \vec{p}$	132
FIGURA B - 1	-	Média esférica da contribuição dos vizinhos próximos.....	B.1
FIGURA C - 1	-	Potencial coulombiano dentro da esfera "muffin-tin".....	C.1

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

Este trabalho consiste no estudo de como as Faixas de Energia do GaAs, calculadas pelo método APW- $\vec{k}, \vec{p}$, variam com a introdução da ionicidade.

O método APW (Augmented Plane Wave), empregado neste trabalho, foi inicialmente proposto por Slater¹ em 1937, que o utilizou posteriormente para determinar os níveis de energia eletrônicos de alguns cristais de átomos leves. Ele é baseado na aproximação "muffin-tin" para o potencial cristalino, isto é, constroem-se esferas em torno de cada átomo de modo que elas se toquem mas não se superponham, tomando-se o potencial no interior delas esfericamente simétrico e fora delas constante. Este método tem sido aplicado, com sucesso, para um grande número de cristais, sendo que, dentre os métodos de primeiros princípios existentes, é um dos que apresenta melhores resultados. O primeiro cálculo utilizando-o foi feito em 1939 por Chorodow² para o cobre, o qual concluiu que as soluções por ele obtidas só eram boas para os pontos de alta simetria. Em 1953, Slater³ sugeriu uma modificação teórica para simplificar o método original. Nesse mesmo ano, outras modificações foram sugeridas por Saffren e Slater⁴ as quais foram usadas por Howarth⁵ no cálculo das faixas de cobre. Reexaminando as duas formas do método APW, Slater⁶ chegou à conclusão que o método original era o mais adequado para programação num computador. Os primeiros cálculos utilizando computadores modernos e mostrando que o método APW dava bons resultados foram feitos por J.H.Wood^{7,8} para o ferro e Burdick^{9,10}

para o cobre. Logo a seguir, Mattheiss¹¹ estabeleceu um procedimento mais simples na determinação do potencial "muffin-tin", quando do cálculo de faixas de energia do argônio e calculou as faixas de energia dos elementos da série de transição do ferro¹² ao longo de uma direção de simetria. L.E.Johnson et al.,^{13, 14} incluíram efeitos relativísticos no cálculo de faixas de energia do PbTe.

Em 1965 foi feita a primeira aplicação do método APW para compostos, por Ern e Switendick,¹⁵ no cálculo do TiC, TiN e TiO e, logo depois, por Scop¹⁶ para o AgCl e AgBr. Nesse mesmo ano foi feita uma generalização relativística do método por Loucks¹⁷⁻²⁰ que a utilizou no cálculo do W e Pb. Já em 1967 Golibersuch²¹ utilizou o método em cálculos da interação Eletron-Fonon. Nos anos que se seguiram, foram inúmeras as aplicações feitas para outros compostos.

Como veremos no Capítulo III, a obtenção dos níveis de energia, num dado ponto $\vec{k}$ da Zona de Brillouin, em termos de uma expansão em APW's da função de onda, está baseada na solução de um conjunto de equações, cuja matriz secular tem dimensão igual ao número de vetores da rede recíproca incluídos na expansão. Cada um dos elementos de matriz envolve um somatório sobre o número quântico orbital l , somatório esse que, em princípio, é realizado sobre todos os inteiros não-negativos. Quanto maior for a simetria do ponto $\vec{k}$ considerado, menor é o número de vetores e de termos em l necessários para que uma boa convergência seja obtida na energia correspondente. Portanto, a grande dificuldade que envolve o método ocorre quando se quer calcular níveis de energia e funções de onda em pontos de baixa simetria da Zona de Brillouin, pois, nesse caso, o número de vetores necessários, assim como o número

de termos existente em cada elemento de matriz tornam o tempo de computação excessivamente grande. Assim sendo, as faixas de energia são normalmente calculadas em apenas alguns pontos dos eixos de simetria. Esse problema, entretanto, foi superado, por Parada^{22,23} utilizando o método APW- $\vec{k} \cdot \vec{p}$ ^{22,23}. Conhecendo-se os resultados do APW num ponto $\vec{k}_0$ da rede recíproca pode-se extê-los sem grande dificuldade, para toda a Zona de Brillouin. O ponto $\vec{k}_0$ é normalmente escolhido como aquele que apresenta maior simetria, a fim de que o cálculo APW seja o melhor possível. O método $\vec{k} \cdot \vec{p}$ é apresentado no capítulo V.

O Arseneto de Gálio é um semiconductor III-V de estrutura "zinc-blend" com "gap" direto. $E_g = 1.520^{24,25}$ a 0°K , situado no ponto Γ entre os níveis Γ_{15}^2 e Γ_1^2 .

No cálculo APW inicial no ponto Γ (capítulo IV), encontramos um gap $E_g = 1.583$ eV. Como o GaAs é um composto que apresenta certa ionicidade (Kittel²⁶ apresenta o valor de 32.0 % e Phillips²⁷ contém outros valores; preditos pelas teorias devidas a Pauling e Coulson, -vide também Phillips²⁸⁻³⁰ Demarco e Weiss³¹ variamos, então, a ionicidade de 0.0 %, 10.0 %, 20.0 %, 25.0 % e 30.0 %. Para 10.0 % e com o potencial médio³² fora das esferas "muffin-tin" obtido para esta ionicidade foi reproduzido o "gap" experimental^{24,25}. Para as ionicidades de 0.0 % e 30.0 % variamos o potencial fora das esferas de modo a reproduzir o "gap" experimental, e os níveis de energia encontrados são semelhantes aos de 10.0 % com o valor do potencial médio fora das esferas. Como resultado dessas variações encontramos que o potencial médio fora das esferas bem como o "gap" decrescem linearmente com a ionicidade e o "gap" decresce linearmente com o potencial médio.

Quanto aos raios das esferas "muffin-tin", mantiveram-se inalterados com a variação da ionicidade estudada, enquanto que houve uma pequena alteração nos potenciais das superfícies das esferas.

Estudamos o comportamento dos níveis de energia no ponto Γ da Z.B. com a variação dos raios destas esferas, tomando a ionicidade de 0.0 % e conservando o potencial fora das esferas constante durante esta variação. Houve acentuada alteração nos níveis de energia bem como nos diversos gaps.

A composição das funções de onda no ponto Γ não sofreu quase nenhuma modificação com a ionicidade. Os elementos de matriz, em seus módulos, para a construção da matriz $\vec{K} \cdot \vec{p}$ considerando as ionicidades 0.0 % com o potencial médio fora das esferas, 10.0 % com o potencial médio fora das esferas e 30.0 % com o potencial V_c ajustado fora das esferas que reproduz o gap experimental, não sofreram modificações de destaque.

Observamos, como resultado final (Capítulo VI), que muito embora a ionicidade tenha influência no "gap", concomitantemente com o potencial médio fora das esferas, as faixas de energia encontradas para 0.0 %, 10.0 % e 30.0 % (esta com V_c) não apresentam diferenças acentuadas. Obtivemos as faixas nos eixos de simetria Δ , Λ e Σ , correspondendo a $\frac{2\pi}{a}(1,0,0)$, $\frac{2\pi}{a}(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ e $\frac{2\pi}{a}(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, 0)$.

No Capítulo VII resumimos as conclusões obtidas.

CAPÍTULO II

GENERALIDADES

O GaAs é um semicondutor III-V de "gap" direto com estrutura cristalina tipo "Zinc-blend" (ZnS) isto é, a rede é constituída por duas redes fcc [fig.II.1], contendo, cada uma, respectivamente, os átomos de arsênio e de gálio, e deslocadas, uma em relação a outra, de

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

sendo $\vec{a}_1 = a/2 (\hat{y} + \hat{z})$

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

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

a terna de vetores primitivos.

O grupo espacial, que é simórfico para esta estrutura, é formado pelas operações $\{\alpha | \vec{R}_n\}$, onde o grupo das Translações $\{\epsilon | \vec{R}_n\}$ corresponde ao da rede fcc, isto é, é constituído pelas operações

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

e o grupo de ponto do cristal $\{\alpha | 0\}$ é constituído pelas vinte e quatro (24) operações do grupo de ponto Td (Apêndice A)

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

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

com a terna de vetores primitivos $(\vec{a}_1^*, \vec{a}_2^*, \vec{a}_3^*)$, definida por

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

A fig.II.2 mostra a primeira zona de Brillouin dessa rede.

O parâmetro de rede utilizado em nossos cálculos é o citado por Gieseck³³ e por Madelung³⁴ ($a = 5,6535 \text{ \AA}$), embora outros valores tenham sido dados por Willardson³⁵ ($a = 5,646 \text{ \AA}$), Wyckoff³⁶ ($5,6537 \text{ \AA}$), Wang and Spinar³⁷ ($5,675 \text{ \AA}$) e por Pearson³⁸ que cita Black and Lublin³⁹ ($5,6534 \text{ \AA}$) e Cooper⁴⁰ ($a = 5,6419$).

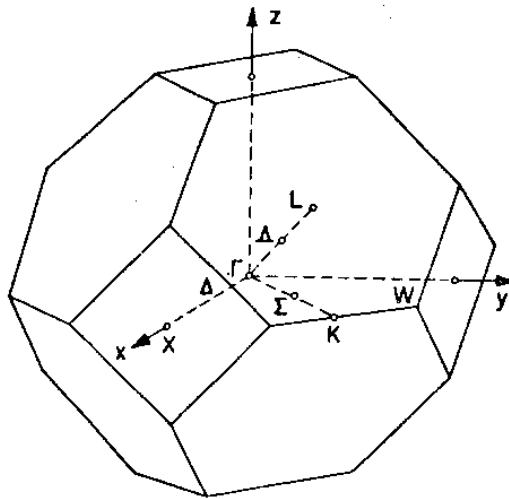


FIGURA II.2

PRIMEIRA ZONA DE BRILLOUIN PARA ESTRUTURA ZINCBLLENDE

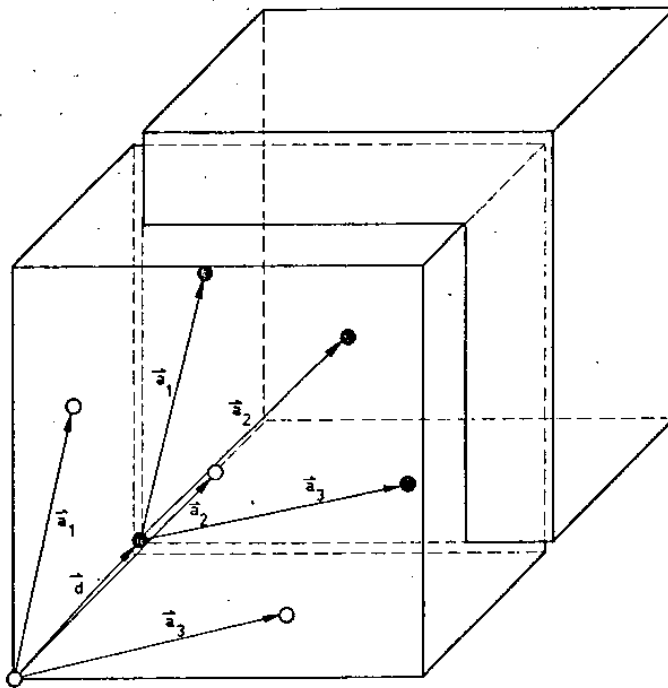


FIGURA II .1

ESTRUTURA CRISTALINA DO GaAs

- As $\{(0,0,0); (0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}); (\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}); (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)\}$
 ● Ga $\{(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}); (\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}); (\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}); (\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4})\}$

CAPÍTULO III

O MÉTODO APW

III.1 - Introdução

O método APW (Augmented Plane Wave) foi sugerido por Slater¹, em 1937, para resolver o problema do movimento de um elétron num potencial periódico que apresenta a simetria encontrada num cristal. Utiliza ele a aproximação "muffin-tin" para o potencial cristalino, segundo a qual, em torno de cada núcleo, considera-se o potencial esfericamente simétrico dentro de uma esfera de raio R - denominada esfera "muffin-tin" - centrada nesse núcleo. Na região fora dela o potencial é suposto constante.

Basicamente, entretanto, o método APW está apoiado na aproximação de um elétron, utilizada para resolver a equação de Schrodinger para o conjunto de elétrons no cristal. Por isso, antes de discutir o método APW propriamente dito - o que é feito na Seção III.4 - e como se constroem o potencial cristalino na aproximação "muffin-tin" o que é feito na seção III.3 - vamos apresentar, na seção seguinte, a aproximação de um elétron.

III.2 - Aproximação de um elétron

Consideremos um cristal, o qual é constituído por um grande número de átomos. Vamos discutir, inicialmente, a aproximação de Born-Oppenheimer^{41, 42, 43} ou adiabática, através da qual é possível tratar separadamente o movimento dos elétrons dos núcleos.

Cada átomo que constitui o cristal pode ser dividido em duas partes : o caroço (core), constituído pelo núcleo e pelos elétrons das camadas interiores, e os elétrons de valência, constituído por aqueles das camadas mais externas.

O Hamiltoniano $\hat{H}_{cr}$ do cristal pode, então, ser escrito como

$$\hat{H}_{cr} = - \sum_a \frac{\hbar^2}{2M_a} \vec{\nabla}_a^2 - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_i} \vec{\nabla}_i^2 + V_{cc} + V_{ce} + V_{ee} \quad (III.1)$$

onde foram desprezadas as interações magnéticas e os efeitos relativísticos e designamos os caroços por $a, b, \dots$ e os elétrons por $i, j, \dots$. Na expressão acima

$$\sum_a \frac{\hbar^2}{2M_a} \vec{\nabla}_a^2 \quad \text{corresponde à energia cinética dos caroços,}$$

$$\sum_i \frac{\hbar^2}{2m_i} \vec{\nabla}_i^2 \quad \text{corresponde à energia cinética dos elétrons de valência,}$$

$$V_{cc} = \sum_{a,b} V_{a,b} = -\frac{1}{2} \sum_{a,b} \frac{Z_a Z_b e^2}{r_{a,b}} \quad \text{corresponde à energia potencial coulombiana de interação entre os caroços,}$$

$$V_{ce} = \sum_{a,i} V_{a,i} = - \sum_{a,i} \frac{Z_a e^2}{r_{a,i}}$$

corresponde à energia potencial coulombiana de interação entre os caroços e os eletrons de valência, e

$$V_{ee} = \sum'_{i,j} V_{i,j} = \frac{1}{2} \sum'_{i,j} \frac{e^2}{r_{i,j}}$$

corresponde à energia potencial coulombiana de interação entre os eletrons de valência

sendo $\vec{r}_i$ o vetor de posição do i -ésimo eletron, $\vec{R}_a$ e Z_a , respectivamente, o vetor de posição e a ionicidade do caroço a e e a carga eletrônica. A vírgula na somatória significa que o termo onde os argumentos são iguais ($a = b$ ou $i = j$) não deve ser considerado. De um modo mais geral, a energia de interação entre os caroços e os eletrons de valência pode ser escrita apenas como

$$V_{ce} = \sum_{a,i} V_{a,i}. \text{ Nas expressões acima } r_{i,j} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|, r_{a,i} = |\vec{R}_a - \vec{r}_i|$$

e $r_{a,b} = |\vec{R}_a - \vec{R}_b|$.

Separando o Hamiltoniano H_{cr} em duas partes, sendo que uma delas, H_c , depende somente dos caroços e a outra, H_e , da interação entre eles e os eletrons, isto é

$$H_c(\dots \vec{R}_a \dots) = - \sum_a \frac{\hbar^2}{2M_a} \vec{\nabla}_a^2 + \frac{1}{2} \sum_{a,b} \frac{Z_a Z_b e^2}{r_{a,b}}$$

$$H_e(\dots \vec{r}_1 \dots \vec{R}_a \dots) = - \sum_i \frac{\hbar^2}{2M_i} \vec{\nabla}_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e^2}{r_{i,j}} \sum_{a,i} \frac{Z_a e^2}{r_{a,i}}$$

podemos escrever

$$H_{cr}(\vec{r}_1, \vec{R}_a) = H_c(\vec{R}_a) + H_e(\vec{r}_1, \vec{R}_a) \quad (\text{III.2})$$

Sejam $\psi_c(\vec{R}_a)$ e ϵ_c as autofunções e os autovalores de H_c e $\psi_e(\vec{r}_1, \vec{R}_a)$ e $\epsilon_e(\vec{R}_a)$ as autofunções e os autovalores de H_e , isto é:

$$H_c \psi_c (\dots \vec{R}_a \dots) = \epsilon_c \psi_c (\dots \vec{R}_a \dots) \quad (\text{III.3})$$

$$H_e \psi_e (\dots \vec{r}_1, \dots \vec{R}_a \dots) = \epsilon_e (\dots \vec{R}_a \dots) \psi_e (\dots \vec{r}_1, \dots \vec{R}_a \dots)$$

(III.4)

Como pode ser facilmente observado, ψ_e e ϵ_e dependem parametricamente de $\vec{R}_a$, por causa do termo V_{ce} , o que significa que a equação estacionária de Schrödinger para os eletrons, isto é, a Eq.(III.4), deve ser resolvida para cada configuração dos caroços. Isto entretanto, é praticamente impossível de ser feito, na prática. O que se faz é resolver a equação (III.4) apenas para uma dada configuração dos caroços, normalmente a de equilíbrio.

Se a autofunção do Hamiltoniano H_{cr} for escrita como o produto de uma autofunção do Hamiltoniano H_c dos caroços por uma autofunção do Hamiltoniano H_e dos eletrons de valência, isto é

$$\psi_{cr}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_1, \dots, \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_a) = \psi_c(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_a, \dots).$$

$$\psi_e(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_1, \dots, \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_a, \dots) \quad (\text{III.5})$$

então, substituindo-a na equação de Schrödinger para o cristal e desprezando-se os termos não-adiabáticos, obtemos, para o autovalor ϵ_{cr} de H_{cr} , a expressão $\epsilon_{cr} = \epsilon_e + \epsilon_c$.

Estamos interessados, no nosso trabalho, em resolver a equação estacionária de Schrödinger (III.4) para os eletrons de valência, obtendo, por conseguinte as funções de onda e os níveis de energia eletrônicos.

Na aproximação de Hartree,⁴⁴ ψ_e é representada por um produto de funções $\phi_i(\vec{r}_i)$, dependendo cada uma apenas da coordenada de um eletron:

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

Escrevendo

$$H_e = \sum_i H_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (\text{III.7})$$

onde

$$H_i = - \frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 + V_i(\vec{r}_i) \quad (\text{III.8})$$

depende apenas das variáveis $\vec{r}_i$ e V_i é o potencial do eletron i no campo dos caroços, substituindo-se na equação (III.4) e aplicando-se o princípio variacional

$$\delta \bar{E} = \delta \left\{ \frac{\langle \psi_e | H_e | \psi_e \rangle}{\langle \psi_e | \psi_e \rangle} \right\} = 0$$

para se determinar a melhor função de onda de um eletron $\phi_i(\vec{r}_i)$, obtém-se a seguinte equação para esta última, a qual é denominada equação de Hartree:

$$\left[\hat{H}_1 + \sum_j^{j \neq 1} \int \frac{e^2 |\phi_j|^2}{r_{1j}} d\vec{r}_j \right] \phi_1 = \epsilon_1 \phi_1 \quad (\text{III.9})$$

Assim sendo, na aproximação de Hartree, cada elétron é suposto mover-se independentemente dos outros elétrons, num campo eletrostático médio produzido por todos os núcleos e todos os outros elétrons. Devido ao fato do campo que age num elétron ser obtido pela média sobre o movimento dos outros elétrons o modelo de Hartree ignora a correlação espacial no movimento de qualquer par de elétrons, motivada pela sua repulsão coulombiana instantânea. Além disso não leva em conta um fato muito importante, consequência do princípio de exclusão de Pauli: a função de onda eletrônica deve ser antissimétrica na troca de posição de dois elétrons.

Já na aproximação de Hartree-Fock, essa propriedade de antissimetria é considerada. Parte-se de uma função de onda eletrônica antissimétrica,

$$\psi_e(\vec{\zeta}_1 \dots \vec{\zeta}_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \sum_{\nu} (-1)^{\nu} P_{\nu} \phi_1(\vec{\zeta}_1) \phi_2(\vec{\zeta}_2) \dots \phi_n(\vec{\zeta}_n) \quad (\text{III.10})$$

onde P_{ν} representa a ν -ésima permutação de coordenadas de elétrons e a variável $\vec{\zeta}_i$ representa, conjuntamente, o vetor de posição $\vec{r}_i$ do elétron i e o seu spin $\vec{S}_i$. Substituindo-a na equação de Schrödinger e aplicando-se o princípio variacional, chega-se à equação de Hartree-Fock

$$\left[\hat{H}_1 + \sum_j^{j \neq 1} \int \frac{e^2 |\phi_j(\vec{\zeta}_j)|^2}{r_{1j}} d\vec{\zeta}_j + \hat{T} \right] \phi_1(\vec{\zeta}_1) = \epsilon_1 \phi_1(\vec{\zeta}_1) \quad (\text{III.11})$$

onde $\hat{T}$ é o operador integral, tal que

$$\hat{T}\phi_i(\vec{r}_i) = \sum_j \int \frac{e^2 d\vec{r}_k \phi_j(\vec{r}_k) \phi_i(\vec{r}_i) \phi_i(\vec{r}_k)}{r_{ik}} \quad (\text{III.12})$$

o termo dado por (III.12) é denominado termo de troca (exchange), enquanto que o primeiro termo de (III.11) corresponde ao potencial devido a uma distribuição de carga tridimensional.

Slater⁴⁵ propôs uma simplificação para o termo de exchange, segundo a qual os eletrons mover-se-iam num potencial mais simples que conservasse as características básicas do potencial cristalino. Propôs, então, que o potencial de exchange do cristal fosse substituído pelo potencial de exchange de um gás de eletrons livres, com mesma densidade que o gás de eletrons no cristal. Obtem-se, neste caso,

$$V_{\text{exch}}^{\text{Slater}}(\rho) = -6 \left[\frac{3}{8\pi}(\rho) \right]^{1/3} \quad (\text{III.13})$$

onde se supõe igual número de spins para baixo e para cima e ρ é a densidade eletrônica cristalina.

A equação de Hartree-Fock-Slater assim obtida apresenta uma forma mais simples que a equação inicial. Podemos escrever, então,

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_1} \nabla_1^2 + V(\vec{r}_1) \right] \phi_1(\vec{r}_1) = E_1 \phi_1(\vec{r}_1) \quad (\text{III.14})$$

onde $V(\vec{r}_1)$ é o potencial cristalino visto por um eletron, o qual já inclui o potencial de exchange. A aproximação acima é denominada aproximação de um eletron.

Além da aproximação de Slater para o termo de exchange, existem outras, como a de Kohn e Sham⁴⁶, na qual utiliza-se um gás de eletrons que interagem (gás de Fermi), ao invés de um gás de eletrons livres, e encontra-se um valor igual a 2/3 daquele obtido por Slater. Em 1969, Ferreira⁴⁷ obteve uma expressão para o termo de exchange, na qual os efeitos de correlação coulombiana e estatística foram levados em conta. O potencial de exchange encontrado, que depende da energia cinética dos eletrons, pouco difere, na média, do encontrado por Kohn e Sham.

O potencial de exchange pode, então, ser escrito na forma mais geral

$$V_{\text{exch}}(\rho) = - 6\alpha \left[\frac{3}{8\pi}(\rho) \right]^{1/3} \quad (\text{III.15})$$

sendo α um parâmetro ajustável, o qual é variado de modo a se obter resultados coincidentes com os dados experimentais existentes.

Recentemente, tem-se escolhido esse parâmetro de acordo com o esquema proposto por Slater⁴⁸, Slater e Wood⁴⁹ e calculado por Schwarz⁵⁰ para vários átomos. É o caso, por exemplo, do Método do Espalhamento Múltiplo (SCF - X_α Scattered Wave Method) proposto por Johnson.⁵¹

No nosso trabalho, entretanto, utilizamos o exchange de Slater.

III.3 - O Potencial Cristalino

III.3.1 - A aproximação "muffin-tin"

A aproximação "muffin-tin", normalmente utilizada para o potencial $V(\vec{r})$ do hamiltoniano de um eletrón num cristal

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

constitui-se numa boa aproximação especialmente nos casos de estruturas com grande fator de empilhamento. Consiste ela em se colocar esferas que se tocam, mas não se superpõem, em torno de cada átomo (ion) da rede. Dentro das esferas o potencial é considerado esfericamente simétrico $[V_{ie}(r)]$ e, entre elas, constante. Para este último, normalmente se toma o valor médio do potencial naquela região (V_m), embora o seu valor possa ser variado, a fim de que o gap de energia encontrado coincida com o gap experimental. Neste caso o potencial constante passa a ser um parâmetro ajustável (V_c) do método.

O Potencial cristalino $V(\vec{r})$ é, então, escrito:

$$V(\vec{r}) = V_{ie}(r), \quad r < R_p$$

$$= V_m, \quad r > R_p$$

ou

$$= V_c \text{ (ajustável ao gap experimental)}, r > R_p$$

onde R_p são os raios das esferas APW, determinados de modo que os potenciais sejam iguais nas superfícies das esferas que se

tocam, como será visto mais adiante.

Na aproximação "muffin-tin" o potencial esfericamente simétrico dentro de cada esfera é aproximado pela soma do potencial atômico (iônico) do átomo (íon) lá existente com a média esférica da contribuição dos átomos (íons) vizinhos. É preciso, pois, que se conheça inicialmente o potencial atômico (iônico) dos constituintes do material.

III.3.2 - Potencial atômico (iônico)

Na realidade, para se obter o potencial cristalino, dentro da aproximação apresentada acima, basta que sejam conhecidas as densidades de carga atômicas (iônicas)

$$\rho_a(r) = \frac{1}{4\pi} \sum_{n,l} U_{n,l}^2(r) W_{n,l} \quad (\text{III.17.a})$$

ou

$$\rho_a(r) = \frac{1}{4\pi r^2} \sum_{n,l} [P_{n,l}(r)]^2 W_{n,l} \quad (\text{III.17.b})$$

onde $W_{n,l}$ é o número de elétrons na camada (n,l) e $P_{n,l}(r) = rU_{n,l}(r)$ é a função de onda radial normalizada, solução da equação radial de Hartree-Fock-Slater para um átomo (íon) livre:

$$\left[-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V_a(r) \right] P_{n,l}(r) = \epsilon_{n,l} P_{n,l}(r) \quad (\text{III.18})$$

sendo o potencial atômico (iônico) $V_a(r)$ a soma do potencial coulombiano $V_a^c(r)$ com o de exchange $V_a^{\text{exch}}(r)$, isto é

$$V_a(r) = V_a^c(r) + V_a^{\text{exch}}$$

$$V_a(r) = -\frac{2Z}{r} + \frac{2}{r} \int_0^r 4\pi \rho_a(r') r'^2 dr' + 2 \int_r^\infty 4\pi \rho_a(r') r' dr' -$$

$$-6 \left[\frac{3}{8\pi} \rho_a(r) \right]^{1/3} \quad (\text{III.19})$$

onde o primeiro termo é o potencial devido ao núcleo de carga Z , o segundo é o potencial devido à densidade de carga dentro de uma esfera de raio r , o terceiro é o potencial devido à densidade de carga existente fora da esfera de raio r e o quarto termo é o termo de exchange na aproximação de Slater.

O potencial atômico (iônico) autoconsistente é normalmente obtido através do programa desenvolvido por Herman e Skilman⁵² e será por nós utilizado no desenvolvimento do nosso trabalho.

III.3.3 - Potencial cristalino dentro da esfera "muffin-tin" para compostos sem ionicidade

O potencial cristalino esfericamente simétrico dentro da esfera APW centrada no átomo i é dado por:

$$V_i(r) = V_i^c(r) + V \text{ (contribuição dos átomos vizinhos) } + V^{\text{exch}}(r)$$

ou seja

$$V_i(r) = V_i^c(r) + \sum_{j \neq i} \frac{N_j}{2\pi d_j} \int_{|r-d_j|}^{|r+d_j|} V_j^c(\eta) \eta d\eta - 6 \left[\frac{3}{8\pi} \rho_i(r) \right]^{1/3} \quad (\text{III.20})$$

onde N_j é o número de átomos (e de que tipo) situado nas camadas vizinhas e o potencial coulombiano $V_i^C(r)$ é dado por

$$V_i^C(r) = -\frac{2Z}{r} + \frac{2}{r} \int_0^r 4\pi\rho_i(r')r'^2 dr' + 2 \int_r^\infty 4\pi\rho_i(r')r' dr'$$

Utilizando a expansão desenvolvida no Apêndice B, para a média esférica da contribuição dos vizinhos próximos, obtém-se a seguinte expressão para a densidade de carga dentro da i -ésima esfera:

$$\rho_i(r) = \rho_{a,i}(r) + \sum_{j \neq i} \frac{N_j}{2rd_j} \int_{|r-d_j|}^{|r+d_j|} \rho_{a,j}(\eta) n d\eta \quad (\text{III.21})$$

III.3.4 - Potencial cristalino dentro da esfera "muffin-tin" para compostos com ionicidade

O potencial coulombiano dentro da esfera situada em torno do i -ésimo íon é dado por:

$$V_i^C(\vec{r}) = V_i^{\text{ion}}(\vec{r}) - V_{\text{Mad}} \frac{I_i}{|I_i|} + \sum_{j \neq i} \frac{N_j}{2\pi r_{ij}} \int_{|r_{ij}-\eta|}^{|r_{ij}+\eta|} \left| V_j(\xi) + \frac{2I_j}{\xi} \right| \xi d\xi \quad (\text{III.22})$$

onde V_{Mad} é o Potencial de Madelung e representa a soma das contribuições de todos os íons vizinhos, na aproximação do íon pontual:

$$V_{\text{Mad}} = -\frac{2|I_i|\alpha}{r} = -\frac{2|I_i|\alpha}{(\sqrt{3}/4)a} = -\frac{8|I_i|\alpha}{\sqrt{3}a} \quad (\text{III.23})$$

sendo r a distância ao íon mais próximo, a o parâmetro de rede

(para o GaAs, $a = 10.68377$ u.a.), α a constante de Madelung (para estruturas ZnS²⁶ $\alpha = 1.6381$) e I_1 a ionicidade do íon i ($I_1 = + I$). A derivação da expressão (III-22) é feita no Apêndice C.

O potencial cristalino é, então, obtido, somando-se a esse potencial coulombiano, o potencial de exchange de Slater calculado com a densidade de carga média dada por (III.21).

É interessante observar que a expressão (III.22) foi pela primeira vez utilizada por De Cicco⁵³ no cálculo das faixas de energia do KCl, sendo, naquele caso, a ionicidade unitária. Embora formalmente diferente, a expressão é idêntica à utilizada por Ern e Switendick¹⁵ para o TiO (ionicidade igual a 1) e à utilizada por Cho⁵⁴, no cálculo das faixas do EuS (ionicidade igual a 2). Já Scop¹⁶, no cálculo para AgCl e AgBr (ionicidade igual a 1), considerou a contribuição dos íons vizinhos apenas através do termo de Madelung, não efetuando a média dada pelo último termo em (III.22), que é obtida utilizando-se a expansão dada por Löwdin.⁵⁵ Em todos os casos o potencial iônico foi obtido utilizando-se o cálculo autoconsistente de Herman e Skillman.

III.3.5 - Potencial coulombiano num ponto externo às esferas "muffin-tin"³²

O potencial coulombiano num ponto P externo às esferas "muffin-tin" [vide Fig.III.4] pode ser expresso como

$$V_c(P) = V_1^{\text{ion}}(\eta_1) + V_2^{\text{ion}}(\eta_2) + \sum_{j=1}^{\infty} \sum_{j=2}^{\infty} V_j^{\text{mod}}(d_j) + \sum_{j=1}^{\infty} \sum_{j=2}^{\infty} \frac{2I_j}{d_j} \quad (\text{III.24})$$

Os dois primeiros termos desta expressão constituem a contribui-

ção dos íons (no caso As e Ga) que estão na cela em que $\underline{P}$ está contido. Os dois últimos termos correspondem à contribuição devida aos outros íons, sendo

$$V_j^{\text{mod}}(\vec{d}_j) = V_j^{\text{ion}}(\vec{d}_j) + \frac{2I_j}{d_j} \quad (\text{III.25})$$

O último termo em (III.24) pode ser desenvolvido da seguinte maneira

$$\begin{aligned} \sum_{\substack{j \neq 1 \\ j \neq 2}} \frac{-2I_j}{|\vec{r}_{2j} - \vec{\eta}_2|} &= \sum_{\substack{j \neq 1 \\ j \neq 2}} -2I_j \left[\frac{1}{r_{2j}} + \left(\frac{1}{|\vec{r}_{2j} - \vec{\eta}_2|} - \frac{1}{r_{2j}} \right) \right] \\ &= \sum_{\substack{j \neq 1 \\ j \neq 2}} -\frac{2I_j}{r_{2j}} + \sum_{\substack{j \neq 1 \\ j \neq 2}} -2I_j \left(\frac{1}{|\vec{r}_{2j} - \vec{\eta}_2|} - \frac{1}{r_{2j}} \right) \end{aligned} \quad (\text{III.26})$$

O primeiro termo de (III.26) difere do potencial de Madelung por eliminar dois e não apenas um íon da somatória. Já o segundo termo deve convergir bem, se um número grande de celas for considerado, pois

$$|\vec{r}_{2j} - \vec{\eta}_2| \approx r_{2j} \quad \text{para } \eta_2/r_{2j} \ll 1$$

Tornando-se o íon $\text{G}\bar{\text{a}}$ (na verdade a ionicidade é fracionária) da cela que contém $\underline{P}$ como a base para o cálculo do potencial de Madelung, então o íon As^+ da mesma cela pode ser incluído na primeira somatória em (III.26), somando-se e subtraindo-se $2I_1/r_{21}$. A equação (III.24) fica, então:

$$V_c(\vec{\eta}) = V_1^{\text{ion}}(\vec{\eta}_1) + V_2^{\text{ion}}(\vec{\eta}_2) + \frac{2I_1}{r_{21}} \sum_{\substack{j \neq 1 \\ j \neq 2}} V_j^{\text{mod}}(\vec{d}_j) + \sum_{j \neq 2} -\frac{2I_j}{r_{2j}} +$$

$$+ \sum_{\substack{j \neq 1 \\ j \neq 2}} -2I_j \left(\frac{1}{|\vec{r}_{2j} - \vec{\eta}_2|} - \frac{1}{r_{2j}} \right) \quad (\text{III.27})$$

Entretanto:

$$\sum_{j \neq 2} -\frac{2I_j}{r_{2j}} = -\frac{2}{r} \sum_{j \neq 2} \frac{I_j}{x_{2j}}$$

onde $x_{2j} = r_{2j}/r$ e r é a distância entre vizinhos mais próximos. Como $j=2$ corresponde ao íon Ga^- , a última somatória acima nos dá I_1 vezes a constante de Madelung α . Portanto, a expressão final para o potencial coulombiano ponto a ponto fica:

$$V_c(\vec{\eta}) = V_1^{\text{ion}}(\vec{\eta}_1) + V_2^{\text{ion}}(\vec{\eta}_2) + \frac{2I_1}{r_{21}} + \sum_{\substack{j \neq 1 \\ j \neq 2}} V_j^{\text{mod}}(\vec{d}_j) + \\ + \sum_{\substack{j \neq 1 \\ j \neq 2}} -2I_j \left(\frac{1}{|\vec{r}_{2j} - \vec{\eta}_2|} - \frac{1}{r_{2j}} \right) + V_{\text{Mad}} \quad (\text{III.28})$$

O potencial cristalino na região fora das esferas $V(\vec{\eta})$ é obtido somando-se, ao potencial coulombiano $V_c(\vec{\eta})$, o potencial de exchange de Slater $V(\vec{\eta})^{\text{exch}}$. O potencial médio nessa região pode ser obtido efetuando-se uma média nos N pontos, isto é

$$V_m = \sum_{i=1}^N \frac{V(\vec{\eta}_i)}{N} \quad (\text{III.29})$$

A fig.III.1 nos mostra os vetores primitivos de uma rede fcc e as Figs.III.2 e III.3 o plano na diagonal do cubo onde estão situadas as esferas (de Ga e As) que se tocam no ponto C.

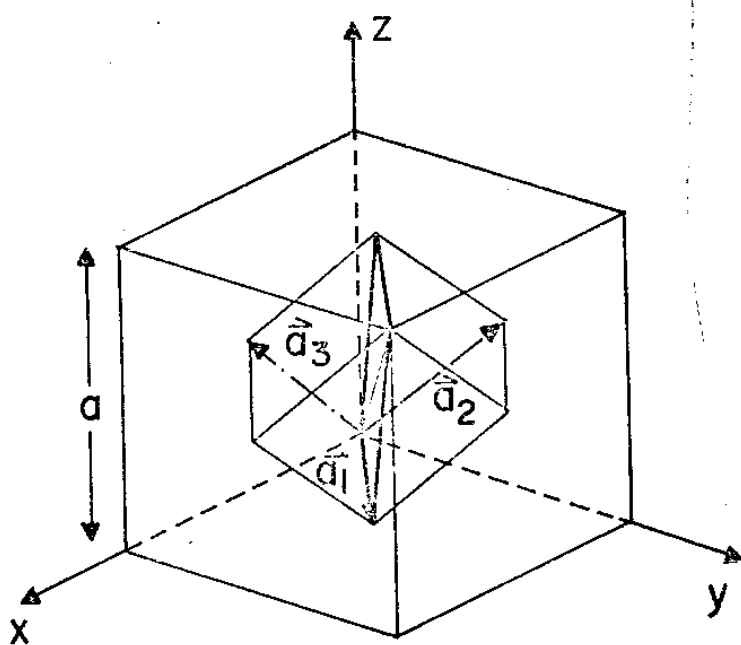


Fig.III.1 – Vetores primitivos de uma rede fcc.

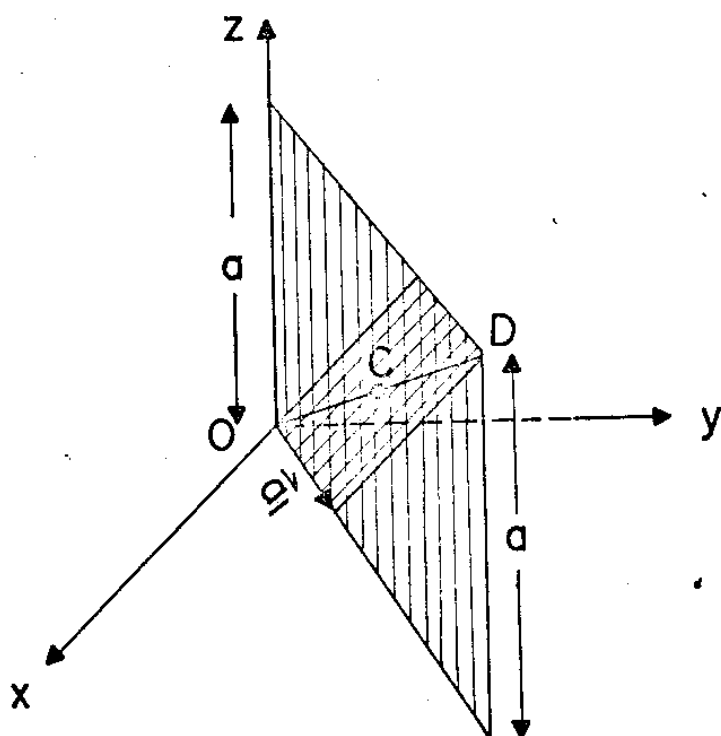


Fig.III.2 – Plano na diagonal do cubo onde estão situadas as esferas.

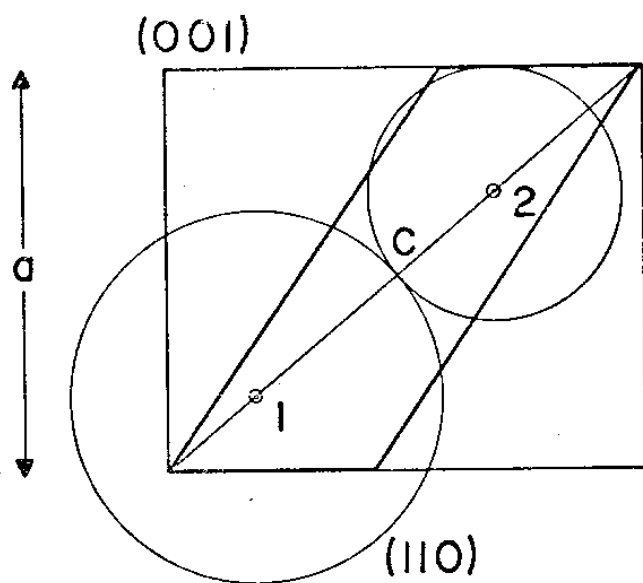


Fig.III.3 – Plano na diagonal do cubo onde estão situadas as esferas (As e Ga) que se tocam no ponto C .

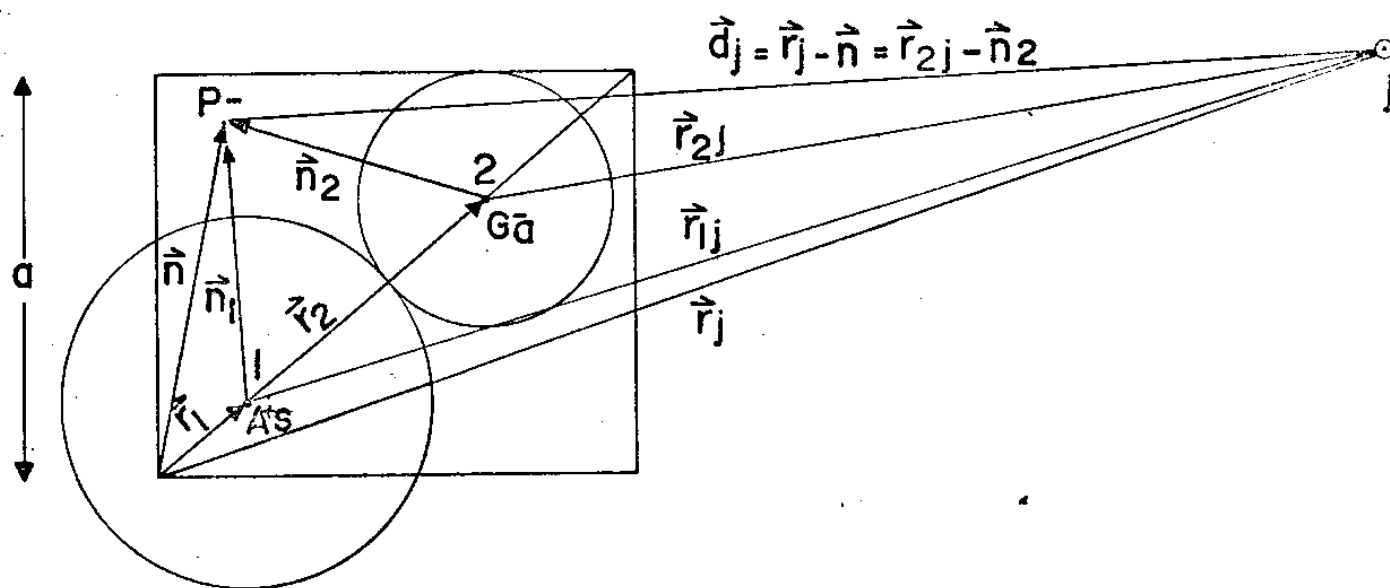


Fig.III.4 – Ponto(P) onde é calculado o potencial coulombiano externo às esferas "muffin-tin".

III.4 - Ondas Planas Aumentadas (APW)

III.4.1 - Introdução

A solução da equação de Schrödinger de um elétron no cristal, na aproximação "muffin-tin" para o potencial, pode ser dividida em duas partes. Na região fora das esferas, onde o potencial é constante, as soluções são ondas planas. Por outro lado, sendo o potencial esfericamente simétrico no interior das esferas, as soluções, nessa região, podem ser expandidas como a soma de produtos de funções de onda radiais $U_{\ell,E}(r)$ por esféricos harmônicos $Y_{\ell}^m(\theta, \phi)$, isto é:

$$\psi(\vec{r}) = \sum_{\ell,m} A_{\ell,m} U_{\ell,E}(r) Y_{\ell}^m(\theta, \phi) \quad (\text{III.30})$$

Os coeficientes $A_{\ell,m}$ são, então, escolhidos de tal maneira que as funções de onda sejam contínuas na superfície das esferas. A função resultante é denominada Onda Plana Aumentada (APW - Augmented Plane Wave) e tem a seguinte forma:

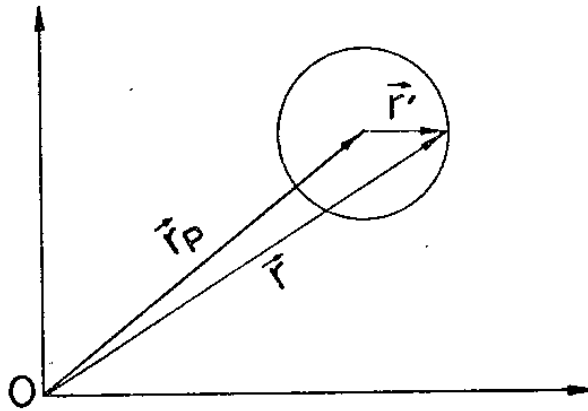
$$\psi_E^{\text{APW}}(\vec{k}, \vec{r}) = \delta e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} + \rho_P e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_P} \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m=-\ell}^{\ell} 4\pi i^{\ell} j_{\ell}(|\vec{k}| R_P) \cdot \frac{U'_{P\ell E}(r')}{U_{P\ell E}(R_P)} \cdot \left[Y_{\ell}^m(\theta_k, \phi_k) \right]^* Y_{\ell}^m(\theta', \phi') \quad (\text{III.31})$$

sendo

$$\delta = \begin{cases} 1, & \text{fora das esferas} \\ 0, & \text{interior das esferas} \end{cases} \quad (\text{III.32})$$

$$\rho = \begin{cases} 1, & \text{interior das esferas} \\ 0, & \text{fora das esferas} \end{cases}$$

O vetor $\vec{r}_p$ é o vetor de posição do centro da p-ésima esfera APW e as coordenadas esféricas r', θ' e ϕ' dizem respeito ao sistema cuja origem é o centro dessa esfera.



R_p é o raio da p-ésima esfera; j_ℓ são funções esféricas de Bessel; θ_k e ϕ_k são coordenadas esféricas do vetor $\vec{k}$ no sistema cuja origem é o centro da p-ésima esfera. As funções radiais $U_{p\ell E}$ apresentam p como índice, pois o potencial cristalino pode diferir de uma esfera para outra se o sólido contiver mais do que uma espécie de átomo, e são soluções da equação radial

$$\left[-\frac{d^2}{dr'^2} + V_p(r') + \frac{\ell(\ell+1)}{r'^2} \right] r' U_{p\ell E}(r') = E r' U_{p\ell E}(r') \quad (\text{III.33})$$

onde $V_p(r')$ é o potencial esfericamente simétrico no interior da esfera p .

A função de onda eletrônica, autofunção do Hamiltoniano de um elétron, é, então, escrita como uma combinação linear de APWs, cada uma caracterizada por um vetor $\vec{k} + \vec{k}_m$, onde $\vec{k}_m$ é um vetor da rede recíproca, isto é:

$$\Psi_E(\vec{k}, \vec{r}) = \sum_m A(\vec{k} + \vec{k}_m) \Psi_E^{APW}(\vec{k} + \vec{k}_m, \vec{r}) \quad (\text{III.34})$$

III.4.2 - Introdução de Simetria: Onda Plana Aumentada Simetrizada (SAPW)

Existem, entretanto, operações de simetria que aplicadas num cristal o deixam invariante^{42, 56}. A cada operação de simetria corresponde um operador que comuta com o Hamiltoniano do cristal e, em particular, com o Hamiltoniano de um elétron. Esse conjunto de operações (operadores) forma um grupo, que é denominado grupo espacial. Assim sendo, a auto-função do Hamiltoniano de um elétron deve se transformar como um dos parceiros de uma das representações irredutíveis desse grupo.

O grupo espacial apresenta, como subgrupo, o grupo de translações da rede, o qual é abeliano. Logo suas representações irredutíveis são unidimensionais, cada uma caracterizada por um vetor $\vec{k}$, existindo, portanto, tantos $\vec{k}$ quantos forem as representações irredutíveis, cujo número é igual ao número de translações da rede, ou seja, o número de células unitárias primitivas. Se T_n é uma translação da rede, então

$$T_n \Psi(\vec{k}, \vec{r}) = \Psi(\vec{k}, \vec{r} + \vec{T}_n) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{T}_n} \Psi(\vec{k}, \vec{r}) \quad (\text{III.35})$$

condição essa conhecida com nome de Teorema de Bloch. Pode-se facilmente observar que a função (III.34) satisfaz o Teorema de Bloch, pois a APW se transforma como uma onda plana para as operações de translação.

As partes rotacionais das operações de simetria formam também um grupo, o qual é denominado grupo de ponto do cristal.

Para grupos espaciais simórficos, o grupo de ponto do cristal é um subgrupo do grupo espacial, e cada operação de simetria pode ser escrita como o produto de uma rotação pura (própria ou imprópria) pertencente ao grupo de ponto do cristal por uma translação da rede pertencente ao grupo de translações.

Para o GaAs, o grupo espacial, que é simórfico, é o O_h , sendo a rede f.c.c. e o grupo de ponto do cristal T_d (grupo de ponto tetraédrico), o qual é constituído por 24 rotações.

Dado um ponto $\vec{k}$ da primeira zona de Brillouin, haverá dentre as operações do grupo de ponto do cristal, algumas operações R tais que

$$R\vec{k} = \vec{k} + \vec{K}_m$$

onde $\vec{K}_m$ é um vetor da rede recíproca. Observe que $\vec{K}_m$ só poderá ser diferente de 0 se $\vec{k}$ corresponder a um ponto na superfície da zona de Brillouin. Essas operações formam um grupo $G(\vec{k})$, o qual é denominado grupo de ponto do vetor de onda $\vec{k}$.

Pode-se mostrar⁵⁷ que, para grupos simórficos, as funções de onda num ponto $\vec{k}$ da zona de Brillouin devem se transformar de acordo com um dos parceiros de uma das representações irreduzíveis do grupo $G(\vec{k})$. Assim, se Γ_α for uma dessas representações, j o parceiro, e $\Gamma_\alpha(R)_{ij}$ o elemento (i,j) da matriz que representa R em Γ_α então

$$R\psi_j^{\Gamma_\alpha}(\vec{k}, \vec{r}) = \sum_{i=1}^{n_\alpha} \Gamma_\alpha(R)_{ij} \psi_i^{\Gamma_\alpha}(\vec{k}, \vec{r}) \quad (\text{III.36})$$

onde n_α é a dimensão da representação Γ_α .

Por conseguinte, em lugar de trabalhar com as APW's,

as quais não apresentam as propriedades de transformação desejáveis, é muito mais consistente tratar com um conjunto de funções que já as apresentem. Para isso, para cada representação irreduzível Γ_α de $G(\vec{k})$ e parceiro i construímos o operador de projeção

$$\rho_{ij}^{\Gamma_\alpha} = \sum_{R \in G(\vec{k})} \Gamma_\alpha(R)^*_{ij} R \quad (\text{III.37})$$

o qual, aplicado no conjunto de APWs $\{\psi^{\text{APW}}(\vec{k} + \vec{k}_m, \vec{r})\}$, projeta as partes que se transformam de acordo com aquele parceiro (i) da aquela representação irreduzível (Γ_α). O índice j é denominado o índice de coluna. A essas funções denominamos Ondas Planas Aumentadas Simetrizadas (SAPW - Symmetrized Augmented Plane Wave):⁵⁸

$$\psi_{i,j;E}^{\Gamma_\alpha}(\vec{k} + \vec{k}_m, \vec{r}) = \rho_{ij}^{\Gamma_\alpha} \psi_E^{\text{APW}}(\vec{k} + \vec{k}_m, \vec{r}) \quad (\text{III.38})$$

as quais podem ser escritas¹⁴ do seguinte modo, utilizando a equação (III.31):

$$\psi_{i,j;E}^{\Gamma_\alpha}(\vec{k}; \vec{r}) = \delta \sum_R \Gamma_\alpha(R)^*_{ij} e^{i(R\vec{k}) \cdot \vec{r}} + \rho \sum_p \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=l}^l 4\pi i^l j_l(|\vec{k}| R_p) \cdot \frac{U'_{plE}(r')}{U_{plE}(R_p)} \cdot Y_l^m(\theta; \phi') \sum_R e^{i(R\vec{k}) \cdot \vec{r}} \Gamma_\alpha(R)^*_{ij} \left[Y_l^m(\theta_{R\vec{k}}, \phi_{R\vec{k}}) \right]^*$$

A função de onda eletrônica será, então, expressa como uma combinação linear das SAPW's, isto é:

$$\psi_{n,i}^{\Gamma_\alpha}(\vec{k}, \vec{r}) = \sum_m C_{n,i;j}(\vec{k}_m) \sum_R \Gamma_\alpha(R)^*_{ij} R \psi_{E_n}^{\text{APW}}(\vec{k}_m, \vec{r}) \quad (\text{III.40})$$

onde n é o índice que indica o nível e $\vec{k}_m = \vec{k} + \vec{k}_m$

III.4.3 - Matriz Secular APW

Utilizando a expansão (III.40) para a função de onda eletrônica, obtemos a seguinte equação secular para os coeficientes da expansão, para um dado parceiro de uma dada representação irredutível:

$$\det \left| [H - E]_{k_m, k_m} \right| = 0 \quad (\text{III.41})$$

onde o elemento de matriz de $[H - E]$ é calculado entre duas SAPW's de vetor $\vec{k}_m$ e $\vec{k}_m$. Da diagonalização dessa matriz resultam os autovalores e autovetores de H .

Mas ^{8,59,60}

$$\begin{aligned} & \left\langle \Psi_{ij,E}^{\Gamma_\alpha}(\vec{k}_m, \vec{r}) \mid H-E \mid \Psi_{ij,E}^{\Gamma_\alpha}(\vec{k}_m, \vec{r}) \right\rangle = \\ & = \frac{G}{n_\alpha} \sum_R \Gamma_\alpha(R)_{jj}^* \left\langle \psi_{\vec{k}+\vec{k}_m}^{\text{APW}}(\vec{r}) \mid H-E \mid \psi_{\vec{k}+\vec{k}_m}^{\text{APW}}(\vec{r}) \right\rangle \quad (\text{III.42}) \end{aligned}$$

onde G é a ordem do grupo $G(\vec{k})$ e n_α a dimensão de Γ_α . Assim, o cálculo do elemento de matriz entre duas SAPWs fica reduzido ao cálculo de um elemento de matriz entre uma APW e uma SAPW.

Slater¹, desenvolveu a expressão para o elemento de matriz entre duas APW's, no caso de um átomo por cela unitária localizado na origem. Para estruturas zincblende temos dois átomos por cela unitária e a expressão para o elemento de matriz entre duas SAPWs é dada por:

(III.43)

$$\frac{n}{G} \Omega (H-E_n)_{mm} = \beta_{mm} - E_n \alpha_{mm} + 4\pi \sum_{\ell=0}^L \sum_{p=1}^2 \gamma_{mm,\ell} R_p^2 \left. \frac{U_{p\ell E_n}(r)}{U_{p\ell E_n}(r)} \right|_{r=R_p}$$

onde $\vec{k}_m = \vec{k} + \vec{K}_m$, $\vec{k}_m = \vec{k} + \vec{K}_m$, e

$$\alpha_{mm} = \sum_R \Gamma_{\alpha}^* (R)_{mm} \cdot |X| \quad (III.44.a)$$

$$\beta_{mm} = \sum_R \Gamma_{\alpha} (R)_{mm} (\vec{k}_m \cdot R\vec{k}_m) \cdot |X| \quad (III.44.b)$$

$$\gamma_{mm,\ell} = (2\ell+1) j_{\ell}(k_m R_p) j_{\ell}(k_m R_p) \sum_R \Gamma_{\alpha}^* (R)_{mm} P_{\ell} \frac{\vec{k}_m \cdot R\vec{k}_m}{|\vec{k}_m| |\vec{K}_m|} \quad (III.44.c)$$

sendo

$$|X| = \left| \Omega \delta_{\vec{k}_m, R\vec{k}_m} - 4\pi \sum_p R_p^2 \frac{j_{\ell}(|R\vec{k}_m, -\vec{k}_m| R_p)}{|R\vec{k}_m, -\vec{k}_m|} \right| \cdot e^{i(R\vec{k}_m, -\vec{k}_m) \cdot \vec{r}_p} \quad (III.44.d)$$

é o volume da cela unitária.

Estamos, na realidade, interessados em determinar os zeros do determinante da matriz secular $|H-E|$ os quais serão os autovalores do problema em questão. Para uma dada energia E , calculamos os elementos de matriz $(H-E)_{mm}$, e o valor do determinan-

te da matriz secular. Os valores de energia que tornam o determinante nulo, serão os autovalores $E_n^{\Gamma\alpha}(\vec{k})$ procurados. Em seguida, para um dado autovalor $E_n^{\Gamma\alpha}(\vec{k})$, diagonalizamos a matriz secular obtendo, então, a combinação linear das SAPW's que nos dá a correspondente autofunção $\Psi_{n,i}^{\Gamma\alpha}(\vec{k},\vec{r})$, isto é,

$$\Psi_{n,i}^{\Gamma\alpha}(\vec{k},\vec{r}) = \sum_m C_{n,i,j}(\vec{k}_m) \sum_R \Gamma_{\alpha}(R)_{ij}^* R \psi_{E_n}^{APW}(\vec{k}_m,\vec{r}) \quad (\text{III.45})$$

O método utilizado para calcular o determinante é o da triangulação.

Na expressão (III.43) para o elemento de matriz aparecem fatores com características diferentes. Inicialmente temos as derivadas logarítmicas

$$R_P^2 \left. \frac{U_{p\ell E_n}'(r)}{U_{p\ell E_n}(r)} \right|_{r=R_P} \quad (\text{III.46})$$

que dependem da energia, do potencial cristalino - , portanto, do átomo (íon) considerado - e do número quântico do momentum angular orbital ℓ . Não dependem, entretanto, da simetria do ponto $\vec{k}$, nem dos vetores $\vec{k}_m$ e $\vec{k}_m$. Já o mesmo não ocorre com α_{mm} , β_{mm} , e γ_{mm} , os quais dependem da simetria do ponto $\vec{k}$ considerado e dos vetores da rede recíproca $\vec{k}_m$ e $\vec{k}_m$, mas não da energia.

CAPÍTULO IV

CÁLCULO DOS NÍVEIS DE ENERGIA NO PONTO Γ

IV.1 - Introdução

Calculamos, através do método APW, os níveis de energia para o ponto Γ , centro da zona de Brillouin e ponto de maior simetria do espaço recíproco. O grupo de Γ é o próprio grupo de ponto do cristal, ou seja, o grupo T_d . Para o cálculo tornou-se necessário, inicialmente, obter o potencial cristalino para o GaAs, o que é apresentado na Seção IV.2. Com o potencial cristalino obtido, calculamos as derivadas logarítmicas para um dado conjunto de valores de energia (Seção IV.3). A seguir, obtivemos a parte da matriz secular que depende da simetria de cada representação irredutível do grupo de Γ e diagonalizamos a referida matriz obtendo os níveis de energia naquele ponto (seção IV.4)

IV.2 - Potencial cristalino

O potencial cristalino, do tipo "muffin-tin", foi derivado, de acordo com o apresentado na Seção III.3, dos potenciais atômicos (iônicos) obtidos através do esquema desenvolvido por Herman e Skillman, o qual está baseado no método do campo central autoconsistente não-relativístico de Hartree-Fock, com o exchange de Slater. Assim sendo, calculamos, inicialmente, os potenciais atômicos (iônicos) utilizando esse esquema.

As figs. IV.1, IV.2, IV.3 e IV.4 nos mostram as funções

de onda radiais do Ga e do As obtidas para o caso atômico (ionidade 0 %) e para o caso iônico (ionidade 30 %), enquanto que as densidades de carga correspondentes estão apresentadas nas figuras IV.5, IV.6, IV.7 e IV.8. Já a densidade de carga total está mostrada nas figs. IV.9, IV.10, IV.11, IV.12, IV.13 e IV.14, onde incluímos, também, o caso com ionidade 10 %. As figs. IV.15, IV.16, IV.17 e IV.18 nos apresentam a carga total relativa Q/e (incluindo o núcleo) existente numa esfera de raio r , em função de r , para o Ga e As e ionidades 0 e 30 %, sendo que neste último caso, a carga total não tende a zero, quando r cresce, mas sim a -0.30 e $+0.30$, respectivamente. Nas figs. IV.19, IV.20, IV.21 e IV.22 estão mostrados, para os casos anteriores, o potencial atômico (iônico) total multiplicado por r , assim como as duas partes que o compõe, isto é, o potencial cristalino e o potencial de exchange de Slater. Pode-se facilmente observar que o potencial total multiplicado por r apresenta o comportamento assintótico desejado, tendendo a zero quando r tende a infinito, no caso sem ionidade, e tendendo a ± 0.60 , no caso de ionidade 30 %, sendo o sinal $+$ correspondente ao Ga e o sinal $-$ ao As.

A seguir os átomos (íons) do cristal foram distribuídos em camadas de raio R_p , centradas em cada um dos dois tipos de átomos (íons), determinando-se quantos e de quais tipos são os átomos (íons) em cada camada. O resultado está mostrado na tabela IV.1.

Com os dados acima calculamos, com um programa específico, o potencial cristalino esfericamente simétrico, centrado no átomo (ion) de Ga e de As. Nas tabelas IV.2, IV.3, IV.4, IV.5, IV.6, IV.7, IV.8 e IV.9 mostramos esse potencial, assim como o valor de

r correspondente, para as ionicidades de 0 %, 10 %, 20 % e 30 %. Para cada uma destas, foram, então, determinados os raios das esferas "muffin-tin", R_{Ga} e R_{As} plotando-se o potencial cristalino e determinando o ponto de cruzamento entre o potencial centrado no átomo (ion) de Ga e o centrado no átomo (ion) de As, como mostram as figs. IV.23, IV.24, IV.25 e IV.26. Além dos raios das esferas, determinamos, também, o valor do potencial V_{sup} na sua superfície. Os valores encontrados estão apresentados na tabela IV.10. Por eles pode-se observar que os raios das esferas não variaram com a introdução da ionicidade, o mesmo não ocorrendo com o valor do potencial na superfície. Assim podemos dizer que embora tenha havido uma modificação no potencial - o que acarreta certamente uma modificação nos níveis de energia e funções de onda, essa modificação é tal que os raios permanecem inalterados. Tal resultado deve estar ligado ao fato dos dois átomos em questão apresentarem números atômicos próximos.

Em seguida, determinamos o potencial médio $\bar{V}$ na região fora das esferas, utilizando a Equação (III.29). Os valores encontrados para as diversas ionicidades estão apresentados na tabela IV.10 e na figura IV.27. Pode-se facilmente observar que $\bar{V}$ decresce linearmente com a ionicidade. Para a determinação de $\bar{V}$, o termo mais crítico, no que diz respeito à convergência, é o quinto termo da expressão (III.28). Na tabela IV.11 apresentamos a convergência desse termo, para as diversas ionicidades, em função do número de celas utilizadas na soma.

IV.3 - Derivadas logarítmicas

As derivadas logarítmicas (III.46) foram calculadas, em

cada esfera p , para um conjunto de energias E_n e para l variando de 0 a 13. O fato de termos limitado o cálculo em 13 termos na série em l ficará evidente quando estudarmos mais adiante, a convergência dos níveis de energia em função do número desses termos. As figs. IV.28 e IV.29 nos mostram as derivadas logarítmicas obtidas com $l = 0, 1$ e 2 e ionicidades de 10 % e 30 %, para os átomos de Ga e As, respectivamente. Como os resultados obtidos para o caso sem ionicidade não diferem muito daqueles obtidos com 10 %, não foram eles colocados nas figuras mencionadas acima.

IV.4 - Diagonalização da matriz secular

IV.4.1 - Introdução

De posse das derivadas logarítmicas, calculamos, para cada representação irredutível do grupo de Γ , a parte da matriz secular que depende da simetria e, em seguida, para um dado conjunto de energias diagonalizamos a referida matriz. Como foi dito anteriormente, basta considerar apenas um parceiro, no caso de representações com dimensão maior que 1.

Inicialmente, entretanto, é necessário determinar quais SAPWs pertencem à representação e parceiro em estudo. Como as APWs se transformam, sob as operações R do grupo $G(\vec{k})$, como ondas planas, então, devemos encontrar, para a representação do grupo de k e parceiro i , os vetores $\vec{K}$, tais que

$$\Gamma_{ij}^{\alpha} e^{i(\vec{k}+\vec{K}) \cdot \vec{r}} = \sum_R \Gamma(R)_{ij}^* R e^{i(\vec{k}+\vec{K}) \cdot \vec{r}} \neq 0 \quad (\text{IV.1})$$

variando-se o índice de coluna j e considerando-se apenas os termos para os quais se tem combinações lineares diferentes. No cálculo feito, utilizamos, no ponto Γ ($\vec{k}=0$), uma expansão da função de Bloch em 15 SAPW (Apêndice D), colocadas na ordem crescente do módulo do seu vetor $\vec{k}$. Como veremos mais adiante, a convergência obtida para os valores da energia foi muito boa com esse número de funções.

Por outro lado, como já dissemos no item anterior, temos que limitar também o número de ℓ 's a ser utilizado no cálculo dos elementos da matriz secular APW. Como veremos depois, a série em ℓ converge rapidamente, sendo necessários não mais que 13 termos para que se tenha uma boa convergência nos níveis de energia.

IV.4.2 - Resultados

Na tabela IV.12 apresentamos os níveis de energia obtidos, para as diversas representações irredutíveis e ionicidades de 0 %, 10 %, 20 %, 25 % e 30 % e nas figuras IV.30, IV.31 e IV.32 a variação do determinante da matriz secular em função da energia, para as representações Γ_1 , Γ_{12} e Γ_{15} , respectivamente, no caso de ionicidade 0 %. Cada nível é caracterizado pela representação irredutível segundo a qual a sua função de onda se transforma e um índice superior que distingue os diversos níveis de mesma simetria. Assim ${}^m\Gamma_n$ designa o m -ésimo nível correspondente à representação irredutível Γ_n . Quanto às degenerescências dos níveis, Γ_1 é não degenerado, Γ_{12} é duplamente degenerado e Γ_{15} é triplamente degenerado, sendo portanto 2, 4 e 6, respectivamente, o número de elétrons com a energia correspondente. O potencial médio $\bar{V}$ utilizado

foi calculado de acordo com o apresentado no item IV.2.

Nas tabelas IV.13, IV.14 e IV.15 apresentamos a composição das funções de onda para as ionicidades de 0 %, 10 % e 30 %, com o objetivo de determinar, juntamente com o conhecimento das configurações eletrônicas do Ga e As

Ga : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^1$

As : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^3$

e dos níveis de energia atômicos correspondentes dados por Herman e Skillman, quais os níveis são de valência e quais são de condução e, por conseguinte, encontrar o gap de energia. Nessas tabelas o termo "onda plana" corresponde à porcentagem da função de onda que está situada na região fora das esferas "muffin-tin". Os termos seguintes correspondem àqueles da expansão em da função de onda dentro de cada esfera "muffin-tin". Colocamos os termos correspondentes a $\ell = 0$ (caracter do tipo s), $\ell = 1$ (tipo p), $\ell = 2$ (tipo d) e $\ell = 3$ (tipo f), estando na coluna "RESTO" a porcentagem correspondente aos termos restantes. Para as ionicidades de 0 % e 10 %, os resultados correspondem ao potencial médio fora das esferas $\bar{V}$, enquanto que para 30 % o valor do potencial constante fora das esferas foi aquele (V_c) que reproduz o gap experimental, como veremos mais adiante.

Dos resultados obtidos, pode-se observar que a composição das funções de onda varia pouco com a ionicidade.

Por outro lado, pode-se observar que os níveis Γ_{12}^1 e Γ_{15}^1 têm aproximadamente a mesma energia e suas funções de onda são bastante localizadas (da ordem de 99 %) em torno do Ga e $\ell = 2$ (tipo d). Correspondem eles, portanto, ao nível 3d do Ga, o qual

apresenta 10 elétrons. O nível seguinte em energia, Γ_1 , apresenta pouca porcentagem de onda plana e é fortemente localizado ($\sim 70\%$) em torno do átomo de As, podendo ser associado com o orbital 4s do As. O nível Γ_{15} apresenta uma grande porcentagem ($\sim 77\%$) de localização em torno do As e $\ell = 1$, estando associado com o orbital 4p do As. Como nesses dois níveis podemos colocar 8 elétrons - que é o número de elétrons que temos acima do nível 3d do Ga, isto é, 4s², 4p do Ga e 4s² 4p³ do As - então o gap de energia, a 0°K, estará situado entre o nível Γ_{15} e Γ_1 , sendo este último o nível seguinte em energia.

Na fig.IV.33 apresentamos os níveis de energia para as ionicidades de 0,0 %, 10 %, 20 % e 30 %, obtidos com os potenciais médios fora das esferas e, na fig. IV.34, a variação do gap com a ionicidade. Podemos observar que o gap decresce linearmente com a ionicidade. Apresentamos, também, na fig.IV.35, a variação do gap com o potencial médio $\bar{V}$. Também neste caso o gap decresce linearmente com $\bar{V}$ (em valor absoluto).

O gap experimental de 1,52 eV foi obtido para uma ionicidade de 10 %, a qual corresponde a um valor de $\bar{V} = -0.8737$ Ry.

Além de obtermos o gap de energia calculado com o potencial médio fora das esferas, variamos o valor desse potencial, para as ionicidades de 0,0 % e 30 %, a fim de descobrir para qual valor V_c o gap experimental seria reproduzido. Os resultados estão apresentados nas tabelas IV.16 e IV.17 e figuras IV.36 e IV.37. Para a ionicidade de 0,0 %, o valor de V_c encontrado foi de -0.852 Ry, enquanto que para 30 % ele foi igual a -0.925 Ry. Nas figs.IV.38 e IV.39 apresentamos, respectivamente, os níveis encontrados no ponto Γ , para esses potenciais.

Podemos observar, através do apresentado nas tabelas

IV.12, IV.13, IV.14 e IV.15, que os níveis de energia e as funções de onda em Γ obtidos com a ionicidade de 10 % e potencial médio $\bar{V} = -0.8737 \text{ Ry}$ e com a ionicidade de 30 % e potencial ajustável $V_c = -0.9250 \text{ Ry}$ não diferem muito, o que nos leva acreditar que o mesmo ocorrerá com as faixas de energia obtidas em toda a zona de Brillouin.

A fim de estudar o comportamento do gap com a variação dos raios das esferas "muffin-tin", calculamos os níveis de energia para várias relações entre os raios, assim como para o caso de esferas que não se tocam e para o caso de esferas que se superpõe. Os resultados estão apresentados na tabela IV.18, enquanto que na figura IV.40 é mostrado o valor do gap para os vários casos considerados. O potencial fora das esferas considerado foi o médio, isto é, $\bar{V} = -0.8329 \text{ Ry}$ para o caso sem ionicidade.

IV.4.3 - Convergência do Método APW

No cálculo dos elementos de matriz $(H-E)_{K,K'}$, que aparecem na equação (III.43), é necessário que se limite a soma infinita em L . O valor máximo L a ser utilizado é normalmente determinado através do estudo da convergência dos autovalores de energia em função do valor L considerado. Nas tabelas IV.19 e IV.20 apresentamos a variação dos níveis de energia correspondentes ao gap em função de L , para o caso de ionicidade 10 %. Pode-se facilmente observar a excelente convergência obtida com $L = 13$, que foi o valor por nós utilizado neste trabalho.

Para se obter os níveis de energia e funções de onda num ponto $\vec{K}$ é preciso diagonalizar a equação secular APW, cuja dimensão é infinita. O número de vetores $\vec{K}$ necessários para se obter uma boa convergência nos níveis de energia e funções de onda de-

pende da simetria do ponto $\vec{k}$ considerado, sendo tanto maior quanto menor for essa simetria. Para o ponto Γ , como está mostrado nas tabelas IV.19 e IV.20 para os níveis do gap e ionicidade 10%, obtêm-se muito boa convergência para 15 SAPW's, valor esse utilizado nos nossos cálculos.

A fim de ilustração, apresentamos, na tabela IV.21, a variação do autovalor de energia correspondente ao nível Γ_{12}^2 , em função de L e do número de SAPW's, no caso de ionicidade 10 % e na tabela IV.22 a composição das funções de onda para os níveis Γ_{15}^1 , Γ_{15}^2 , Γ_{15}^3 , Γ_{15}^4 com $n_{\vec{k}_m} = 10$ e $L = 10$ no caso sem ionicidade.

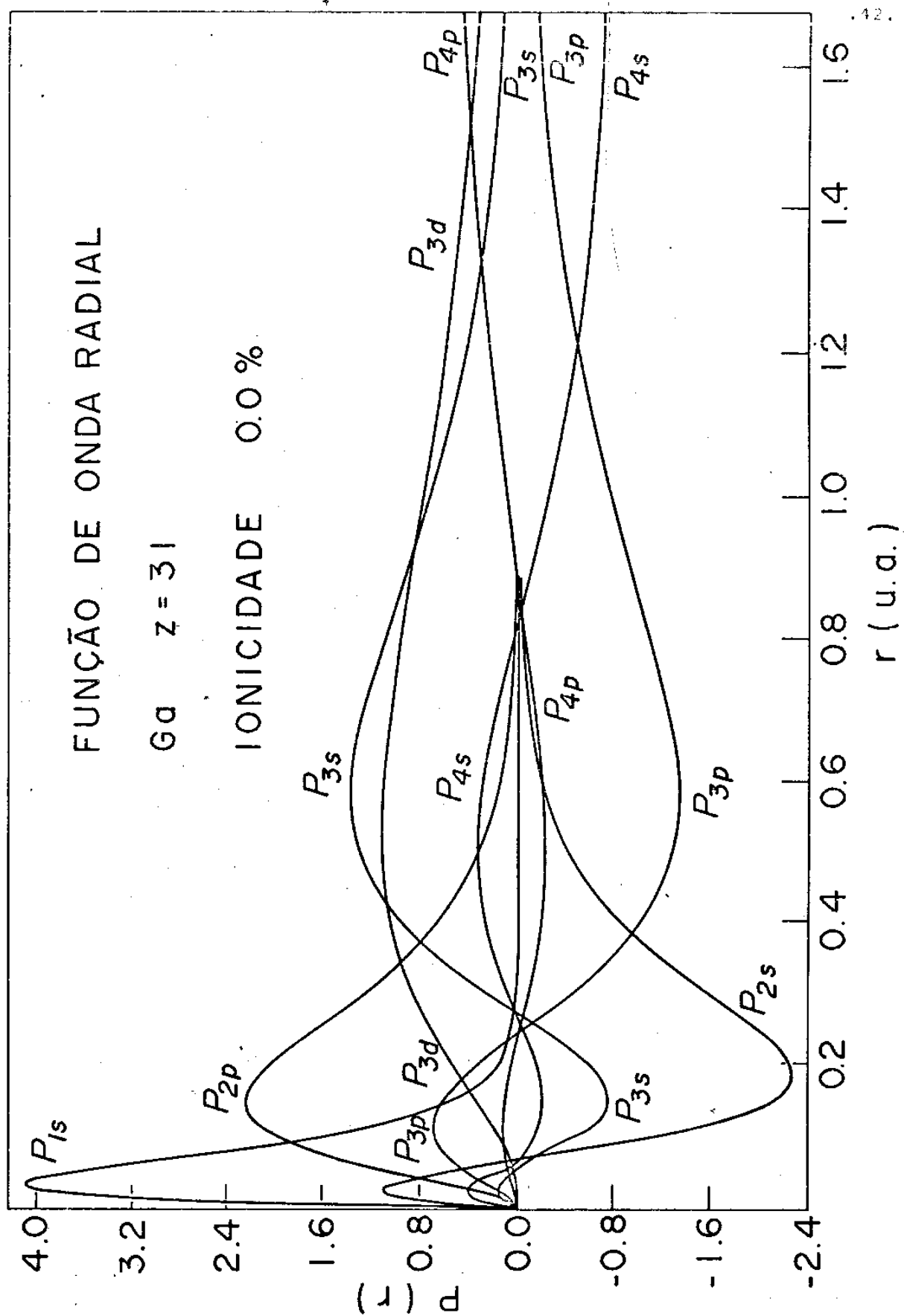


Fig.IV 1

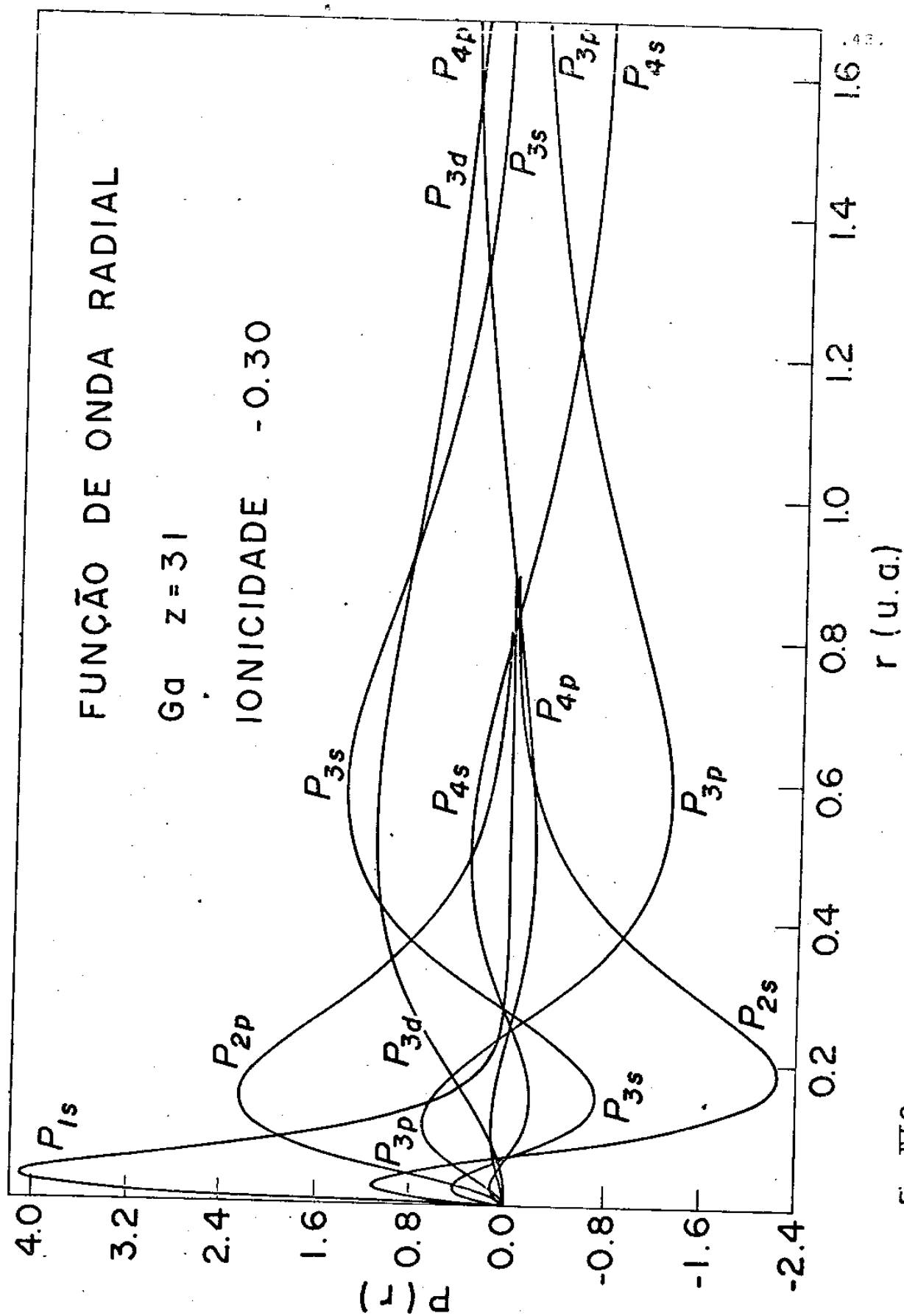


Fig. IV.2

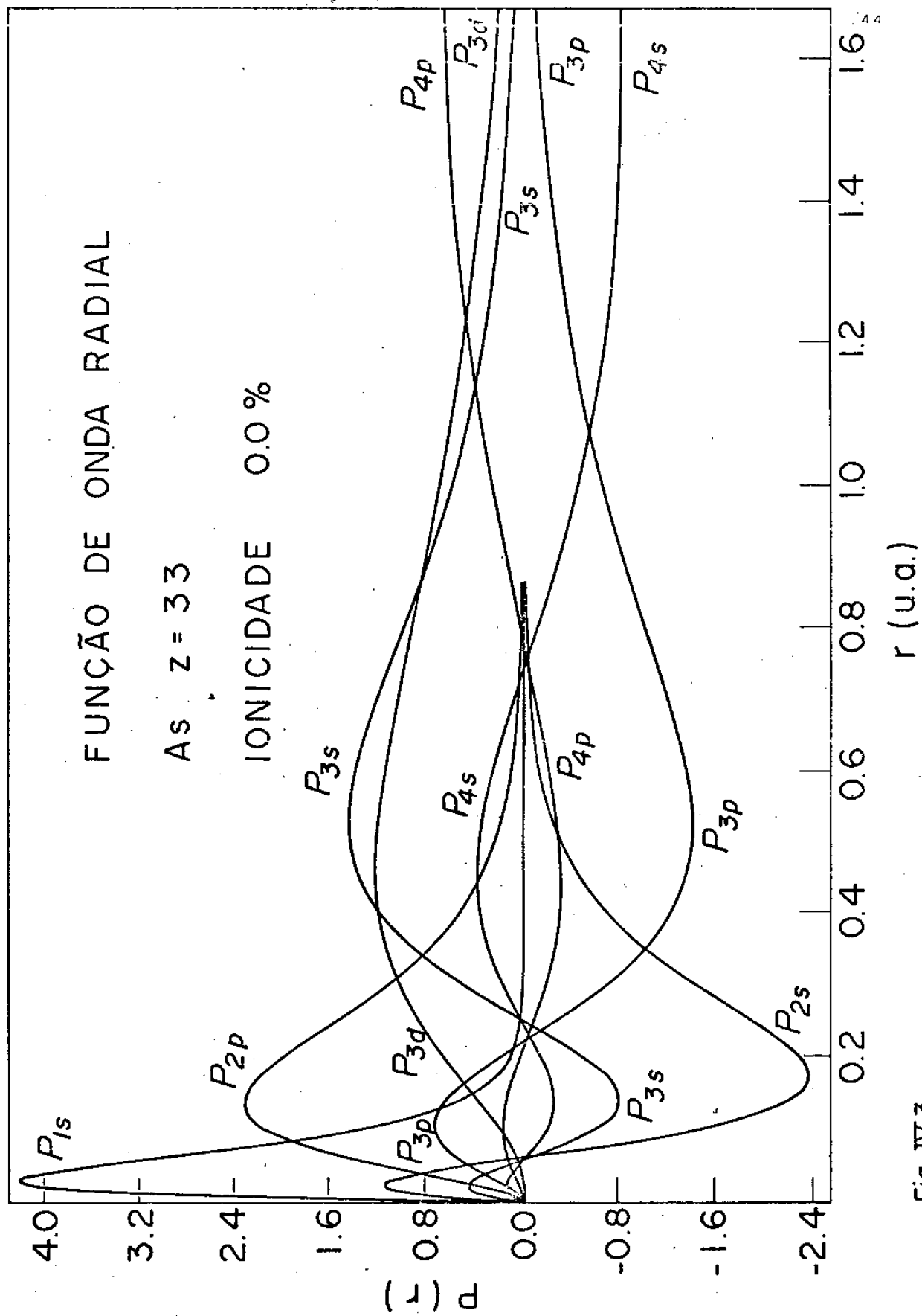


Fig. IV 3

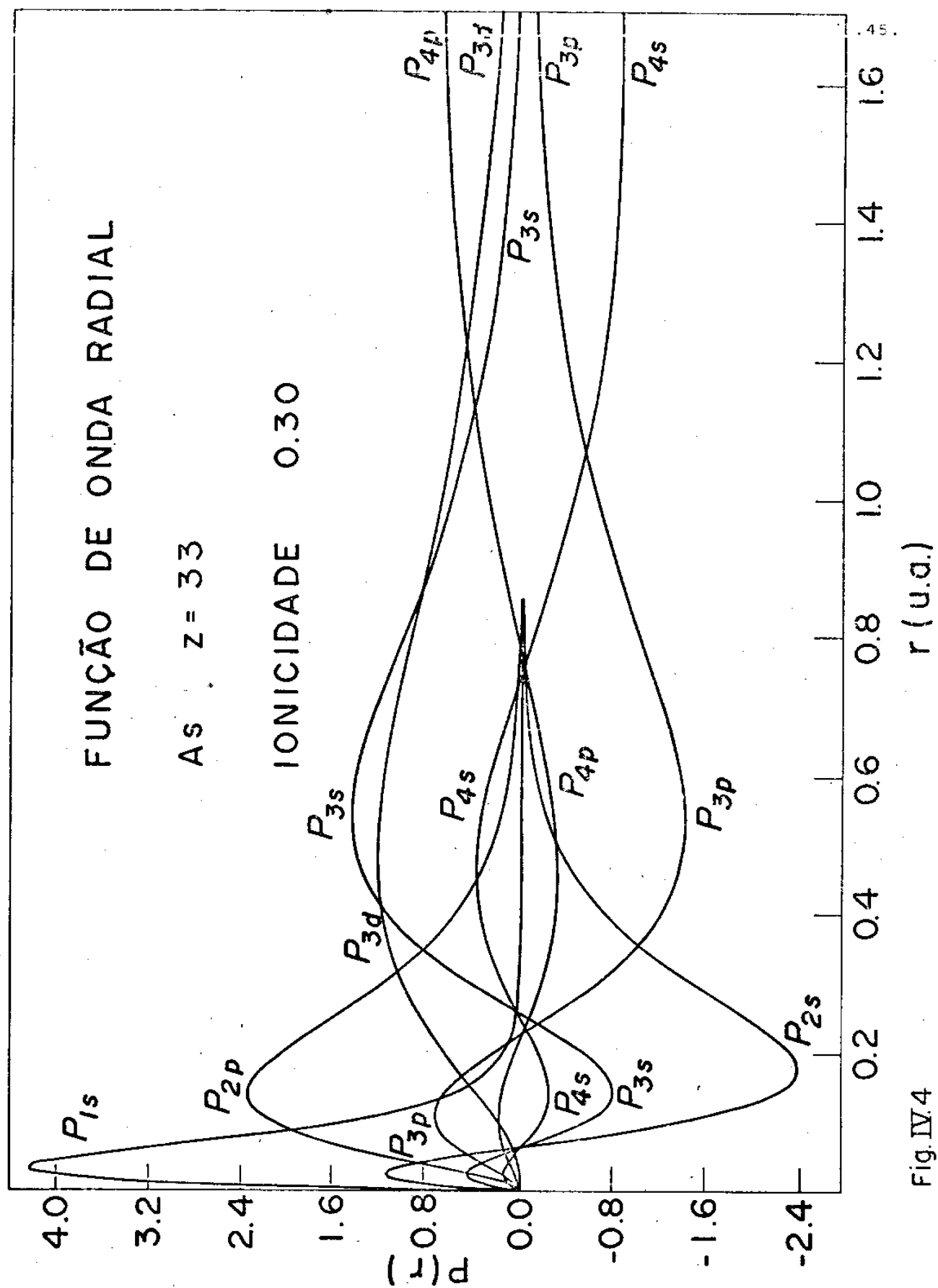


Fig.IV.4

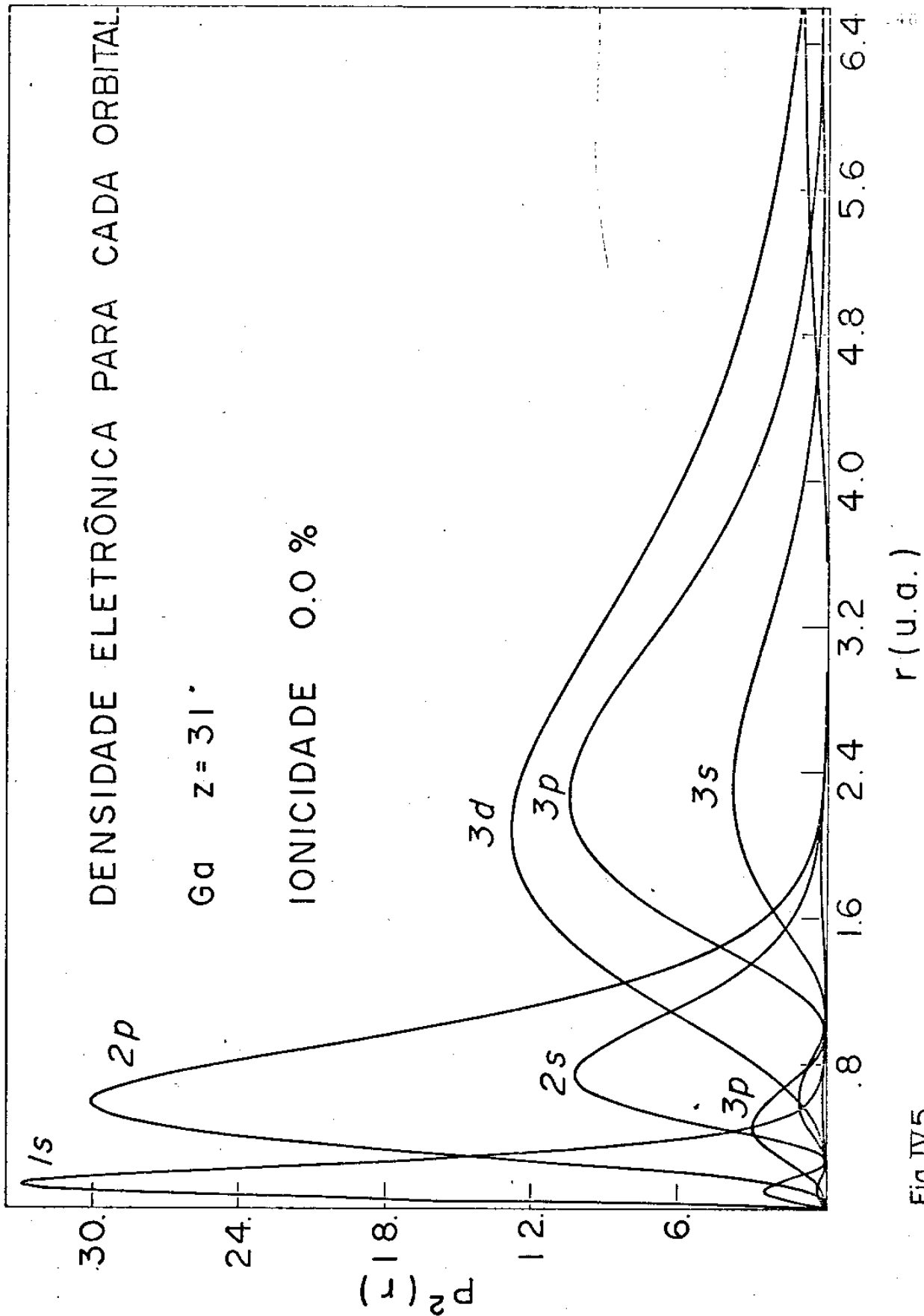


Fig.IV5

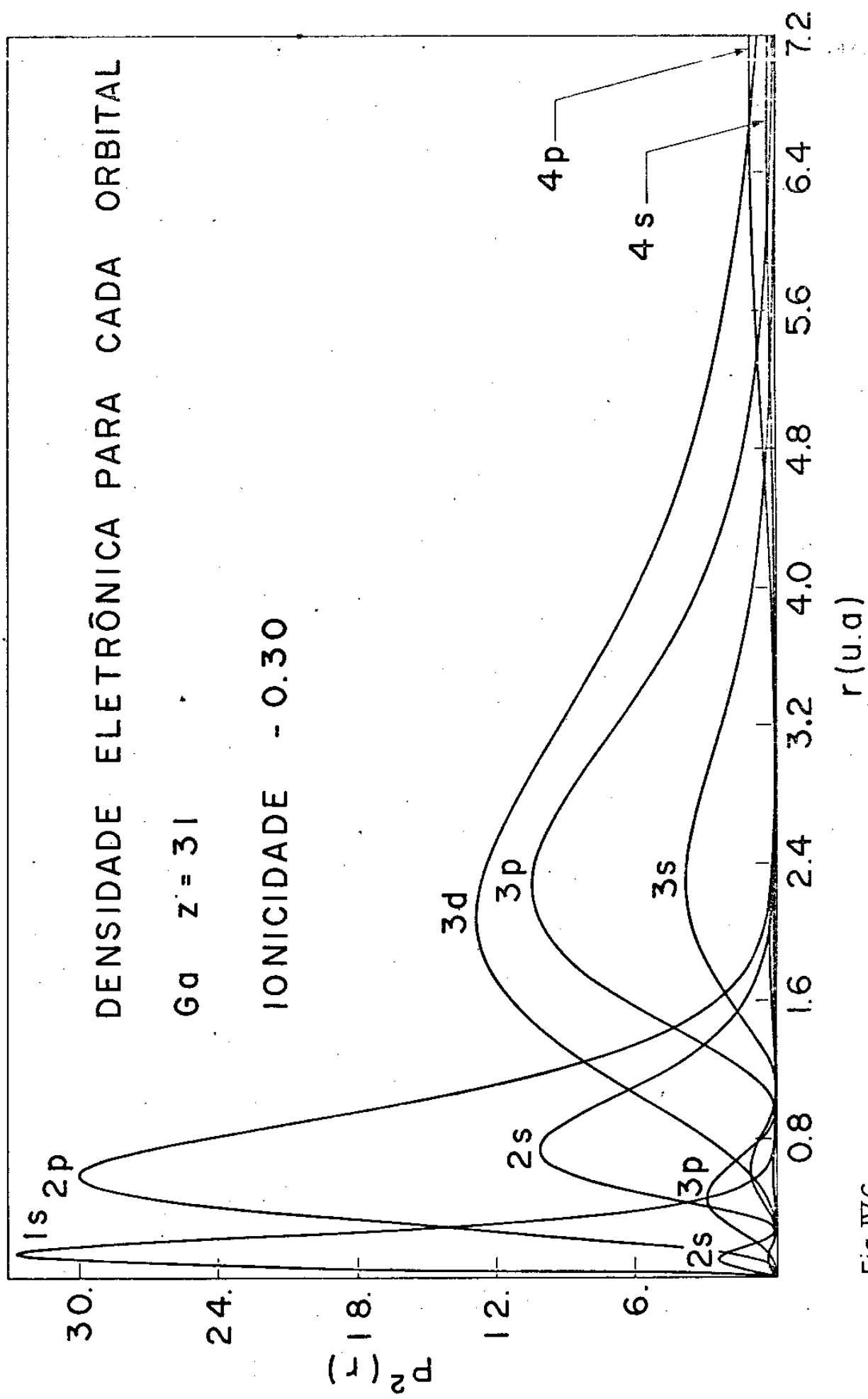


Fig. IV.6

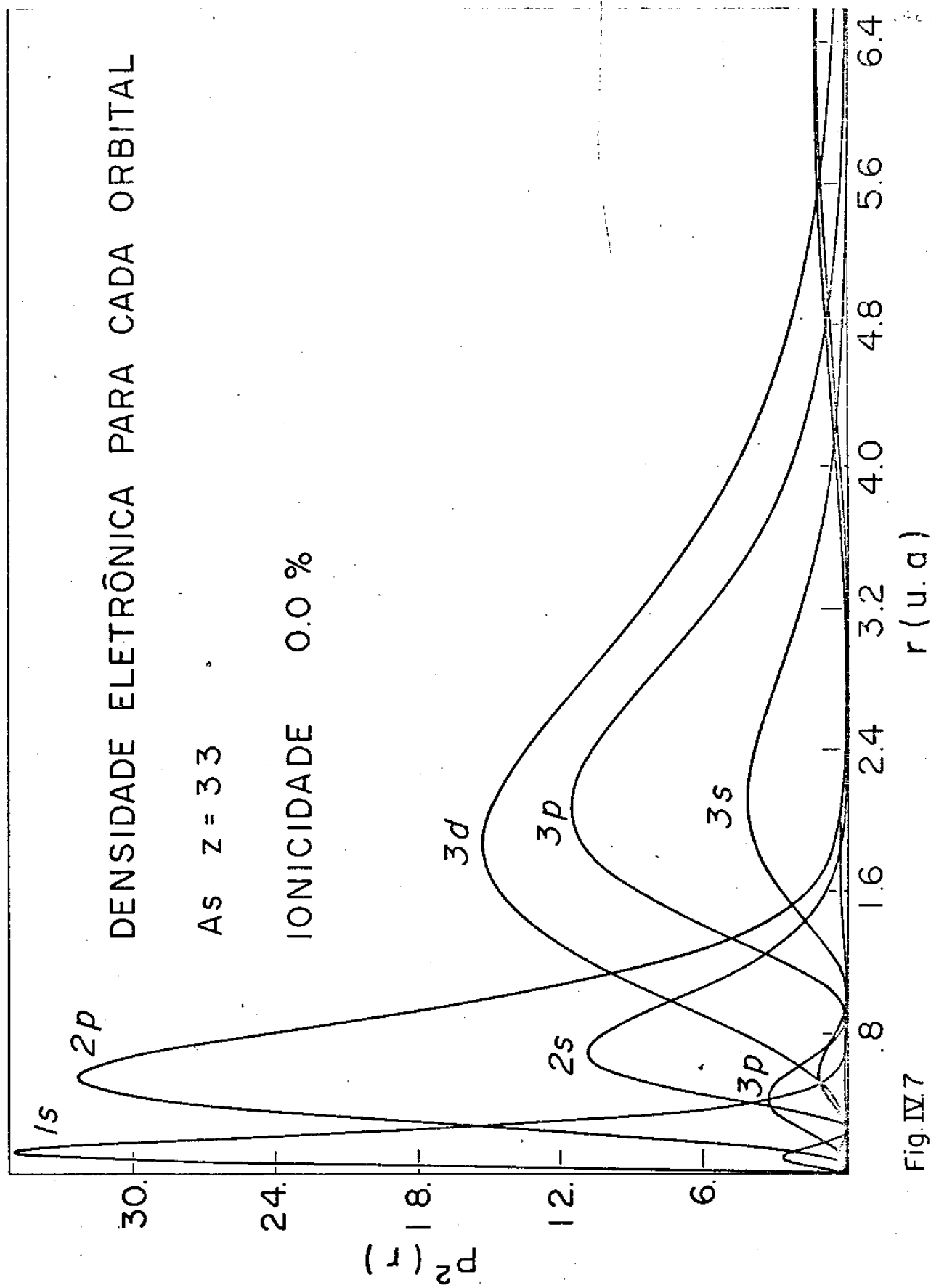


Fig.IV.7

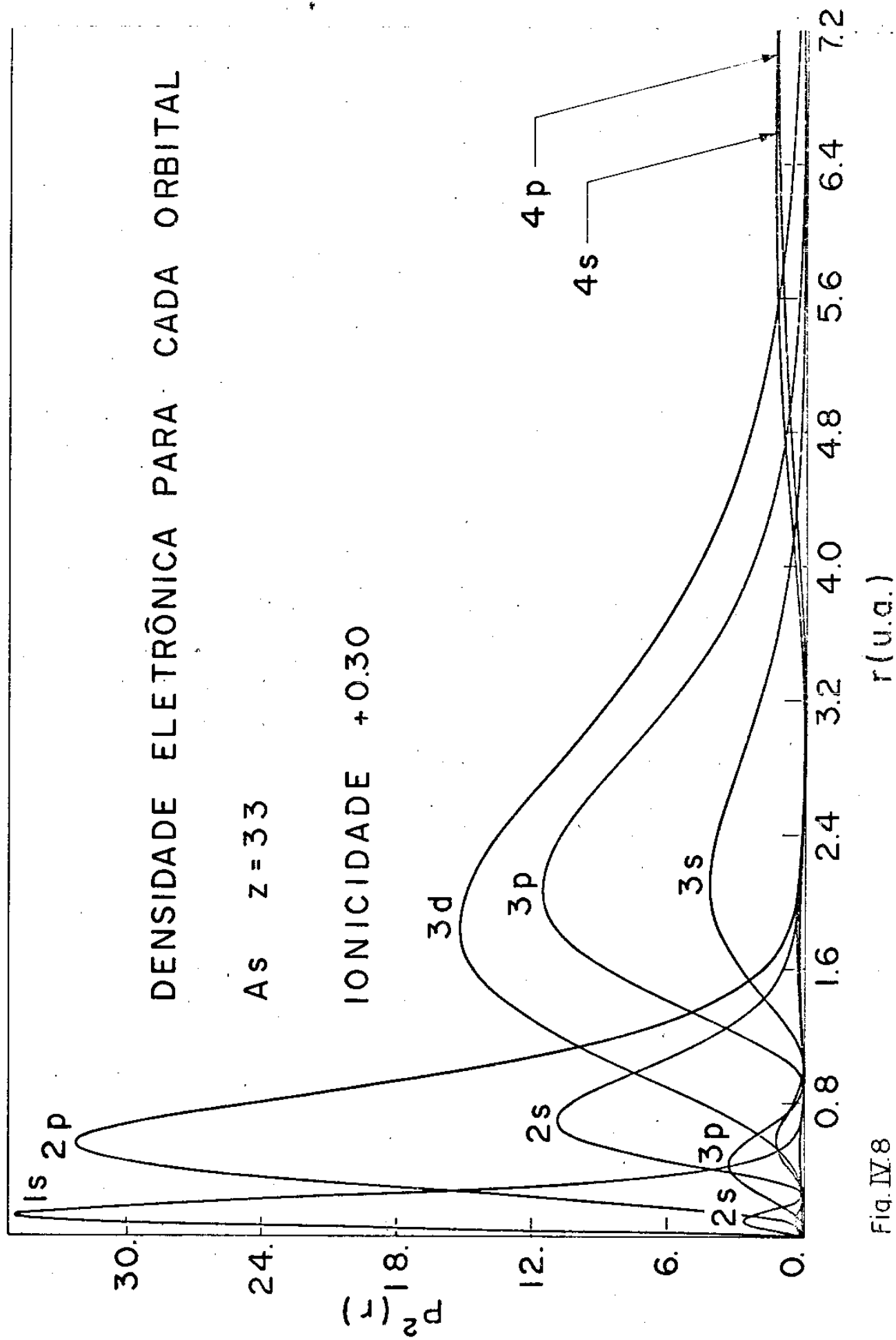


Fig. IV.8

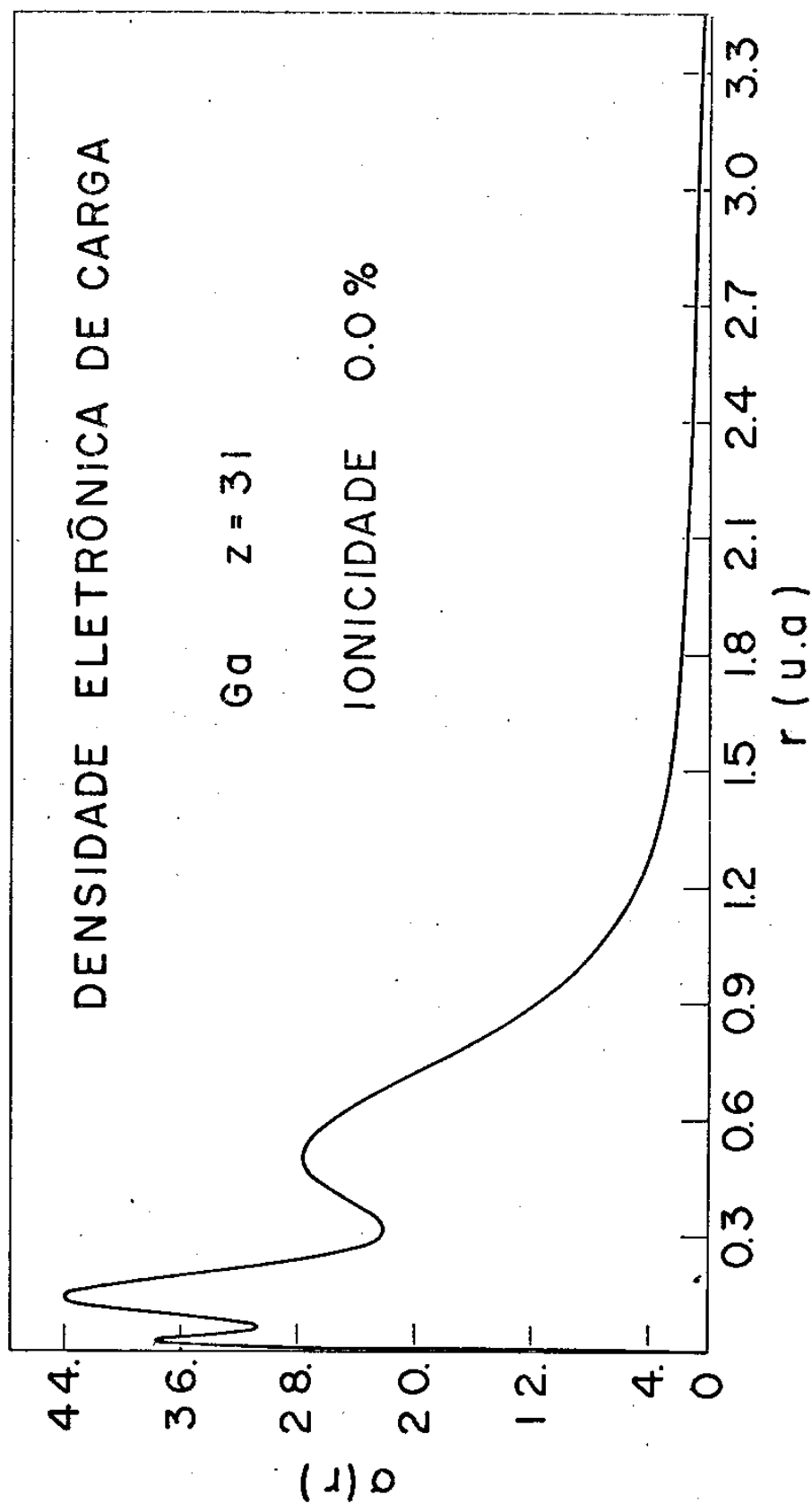


Fig. IV.9

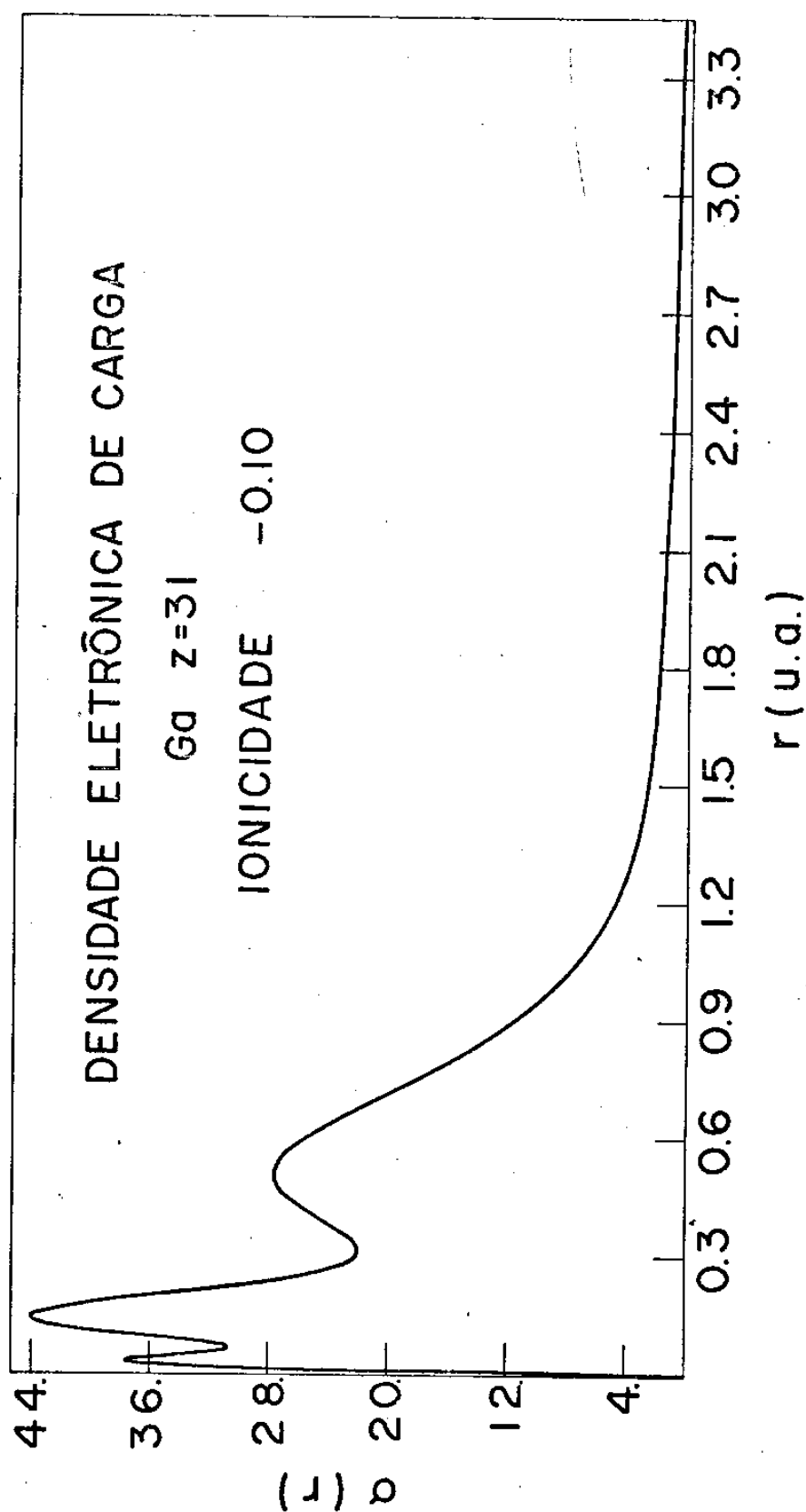


Fig.IV.10

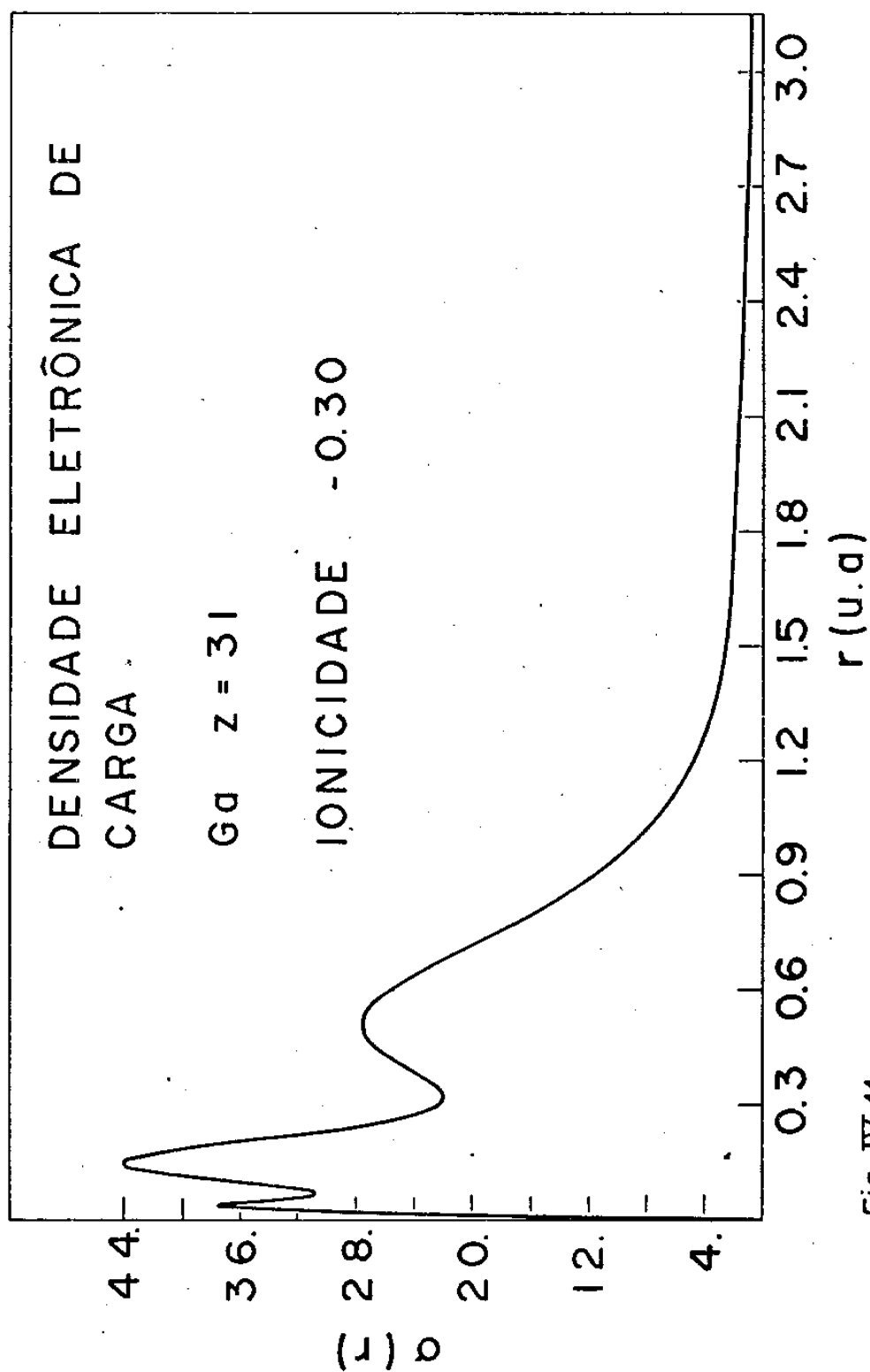


Fig. IV.11

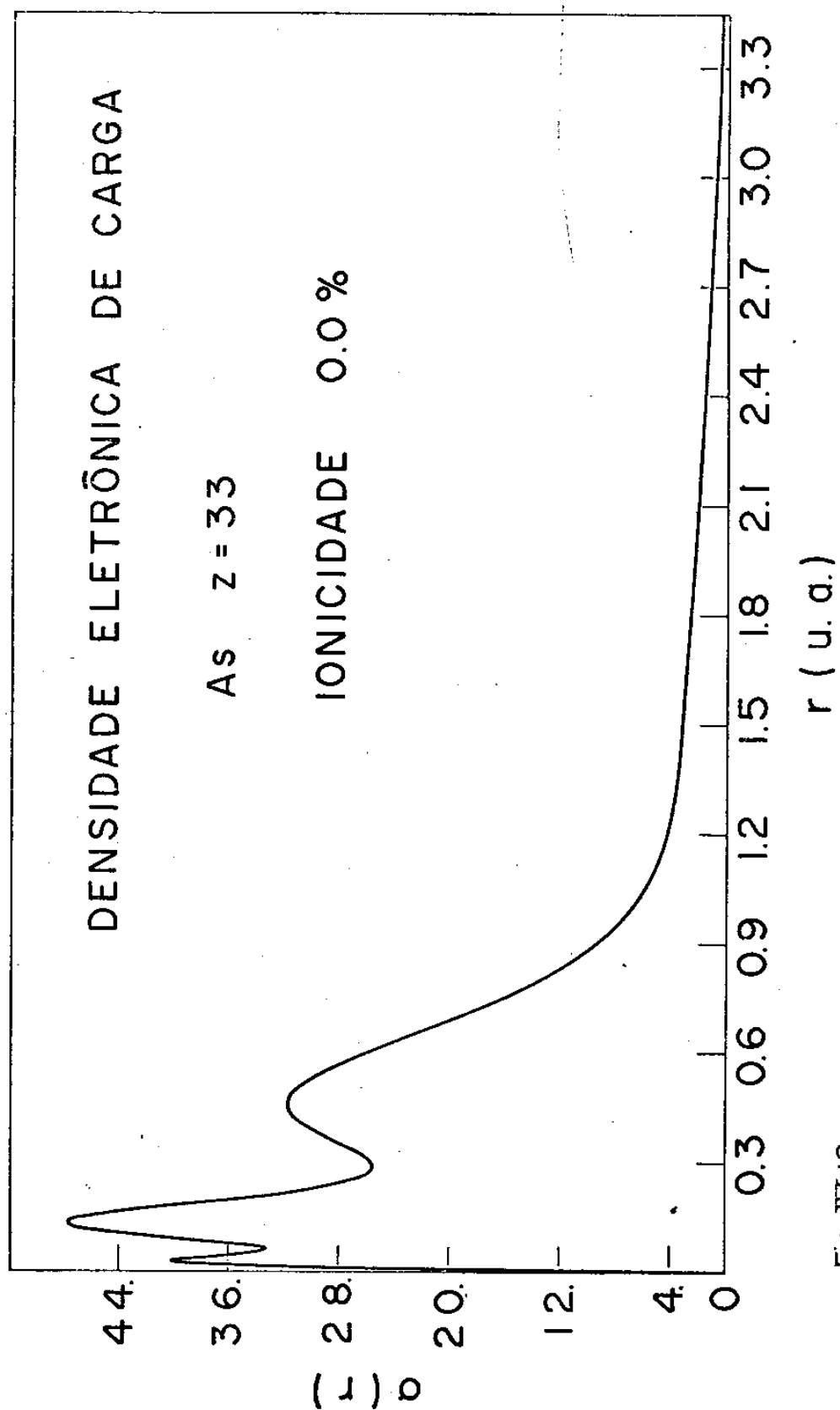


Fig. IV.12

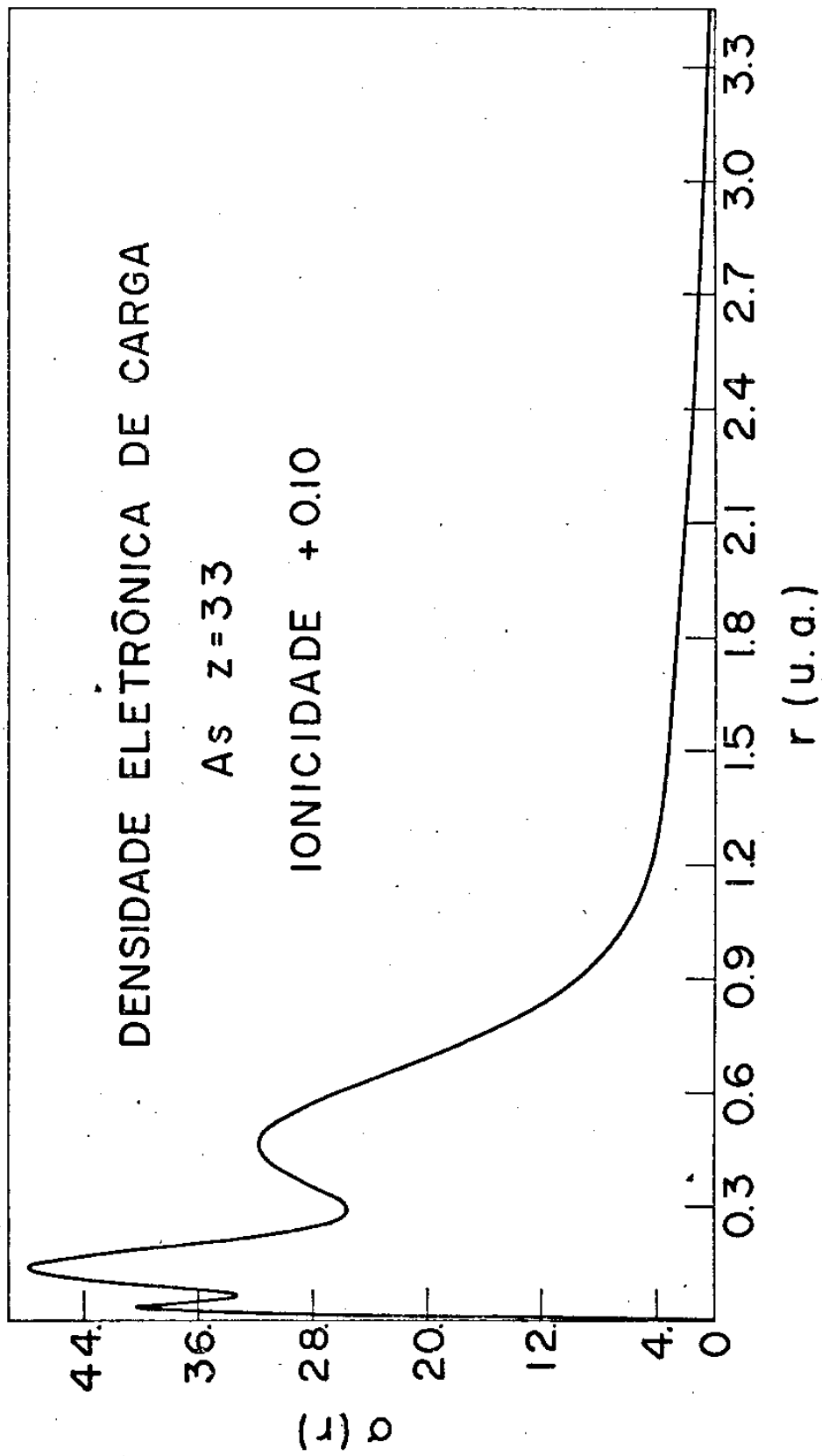


Fig.IV.13

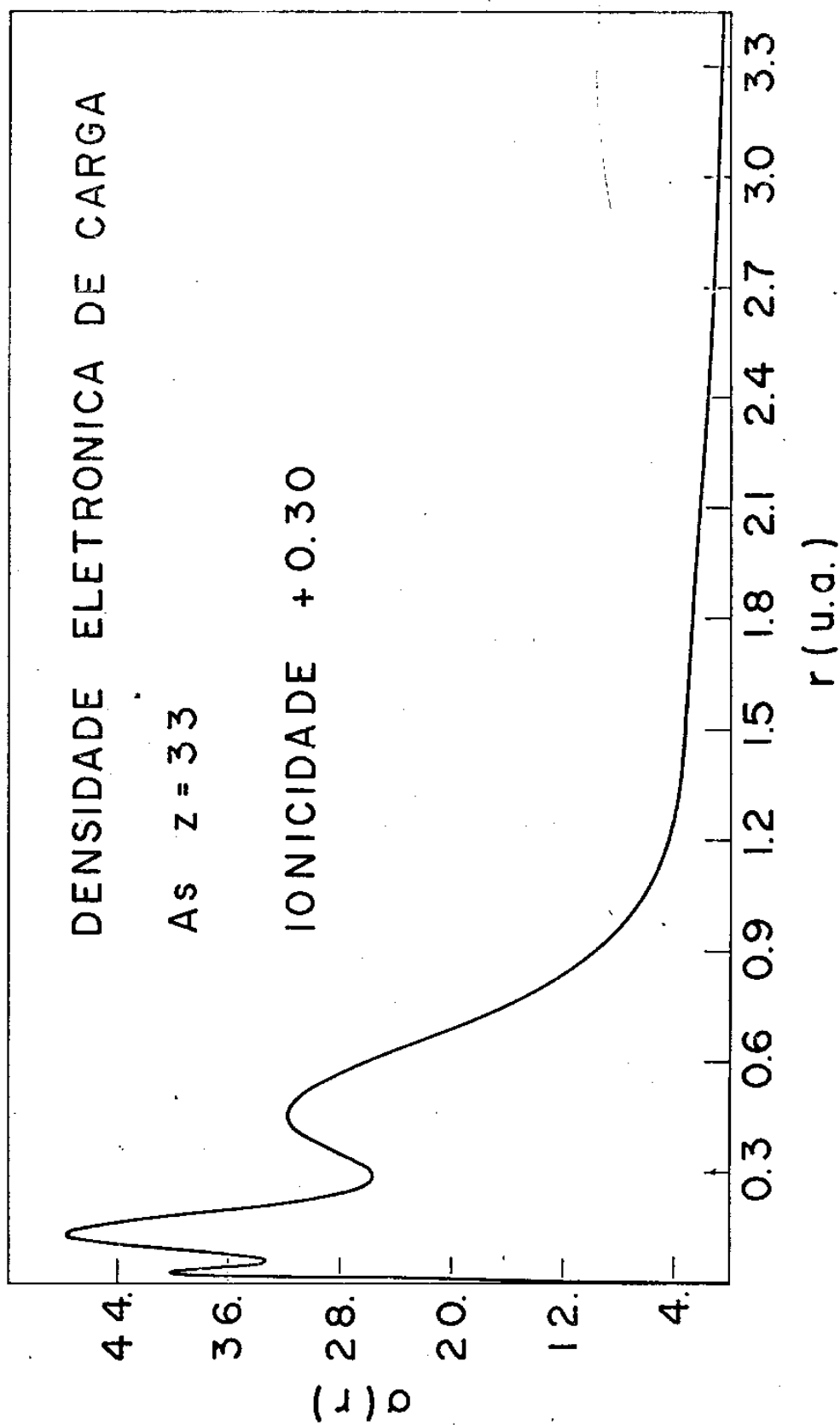


Fig.IV.14

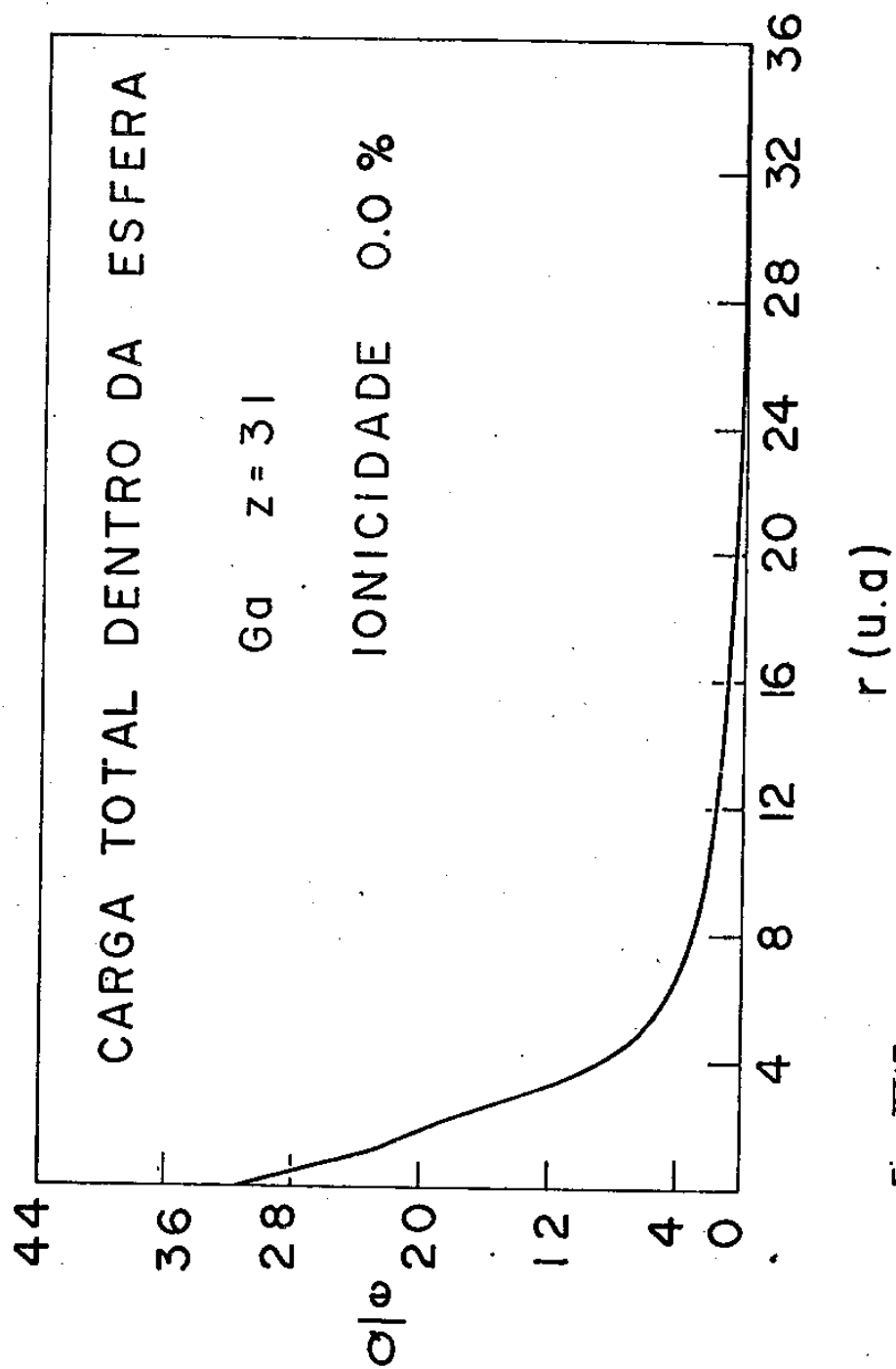


Fig. IV.15

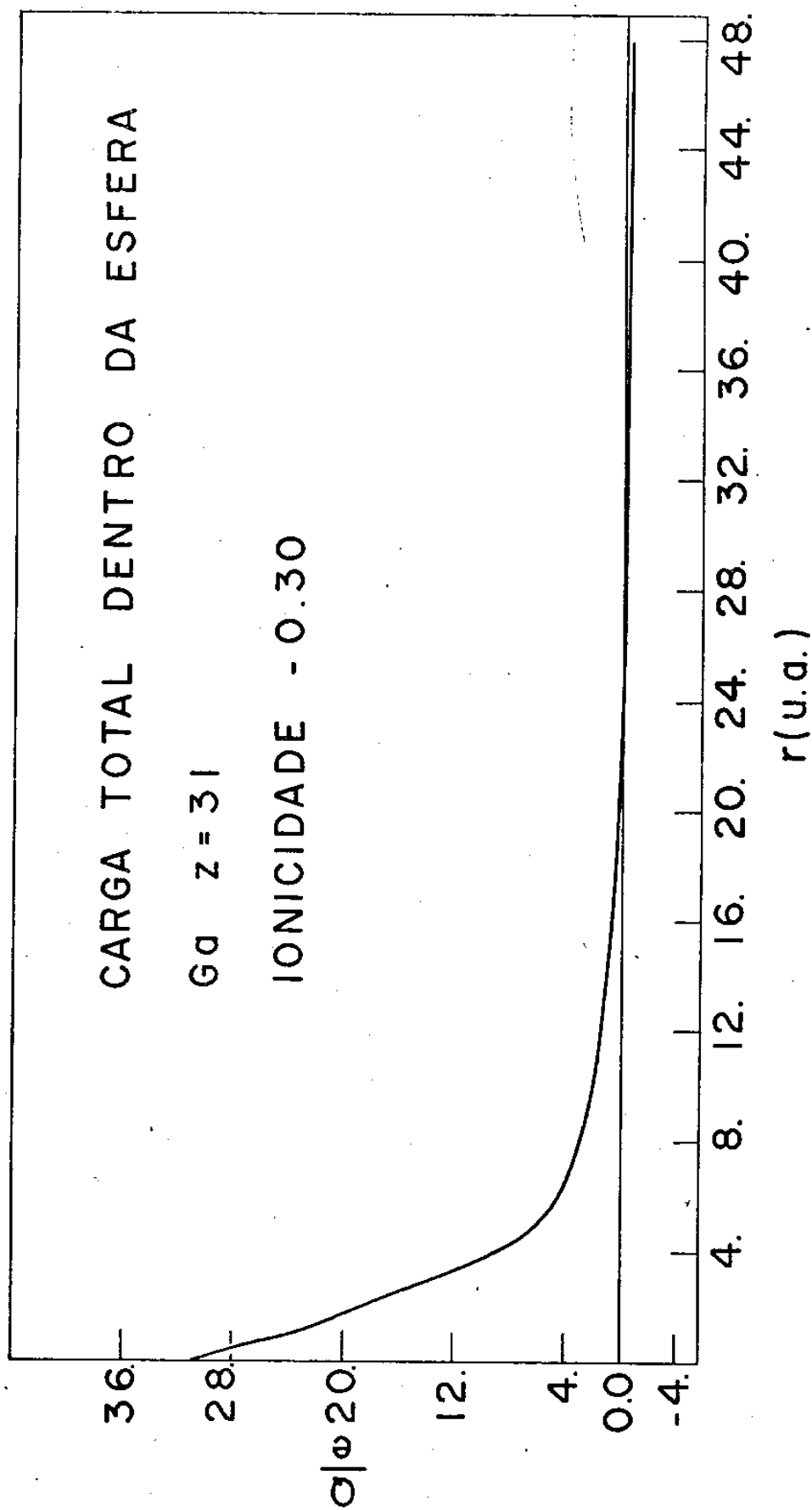


Fig. IV/16

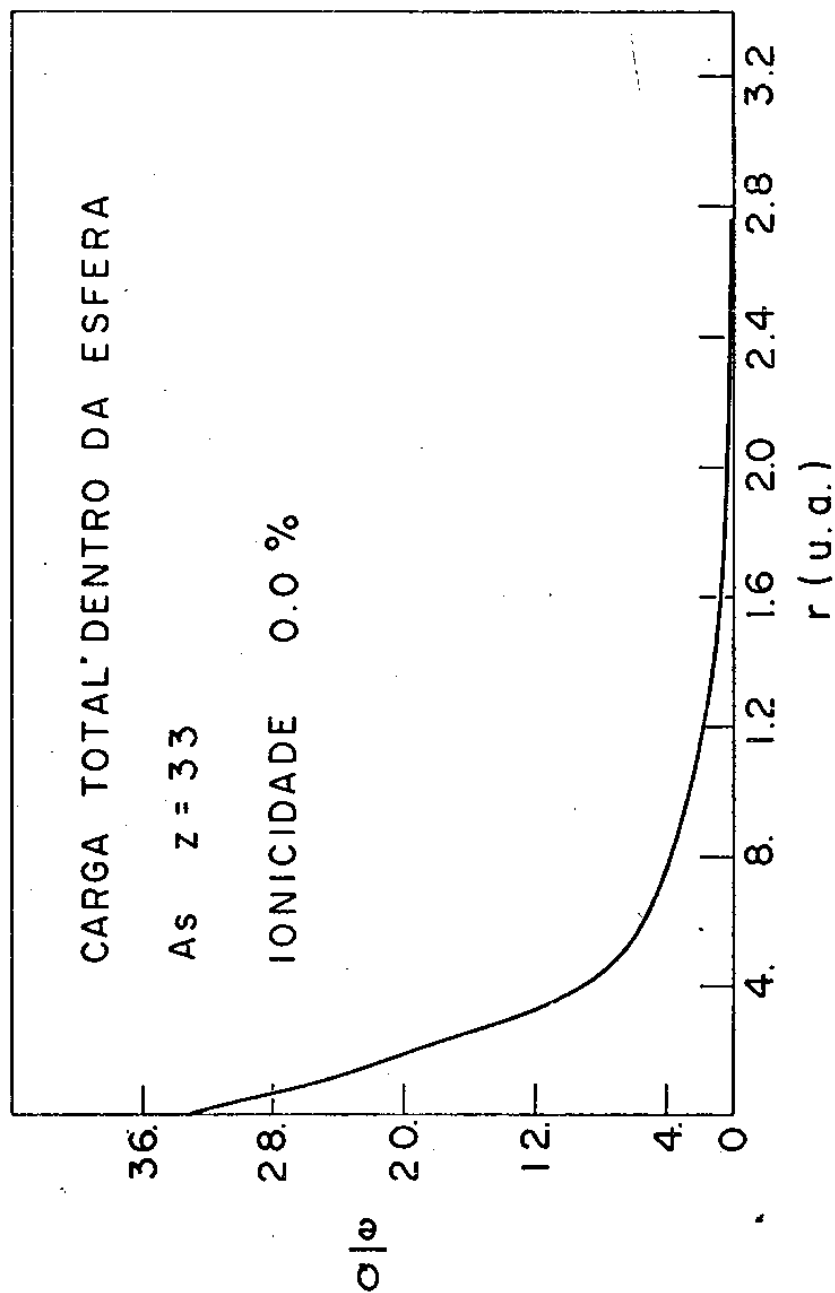


Fig. IV.17

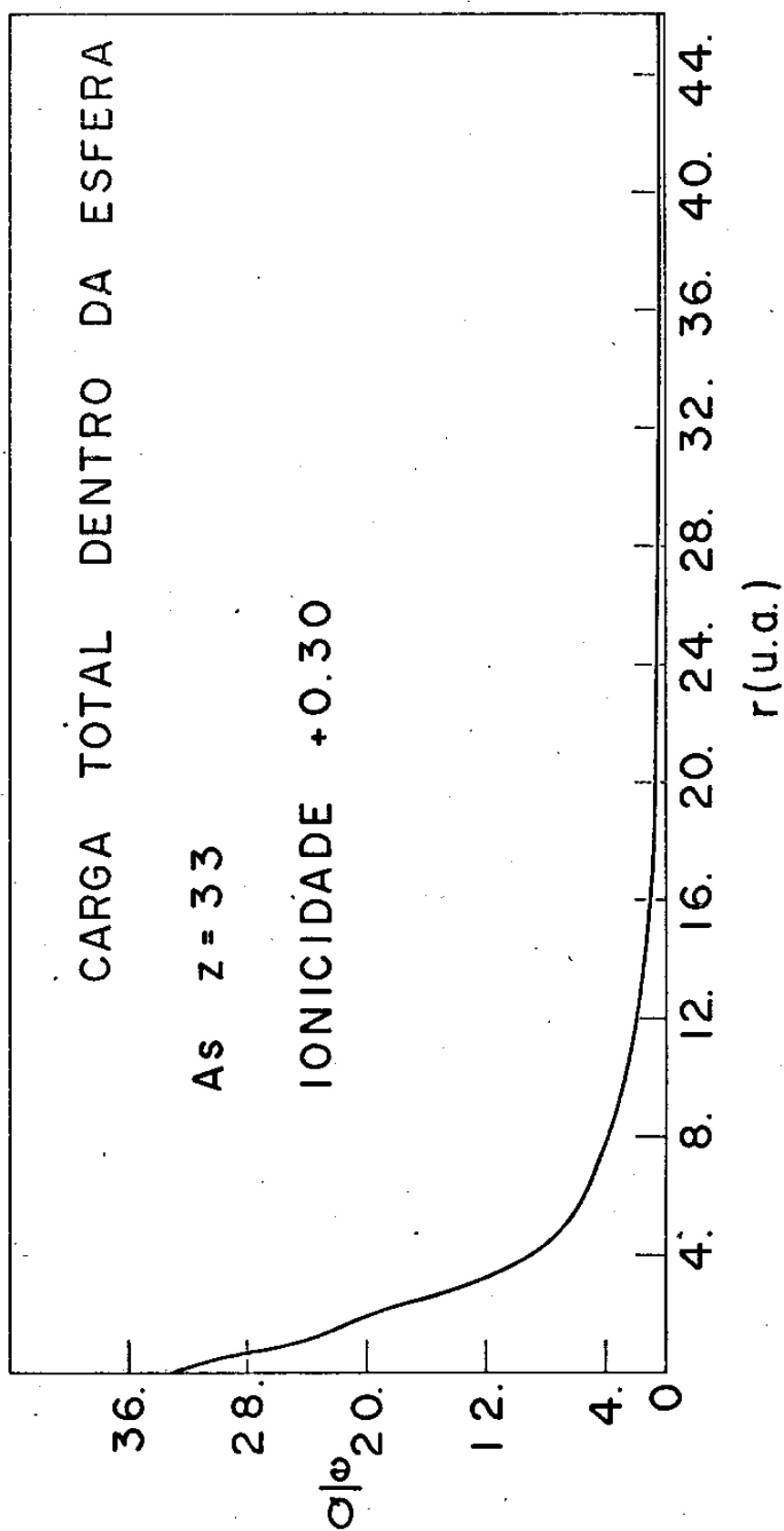


Fig. IV.18

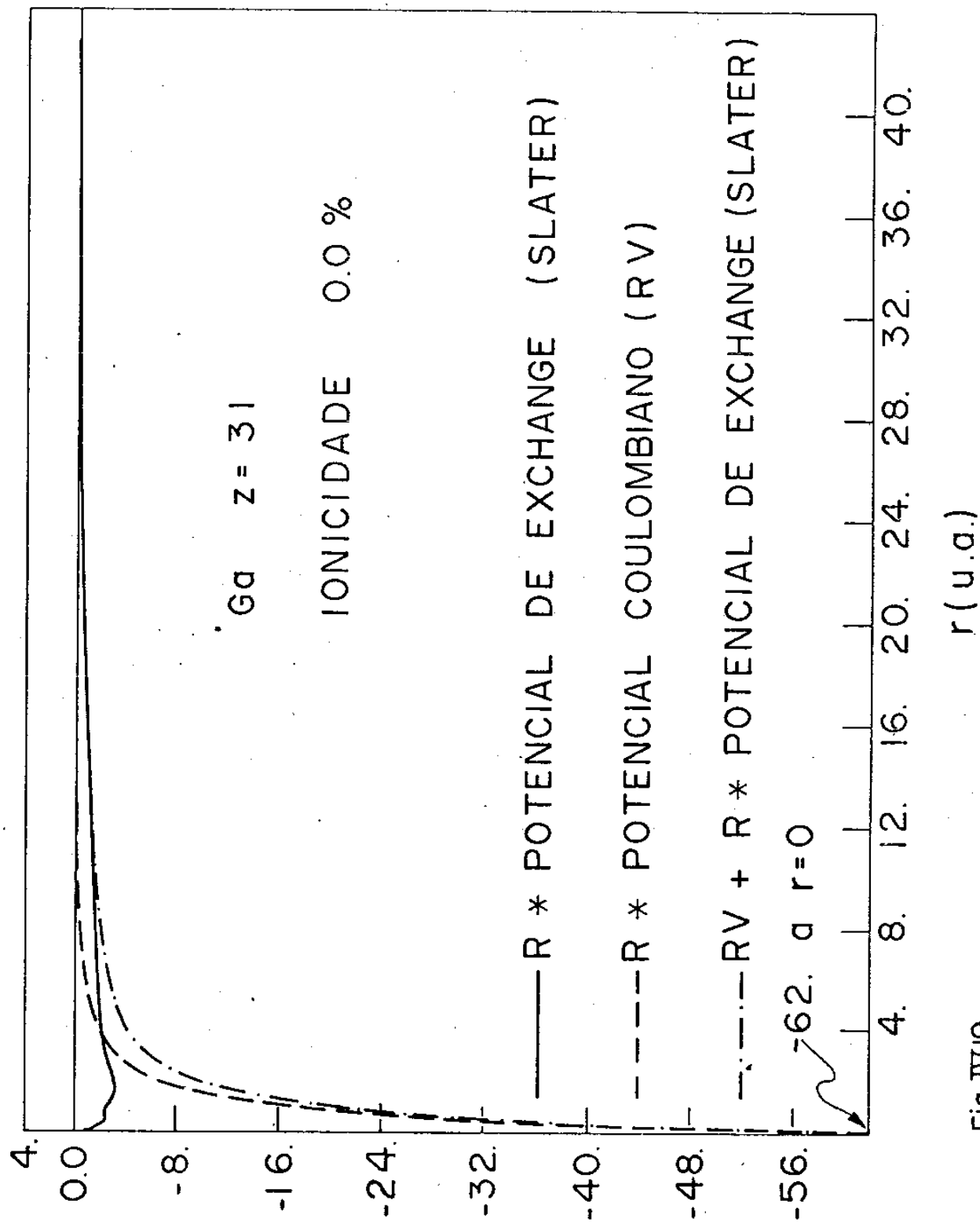
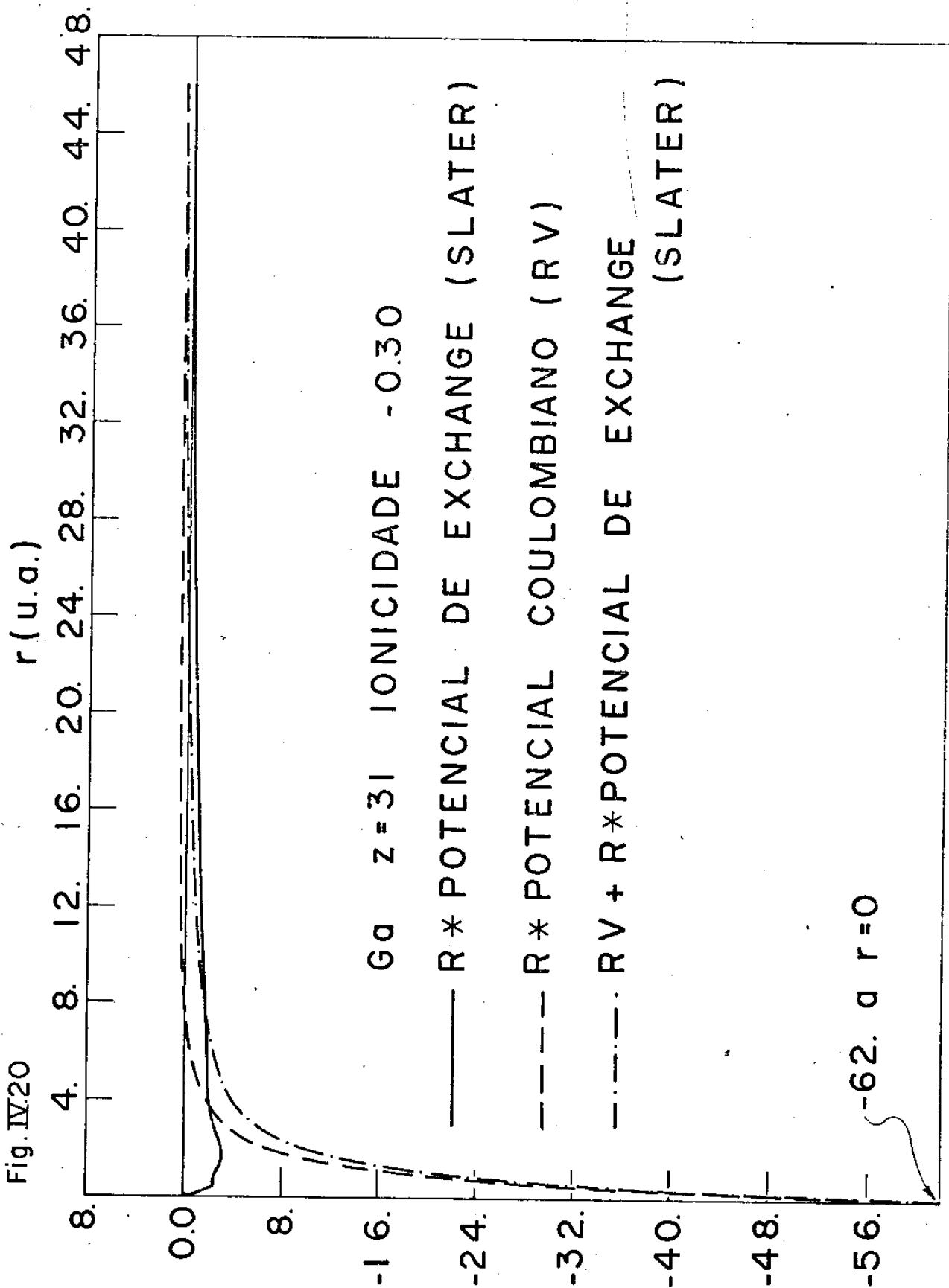


Fig. IV.19

Fig. IV.20



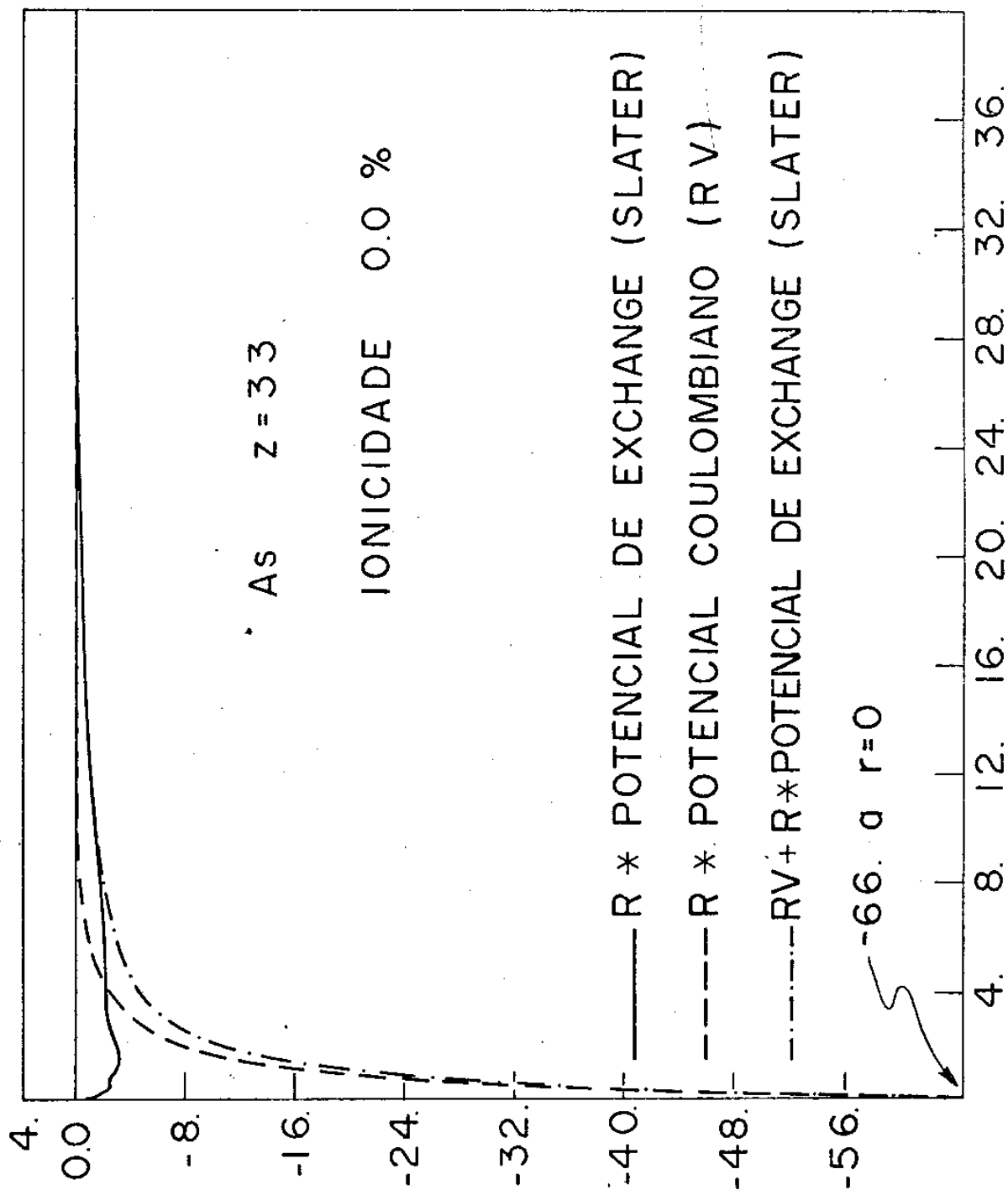


Fig. IV.22

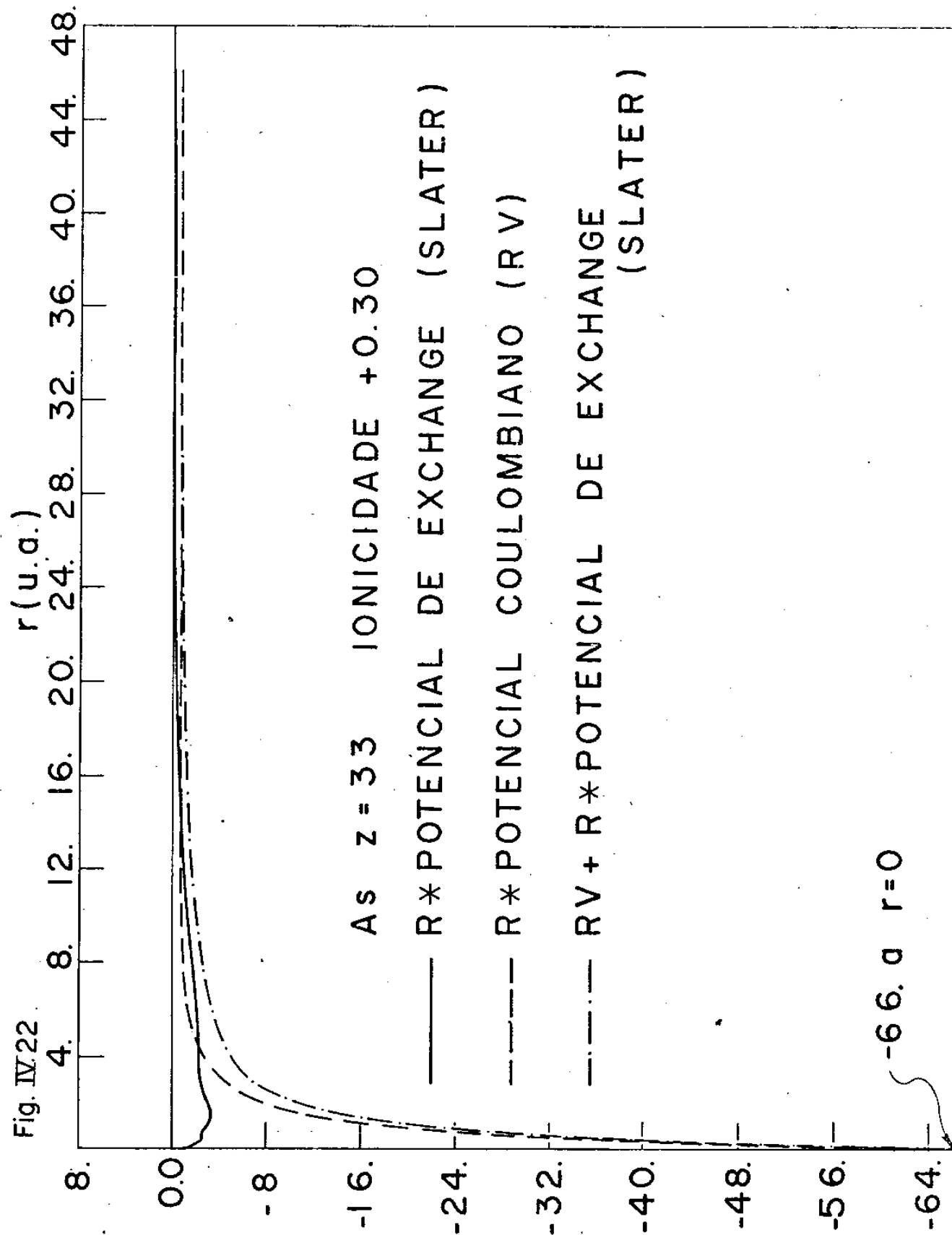


TABELA IV.1

Número de átomos N situados na camada C contendo átomos do tipo t com distância ao átomo da origem R_p

C	t	N	R_p	R_p (u.a)
1	1	1	0	0
2	2	4	$\sqrt{\frac{3}{4}} a$	4.626.209
3	1	12	$\sqrt{\frac{2}{2}} a$	7.554.568
4	2	12	$\sqrt{\frac{11}{4}} a$	8.858.516
5	1	6	a	10.683.770
6	2	12	$\sqrt{\frac{19}{4}} a$	11.642.370
7	1	24	$\sqrt{\frac{6}{2}} a$	13.084.890
8	2	16	$\sqrt{\frac{27}{4}} a$	13.878.620
9	1	12	$\sqrt{2} a$	15.109.130
10	2	24	$\sqrt{\frac{35}{4}} a$	15.801.510
11	1	24	$\sqrt{\frac{10}{2}} a$	16.892.520
12	2	12	$\sqrt{\frac{43}{4}} a$	17.514.540
13	1	8	$\sqrt{3} a$	18.504.830
14	2	24	$\sqrt{\frac{51}{4}} a$	19.074.340
15	1	48	$\sqrt{\frac{14}{2}} a$	19.987.500
16	2	36	$\sqrt{\frac{59}{4}} a$	20.515.900
17	1	6	$2 a$	21.367.540
18	2	12	$\sqrt{\frac{67}{4}} a$	21.862.610
19	1	36	$(3\sqrt{2/2}) a$	22.663.700
20	2	28	$\sqrt{\frac{75}{4}} a$	23.131.040
21	1	24	$\sqrt{\frac{20}{2}} a$	25.055.660

TABELA IV.4 - Potencial cristalino esféricamente simétrico, multiplicado pelo raio em unidades atômicas, centrado no íon de Ga. Ionicidade -10 %.

R	POTENCIAL	R	POTENCIAL	R	POTENCIAL	R	POTENCIAL
0.00000000	-103112.7560000	0.00000000	-789.4348400	0.00000000	-53.8409500	1.00000000	-1.5000000
0.00100000	-51045.1500000	0.00400000	-756.0000000	0.04100000	-49.7210000	1.00000000	-1.5000000
0.00200000	-34721.3472000	0.00700000	-721.2875000	0.08200000	-45.1300000	1.00000000	-1.5000000
0.00300000	-25610.4722000	0.01000000	-698.8774000	0.12300000	-41.0000000	1.00000000	-1.5000000
0.00400000	-20443.1030000	0.01300000	-662.5917000	0.16400000	-38.2280000	1.00000000	-1.5000000
0.00500000	-16998.1417000	0.01600000	-630.1941000	0.20500000	-35.2400000	1.00000000	-1.5000000
0.00600000	-14537.1000000	0.01900000	-601.5330000	0.24600000	-32.6500000	1.00000000	-1.5000000
0.00700000	-12691.3340000	0.02200000	-568.4116000	0.28700000	-30.2500000	1.00000000	-1.5000000
0.00800000	-11255.6630000	0.02500000	-536.7130000	0.32800000	-28.1000000	1.00000000	-1.5000000
0.00900000	-9917.2070000	0.02800000	-505.4100000	0.36900000	-26.1000000	1.00000000	-1.5000000
0.01000000	-8721.2000000	0.03100000	-475.9882000	0.41000000	-24.2000000	1.00000000	-1.5000000
0.01100000	-7721.2000000	0.03400000	-448.1340000	0.45100000	-22.4000000	1.00000000	-1.5000000
0.01200000	-6861.8760000	0.03700000	-421.2938000	0.49200000	-20.7000000	1.00000000	-1.5000000
0.01300000	-6001.8760000	0.04000000	-394.9659000	0.53300000	-19.1000000	1.00000000	-1.5000000
0.01400000	-5232.2257000	0.04300000	-372.8305000	0.57400000	-17.5000000	1.00000000	-1.5000000
0.01500000	-4562.2555000	0.04600000	-354.1340000	0.61500000	-15.9000000	1.00000000	-1.5000000
0.01600000	-3992.2555000	0.04900000	-337.1087000	0.65600000	-14.3000000	1.00000000	-1.5000000
0.01700000	-3512.2555000	0.05200000	-321.1087000	0.69700000	-12.7000000	1.00000000	-1.5000000
0.01800000	-3032.2555000	0.05500000	-304.1087000	0.73800000	-11.1000000	1.00000000	-1.5000000
0.01900000	-2552.2555000	0.05800000	-286.9251000	0.77900000	-9.5000000	1.00000000	-1.5000000
0.02000000	-2072.2555000	0.06100000	-269.9251000	0.82000000	-7.9000000	1.00000000	-1.5000000
0.02100000	-1592.2555000	0.06400000	-252.9251000	0.86100000	-6.3000000	1.00000000	-1.5000000
0.02200000	-1112.2555000	0.06700000	-235.9251000	0.90200000	-4.7000000	1.00000000	-1.5000000
0.02300000	-632.2555000	0.07000000	-218.9251000	0.94300000	-3.1000000	1.00000000	-1.5000000
0.02400000	-152.2555000	0.07300000	-201.9251000	0.98400000	-1.5000000	1.00000000	-1.5000000
0.02500000	338.2555000	0.07600000	-184.9251000	1.02500000	0.1000000	1.00000000	-1.5000000
0.02600000	818.2555000	0.07900000	-167.9251000	1.06600000	0.7000000	1.00000000	-1.5000000
0.02700000	1298.2555000	0.08200000	-150.9251000	1.10700000	1.3000000	1.00000000	-1.5000000
0.02800000	1778.2555000	0.08500000	-133.9251000	1.14800000	1.9000000	1.00000000	-1.5000000
0.02900000	2258.2555000	0.08800000	-116.9251000	1.18900000	2.5000000	1.00000000	-1.5000000
0.03000000	2738.2555000	0.09100000	-99.9251000	1.23000000	3.1000000	1.00000000	-1.5000000
0.03100000	3218.2555000	0.09400000	-82.9251000	1.27100000	3.7000000	1.00000000	-1.5000000
0.03200000	3698.2555000	0.09700000	-65.9251000	1.31200000	4.3000000	1.00000000	-1.5000000
0.03300000	4178.2555000	0.10000000	-48.9251000	1.35300000	4.9000000	1.00000000	-1.5000000
0.03400000	4658.2555000	0.10300000	-31.9251000	1.39400000	5.5000000	1.00000000	-1.5000000
0.03500000	5138.2555000	0.10600000	-14.9251000	1.43500000	6.1000000	1.00000000	-1.5000000
0.03600000	5618.2555000	0.10900000	2.9251000	1.47600000	6.7000000	1.00000000	-1.5000000
0.03700000	6098.2555000	0.11200000	19.9251000	1.51700000	7.3000000	1.00000000	-1.5000000
0.03800000	6578.2555000	0.11500000	36.9251000	1.55800000	7.9000000	1.00000000	-1.5000000
0.03900000	7058.2555000	0.11800000	53.9251000	1.59900000	8.5000000	1.00000000	-1.5000000
0.04000000	7538.2555000	0.12100000	70.9251000	1.64000000	9.1000000	1.00000000	-1.5000000
0.04100000	8018.2555000	0.12400000	87.9251000	1.68100000	9.7000000	1.00000000	-1.5000000
0.04200000	8498.2555000	0.12700000	104.9251000	1.72200000	10.3000000	1.00000000	-1.5000000
0.04300000	8978.2555000	0.13000000	121.9251000	1.76300000	10.9000000	1.00000000	-1.5000000
0.04400000	9458.2555000	0.13300000	138.9251000	1.80400000	11.5000000	1.00000000	-1.5000000
0.04500000	9938.2555000	0.13600000	155.9251000	1.84500000	12.1000000	1.00000000	-1.5000000
0.04600000	10418.2555000	0.13900000	172.9251000	1.88600000	12.7000000	1.00000000	-1.5000000
0.04700000	10898.2555000	0.14200000	189.9251000	1.92700000	13.3000000	1.00000000	-1.5000000
0.04800000	11378.2555000	0.14500000	206.9251000	1.96800000	13.9000000	1.00000000	-1.5000000
0.04900000	11858.2555000	0.14800000	223.9251000	2.00900000	14.5000000	1.00000000	-1.5000000
0.05000000	12338.2555000	0.15100000	240.9251000	2.05000000	15.1000000	1.00000000	-1.5000000
0.05100000	12818.2555000	0.15400000	257.9251000	2.09100000	15.7000000	1.00000000	-1.5000000
0.05200000	13298.2555000	0.15700000	274.9251000	2.13200000	16.3000000	1.00000000	-1.5000000
0.05300000	13778.2555000	0.16000000	291.9251000	2.17300000	16.9000000	1.00000000	-1.5000000
0.05400000	14258.2555000	0.16300000	308.9251000	2.21400000	17.5000000	1.00000000	-1.5000000
0.05500000	14738.2555000	0.16600000	325.9251000	2.25500000	18.1000000	1.00000000	-1.5000000
0.05600000	15218.2555000	0.16900000	342.9251000	2.29600000	18.7000000	1.00000000	-1.5000000
0.05700000	15698.2555000	0.17200000	359.9251000	2.33700000	19.3000000	1.00000000	-1.5000000
0.05800000	16178.2555000	0.17500000	376.9251000	2.37800000	19.9000000	1.00000000	-1.5000000
0.05900000	16658.2555000	0.17800000	393.9251000	2.41900000	20.5000000	1.00000000	-1.5000000
0.06000000	17138.2555000	0.18100000	410.9251000	2.46000000	21.1000000	1.00000000	-1.5000000
0.06100000	17618.2555000	0.18400000	427.9251000	2.50100000	21.7000000	1.00000000	-1.5000000
0.06200000	18098.2555000	0.18700000	444.9251000	2.54200000	22.3000000	1.00000000	-1.5000000
0.06300000	18578.2555000	0.19000000	461.9251000	2.58300000	22.9000000	1.00000000	-1.5000000
0.06400000	19058.2555000	0.19300000	478.9251000	2.62400000	23.5000000	1.00000000	-1.5000000
0.06500000	19538.2555000	0.19600000	495.9251000	2.66500000	24.1000000	1.00000000	-1.5000000
0.06600000	20018.2555000	0.19900000	512.9251000	2.70600000	24.7000000	1.00000000	-1.5000000
0.06700000	20498.2555000	0.20200000	529.9251000	2.74700000	25.3000000	1.00000000	-1.5000000
0.06800000	20978.2555000	0.20500000	546.9251000	2.78800000	25.9000000	1.00000000	-1.5000000
0.06900000	21458.2555000	0.20800000	563.9251000	2.82900000	26.5000000	1.00000000	-1.5000000
0.07000000	21938.2555000	0.21100000	580.9251000	2.87000000	27.1000000	1.00000000	-1.5000000
0.07100000	22418.2555000	0.21400000	597.9251000	2.91100000	27.7000000	1.00000000	-1.5000000
0.07200000	22898.2555000	0.21700000	614.9251000	2.95200000	28.3000000	1.00000000	-1.5000000
0.07300000	23378.2555000	0.22000000	631.9251000	2.99300000	28.9000000	1.00000000	-1.5000000
0.07400000	23858.2555000	0.22300000	648.9251000	3.03400000	29.5000000	1.00000000	-1.5000000
0.07500000	24338.2555000	0.22600000	665.9251000	3.07500000	30.1000000	1.00000000	-1.5000000
0.07600000	24818.2555000	0.22900000	682.9251000	3.11600000	30.7000000	1.00000000	-1.5000000
0.07700000	25298.2555000	0.23200000	699.9251000	3.15700000	31.3000000	1.00000000	-1.5000000
0.07800000	25778.2555000	0.23500000	716.9251000	3.19800000	31.9000000	1.00000000	-1.5000000
0.07900000	26258.2555000	0.23800000	733.9251000	3.23900000	32.5000000	1.00000000	-1.5000000
0.08000000	26738.2555000	0.24100000	750.9251000	3.28000000	33.1000000	1.00000000	-1.5000000
0.08100000	27218.2555000	0.24400000	767.9251000	3.32100000	33.7000000	1.00000000	-1.5000000
0.08200000	27698.2555000	0.24700000	784.9251000	3.36200000	34.3000000	1.00000000	-1.5000000
0.08300000	28178.2555000	0.25000000	801.9251000	3.40300000	34.9000000	1.00000000	-1.5000000
0.08400000	28658.2555000	0.25300000	818.9251000	3.44400000	35.5000000	1.00000000	-1.5000000
0.08500000	29138.2555000	0.25600000	835.9251000	3.48500000	36.1000000	1.00000000	-1.5000000
0.08600000	29618.2555000	0.25900000	852.9251000	3.52600000	36.7000000	1.00000000	-1.5000000
0.08700000	30098.2555000	0.26200000	869.9251000	3.56700000	37.3000000	1.00000000	-1.5000000
0.08800000	30578.2555000	0.26500000	886.9251000	3.60800000	37.9000000	1.00000000	-1.5000000
0.08900000	31058.2555000	0.26800000	903.9251000	3.64900000	38.5000000	1.00000000	-1.5000000
0.09000000	31538.2555000	0.27100000	920.9251000	3.69000000	39.1000000	1.00000000	-1.5000000
0.09100000	32018.2555000	0.27400000	937.9251000	3.73100000	39.7000000	1.00000000	-1.5000000
0.09200000	32498.2555000	0.27700000	954.9251000	3.77200000	40.3000000	1.00000000	-1.5000000
0.09300000	32978.2555000	0.28000000	971.9251000	3.81300000	40.9000000	1.00000000	-1.5000000
0.09400000	33458.2555000	0.28300000	988.9251000	3.85400000	41.5000000	1.00000000	-1.5000000
0.09500000	33938.2555000	0.28600000	1005.9251000	3.89500000	42		

TABELA IV.5 - Potencial cristalino esfericamente simétrico, multiplicado pelo

reio em unidades atômicas, centrado no íon de As. Ionicidade +10 %.



POTENCIAL

R

POTENCIAL

R

POTENCIAL

R

POTENCIAL

R

0.00640000	-109.767	0.974000	0.06230000	-0.35.7851390	0.091102071	-56.3255571	1.74630000	0.1674900
0.01220000	-54.750	0.946000	0.06480000	0.410000000	0.410000000	-51.4911149	1.78480000	-2.5344000
0.01800000	-36.422	0.916000	0.06710000	0.763.2254314	0.429499999	-47.12171602	1.82300000	-1.8500000
0.02380000	-27.255	0.885000	0.06950000	0.731.1643634	0.644700000	-43.4063200	1.86150000	-1.7431000
0.02960000	-21.754	0.851000	0.07180000	0.713.1656574	0.867100000	-38.0625190	1.90000000	-1.6433000
0.03540000	-17.886	0.816000	0.07430000	0.673.1675031	0.867100000	-36.4880000	1.93850000	-1.5477000
0.04120000	-15.467	0.782000	0.07670000	0.647.1685280	0.525000000	-34.2021999	1.97700000	-1.4535000
0.04700000	-13.522	0.747000	0.07920000	0.622.1696263	0.525000000	-31.7273899	2.01550000	-1.3611000
0.05280000	-11.974	0.714000	0.08160000	0.598.1523724	0.549499999	-29.4949200	2.05400000	-1.2714000
0.05860000	-10.751	0.682000	0.08400000	0.577.1722114	0.563600000	-27.9648000	2.09250000	-1.1864000
0.06440000	-9.751	0.650000	0.08640000	0.538.4061894	0.563600000	-25.0522000	2.13100000	-1.1064000
0.07020000	-8.917	0.618000	0.08880000	0.513.1614884	0.621500000	-23.5500000	2.16950000	-1.0304000
0.07600000	-8.211	0.587000	0.09130000	0.471.1547910	0.621500000	-22.4427199	2.20800000	-0.9584000
0.08180000	-7.607	0.557000	0.09380000	0.443.2446824	0.640699999	-21.0503000	2.24650000	-0.8894000
0.08760000	-7.083	0.528000	0.09630000	0.417.2286680	0.659400000	-19.7852001	2.28500000	-0.8244000
0.09340000	-6.624	0.500000	0.09880000	0.393.1748160	0.676999999	-18.6211000	2.32350000	-0.7634000
0.09920000	-6.220	0.473000	0.10130000	0.372.3107190	0.692599999	-17.5528000	2.36200000	-0.7064000
0.10500000	-5.864	0.447000	0.10380000	0.352.6706200	0.717500000	-16.4699000	2.40050000	-0.6534000
0.11080000	-5.538	0.422000	0.10630000	0.334.6194190	0.736699999	-15.3693000	2.43900000	-0.6044000
0.11660000	-5.249	0.398000	0.10880000	0.317.9814800	0.755800000	-14.2629000	2.47750000	-0.5594000
0.12240000	-4.997	0.375000	0.11130000	0.302.6073510	0.774999999	-13.1533000	2.51600000	-0.5184000
0.12820000	-4.779	0.353000	0.11380000	0.288.3533900	0.794199999	-12.0428000	2.55450000	-0.4814000
0.13400000	-4.582	0.332000	0.11630000	0.275.1184510	0.811100000	-10.9320000	2.59300000	-0.4484000
0.13980000	-4.402	0.312000	0.11880000	0.262.7999990	0.829500000	-9.8258000	2.63150000	-0.4194000
0.14560000	-4.236	0.293000	0.12130000	0.251.1493190	0.847899999	-8.7306000	2.67000000	-0.3944000
0.15140000	-4.082	0.275000	0.12380000	0.240.5710400	0.866299999	-7.6471000	2.70850000	-0.3724000
0.15720000	-3.938	0.258000	0.12630000	0.230.5183200	1.003200000	-6.5767000	2.74700000	-0.3524000
0.16300000	-3.802	0.242000	0.12880000	0.221.0894110	1.040600000	-5.5212000	2.78550000	-0.3344000
0.16880000	-3.674	0.227000	0.13130000	0.212.2314400	1.078000000	-4.4819000	2.82400000	-0.3184000
0.17460000	-3.554	0.212000	0.13380000	0.203.8948100	1.115400000	-3.4570000	2.86250000	-0.3044000
0.18040000	-3.442	0.198000	0.13630000	0.196.8365100	1.152800000	-2.4470000	2.90100000	-0.2914000
0.18620000	-3.338	0.185000	0.13880000	0.190.4110000	1.190200000	-1.4510000	2.93950000	-0.2804000
0.19200000	-3.242	0.173000	0.14130000	0.185.7957900	1.227600000	-0.4780000	2.97800000	-0.2704000
0.19780000	-3.152	0.162000	0.14380000	0.181.7875500	1.265000000	0.4841000	3.01650000	-0.2614000
0.20360000	-3.068	0.152000	0.14630000	0.182.7445900	1.302400000	1.4949000	3.05500000	-0.2534000
0.20940000	-2.990	0.143000	0.14880000	0.184.5752000	1.339800000	2.5070000	3.09350000	-0.2464000
0.21520000	-2.918	0.135000	0.15130000	0.187.0663700	1.377200000	3.5210000	3.13200000	-0.2404000
0.22100000	-2.852	0.128000	0.15380000	0.189.4937000	1.414600000	4.5350000	3.17050000	-0.2354000
0.22680000	-2.790	0.122000	0.15630000	0.190.4937000	1.452000000	5.5490000	3.20900000	-0.2314000
0.23260000	-2.732	0.117000	0.15880000	0.196.8365100	1.489400000	6.5630000	3.24750000	-0.2284000
0.23840000	-2.678	0.112000	0.16130000	0.200.5183200	1.526800000	7.5770000	3.28600000	-0.2264000
0.24420000	-2.628	0.108000	0.16380000	0.203.8948100	1.564200000	8.5910000	3.32450000	-0.2254000
0.25000000	-2.582	0.104000	0.16630000	0.212.2314400	1.601600000	9.6050000	3.36300000	-0.2264000
0.25580000	-2.540	0.100000	0.16880000	0.220.5183200	1.639000000	10.6190000	3.40150000	-0.2284000
0.26160000	-2.502	0.097000	0.17130000	0.230.5183200	1.676400000	11.6330000	3.44000000	-0.2314000
0.26740000	-2.468	0.094000	0.17380000	0.240.5710400	1.713800000	12.6470000	3.47850000	-0.2354000
0.27320000	-2.438	0.091000	0.17630000	0.251.1493190	1.751200000	13.6610000	3.51700000	-0.2404000
0.27900000	-2.412	0.088000	0.17880000	0.262.7999990	1.788600000	14.6750000	3.55550000	-0.2464000
0.28480000	-2.390	0.085000	0.18130000	0.275.1184510	1.826000000	15.6890000	3.59400000	-0.2534000
0.29060000	-2.372	0.082000	0.18380000	0.288.3533900	1.863400000	16.7030000	3.63250000	-0.2614000
0.29640000	-2.358	0.080000	0.18630000	0.302.6073510	1.900800000	17.7170000	3.67100000	-0.2704000
0.30220000	-2.348	0.078000	0.18880000	0.317.9814800	1.938200000	18.7310000	3.70950000	-0.2804000
0.30800000	-2.342	0.076000	0.19130000	0.334.6194190	1.975600000	19.7450000	3.74800000	-0.2914000
0.31380000	-2.340	0.074000	0.19380000	0.352.6706200	2.013000000	20.7590000	3.78650000	-0.3034000
0.31960000	-2.342	0.072000	0.19630000	0.372.3107190	2.050400000	21.7730000	3.82500000	-0.3164000
0.32540000	-2.348	0.070000	0.19880000	0.393.1748160	2.087800000	22.7870000	3.86350000	-0.3304000
0.33120000	-2.358	0.068000	0.20130000	0.417.2286680	2.125200000	23.8010000	3.90200000	-0.3454000
0.33700000	-2.372	0.066000	0.20380000	0.443.2446824	2.162600000	24.8150000	3.94050000	-0.3614000
0.34280000	-2.390	0.064000	0.20630000	0.471.1547910	2.200000000	25.8290000	3.97900000	-0.3784000
0.34860000	-2.412	0.062000	0.20880000	0.500.1696263	2.237400000	26.8430000	4.01750000	-0.3964000
0.35440000	-2.438	0.060000	0.21130000	0.527.1722114	2.274800000	27.8570000	4.05600000	-0.4154000
0.36020000	-2.468	0.058000	0.21380000	0.554.1752000	2.312200000	28.8710000	4.09450000	-0.4354000
0.36600000	-2.502	0.056000	0.21630000	0.581.1845510	2.349600000	29.8850000	4.13300000	-0.4564000
0.37180000	-2.540	0.054000	0.21880000	0.608.1966263	2.387000000	30.8990000	4.17150000	-0.4784000
0.37760000	-2.582	0.052000	0.22130000	0.635.2086680	2.424400000	31.9130000	4.21000000	-0.4994000
0.38340000	-2.628	0.050000	0.22380000	0.662.2206680	2.461800000	32.9270000	4.24850000	-0.5214000
0.38920000	-2.678	0.048000	0.22630000	0.689.2326680	2.500000000	33.9410000	4.28700000	-0.5444000
0.39500000	-2.732	0.046000	0.22880000	0.716.2446824	2.538000000	34.9550000	4.32550000	-0.5684000
0.40080000	-2.790	0.044000	0.23130000	0.743.2566824	2.576000000	35.9690000	4.36400000	-0.5934000
0.40660000	-2.852	0.042000	0.23380000	0.770.2686824	2.614000000	36.9830000	4.40250000	-0.6194000
0.41240000	-2.918	0.040000	0.23630000	0.797.2806824	2.652000000	37.9970000	4.44100000	-0.6464000
0.41820000	-2.982	0.038000	0.23880000	0.824.2926824	2.690000000	39.0110000	4.47950000	-0.6744000
0.42400000	-3.050	0.036000	0.24130000	0.851.3046824	2.728000000	40.0250000	4.51800000	-0.7034000
0.42980000	-3.122	0.034000	0.24380000	0.878.3166824	2.766000000	41.0390000	4.55650000	-0.7334000
0.43560000	-3.200	0.032000	0.24630000	0.905.3286824	2.804000000	42.0530000	4.59500000	-0.7644000
0.44140000	-3.282	0.030000	0.24880000	0.932.3406824	2.842000000	43.0670000	4.63350000	-0.7964000
0.44720000	-3.368	0.028000	0.25130000	0.959.3526824	2.880000000	44.0810000	4.67200000	-0.8294000
0.45300000	-3.458	0.026000	0.25380000	0.986.3646824	2.918000000	45.0950000	4.71050000	-0.8634000
0.45880000	-3.552	0.024000	0.25630000	1.013.3766824	2.956000000	46.1090000	4.74900000	-0.8984000
0.46460000	-3.650	0.022000	0.25880000	1.040.3886824	2.994000000	47.1230000	4.78750000	-0.9344000
0.47040000	-3.752	0.020000	0.26130000	1.067.4006824	3.032000000	48.1370000	4.82600000	-0.9714000
0.47620000	-3.858	0.018000	0.26380000	1.094.4126824	3.070000000	49.1510000	4.86450000	-1.0094000
0.48200000	-3.968	0.016000	0.26630000	1.121.4246824	3.108000000	50.1650000	4.90300000	-1.0484000
0.48780000	-4.082	0.014000	0.26880000	1.148.4366824	3.146000000	51.1790000	4.94150000	-1.0884000
0.49360000	-4.200	0.						

TABELA IV.6 - Potencial cristalino esfericamente simétrico, multiplicado pelo

raio em unidades atômicas, centrado no íon de Ga. Ionicidade -20 %.



0.00000000	-123112.975000	0.00000000	-789.4535360	0.00000000	0.00000000	-53.8291001	1.98500000	-1.0015900
0.00125000	-5145.4175000	0.00000000	-752.0621610	0.00000000	0.00000000	-49.2383000	1.98500000	-1.0015900
0.00250000	-34222.300200	0.00000000	-721.3061910	0.00000000	0.00000000	-45.2439999	1.98500000	-1.0015900
0.00375000	-20610.930000	0.00000000	-690.8366000	0.00000000	0.00000000	-41.1611300	1.98500000	-1.0015900
0.00500000	-12311.250000	0.00000000	-662.6032000	0.00000000	0.00000000	-38.2523799	1.98500000	-1.0015900
0.00625000	-6904.0337000	0.00000000	-636.2131800	0.00000000	0.00000000	-35.1104199	1.98500000	-1.0015900
0.00750000	-3422.250000	0.00000000	-611.5523100	0.00000000	0.00000000	-32.0735298	1.98500000	-1.0015900
0.00875000	-1231.125000	0.00000000	-588.4642500	0.00000000	0.00000000	-29.0437500	1.98500000	-1.0015900
0.01000000	-514.5175000	0.00000000	-566.7954000	0.00000000	0.00000000	-26.1190000	1.98500000	-1.0015900
0.01125000	-206.1093000	0.00000000	-546.4331900	0.00000000	0.00000000	-23.1900000	1.98500000	-1.0015900
0.01250000	-69.040337000	0.00000000	-526.1613800	0.00000000	0.00000000	-20.2610000	1.98500000	-1.0015900
0.01375000	-20.61125000	0.00000000	-505.9679000	0.00000000	0.00000000	-17.3320000	1.98500000	-1.0015900
0.01500000	-4.0337000	0.00000000	-485.7559000	0.00000000	0.00000000	-14.4030000	1.98500000	-1.0015900
0.01625000	0.00000000	0.00000000	-465.5439000	0.00000000	0.00000000	-11.4740000	1.98500000	-1.0015900
0.01750000	0.00000000	0.00000000	-445.3319000	0.00000000	0.00000000	-8.5450000	1.98500000	-1.0015900
0.01875000	0.00000000	0.00000000	-425.1199000	0.00000000	0.00000000	-5.6160000	1.98500000	-1.0015900
0.02000000	0.00000000	0.00000000	-404.9079000	0.00000000	0.00000000	-2.6870000	1.98500000	-1.0015900
0.02125000	0.00000000	0.00000000	-384.6959000	0.00000000	0.00000000	0.2420000	1.98500000	-1.0015900
0.02250000	0.00000000	0.00000000	-364.4839000	0.00000000	0.00000000	3.1130000	1.98500000	-1.0015900
0.02375000	0.00000000	0.00000000	-344.2719000	0.00000000	0.00000000	6.0000000	1.98500000	-1.0015900
0.02500000	0.00000000	0.00000000	-324.0599000	0.00000000	0.00000000	8.8870000	1.98500000	-1.0015900
0.02625000	0.00000000	0.00000000	-303.8479000	0.00000000	0.00000000	11.7740000	1.98500000	-1.0015900
0.02750000	0.00000000	0.00000000	-283.6359000	0.00000000	0.00000000	14.6610000	1.98500000	-1.0015900
0.02875000	0.00000000	0.00000000	-263.4239000	0.00000000	0.00000000	17.5490000	1.98500000	-1.0015900
0.03000000	0.00000000	0.00000000	-243.2119000	0.00000000	0.00000000	20.4370000	1.98500000	-1.0015900
0.03125000	0.00000000	0.00000000	-223.0000000	0.00000000	0.00000000	23.3250000	1.98500000	-1.0015900
0.03250000	0.00000000	0.00000000	-202.7880000	0.00000000	0.00000000	26.2130000	1.98500000	-1.0015900
0.03375000	0.00000000	0.00000000	-182.5760000	0.00000000	0.00000000	29.1010000	1.98500000	-1.0015900
0.03500000	0.00000000	0.00000000	-162.3640000	0.00000000	0.00000000	31.9890000	1.98500000	-1.0015900
0.03625000	0.00000000	0.00000000	-142.1520000	0.00000000	0.00000000	34.8770000	1.98500000	-1.0015900
0.03750000	0.00000000	0.00000000	-121.9400000	0.00000000	0.00000000	37.7650000	1.98500000	-1.0015900
0.03875000	0.00000000	0.00000000	-101.7280000	0.00000000	0.00000000	40.6530000	1.98500000	-1.0015900
0.04000000	0.00000000	0.00000000	-81.5160000	0.00000000	0.00000000	43.5410000	1.98500000	-1.0015900
0.04125000	0.00000000	0.00000000	-61.3040000	0.00000000	0.00000000	46.4290000	1.98500000	-1.0015900
0.04250000	0.00000000	0.00000000	-41.0920000	0.00000000	0.00000000	49.3170000	1.98500000	-1.0015900
0.04375000	0.00000000	0.00000000	-20.8800000	0.00000000	0.00000000	52.2050000	1.98500000	-1.0015900
0.04500000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	55.0930000	1.98500000	-1.0015900
0.04625000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	57.9810000	1.98500000	-1.0015900
0.04750000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	60.8690000	1.98500000	-1.0015900
0.04875000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	63.7570000	1.98500000	-1.0015900
0.05000000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	66.6450000	1.98500000	-1.0015900
0.05125000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	69.5330000	1.98500000	-1.0015900
0.05250000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	72.4210000	1.98500000	-1.0015900
0.05375000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	75.3090000	1.98500000	-1.0015900
0.05500000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	78.1970000	1.98500000	-1.0015900
0.05625000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	81.0850000	1.98500000	-1.0015900
0.05750000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	83.9730000	1.98500000	-1.0015900
0.05875000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	86.8610000	1.98500000	-1.0015900
0.06000000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	89.7490000	1.98500000	-1.0015900
0.06125000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	92.6370000	1.98500000	-1.0015900
0.06250000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	95.5250000	1.98500000	-1.0015900
0.06375000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	98.4130000	1.98500000	-1.0015900
0.06500000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	101.3010000	1.98500000	-1.0015900
0.06625000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	104.1890000	1.98500000	-1.0015900
0.06750000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	107.0770000	1.98500000	-1.0015900
0.06875000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	109.9650000	1.98500000	-1.0015900
0.07000000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	112.8530000	1.98500000	-1.0015900
0.07125000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	115.7410000	1.98500000	-1.0015900
0.07250000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	118.6290000	1.98500000	-1.0015900
0.07375000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	121.5170000	1.98500000	-1.0015900
0.07500000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	124.4050000	1.98500000	-1.0015900
0.07625000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	127.2930000	1.98500000	-1.0015900
0.07750000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	130.1810000	1.98500000	-1.0015900
0.07875000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	133.0690000	1.98500000	-1.0015900
0.08000000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	135.9570000	1.98500000	-1.0015900
0.08125000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	138.8450000	1.98500000	-1.0015900
0.08250000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	141.7330000	1.98500000	-1.0015900
0.08375000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	144.6210000	1.98500000	-1.0015900
0.08500000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	147.5090000	1.98500000	-1.0015900
0.08625000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	150.3970000	1.98500000	-1.0015900
0.08750000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	153.2850000	1.98500000	-1.0015900
0.08875000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	156.1730000	1.98500000	-1.0015900
0.09000000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	159.0610000	1.98500000	-1.0015900
0.09125000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	161.9490000	1.98500000	-1.0015900
0.09250000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	164.8370000	1.98500000	-1.0015900
0.09375000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	167.7250000	1.98500000	-1.0015900
0.09500000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	170.6130000	1.98500000	-1.0015900
0.09625000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	173.5010000	1.98500000	-1.0015900
0.09750000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	176.3890000	1.98500000	-1.0015900
0.09875000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	179.2770000	1.98500000	-1.0015900
0.10000000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	182.1650000	1.98500000	-1.0015900
0.10125000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	185.0530000		

TABELA IV.8 - Potencial cristallino esfericamente simétrico, multiplicado pelo raio em unidades atômicas, centrado no íon de Ga. Ionicidade -30 %.

P	POTENCIAL	P	POTENCIAL	P	POTENCIAL
0.000000000	-10.9113.col1291	0.062300000	-789.4800403	0.391100000	-53.4557000
0.001200000	-9144.431360	0.064000000	-754.0945701	0.410300000	-51.9470001
0.002400000	-3422.332606	0.067100000	-721.3332104	0.429500000	-49.7651500
0.003600000	-7501.517070	0.068800000	-691.9730904	0.448700000	-47.5831000
0.004800000	-2044.149631	0.072000000	-662.6274706	0.467900000	-45.3993000
0.006000000	-16497.694212	0.074300000	-636.3731500	0.487100000	-43.2144000
0.007200000	-14537.133687	0.076700000	-611.5793900	0.506300000	-41.0295000
0.008400000	-11291.379266	0.079200000	-586.4426903	0.525500000	-38.8446000
0.009600000	-11291.379266	0.081600000	-561.8219006	0.544700000	-36.6597000
0.010800000	-11072.121727	0.083900000	-536.4597101	0.563900000	-34.4748000
0.012000000	-9167.1366439	0.086300000	-509.2126600	0.583100000	-32.2899000
0.013200000	-6354.1366886	0.088700000	-479.79441301	0.602300000	-30.1050000
0.014400000	-7721.4347443	0.091000000	-446.1939603	0.621500000	-27.9201000
0.015600000	-7153.4186019	0.093400000	-419.3337800	0.640700000	-25.7352000
0.016800000	-6661.1216754	0.095800000	-395.0119401	0.659900000	-23.5503000
0.018000000	-6230.3679141	0.098200000	-372.8865981	0.679100000	-21.3654000
0.019200000	-5840.1907621	0.100600000	-352.6811302	0.698300000	-19.1805000
0.020400000	-5512.4763851	0.103000000	-334.1701701	0.717500000	-17.0000000
0.021600000	-5210.2733649	0.105400000	-317.1549001	0.736700000	-14.8151000
0.022800000	-4935.2292231	0.107800000	-301.4684902	0.755900000	-12.6302000
0.024000000	-4686.4537944	0.110200000	-286.9677401	0.775100000	-10.4453000
0.025200000	-4477.6634903	0.112600000	-273.5292202	0.794300000	-8.2604000
0.026400000	-4345.9766321	0.115000000	-261.0438501	0.813500000	-6.0755000
0.027600000	-4257.4496054	0.117400000	-249.4232301	0.832700000	-3.8906000
0.028800000	-4215.5032005	0.119800000	-238.5829100	0.851900000	-1.7057000
0.030000000	-4215.5032005	0.122200000	-228.4497100	0.871100000	0.4792000
0.031200000	-4211.982418	0.124600000	-218.9612100	0.890300000	2.6937000
0.032400000	-4211.982418	0.127000000	-210.0611000	0.909500000	4.9082000
0.033600000	-4242.9178915	0.129400000	-201.6929900	0.928700000	7.1227000
0.034800000	-4257.4496054	0.131800000	-193.8310701	0.947900000	9.3372000
0.036000000	-4257.4496054	0.134200000	-179.4194800	0.967100000	11.5517000
0.037200000	-4233.666723	0.136600000	-166.5525500	0.986300000	13.7662000
0.038400000	-4222.1587003	0.139000000	-155.0077801	1.005500000	15.9807000
0.039600000	-4222.1587003	0.141400000	-144.6028900	1.024700000	18.1952000
0.040800000	-4243.6743807	0.143800000	-135.1871401	1.043900000	20.4097000
0.042000000	-4257.4496054	0.146200000	-126.6354600	1.063100000	22.6242000
0.043200000	-4257.4496054	0.148600000	-118.6429400	1.082300000	24.8387000
0.044400000	-4243.666723	0.151000000	-111.7210700	1.101500000	27.0532000
0.045600000	-4222.1587003	0.153400000	-105.1943300	1.120700000	29.2677000
0.046800000	-4222.1587003	0.155800000	-99.1997000	1.139900000	31.4822000
0.048000000	-4243.6743807	0.158200000	-93.1997000	1.159100000	33.6967000
0.049200000	-4257.4496054	0.160600000	-87.1997000	1.178300000	35.9112000
0.050400000	-4257.4496054	0.163000000	-81.1997000	1.197500000	38.1257000
0.051600000	-4243.666723	0.165400000	-75.1997000	1.216700000	40.3402000
0.052800000	-4222.1587003	0.167800000	-69.1997000	1.235900000	42.5547000
0.054000000	-4222.1587003	0.170200000	-63.1997000	1.255100000	44.7692000
0.055200000	-4243.6743807	0.172600000	-57.1997000	1.274300000	46.9837000
0.056400000	-4257.4496054	0.175000000	-51.1997000	1.293500000	49.1982000
0.057600000	-4257.4496054	0.177400000	-45.1997000	1.312700000	51.4127000
0.058800000	-4243.666723	0.179800000	-39.1997000	1.331900000	53.6272000
0.060000000	-4222.1587003	0.182200000	-33.1997000	1.351100000	55.8417000
0.061200000	-4222.1587003	0.184600000	-27.1997000	1.370300000	58.0562000
0.062400000	-4243.6743807	0.187000000	-21.1997000	1.389500000	60.2707000
0.063600000	-4257.4496054	0.189400000	-15.1997000	1.408700000	62.4852000
0.064800000	-4257.4496054	0.191800000	-9.1997000	1.427900000	64.6997000
0.066000000	-4243.666723	0.194200000	-3.1997000	1.447100000	66.9142000
0.067200000	-4222.1587003	0.196600000	2.8000000	1.466300000	69.1287000
0.068400000	-4222.1587003	0.199000000	8.8000000	1.485500000	71.3432000
0.069600000	-4243.6743807	0.201400000	14.8000000	1.504700000	73.5577000
0.070800000	-4257.4496054	0.203800000	20.8000000	1.523900000	75.7722000
0.072000000	-4257.4496054	0.206200000	26.8000000	1.543100000	77.9867000
0.073200000	-4243.666723	0.208600000	32.8000000	1.562300000	80.2012000
0.074400000	-4222.1587003	0.211000000	38.8000000	1.581500000	82.4157000
0.075600000	-4222.1587003	0.213400000	44.8000000	1.600700000	84.6302000
0.076800000	-4243.6743807	0.215800000	50.8000000	1.619900000	86.8447000
0.078000000	-4257.4496054	0.218200000	56.8000000	1.639100000	89.0592000
0.079200000	-4257.4496054	0.220600000	62.8000000	1.658300000	91.2737000
0.080400000	-4243.666723	0.223000000	68.8000000	1.677500000	93.4882000
0.081600000	-4222.1587003	0.225400000	74.8000000	1.696700000	95.7027000
0.082800000	-4222.1587003	0.227800000	80.8000000	1.715900000	97.9172000
0.084000000	-4243.6743807	0.230200000	86.8000000	1.735100000	100.1317000
0.085200000	-4257.4496054	0.232600000	92.8000000	1.754300000	102.3462000
0.086400000	-4257.4496054	0.235000000	98.8000000	1.773500000	104.5607000
0.087600000	-4243.666723	0.237400000	104.8000000	1.792700000	106.7752000
0.088800000	-4222.1587003	0.239800000	110.8000000	1.811900000	108.9897000
0.090000000	-4222.1587003	0.242200000	116.8000000	1.831100000	111.2042000
0.091200000	-4243.6743807	0.244600000	122.8000000	1.850300000	113.4187000
0.092400000	-4257.4496054	0.247000000	128.8000000	1.869500000	115.6332000
0.093600000	-4257.4496054	0.249400000	134.8000000	1.888700000	117.8477000
0.094800000	-4243.666723	0.251800000	140.8000000	1.907900000	120.0622000
0.096000000	-4222.1587003	0.254200000	146.8000000	1.927100000	122.2767000
0.097200000	-4222.1587003	0.256600000	152.8000000	1.946300000	124.4912000
0.098400000	-4243.6743807	0.259000000	158.8000000	1.965500000	126.7057000
0.099600000	-4257.4496054	0.261400000	164.8000000	1.984700000	128.9202000
0.100800000	-4257.4496054	0.263800000	170.8000000	2.003900000	131.1347000
0.102000000	-4243.666723	0.266200000	176.8000000	2.023100000	133.3492000
0.103200000	-4222.1587003	0.268600000	182.8000000	2.042300000	135.5637000
0.104400000	-4222.1587003	0.271000000	188.8000000	2.061500000	137.7782000
0.105600000	-4243.6743807	0.273400000	194.8000000	2.080700000	139.9927000
0.106800000	-4257.4496054	0.275800000	200.8000000	2.100000000	142.2072000
0.108000000	-4257.4496054	0.278200000	206.8000000	2.119200000	144.4217000
0.109200000	-4243.666723	0.280600000	212.8000000	2.138400000	146.6362000
0.110400000	-4222.1587003	0.283000000	218.8000000	2.157600000	148.8507000
0.111600000	-4222.1587003	0.285400000	224.8000000	2.176800000	151.0652000
0.112800000	-4243.6743807	0.287800000	230.8000000	2.196000000	153.2797000
0.114000000	-4257.4496054	0.290200000	236.8000000	2.215200000	155.4942000
0.115200000	-4257.4496054	0.292600000	242.8000000	2.234400000	157.7087000
0.116400000	-4243.666723	0.295000000	248.8000000	2.253600000	159.9232000
0.117600000	-4222.1587003	0.297400000	254.8000000	2.272800000	162.1377000
0.118800000	-4222.1587003	0.299800000	260.8000000	2.292000000	164.3522000
0.120000000	-4243.6743807	0.302200000	266.8000000	2.311200000	166.5667000
0.121200000	-4257.4496054	0.304600000	272.8000000	2.330400000	168.7812000
0.122400000	-4257.4496054	0.307000000	278.8000000	2.349600000	170.9957000
0.123600000	-4243.666723	0.309400000	284.8000000	2.368800000	173.2102000
0.124800000	-4222.1587003	0.311800000	290.8000000	2.388000000	175.4247000
0.126000000	-4222.1587003	0.314200000	296.8000000	2.407200000	177.6392000
0.127200000	-4243.6743807	0.316600000	302.8000000	2.426400000	179.8537000
0.128400000	-4257.4496054	0.319000000	308.8000000	2.445600000	182.0682000
0.129600000	-4257.4496054	0.321400000	314.8000000	2.464800000	184.2827000
0.130800000	-4243.666723	0.323800000	320.8000000	2.484000000	186.4972000
0.132000000	-4222.1587003	0.326200000	326.8000000	2.503200000	188.7117000
0.133200000	-4222.1587003	0.328600000	332.8000000	2.522400000	190.9262000
0.134400000	-4243.6743807	0.331000000	338.8000000	2.541600000	193.1407000
0.135600000	-4257.4496054	0.333400000	344.8000000	2.560800000	195.3552000
0.136800000	-4257.4496054	0.335800000	350.8000000	2.580000000	197.5697000
0.138000000	-4243.666723	0.338200000	356.8000000	2.599200000	199.7842000
0.139200000	-4222.1587003	0.340600000	362.8000000	2.618400000	201.9987000
0.140400000	-4222.1587003	0.343000000	368.8000000	2.637600000	204.2132000
0.141600000	-4243.6743807	0.345400000	374.8000000	2.656800000	206.4277000
0.142800000	-4257.4496054	0.347800000	380.8000000	2.676000000	208.6422000
0.144000000	-4257.4496054	0.350200000	386.8000000	2.695200000	210.8567000
0.145200000	-4243.				

TABELA IV.9 - Potencial cristalino esféricamente simétrico, multiplicado pelo raio em unidades atômicas, centrado no íon de As. Ionicidade +30 %.

POT. ATUAL	P	POTENTIAL	R	POTENTIAL	D	POTENTIAL
0.000000000	-109757.562793	-835.8416562	0.391100000	-56.3604600	1.946300000	-2.1397000
0.001200000	-84756.649369	-795.2617101	0.410300000	-51.8464900	1.924750000	-2.0948000
0.002400000	-64722.646138	-763.5123303	0.429500000	-47.7757900	1.903700000	-2.0517000
0.003600000	-44725.177134	-731.2425708	0.448700000	-43.6617600	1.883000000	-1.9997000
0.004800000	-24744.346527	-701.2137403	0.467900000	-40.5681700	1.862500000	-1.9477000
0.006000000	-14747.342070	-671.2236404	0.487100000	-37.4864300	1.842200000	-1.8957000
0.007200000	-9747.342070	-641.2236404	0.506300000	-34.4118300	1.822000000	-1.8437000
0.008400000	-4747.342070	-611.2236404	0.525500000	-31.3372300	1.801800000	-1.7917000
0.009600000	-1747.342070	-581.2236404	0.544700000	-28.2626300	1.781500000	-1.7397000
0.010800000	1747.342070	-551.2236404	0.563900000	-25.1880300	1.761300000	-1.6877000
0.012000000	6747.342070	-521.2236404	0.583100000	-22.1134300	1.741100000	-1.6357000
0.013200000	16747.342070	-491.2236404	0.602300000	-19.0388300	1.720900000	-1.5837000
0.014400000	26747.342070	-461.2236404	0.621500000	-15.9642300	1.700700000	-1.5317000
0.015600000	36747.342070	-431.2236404	0.640700000	-12.8896300	1.680500000	-1.4797000
0.016800000	46747.342070	-401.2236404	0.659900000	-9.8150300	1.660300000	-1.4277000
0.018000000	56747.342070	-371.2236404	0.679100000	-6.7404300	1.640100000	-1.3757000
0.019200000	66747.342070	-341.2236404	0.698300000	-3.6658300	1.619900000	-1.3237000
0.020400000	76747.342070	-311.2236404	0.717500000	-0.5912300	1.599700000	-1.2717000
0.021600000	86747.342070	-281.2236404	0.736700000	2.4833700	1.579500000	-1.2197000
0.022800000	96747.342070	-251.2236404	0.755900000	5.5689700	1.559300000	-1.1677000
0.024000000	106747.342070	-221.2236404	0.775100000	8.6545700	1.539100000	-1.1157000
0.025200000	116747.342070	-191.2236404	0.794300000	11.7401700	1.518900000	-1.0637000
0.026400000	126747.342070	-161.2236404	0.813500000	14.8257700	1.498700000	-1.0117000
0.027600000	136747.342070	-131.2236404	0.832700000	17.9113700	1.478500000	-0.9597000
0.028800000	146747.342070	-101.2236404	0.851900000	21.0000000	1.458300000	-0.9077000
0.030000000	156747.342070	-71.2236404	0.871100000	24.0886000	1.438100000	-0.8557000
0.031200000	166747.342070	-41.2236404	0.890300000	27.1772000	1.417900000	-0.8037000
0.032400000	176747.342070	-11.2236404	0.909500000	30.2658000	1.397700000	-0.7517000
0.033600000	186747.342070	18.7763596	0.928700000	33.3544000	1.377500000	-0.6997000
0.034800000	196747.342070	48.7763596	0.947900000	36.4430000	1.357300000	-0.6477000
0.036000000	206747.342070	78.7763596	0.967100000	39.5316000	1.337100000	-0.5957000
0.037200000	216747.342070	108.7763596	0.986300000	42.6202000	1.316900000	-0.5437000
0.038400000	226747.342070	138.7763596	1.005500000	45.7088000	1.296700000	-0.4917000
0.039600000	236747.342070	168.7763596	1.024700000	48.7974000	1.276500000	-0.4397000
0.040800000	246747.342070	198.7763596	1.043900000	51.8860000	1.256300000	-0.3877000
0.042000000	256747.342070	228.7763596	1.063100000	54.9746000	1.236100000	-0.3357000
0.043200000	266747.342070	258.7763596	1.082300000	58.0632000	1.215900000	-0.2837000
0.044400000	276747.342070	288.7763596	1.101500000	61.1518000	1.195700000	-0.2317000
0.045600000	286747.342070	318.7763596	1.120700000	64.2404000	1.175500000	-0.1797000
0.046800000	296747.342070	348.7763596	1.139900000	67.3290000	1.155300000	-0.1277000
0.048000000	306747.342070	378.7763596	1.159100000	70.4176000	1.135100000	-0.0757000
0.049200000	316747.342070	408.7763596	1.178300000	73.5062000	1.114900000	-0.0237000
0.050400000	326747.342070	438.7763596	1.197500000	76.5948000	1.094700000	0.0283000
0.051600000	336747.342070	468.7763596	1.216700000	79.6834000	1.074500000	0.0763000
0.052800000	346747.342070	498.7763596	1.235900000	82.7720000	1.054300000	0.1203000
0.054000000	356747.342070	528.7763596	1.255100000	85.8606000	1.034100000	0.1643000
0.055200000	366747.342070	558.7763596	1.274300000	88.9492000	1.013900000	0.2083000
0.056400000	376747.342070	588.7763596	1.293500000	92.0378000	0.993700000	0.2523000
0.057600000	386747.342070	618.7763596	1.312700000	95.1264000	0.973500000	0.2963000
0.058800000	396747.342070	648.7763596	1.331900000	98.2150000	0.953300000	0.3403000
0.060000000	406747.342070	678.7763596	1.351100000	101.3036000	0.933100000	0.3843000
0.061200000	416747.342070	708.7763596	1.370300000	104.3922000	0.912900000	0.4283000
0.062400000	426747.342070	738.7763596	1.389500000	107.4808000	0.892700000	0.4723000
0.063600000	436747.342070	768.7763596	1.408700000	110.5694000	0.872500000	0.5163000
0.064800000	446747.342070	798.7763596	1.427900000	113.6580000	0.852300000	0.5603000
0.066000000	456747.342070	828.7763596	1.447100000	116.7466000	0.832100000	0.6043000
0.067200000	466747.342070	858.7763596	1.466300000	119.8352000	0.811900000	0.6483000
0.068400000	476747.342070	888.7763596	1.485500000	122.9238000	0.791700000	0.6923000
0.069600000	486747.342070	918.7763596	1.504700000	126.0124000	0.771500000	0.7363000
0.070800000	496747.342070	948.7763596	1.523900000	129.1010000	0.751300000	0.7803000
0.072000000	506747.342070	978.7763596	1.543100000	132.1896000	0.731100000	0.8243000
0.073200000	516747.342070	1008.7763596	1.562300000	135.2782000	0.710900000	0.8683000
0.074400000	526747.342070	1038.7763596	1.581500000	138.3668000	0.690700000	0.9123000
0.075600000	536747.342070	1068.7763596	1.600700000	141.4554000	0.670500000	0.9563000
0.076800000	546747.342070	1098.7763596	1.619900000	144.5440000	0.650300000	1.0003000
0.078000000	556747.342070	1128.7763596	1.639100000	147.6326000	0.630100000	1.0443000
0.079200000	566747.342070	1158.7763596	1.658300000	150.7212000	0.609900000	1.0883000
0.080400000	576747.342070	1188.7763596	1.677500000	153.8098000	0.589700000	1.1323000
0.081600000	586747.342070	1218.7763596	1.696700000	156.8984000	0.569500000	1.1763000
0.082800000	596747.342070	1248.7763596	1.715900000	159.9870000	0.549300000	1.2203000
0.084000000	606747.342070	1278.7763596	1.735100000	163.0756000	0.529100000	1.2643000
0.085200000	616747.342070	1308.7763596	1.754300000	166.1642000	0.508900000	1.3083000
0.086400000	626747.342070	1338.7763596	1.773500000	169.2528000	0.488700000	1.3523000
0.087600000	636747.342070	1368.7763596	1.792700000	172.3414000	0.468500000	1.3963000
0.088800000	646747.342070	1398.7763596	1.811900000	175.4300000	0.448300000	1.4403000
0.090000000	656747.342070	1428.7763596	1.831100000	178.5186000	0.428100000	1.4843000
0.091200000	666747.342070	1458.7763596	1.850300000	181.6072000	0.407900000	1.5283000
0.092400000	676747.342070	1488.7763596	1.869500000	184.6958000	0.387700000	1.5723000
0.093600000	686747.342070	1518.7763596	1.888700000	187.7844000	0.367500000	1.6163000
0.094800000	696747.342070	1548.7763596	1.907900000	190.8730000	0.347300000	1.6603000
0.096000000	706747.342070	1578.7763596	1.927100000	193.9616000	0.327100000	1.7043000
0.097200000	716747.342070	1608.7763596	1.946300000	197.0502000	0.306900000	1.7483000
0.098400000	726747.342070	1638.7763596	1.965500000	200.1388000	0.286700000	1.7923000
0.099600000	736747.342070	1668.7763596	1.984700000	203.2274000	0.266500000	1.8363000
0.100800000	746747.342070	1698.7763596	2.003900000	206.3160000	0.246300000	1.8803000
0.102000000	756747.342070	1728.7763596	2.023100000	209.4046000	0.226100000	1.9243000
0.103200000	766747.342070	1758.7763596	2.042300000	212.4932000	0.205900000	1.9683000
0.104400000	776747.342070	1788.7763596	2.061500000	215.5818000	0.185700000	2.0123000
0.105600000	786747.342070	1818.7763596	2.080700000	218.6704000	0.165500000	2.0563000
0.106800000	796747.342070	1848.7763596	2.100000000	221.7590000	0.145300000	2.1003000
0.108000000	806747.342070	1878.7763596	2.119200000	224.8476000	0.125100000	2.1443000
0.109200000	816747.342070	1908.7763596	2.138400000	227.9362000	0.104900000	2.1883000
0.110400000	826747.342070	1938.7763596	2.157600000	231.0248000	0.084700000	2.2323000
0.111600000	836747.342070	1968.7763596	2.176800000	234.1134000	0.064500000	2.2763000
0.112800000	846747.342070	1998.7763596	2.196000000	237.2020000	0.044300000	2.3203000
0.114000000	856747.342070	2028.7763596	2.215200000	240.2906000	0.024100000	2.3643000
0.115200000	866747.342070	2058.7763596	2.234400000	243.3792000	0.003900000	2.4083000
0.116400000	876747.342070	2088.7763596	2.253600000	246.4678000	-0.016300000	2.4523000
0.117600000	886747.342070	2118.7763596	2.272800000	249.5564000	-0.036100000	2.4963000
0.118800000	896747.342070	2148.7763596	2.292000000	252.6450000	-0.055900000	2.5403000
0.120000000	906747.342070	2178.7763596	2.311200000	255.7336000	-0.075700000	2.5843000
0.121200000	916747.342070	2208.7763596	2.330400000	258.8222000	-0.095500000	2.6283000
0.122400000	926747.342070	2238.7763596	2.349600000	261.9108000	-0.115300000	2.6723000
0.123600000	936747.342070	2268.7763596	2.368800000	265.0000000	-0.135100000	2.7163000
0.124800000	946747.342070	2298.7763596				

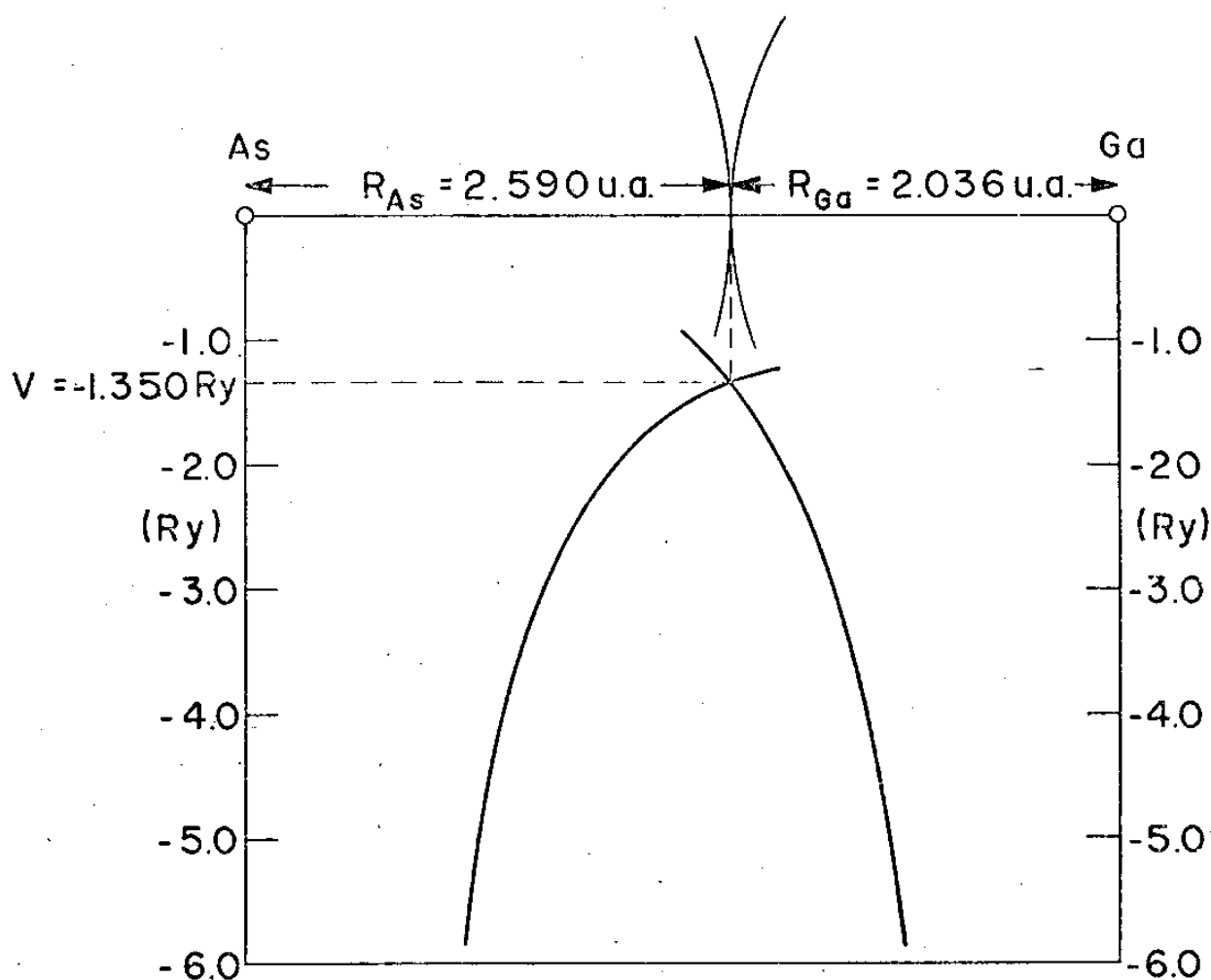


Fig. IV.23
 POTENCIAL CRISTALINO E RAIO DAS ESFERAS
 "MUFFIN-TIN" DO GaAs
 IONICIDADE 0.0

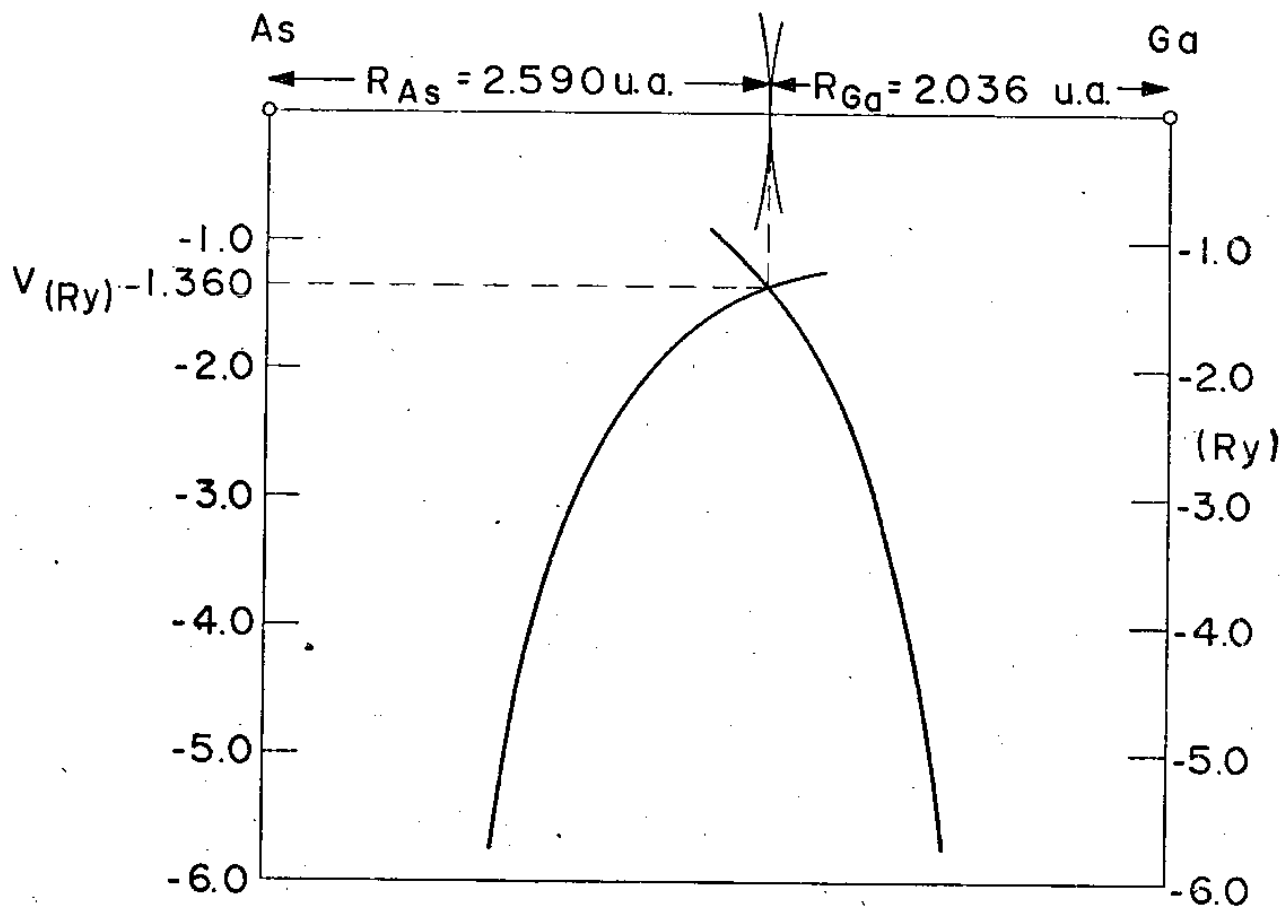


Fig. IV.24

POTENCIAL CRISTALINO E RAIO DAS ESFERAS
"MUFFIN-TIN" DO GaAs

IONICIDADE $\begin{cases} +0.10 \text{ As} \\ -0.10 \text{ Ga} \end{cases}$

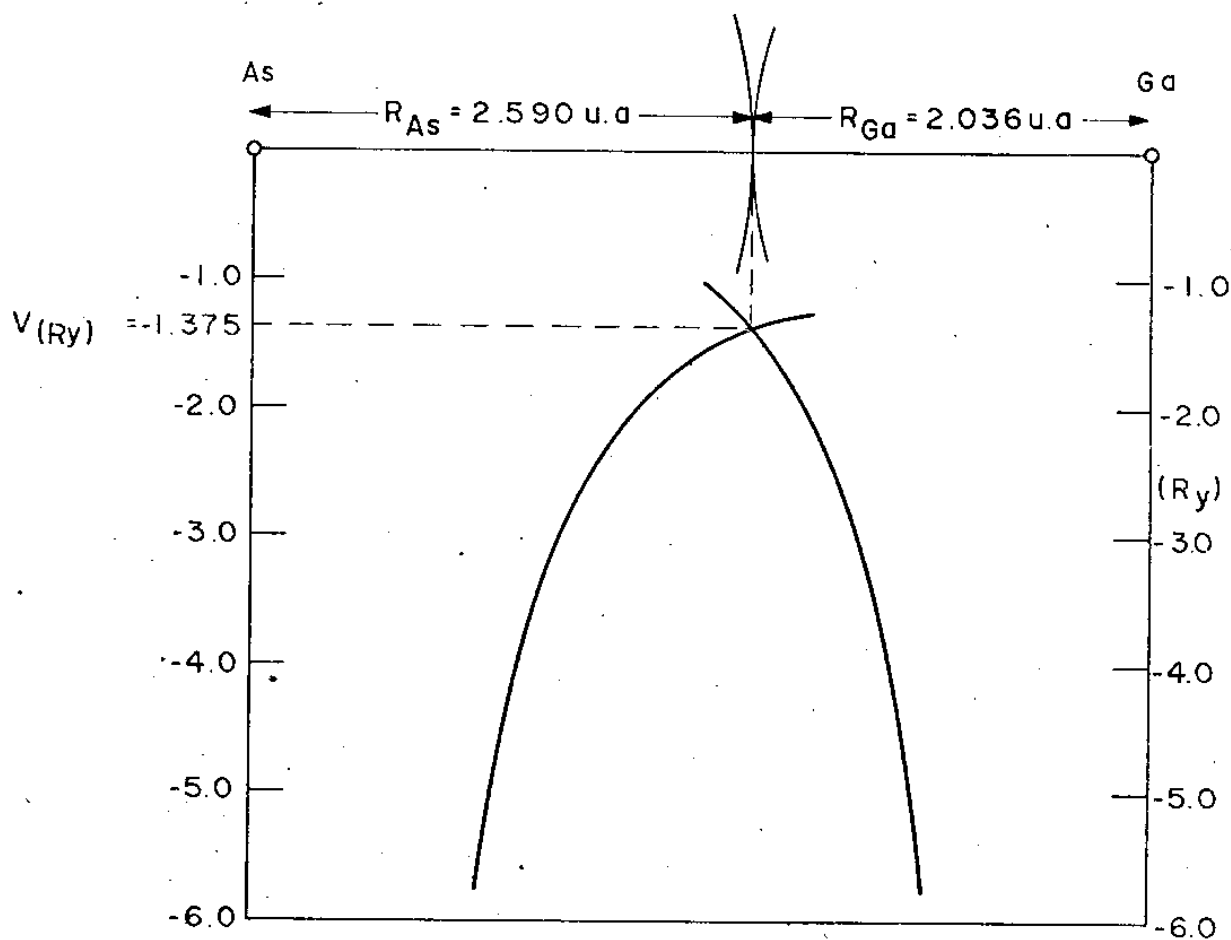


Fig. IV.25

POTENCIAL CRISTALINO E RAIO DAS ESFERAS
"MUFFIN-TIN" DO GaAs

IONICIDADE $\left\{ \begin{array}{l} + 0.20 \text{ As} \\ - 0.20 \text{ Ga} \end{array} \right.$

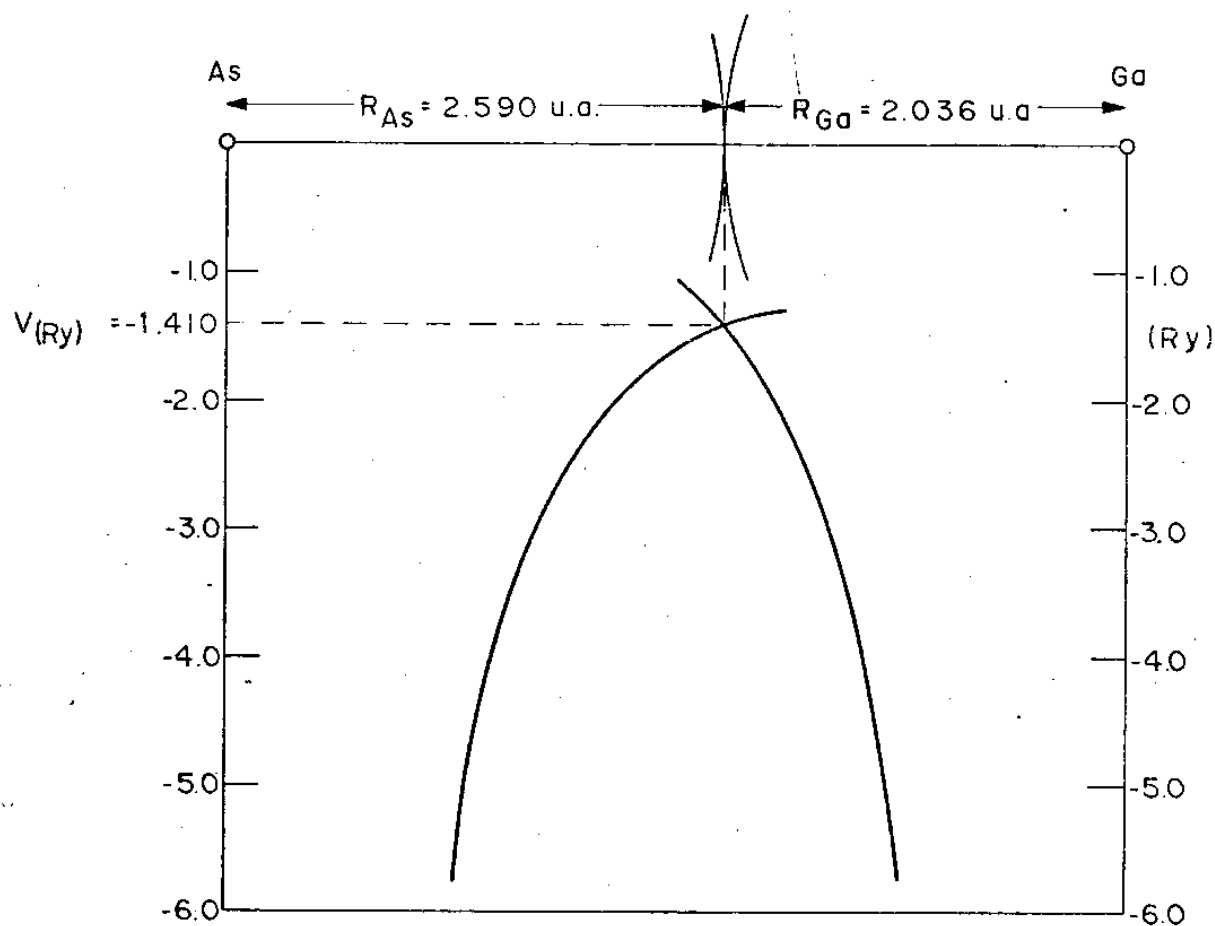


Fig. IV 26 - POTENCIAL CRISTALINO E RAIO DAS ESFERAS
"MUFFIN-TIN" DO GaAs

$$\text{IONICIDADE} \begin{cases} + 0.30 \text{ As} \\ - 0.30 \text{ Ga} \end{cases}$$

TABELA IV.10

IONICIDADE (%)	R_{Ga} (u.a.)	R_{As} (u.a.)	V_{sup} (Ry)	$\bar{V}$ (Ry)	$\bar{V}$ (eV)
0	2.036	2.590	- 1.350	- 0.833	-11.33
10	2.036	2.590	- 1.360	- 0.874	-11.89
20	2.036	2.590	- 1.375	- 0.916	-12.49
30	2.036	2.590	- 1.410	- 0.966	-13.14

TABELA IV.11

Nº de Celas	PONTO (0,0,0)		
	Ionicid/10.0% $\bar{V} = -0.8737 \text{ Ry}$ $V_5 \text{ (Ry)}$	Ionicid/20.0% $\bar{V} = -0.9177 \text{ Ry}$ $V_5 \text{ (Ry)}$	Ionicid/30.0% $\bar{V} = -0.9657 \text{ Ry}$ $V_5 \text{ (Ry)}$
27	-0.0434	-0.0868	-0.1302
125	-0.0469	-0.0939	-0.1408
343	-0.0479	-0.0959	-0.1439

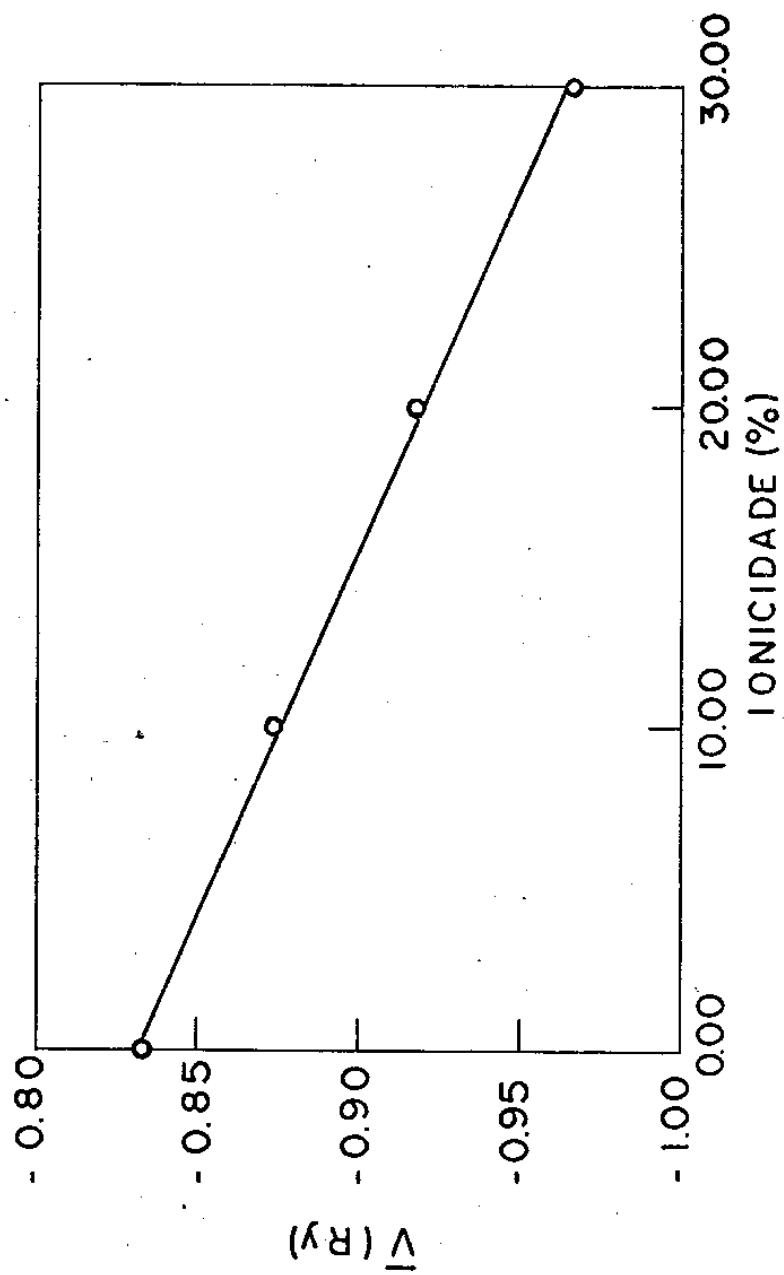
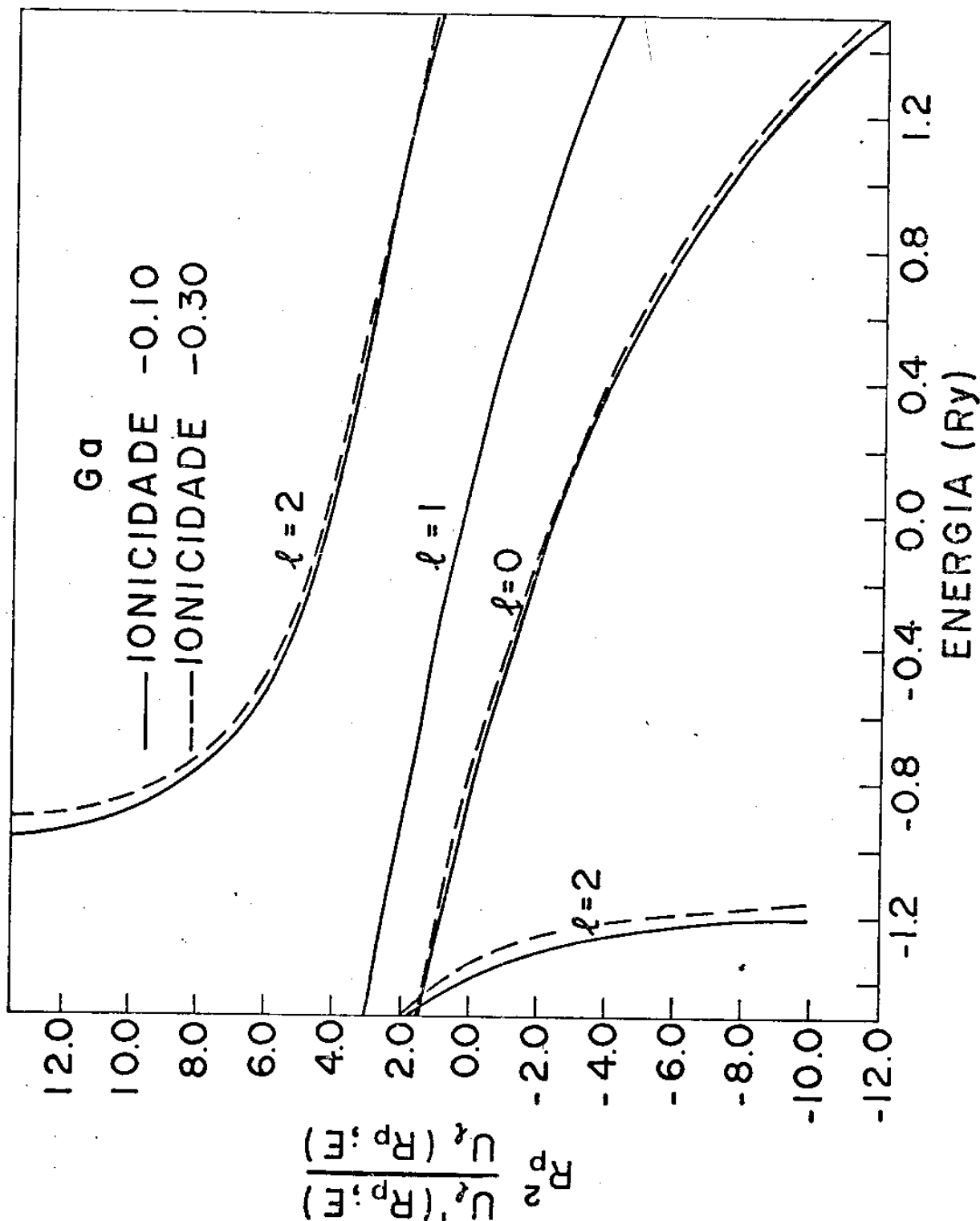


Fig.IV.27 - Variação do potencial médio fora das esferas com a ionicidade.

Fig. IV.28



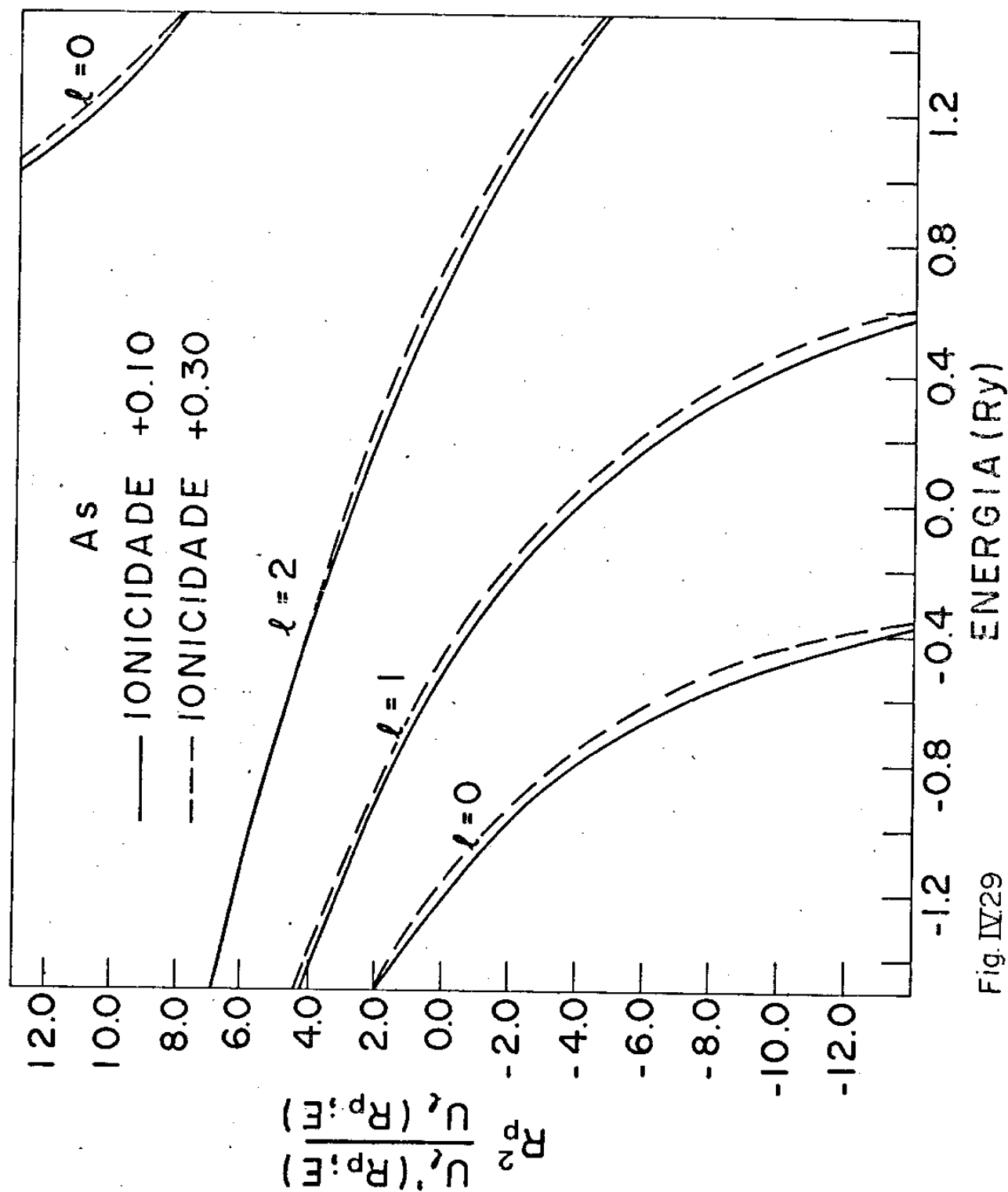


Fig. IV.29

Níveis de Energia (R_y) obtidas no ponto Γ da Zona de Brillouin (para cada ionicidade e potencial) usadas no cálculo $\vec{k} \cdot \vec{p}$ para GaAs. Representamos as faixas de energia pelas representações irredutíveis correspondentes, onde para cada faixa Γ_n , m é a m -ésima faixa que se transforma de acordo com a representação irredutível Γ_n

NÍVEL	IONICIDADE 0.0 %		IONICIDADE 10.0 %	IONICIDADE 20.0 %	IONICIDADE 25.0 %	IONICIDADE 30.0 %
	$\bar{V} = 0.8329 R_y$ Gap = 1.583 eV	$V_C = 0.8520 R_y$ Gap = 1.520 eV	$\bar{V} = 0.8737 R_y$ Gap = 1.520 eV	$\bar{V} = 0.9177 R_y$ Gap = 1.444 eV	$\bar{V} = 0.9412 R_y$ Gap = 1.420 eV	$\bar{V} = 0.9657 R_y$ Gap = 1.375 eV
1 Γ_1	-0.6954	-0.6807	-0.6775	-0.6614	-0.6542	-0.6475
2 Γ_1	0.3187	0.3296	0.3324	0.3445	0.3499	0.3551
3 Γ_1	0.7923	0.7990	0.8013	0.8098	0.8137	0.8175
4 Γ_1	1.2421	1.2438	1.2443	1.2464	1.2473	1.2483
1 Γ_{12}	-1.2349	-1.2161	-1.2085	-1.1839	-1.1610	-1.1624
2 Γ_{12}	1.0704	1.0788	1.0811	1.0906	1.0941	1.0991
1 Γ_{15}	-1.2191	-1.2002	-1.1926	-1.1681	-1.1539	-1.1465
2 Γ_{15}	0.2024	0.2179	0.2213	0.2384	0.2461	0.2533
3 Γ_{15}	0.6782	0.6871	0.6897	0.7002	0.7049	0.7094
4 Γ_{15}	1.1359	1.1393	1.1402	1.1441	1.1461	1.1475
						$V_C = -0.9250 R_y$ Gap = 1.520 eV
						-0.6786
						0.3325
						0.6028
						1.2445
						-1.2025
						1.0813
						-1.1866
						0.2204
						0.6907
						1.1406

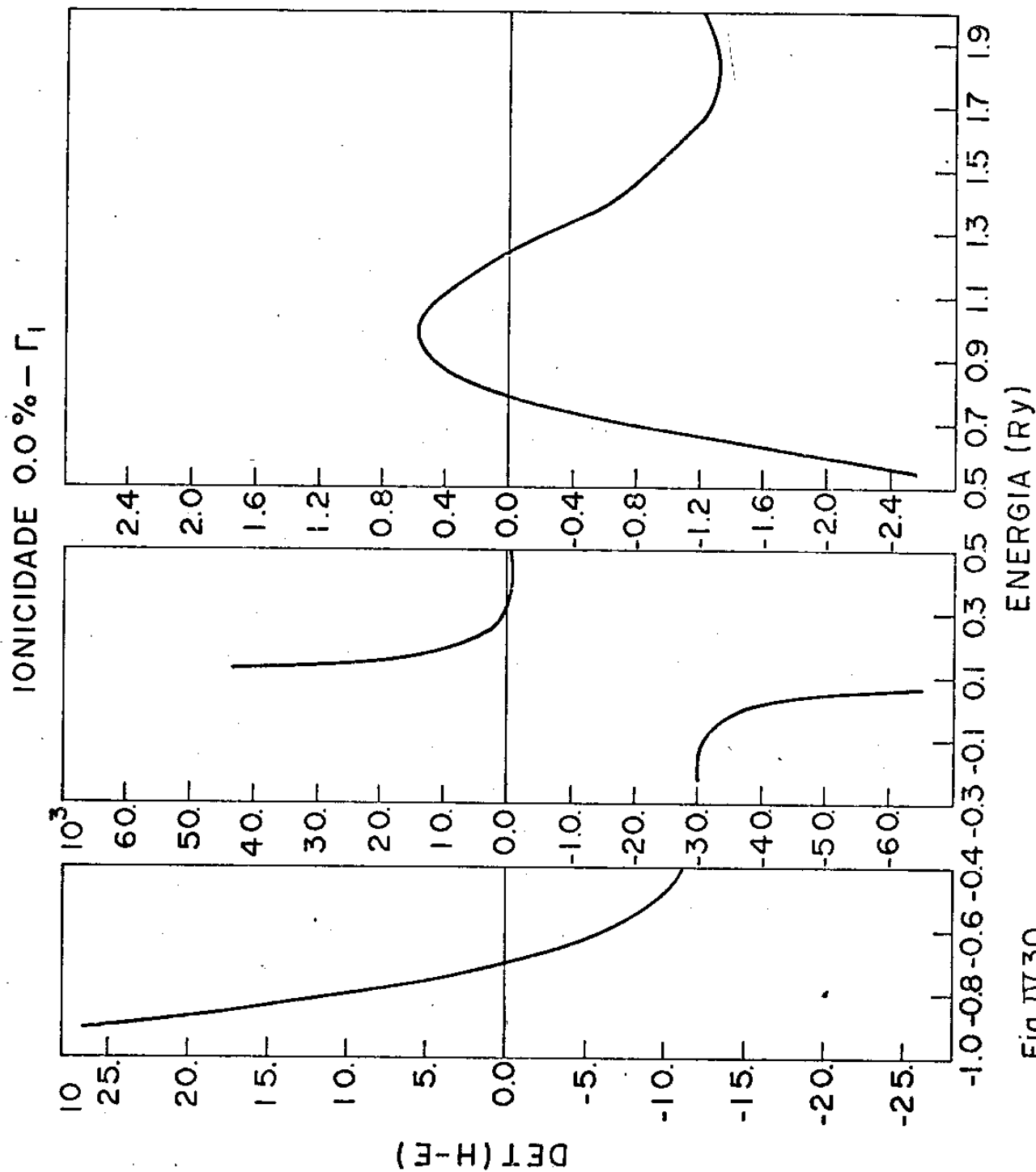


Fig. IV.30

IONICIDADE 0.0% - Γ_{12}

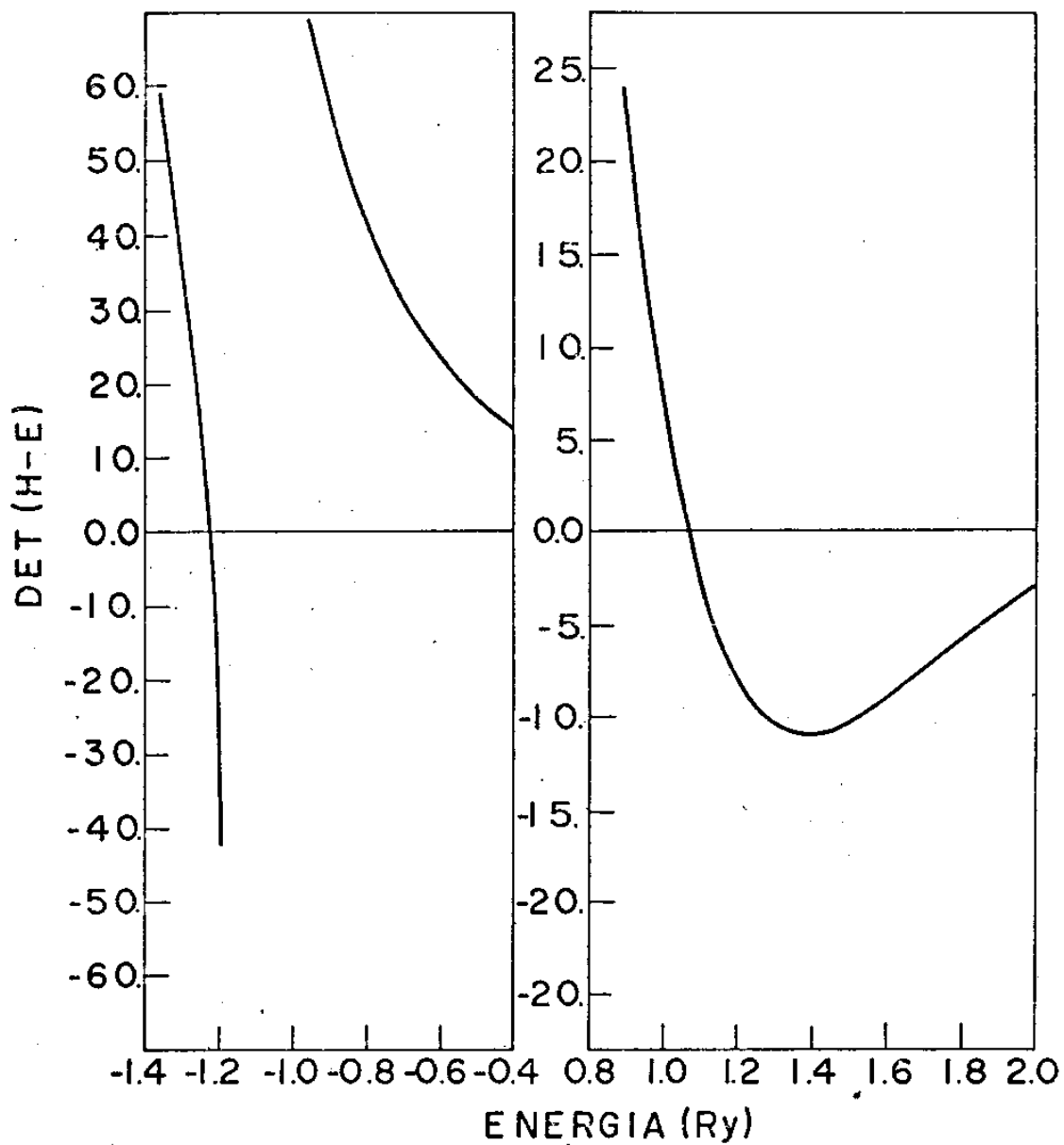


Fig. IV.31

IONICIDADE 0.0% - Γ_{15}

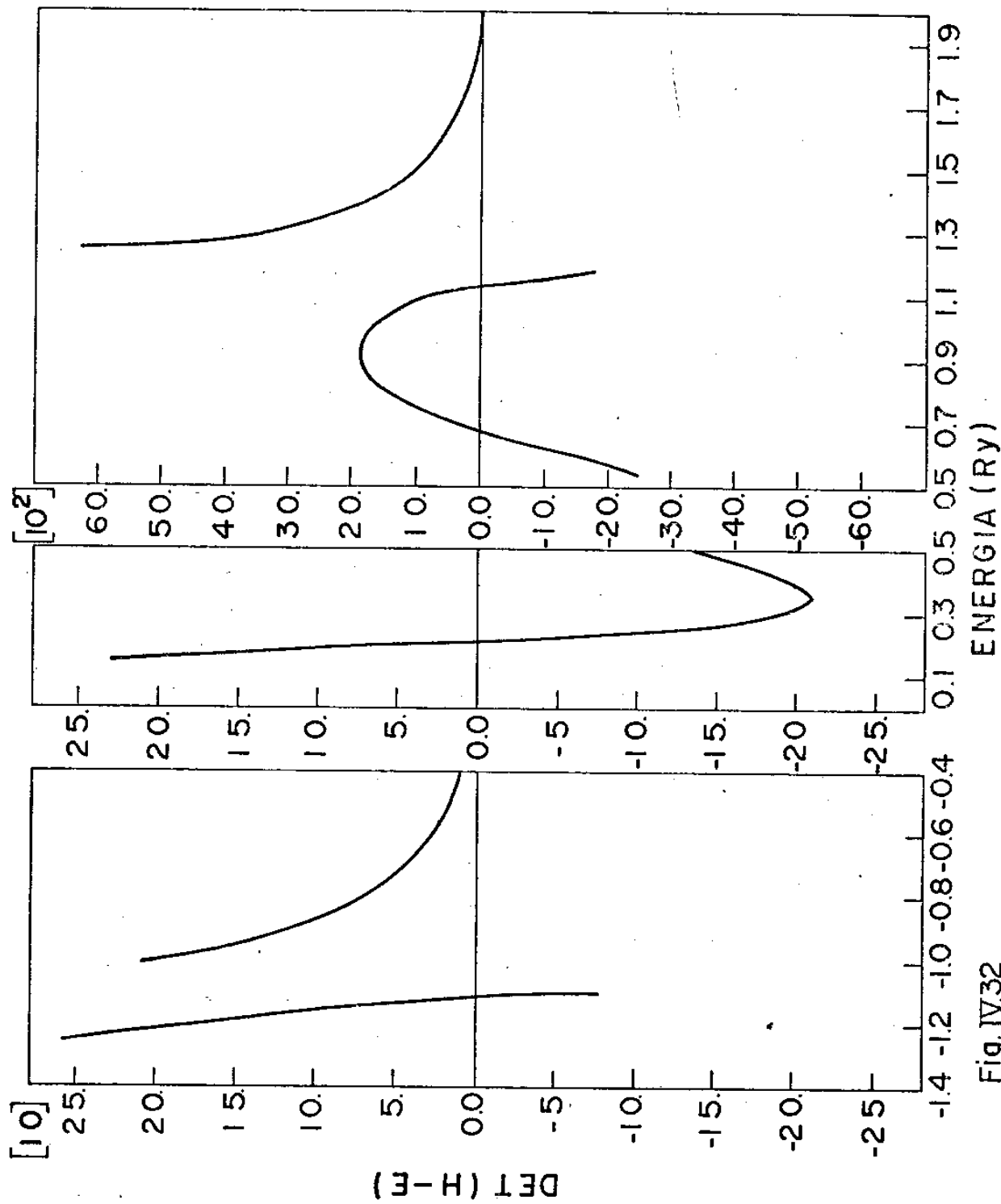


Fig. IV.32

TABELA IV, 13- Composição das funções de onda no ponto Γ

Ionacidade 0.0 % $\bar{V} = -0.8329 \text{ Ry}$

NÍVEL	ENERGIA (R_y)	ONDA PLANA	$\ell = 0$		$\ell = 1$		$\ell = 2$		$\ell = 3$		RESTO
			Ga	As	Ga	As	Ga	As	Ga	As	
$1\Gamma_1$	-0.6954	0.2276	0.0649	0.7063	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0009	0.0002	0.0001
$2\Gamma_1$	0.3187	0.4292	0.2905	0.2729	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0024	0.0049	0.0002
$3\Gamma_1$	0.7923	0.6503	0.2847	0.0079	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0014	0.0543	0.0014
$4\Gamma_1$	1.2421	0.9121	0.0487	0.0195	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0022	0.0038	0.0136
$1\Gamma_{12}$	-1.2349	0.0080	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.9914	0.0004	0.0000	0.0000	0.0002
$2\Gamma_{12}$	1.0704	0.5548	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0561	0.3867	0.0000	0.0000	0.0023
$1\Gamma_{15}$	-1.2191	0.0080	0.0000	0.0000	0.0000	0.0018	0.9891	0.0004	0.0000	0.0000	0.0005
$2\Gamma_{15}$	0.2024	0.1855	0.0000	0.0000	0.0175	0.7764	0.0186	0.0007	0.0012	0.0000	0.0001
$3\Gamma_{15}$	0.6782	0.5319	0.0000	0.0000	0.2526	0.0049	0.0000	0.2051	0.0005	0.0034	0.0012
$4\Gamma_{15}$	1.1359	0.8219	0.0000	0.0000	0.0504	0.0167	0.0176	0.0244	0.0054	0.0628	0.0007

TABELA IV.14- COMPOSIÇÃO DAS FUNÇÕES DE ONDA NO PONTO F

IONICIDADE 10.0% $\bar{V} = -0.8737$ Ry

NÍVEL	ENERGIA (Ry)	ONDA PLANA	$\ell = 0$		$\ell = 1$		$\ell = 2$		$\ell = 3$		RESTO
			Ga	As	Ga	As	Ga	As	Ga	As	
$1\Gamma_1$	-0.6775	0.2321	0.0653	0.7014	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0008	0.0002	0.0001
$2\Gamma_1$	0.3324	0.4361	0.2790	0.2777	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0024	0.0045	0.0002
$3\Gamma_1$	0.8013	0.6444	0.2913	0.0069	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0013	0.0546	0.0014
$4\Gamma_1$	1.2443	0.9097	0.0510	0.0200	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0022	0.0035	0.0135
$1\Gamma_{12}$	-1.2085	0.0081	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.9913	0.0004	0.0000	0.0000	0.0002
$2\Gamma_{12}$	1.0811	0.5591	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0563	0.3823	0.0000	0.0000	0.0023
$1\Gamma_{15}$	-1.1926	0.0081	0.0000	0.0000	0.0000	0.0018	0.9890	0.0005	0.0000	0.0000	0.0005
$2\Gamma_{15}$	0.2213	0.1877	0.0000	0.0000	0.0173	0.7742	0.0188	0.0006	0.0011	0.0000	0.0001
$3\Gamma_{15}$	0.6897	0.5363	0.0000	0.0000	0.2500	0.0047	0.0001	0.2037	0.0005	0.0036	0.0012
$4\Gamma_{15}$	1.1402	0.8243	0.0000	0.0000	0.0503	0.0166	0.0173	0.0231	0.0054	0.0623	0.0007

TABELA IV.15- COMPOSIÇÃO DAS FUNÇÕES DE ONDA NO PONTO Γ IONICIDADE 30.0 % $V_c = -0.9250$ Ry

NÍVEL	ENERGIA (Ry)	ONDA PLANA	$\ell = 0$			$\ell = 1$			$\ell = 2$			$\ell = 3$			RESTO
			Ga	As		Ga	As		Ga	As		Ga	As		
$1\Gamma_1$	-0.6786	0.2312	0.0647	0.7029		0.0000	0.0000		0.0000	0.0000		0.0008	0.0002		0.0002
$2\Gamma_1$	0.3325	0.4389	0.2773	0.2766		0.0000	0.0000		0.0000	0.0000		0.0024	0.0045		0.0002
$3\Gamma_1$	0.8028	0.6433	0.2925	0.0067		0.0000	0.0000		0.0000	0.0000		0.0013	0.0548		0.0014
$4\Gamma_1$	1.2445	0.9095	0.0514	0.0200		0.0000	0.0000		0.0000	0.0000		0.0022	0.0034		0.0135
$1\Gamma_{12}$	-1.2025	0.0082	0.0000	0.0000		0.0000	0.0000		0.9913	0.0004		0.0000	0.0000		0.0002
$2\Gamma_{12}$	1.0813	0.5589	0.0000	0.0000		0.0000	0.0000		0.0562	0.3826		0.0000	0.0000		0.0023
$1\Gamma_{15}$	-1.1866	0.0081	0.0000	0.0000		0.0000	0.0018		0.9890	0.0004		0.0000	0.0000		0.0005
$2\Gamma_{15}$	0.2204	0.1872	0.0000	0.0000		0.0172	0.7749		0.0188	0.0006		0.0012	0.0000		0.0001
$3\Gamma_{15}$	0.6907	0.5366	0.0000	0.0000		0.2493	0.0046		0.0000	0.2042		0.0005	0.0035		0.0012
$4\Gamma_{15}$	1.1406	0.8243	0.0000	0.0000		0.0503	0.0167		0.0173	0.0229		0.0054	0.0623		0.0006

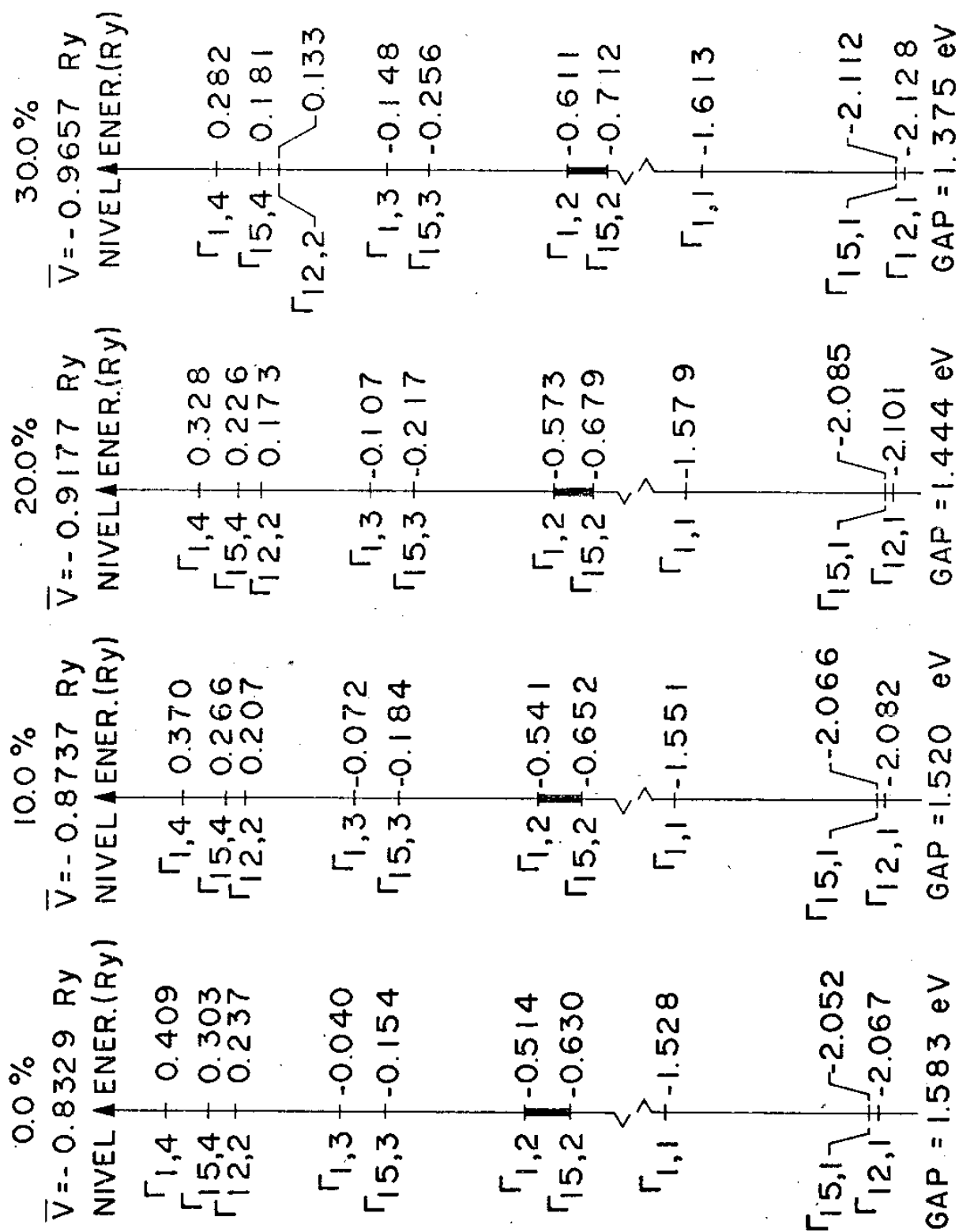


Fig. IV.33 - Níveis de energia obtidos pelo método APW no ponto Γ da zona de Brillouin para o GaAs com ionicidade 0.0, 10.0, 20.0 e 30.0% (Níveis de energia em valores absolutos).

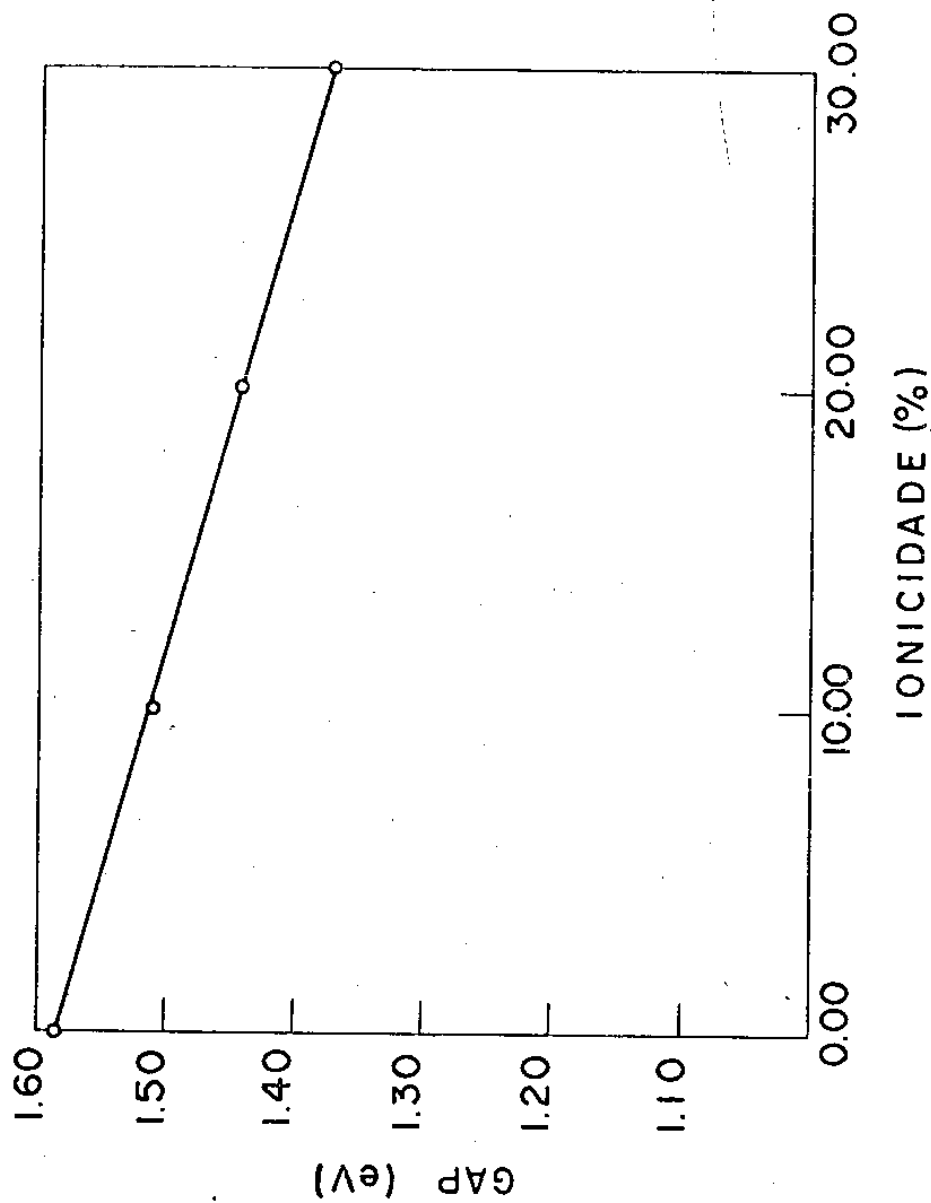


Fig. IV.34 - Variação do "GAP" com a ionicidade

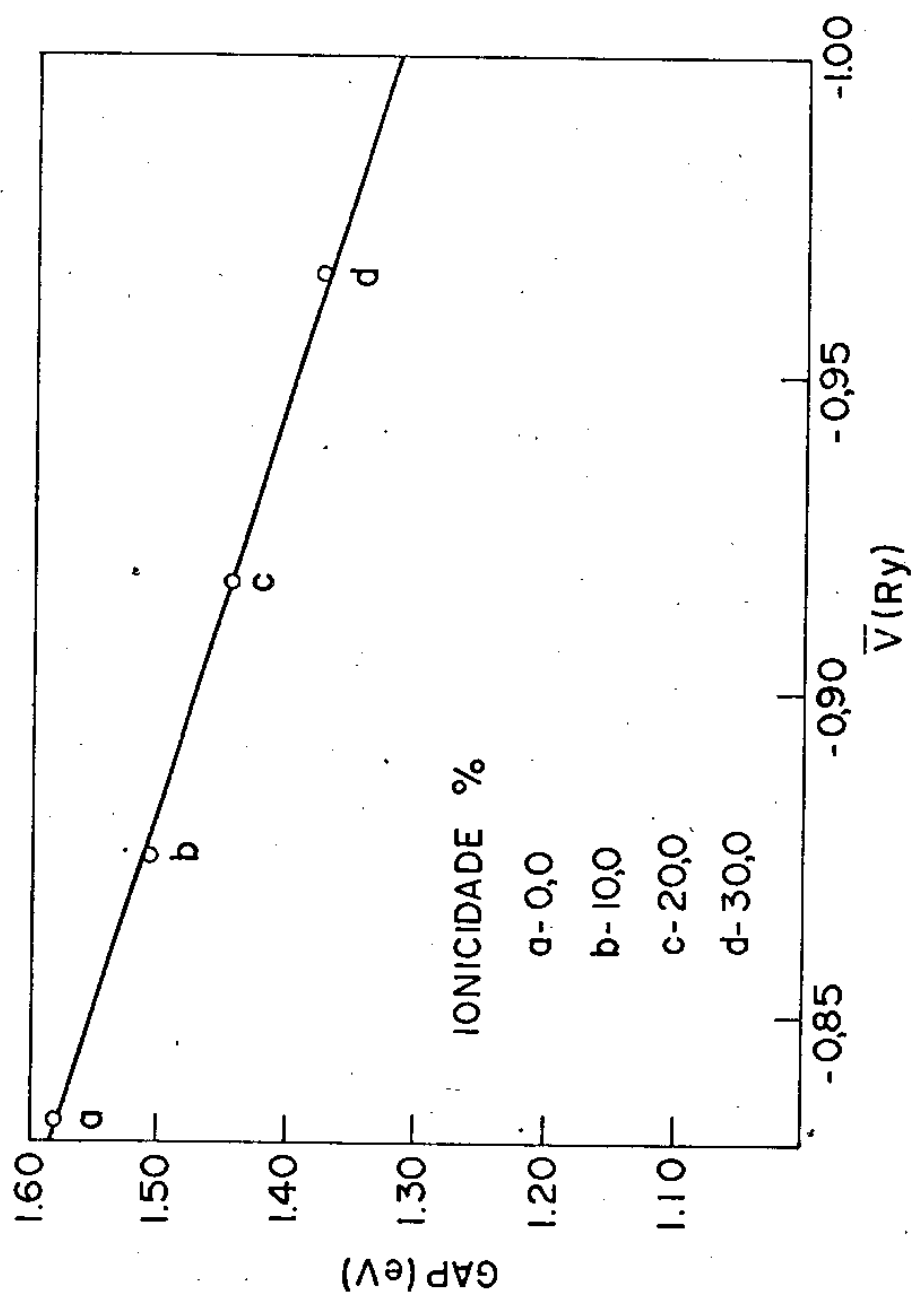


Fig.IV. 35-Variação do "GAP" com o Potencial Médio- $\bar{V}$
(Para cada ionicidade) fora das esferas.

TABELA IV.16- VARIAÇÃO DOS NÍVEIS DE ENERGIA DO "GAP" COM O POTENCIAL CONSTANTE

(Ionicidade do GaAs : 0.0%)

Potencial Constante V_c (Ry)	Nível Γ_{15v} Energia		Nível Γ_{1c} Energia		GAP	
	Relativa (Ry)	Absoluta (Ry)	Relativa (Ry)	Absoluta (Ry)	(Ry)	(eV)
- 0.8329	0.2024	- 0.6305	0.3187	-0.5142	0.1163	1.583
- 0.8500	0.2163	- 0.6337	0.3285	-0.5215	0.1122	1.527
- 0.8515	0.2175	- 0.6340	0.3293	-0.5222	0.1118	1.521
- 0.8520	0.2179	- 0.6341	0.3296	-0.5224	0.1117	1.520
- 0.8530	0.2187	- 0.6343	0.3302	-0.5228	0.1115	1.517
- 0.8550	0.2203	- 0.6347	0.3313	-0.5237	0.1110	1.510

TABELA IV.17 VARIACÃO DOS NÍVEIS DE ENERGIA DO "GAP" COM O POTENCIAL CONSTANTE

(Ionicidade do GaAs : 30.00%)

Potencial Constante V_c (Ry)	Nível Γ_{15v}		Nível Γ_{1c}		GAP	
	Relativa (Ry)	Absoluta (Ry)	Relativa (Ry)	Absoluta (Ry)	(Ry)	(eV)
- 0.9657	0.2533	- 0.7124	0.3551	- 0.6106	0.1018	1.375
- 0.9400	0.2325	- 0.7075	0.3408	- 0.5992	0.1083	1.474
- 0.9300	0.2244	- 0.7056	0.3353	- 0.5947	0.1108	1.508
- 0.9250	0.2204	- 0.7046	0.3325	- 0.5925	0.1121	1.520
- 0.9200	0.2163	- 0.7073	0.3296	- 0.5903	0.1133	1.542

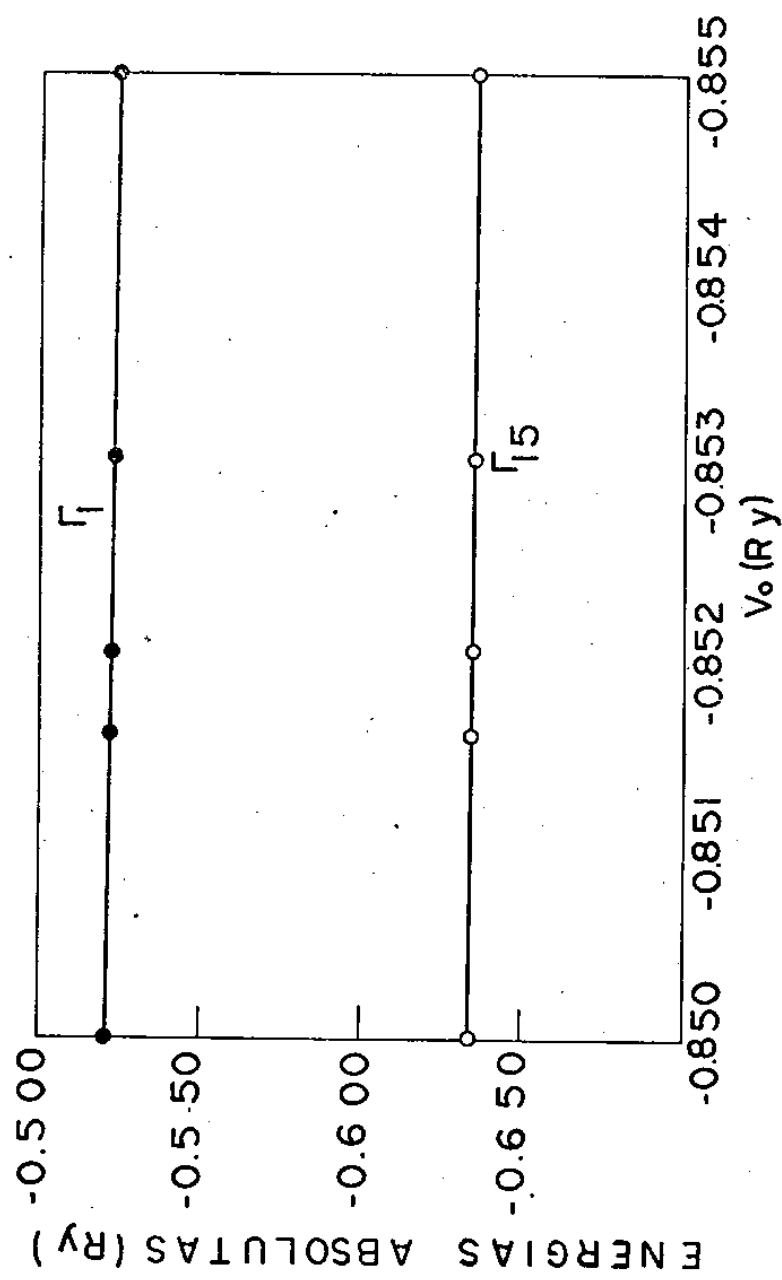


Fig. IV 36 - Variação dos níveis de energia do "GAP" com o potencial fora das esferas.
(ionicidade: 0.0 %)

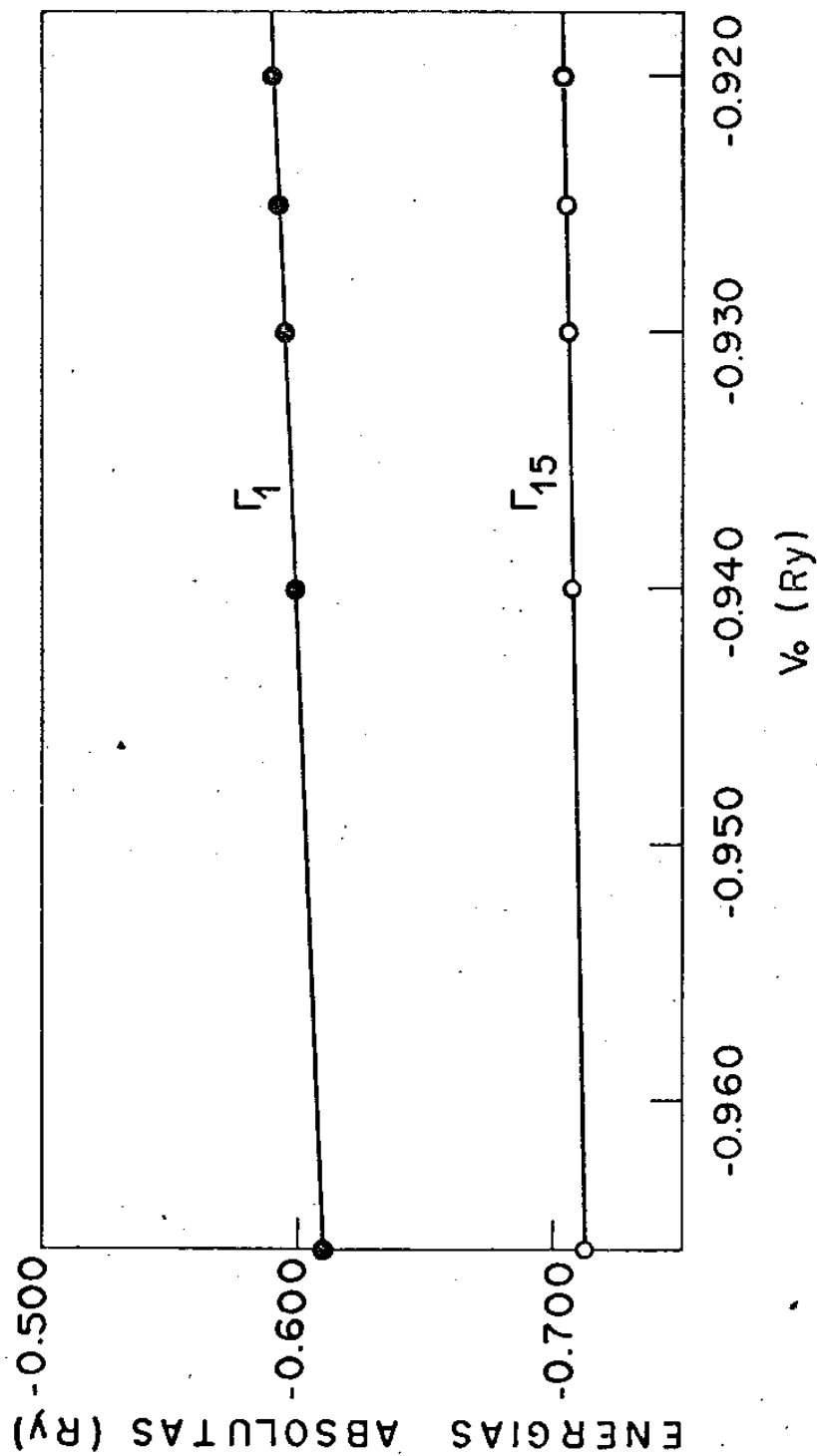
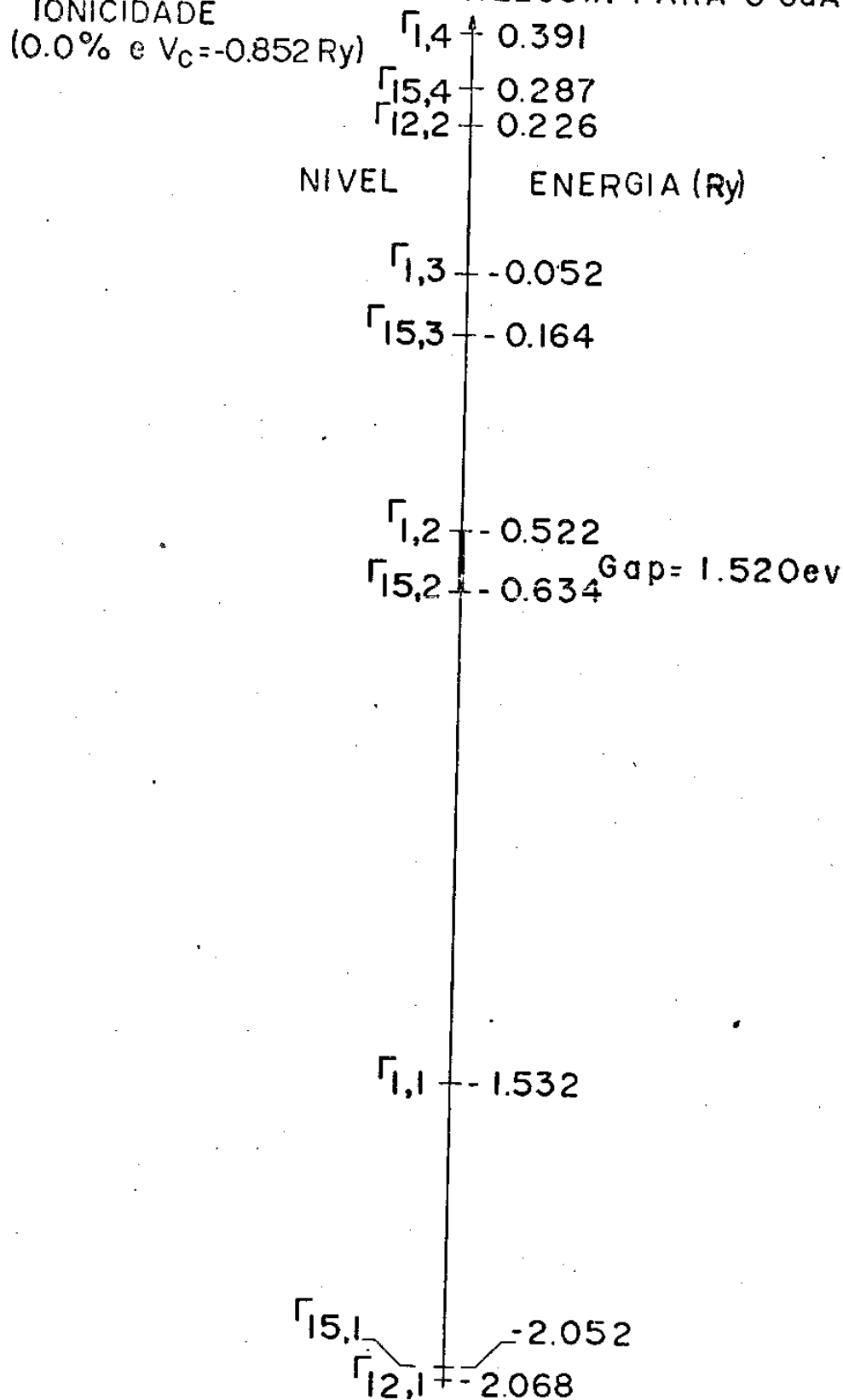


Fig. IV. 37- Variação dos níveis de energia do "GAP" com o potencial fora das esferas (ionicidade; 30.00 %)

Fig. IV.38 -

NIVEIS DE ENERGIA OBTIDOS PELO MÉTODO APW NO
PONTO Γ DA ZONA DE BRILLOUIN PARA O GaAs COM
IONICIDADE



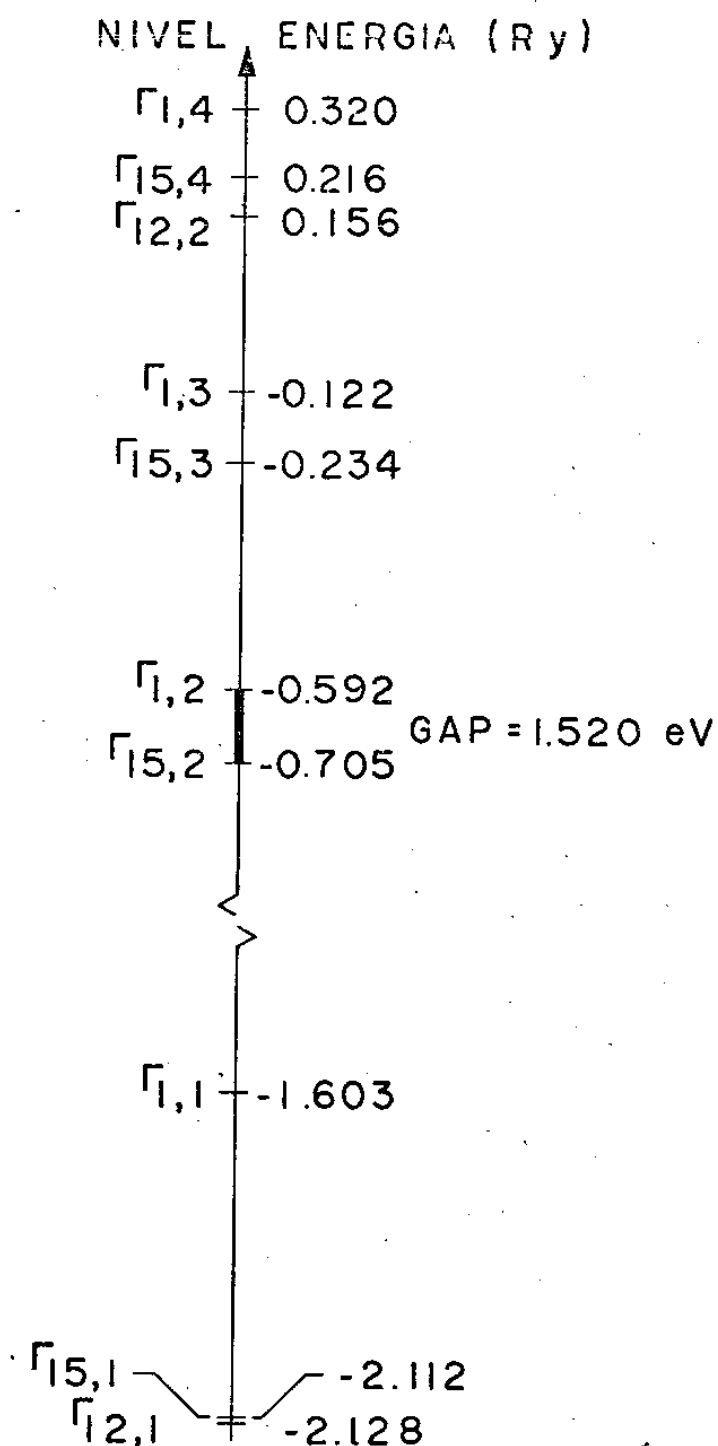
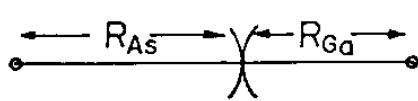


Fig. IV39- Níveis de energia obtidos pelo método APW no ponto Γ da zona BRILLOUIN para o GaAs com ionicidade de 30.00 % e $V_c = -0.925$ Ry.

Comportamento do "Gap" com a variação dos raios das esferas "muffin-tin"
 -O potencial fora das esferas foi mantido constante $\bar{V}_c = -0.8329 \text{ Ry}$ e a
 ionicidade = 0.0 %

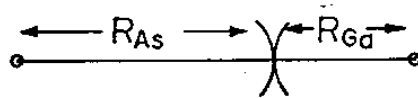


$$R_{As} > R_{Ga}$$

$$R_{As} = 2.590 \text{ ua}$$

$$R_{Ga} = 2.036 \text{ ua}$$

$$\text{Gap} = 1.583 \text{ eV}$$

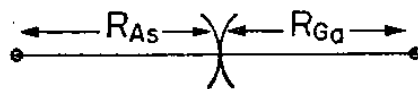


$$R_{As} \gg R_{Ga}$$

$$R_{As} = 2.821 \text{ ua}$$

$$R_{Ga} = 1.805 \text{ ua}$$

$$\text{Gap} = 2.524 \text{ eV}$$

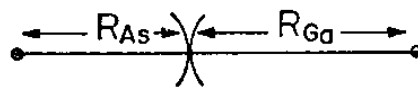


$$R_{As} = R_{Ga}$$

$$R_{As} = 2.313 \text{ ua}$$

$$R_{Ga} = 2.313 \text{ ua}$$

$$\text{Gap} = 1.792 \text{ eV}$$

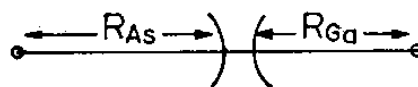


$$R_{As} < R_{Ga}$$

$$R_{As} = 2.036 \text{ ua}$$

$$R_{Ga} = 2.590 \text{ ua}$$

$$\text{Gap} = \text{Invertido}$$

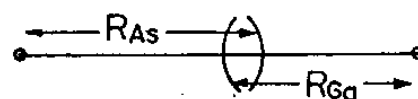


$$(R_{As} + R_{Ga}) < \frac{\sqrt{3}}{4} a$$

$$R_{As} = 2.400 \text{ ua}$$

$$R_{Ga} = 1.900 \text{ ua}$$

$$\text{Gap} = 1.284 \text{ eV}$$



$$(R_{As} + R_{Ga}) > \frac{\sqrt{3}}{4} a$$

$$R_{As} = 2.780 \text{ ua}$$

$$R_{Ga} = 2.172 \text{ ua}$$

$$\text{Gap} = 1.814 \text{ eV}$$

Fig. IV 40

Variação dos níveis de energia com o número de vetores ($n_{\vec{k}_m}$) e o momento angular orbital (ℓ).

(Ionicidade 10.0 %, $\Gamma_{15} \rightarrow \Gamma_1$ região do "Gap")

TABELA IV.19

Número de Vetores	ENERGIA (R) EM Γ_{15}		
	$\ell = 13$	$\ell = 10$	$\ell = 7$
15	0.22135	0.22135	0.22133
12	0.22167	0.22167	0.22165
9	0.23012	0.23011	0.23010
6	0.24288	0.24290	0.24288

TABELA IV.20

Número de Vetores	ENERGIA (R) EM Γ_1		
	$\ell = 13$	$\ell = 10$	$\ell = 7$
15	0.33235	0.33235	0.33229
12	0.33250	0.33250	0.33246
9	0.33258	0.33258	0.33255
6	0.33434	0.33434	0.33433

TABELA IV.21 - Variação dos níveis de energia com o número de vetores (n_k^+) e o momento angular orbital (ℓ) [ionidade 10.0%, nível $^2\Gamma_{12}$]

Número de Vetores	ENERGIA (R) EM $^2\Gamma_{12}$		
	$\ell = 13$	$\ell = 10$	$\ell = 7$
15	1.08107	1.08106	1.08101
12	1.08143	1.08142	1.08137
9	1.08173	1.08173	1.08167
6	1.08396	1.08396	1.08394

TABELA IV.22

Composição das funções de onda no ponto Γ

Representação Γ_{15}

Resultados obtidos com $\ell = 10$ $n_{k_m}^* = 10$

Ionicidade 0.0 % $\bar{V} = -0.8329$ Ry

ÍVEL	ENERGIA (Ry)	ONDA PLANA	$\ell = 0$		$\ell = 1$		$\ell = 2$		$\ell = 3$		RESTO
			Ga	As	Ga	As	Ga	As	Ga	As	
¹ Γ_{15}	-1.1367	0.0101	0.0000	0.0000	0.0000	0.0024	0.9861	0.0008	0.0000	0.0001	0.0004
² Γ_{15}	0.2076	0.1930	0.0000	0.0000	0.0163	0.7692	0.0191	0.0007	0.0015	0.0000	0.0001
³ Γ_{15}	0.6822	0.5410	0.0000	0.0000	0.2490	0.0047	0.0000	0.1998	0.0005	0.0042	0.0007
⁴ Γ_{15}	1.1460	0.8240	0.0000	0.0000	0.0499	0.0168	0.0175	0.0237	0.0056	0.0618	0.0006

CAPÍTULO V

O MÉTODO $\vec{k} \cdot \vec{p}$ V.1 - Introdução

Dois conjuntos completos de funções ortonormais foram amplamente utilizados, até 1955, na resolução de problemas relacionados com as propriedades de elétrons em sólidos: as funções de Bloch, autofunções do Hamiltoniano de um elétron e caracterizadas por um índice de faixa n e um vetor de onda $\vec{k}$, e as funções de Wannier, definidas em termos do conjunto de Bloch e caracterizadas por um índice de faixa n e um vetor de posição da rede $\vec{R}_m$.

Em 1955, entretanto, Luttinger e Kohn⁶¹ introduziram um novo conjunto completo de funções. Mostraram eles que, se as funções de Bloch são conhecidas num ponto particular $\vec{k}_0$ do espaço recíproco, então é possível construir, a partir delas, um conjunto de funções, caracterizado por um índice de faixa n e um vetor de onda $\vec{k}$, o qual é diferente do conjunto de funções de Bloch para este ponto $\vec{k}$.

Sendo o conjunto de Kohn-Luttinger completo, as funções de Bloch em qualquer ponto $\vec{k}$ podem ser expandidas em termos daquele conjunto e os coeficientes na expansão podem ser determinados através da diagonalização de uma matriz secular. No caso não-relativístico, os termos diagonais da matriz secular envolvem o vetor $\vec{k} = \vec{k} - \vec{k}_0$ e os autovalores de energia em $\vec{k}$ (a serem determinados) e em $\vec{k}_0$ (conhecidos). Já os termos fora da diagonal da matriz secular envolvem os elementos de matriz do operador $\vec{k} \cdot \vec{p}$ entre funções de Bloch no ponto $\vec{k}_0$, sendo p o momento

linear. Obtemos, assim, um método de calcular faixas de energia num ponto qualquer da zona de Brillouin, o qual é denominado $\vec{K}.\vec{p}$, devido à forma dos termos não diagonais.

Cardona e Pollak^{62,63} foram os primeiros a introduzir este método, calculando as faixas de energia do GaAs⁶² e do germânio e silício. Os valores utilizados por eles, para os gaps de energia e os elementos de matriz do momento no ponto $\vec{k}_0 = 0$, foram, alguns, obtidos através de dados de ressonância ciclotrônica e medidas óticas e os outros ajustados até que gaps de energia resultantes em outros pontos coincidissem com dados obtidos experimentalmente através de reflexão de luz na região do ultra-violeta.

Parada^{22,23}, entretanto, mostrou que é possível se obter bons resultados, partindo-se de um cálculo de primeiros princípios, isto é, calculando-se os níveis de energia e elementos de matriz do momentum no ponto $\vec{k}_0$ e diagonalizando-se, para cada $\vec{k}$, a matriz secular dos coeficientes da expansão, utilizando-se um número razoável de níveis em $\vec{k}_0$. A aplicação foi feita para o PbTe.

Na Seção V.2 discutimos a teoria relacionada com o método $\vec{K}.\vec{p}$ na sua versão não-relativística, enquanto que na Seção V.3 a expressão para o elemento de matriz de p entre funções de Bloch obtidas através de um cálculo APW é apresentada.

V.2 - O Método $\vec{K}.\vec{p}$ Não-Relativístico

Obtidas as autofunções do Hamiltoniano não-relativístico de um eletrón num ponto $\vec{k}_0$ da zona de Brillouin, soluções da equação estacionária de Schrodinger

$$H \psi_{n,i}^{\Gamma_{\alpha}}(\vec{k}_0, \vec{r}) = E_n(\vec{k}_0) \psi_{n,i}^{\Gamma_{\alpha}}(\vec{k}_0, \vec{r}) \quad (V.1)$$

onde n é o índice de faixa e $\psi_{n,i}^{\Gamma_{\alpha}}(\vec{k}_0, \vec{r})$ se transforma de acordo com o parceiro i da representação irredutível Γ_{α} do grupo $G(\vec{k}_0)$, podemos construir as funções de Kohn-Luttinger

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

Como esse conjunto é completo, podemos, então, expandir as funções de Bloch no ponto k em termos dele, obtendo

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

onde na somatória deve-se considerar todos os parceiros de todos os níveis obtidos em $\vec{k}_0$. Substituindo-se (V.3) em (V.1), obtemos:

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

sendo, como antes, $\vec{k} = \vec{k} - \vec{k}_0$. Multiplicando ambos os membros de (V.4) por $\chi_{m,i}^*(\vec{k}, \vec{r})$ e integrando no volume do cristal, obtemos

$$\begin{aligned} \sum_{m,j} C_{n,m}^{i,j} \left\{ \left[E_m(\vec{k}_0) + \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m} - E_n(\vec{k}) \right] \delta_{mm'} \delta_{i,j} + \frac{\hbar}{m} \vec{k} \cdot \vec{p} \right\} \\ \psi_{m,j}^{\Gamma_{\alpha}(\vec{k}_0)}(\vec{k}_0, \vec{r}) = 0 \end{aligned} \quad (V.5)$$

Mas, para que o sistema (V.5) tenha solução, é necessário que:

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

Logo, resolvendo esse sistema encontramos os níveis de energia e os coeficientes da expansão.

O elemento $\vec{p}_{m,m'}^{i,j}$ que aparece em em (V.5) e (V.6) é definido como

$$\vec{p}_{m,m'}^{i,j} = \int_{\text{cristal}} d^3r \psi_{m,i}^*(\vec{k}, \vec{r}) \vec{p} \psi_{m,j}(\vec{k}, \vec{r}) \quad (V.7)$$

Entretanto, a matriz secular (V.6) tem dimensão infinita, o que nos obriga a truncá-la, considerando um número finito de níveis de energia em $\vec{k}_0$. Como normalmente estamos mais interessados nas faixas de energia em torno do gap, então, consideramos os níveis nessa região. Parada^{22,23}, por exemplo, nos cálculos para o PbTe, utilizou uma matriz de dimensão 30, obtendo excelentes resultados. No cálculo das faixas de energia nos eixos de simetria, apresentado no capítulo seguinte, utilizamos todos os níveis obtidos no ponto Γ , produzindo uma matriz secular de dimensão 20.

Os resultados obtidos através do método $\vec{k} \cdot \vec{p}$ dependem não apenas do número de níveis em $\vec{k}_0$ utilizados, mas também da precisão com que foram obtidas as suas energias e as funções de onda.

V.3 - Elementos da Matriz do Momento

De um modo geral, estamos interessados no cálculo de elementos de matriz de um operador θ entre funções de Bloch obtidas num ponto $\vec{k}_0$ da zona de Brillouin. Como no método APW, as funções de Bloch são escritas como uma combinação linear de SAPW's, então precisamos conhecer o elemento de matriz do operador θ entre duas SAPW's.

Sejam duas SAPW's

$$\psi_{\Gamma_{\Omega}, E; IJ}^{\text{SAPW}}(\vec{k}, \vec{r}) = \sum_{\substack{R \\ \text{grupo } \vec{k}_0}} \Gamma_{\Omega}(R)_{IJ}^* R \psi_E^{\text{APW}}(\vec{k}_1, \vec{r}) \quad (\text{V.8})$$

$$\psi_{\Gamma_{\omega}, E; ij}^{\text{SAPW}}(\vec{k}, \vec{r}) = \sum_{\substack{R \\ \text{grupo } \vec{k}_0}} \Gamma_{\omega}(R)_{ij}^* R \psi_E^{\text{APW}}(\vec{k}_j, \vec{r}) \quad (\text{V.9})$$

onde $\vec{k}_1 = \vec{k}_0 + \vec{k}_1$ e $\vec{k}_j = \vec{k}_0 + \vec{k}_j$. A função (V.8) se transforma como o parceiro I da representação irredutível Γ_{Ω} do grupo do vetor de onda $\vec{k}_0$ e (V.9) de acordo com o parceiro i da representação irredutível Γ_{ω} do mesmo grupo. J e j são os índices de coluna. Queremos calcular, portanto

$$\langle \psi_{\Gamma_{\Omega}, E; IJ}^{\text{SAPW}}(\vec{k}_1, \vec{r}) | \theta | \psi_{\Gamma_{\omega}, E; ij}^{\text{SAPW}}(\vec{k}_j, \vec{r}) \rangle \quad (\text{V.10})$$

Fazendo uso do Teorema fundamental das representações irredutíveis^{64, 66}

$$\sum_R \Gamma_{\omega}(R)_{ij}^* \Gamma_{\omega}(R)_{1j'} = \frac{G}{n_{\omega}} \delta_{11'} \delta_{jj'} \delta_{\omega\omega'} \quad (\text{V.11})$$

onde G é o número de elementos do grupo e n_ω a dimensão da representação irredutível Γ_ω , e lembrando que

$$\Gamma_\omega(RT)_{ij}^* = \sum_\ell \Gamma_\omega(R)_{i\ell}^* \Gamma_\omega(T)_{\ell j}^* \quad (V.12)$$

podemos escrever que

$$\langle \psi_{\Gamma_{\Omega,E;IJ}}^{\text{SAPW}}(\vec{k}_i, \vec{r}) | \theta | \psi_{\Gamma_{\omega,E;IJ}}^{\text{SAPW}}(\vec{k}_j, \vec{r}) \rangle = \delta_{Ii} \delta_{\Omega\omega} \frac{G}{n_\omega} \langle \psi^{\text{APW}}(\vec{k}_i, \vec{r}) | \theta | \psi_{\Gamma_{\omega,E;IJ}}^{\text{SAPW}}(\vec{k}_j, \vec{r}) \rangle \quad (V.13)$$

Assim sendo, o cálculo do elemento de matriz entre duas SAPW's fica reduzido ao cálculo do elemento de matriz entre uma APW e uma SAPW.

Utilizando a definição da função APW, isto é

$$\psi_{E_a}^{\text{APW}}(\vec{k}_i, \vec{r}) = \delta e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}} + \rho \sum_p e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}_p} 4\pi \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m=-\ell}^{\ell} i^\ell j_\ell(k_i R_p) \frac{|U_\ell^a(r)|}{U_\ell^a(R_p)} Y_{\ell m}^*(\theta_i', \phi_i') Y_{\ell m}(\theta', \phi') \quad (\text{esferas}) \quad (V.14)$$

$$\psi_{E_b}^{\text{APW}}(\vec{k}_j, \vec{r}) = \delta e^{i\vec{k}_j \cdot \vec{r}} + \rho \sum_p e^{i\vec{k}_j \cdot \vec{r}_p} 4\pi \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m=-\ell}^{\ell} i^\ell j_\ell(k_j R_p) \frac{|U_\ell^b(r)|}{U_\ell^b(R_p)} Y_{\ell m}^*(\theta_j, \phi_j) Y_{\ell m}(\theta', \phi') \quad (\text{esferas})$$

$$\frac{|U_\ell^b(r)|}{U_\ell^b(R_p)} Y_{\ell m}^*(\theta_j, \phi_j) Y_{\ell m}(\theta', \phi') \quad (V.15)$$

no caso em que temos vários átomos por cela unitária, então o elemento de matriz do operador $\hat{p}$ pode ser escrito

$$\begin{aligned} \langle \psi_{Ea}^{APW}(\vec{k}_1, \vec{r}) | \hat{p} | \psi_{Eb}^{APW}(\vec{k}_j, \vec{r}) \rangle = \\ \frac{k_{1z} + k_{jz}}{\Omega} \left| \Omega \delta_{1j} - \sum_p e^{i(\vec{k}_j - \vec{k}_1) \cdot \vec{r}_p} \frac{4\pi R_p j_1(|\vec{k}_j - \vec{k}_1| R)}{|\vec{k}_j - \vec{k}_1|} \right| + \sum_p \frac{4\pi}{\Omega} e^{i(\vec{k}_j - \vec{k}_1) \cdot \vec{r}_p} \cdot \\ \sum_{\ell=0}^{\infty} \left| j_{\ell}(k_1 R_p) j_{\ell+1}(k_j R_p) F(\ell, j, 1) I_p(a, b, c, 1) + j_{\ell+1}(k_1 R_p) j_{\ell}(k_j R_p) F(\ell, 1, j) I_p(a, b, \ell, 2) \right| \quad (V.16) \end{aligned}$$

onde escolhemos o eixo z na direção de $\vec{p}$ e

$$\begin{aligned} F(\ell, j, 1) = \cos \theta'_j p'_{\ell+1}(\cos \alpha) - \cos \theta'_1 p'_{\ell}(\cos \alpha) \\ = 4\pi \sum_m \left| \frac{(\ell+1)^2 - m^2}{4(\ell+1)^2 - 1} \right|^{1/2} Y_{\ell m}(\theta'_1, \phi'_1) Y_{\ell+1, m}(\theta'_j, \phi'_j) \end{aligned}$$

sendo α é o ângulo entre $\vec{k}_1$ e $\vec{k}_j$, $\cos \theta'_1 = k_{1z}/k_1$, $\cos \theta'_j = k_{jz}/k_j$ e

$$I_p(a, b, \lambda, 1) = \frac{R_p^2}{p_\lambda^a(R_p) p_{\lambda+1}^b(R_p)} \int_0^R \left\{ p_\lambda^a(r') |p_{\lambda+1}^b(r')|^2 - p_{\lambda+1}^b(r') |p_\lambda^a(r')|^2 \right\} +$$

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

$$\text{com } p_\lambda^a(r') = r' U_\lambda^a(r') \quad \text{e}$$

$$I_p(a, b, \lambda, 2) = I_p(b, a, \lambda, 1)$$

Na expressão (V.16) do elemento de matriz de $\hat{p}$, o primeiro termo entre colchetes vem da integração realizada na região de onda plana, isto é, fora das esferas, enquanto que o segundo termo vem da integração dentro das esferas.

CAPÍTULO VI

CÁLCULO DAS FAIXAS DE ENERGIA NOS EIXOS DE SIMETRIA

VI.1 - Introdução

Vimos, no Capítulo IV, como foram obtidos os níveis de energia e as funções de onda no ponto Γ . Agora, desejamos calcular os níveis de energia e as funções de onda em outros pontos $\vec{k}$ da zona de Brillouin, por exemplo, ao longo dos eixos de simetria $\Delta(1,0,0)$, $\Sigma(1,1,0)$ e $\Lambda(1,1,1)$; para isso, utilizamos o método $\vec{k} \cdot \vec{p}$. Devemos, então, diagonalizar a matriz $\vec{k} \cdot \vec{p}$ para as energias $E_n(\vec{k})$, conhecidas as energias em Γ e os elementos de matriz do momento entre funções de onda naquele ponto.

Não é necessário, entretanto, calcular os elementos de matriz de $\vec{p}$ entre todas as funções de onda em Γ . Podemos eliminar os elementos de matriz que são nulos por regras de seleção.

Consideramos o grupo T_d e o grupo de $\hat{p}_x$ (operações de T_d que não mudam x). Na tabela VI.1 reproduzimos a tabela de caracteres de T_d (tabela A.2) e, na tabela VI.2, a do grupo de $\hat{p}_x$.

TABELA VI.1 - Tabela de caracteres do grupo T_d

	E	$8C_3$	$3C_2$	$6JC_4$	$6JC_2$
Γ_1	1	1	1	1	1
Γ_2	1	1	1	-1	-1
Γ_{12}	2	-1	2	0	0
Γ_{15}	3	0	-1	-1	1
Γ_{25}	3	0	-1	1	-1

TABELA VI.2 - Tabela de caracteres do grupo de $\bar{p}_x$

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

O grupo de p_x é constituído pelas operações $E(\equiv R_1)$, $C_4^2(\equiv R_3)$, $JC_2(\equiv R_{37})$ e $JC_2(R_{40})$, onde o número da operação corresponde ao utilizado por Wood (tabela A.1). Para essas operações, o efeito da aplicação em $\vec{r} \equiv (x, y, z)$ é o seguinte:

$$E \rightarrow x, y, z$$

$$C_4^2 \rightarrow x, -y, -z$$

$$JC_2 \rightarrow x, -z, -y$$

$$JC_2 \rightarrow x, z, y$$

Como cada uma destas operações constitui uma classe, temos quatro representações irredutíveis unidimensionais. Podemos, então, fazer a decomposição das representações irredutíveis de $\bar{p}_x$ nas de T_d , o que é indicado na tabela VI.3

TABELA VI.3 - Tabela de compatibilidade entre as representações irreduzíveis dos grupos Td e $\hat{p}_x$

Γ_1	1	1	1	1	$\Gamma_1 \equiv \Delta_1$
Γ_2	1	1	-1	-1	$\Gamma_2 \equiv \Delta_2$
Γ_{12}	2	2	0	0	$\Gamma_{12} \equiv \Delta_1 + \Delta_2$
Γ_{15}	3	-1	1	1	$\Gamma_{15} \equiv \Delta_1 + \Delta_3 + \Delta_4$
Γ_{25}	3	-1	-1	-1	$\Gamma_{25} \equiv \Delta_2 + \Delta_3 + \Delta_4$

Por meio de transformações unitárias convenientes, podemos transformar as matrizes das representações irreduzíveis do grupo Td, que representam os elementos do grupo p_x , na forma diagonal em blocos, correspondentes às representações irreduzíveis deste último. Esta redução é mostrada na tabela VI.4, bem como as transformações unitárias da redução e as bases das representações irreduzíveis. Reduções idênticas podem ser feitas para os grupos dos operadores $\hat{p}_y$ e $\hat{p}_z$.

Por outro lado, $\hat{p}$ se transforma, para as operações do grupo Td, como Γ_{15} e, em consequência,

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

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

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

Concluimos, então, que os únicos elementos de matriz de $\hat{p}$ diferentes de zero que nos interessam são aqueles entre funções que se transformam de acordo com Γ_1 e Γ_{15} , Γ_{12} e Γ_{15} ou Γ_{15} e Γ_{15} , pois só obtivemos, em Γ , níveis que se transformam de acordo com Γ_1 , Γ_{12} ou Γ_{15} .

TABELA VI.4 - Redução das representações irredutíveis do grupo Td em representações irredutíveis do grupo $\hat{p}_x$.

(a = 1, b = 1/2 e c = 3/2)

Representação irredutível do grupo Td	Base da representação	Matriz Unitária de Redução	Transformação da Base Reduzida
Γ_1	R	1	$\Gamma_1 \equiv \Delta_1$
Γ_2	$x^4(y^2+z^2) +$ $y^4(z^2-x^2) +$ $z^4(x^2-y^2)$	1	$\Gamma_2 \equiv \Delta_2$
Γ_{12}	$x^2 - y^2$	$\begin{matrix} c & -b \\ b & c \end{matrix}$	$\begin{matrix} \Gamma_{12,1}^{(T)} \equiv \Delta_1 \\ \Gamma_{12,2}^{(T)} \equiv \Delta_2 \end{matrix}$
Γ_{15}	x y z	$\begin{matrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & a & a \\ 0 & a & a \end{matrix}$	$\begin{matrix} \Gamma_{15,1}^{(T)} \equiv \Delta_1 \\ \Gamma_{15,2}^{(T)} \equiv \Delta_3 \\ \Gamma_{15,3}^{(T)} \equiv \Delta_4 \end{matrix}$
Γ_{25}	$yz(y^2-x^2)$ $zx(z^2-x^2)$ $xy(x^2-y^2)$	$\begin{matrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & a & a \\ 0 & a & a \end{matrix}$	$\begin{matrix} \Gamma_{25,1}^{(T)} \equiv \Delta_2 \\ \Gamma_{25,2}^{(T)} \equiv \Delta_3 \\ \Gamma_{25,3}^{(T)} \equiv \Delta_4 \end{matrix}$

VI.2 - Elementos de Matriz de Momento e Matriz $\vec{K} \cdot \vec{p}$

Vamos inicialmente, para as representações irredutíveis de interesse (Γ_1, Γ_{12} e Γ_{15}), determinar os elementos de matriz de $\vec{p}$ diferentes de zero. Utilizando as propriedades de transformações das bases das representações irredutíveis e as reduções dos grupos dos operadores $\hat{p}_y$ e $\hat{p}_z$, chegamos aos seguintes elementos de $\vec{p}$ não-nulos

$$A_{ij} = \langle {}^1\Gamma_1 | p_x | {}^j\Gamma_{15,1} \rangle = \langle {}^1\Gamma_1 | p_x | {}^j\Gamma_{15,1}^T \rangle = {}^{1,j}M_{1,15}^x$$

$$B_{ij} = \langle {}^1\Gamma_{12,1} | p_x | {}^j\Gamma_{15,1} \rangle = \frac{\sqrt{3}}{2} \langle {}^1\Gamma_{12,1}^T | p_x | {}^j\Gamma_{15,1}^T \rangle = \frac{\sqrt{3}}{2} {}^{1,j}M_{12,15}^x$$

$$D_{ij} = \langle {}^1\Gamma_{15,1} | p_z | {}^j\Gamma_{15,2} \rangle = \frac{{}^{(3)}M_{15,15}^{1,j} - {}^{(2)}M_{15,15}^{1,j}}{2}$$

$$= {}^{(3)}M_{15,15}^{1,j} - {}^{(2)}M_{15,15}^{1,j}$$

$$= \langle {}^1\Gamma_{15,3}^T | p_x | {}^1\Gamma_{15,3}^T \rangle$$

onde ${}^n\Gamma_{m,l}$ significa o l -ésimo parceiro da m -ésima representação irredutível Γ_n . Os elementos que entram na matriz $\vec{K} \cdot \vec{p}$ são pois:

a) Elementos A_{ij} , ou seja, $\langle \Gamma_1 | \vec{p} | \Gamma_{15} \rangle$:

$$M_{1,15}^x = \langle \Gamma_1 | p_x | \Gamma_{15,1}^T \rangle$$

$$M_{1,15}^y = \langle \Gamma_1 | p_y | \Gamma_{15,2}^T \rangle$$

$$M_{1,15}^z = \langle \Gamma_1 | p_z | \Gamma_{15,3}^T \rangle$$

$$\langle \Gamma_1 | p_x | \Gamma_{15,1} \rangle = \langle \Gamma_1 | p_x | \Gamma_{15,1}^{\Gamma_x} \rangle = M_{1,15}^x$$

$$\langle \Gamma_1 | p_y | \Gamma_{15,1} \rangle = 0$$

$$\langle \Gamma_1 | p_z | \Gamma_{15,1} \rangle = 0$$

$$\langle \Gamma_1 | p_x | \Gamma_{15,2} \rangle = 0$$

$$\langle \Gamma_1 | p_y | \Gamma_{15,2} \rangle = M_{1,15}^x$$

$$\langle \Gamma_1 | p_z | \Gamma_{15,3} \rangle = 0$$

$$\langle \Gamma_1 | p_x | \Gamma_{15,3} \rangle = 0$$

$$\langle \Gamma_1 | p_y | \Gamma_{15,3} \rangle = 0$$

$$\langle \Gamma_1 | p_z | \Gamma_{15,3} \rangle = M_{1,15}^x$$

os quais estão resumidos na tabela VI.5 onde os tres números indicam, de cima para baixo, o elemento de matriz de p_x , p_y e p_z , respectivamente. O elemento que normalmente se calcula é :

$$M_{1,15}^x = \langle \Gamma_1 | p_x | \Gamma_{15,1} \rangle$$

TABELA VI.5 - Elementos de matriz de $\vec{p}$ entre Γ_1 e Γ_{15}

	$\Gamma_{15,1}$	$\Gamma_{15,2}$	$\Gamma_{15,3}$
Γ_1	$M_{1,15}$	0	0
	0	$M_{1,15}$	0
	0	0	$M_{1,15}$

b) Elementos B_{ij} . ou seja, $\langle \Gamma_{12} | \vec{p} | \Gamma_{15} \rangle$

$$\langle \Gamma_{12,1}^T | p_x | \Gamma_{15,1}^T \rangle = M_{12,15}^x \quad \text{é o calculado}$$

$$\langle \Gamma_{12,1} | p_x | \Gamma_{15,1} \rangle = \frac{\sqrt{3}}{2} M_{12,15}^x$$

$$\langle \Gamma_{12,1} | p_y | \Gamma_{15,1} \rangle = 0$$

$$\langle \Gamma_{12,1} | p_z | \Gamma_{15,1} \rangle = 0$$

$$\langle \Gamma_{12,1} | p_x | \Gamma_{15,2} \rangle = 0$$

$$\langle \Gamma_{12,1} | p_y | \Gamma_{15,2} \rangle = -\frac{\sqrt{3}}{2} M_{12,15}^x$$

$$\langle \Gamma_{12,1} | p_z | \Gamma_{15,2} \rangle = 0$$

$$\langle \Gamma_{12,1} | p_x | \Gamma_{15,3} \rangle = 0$$

$$\langle \Gamma_{12,1} | p_y | \Gamma_{15,3} \rangle = 0$$

$$\langle \Gamma_{12,1} | p_z | \Gamma_{15,3} \rangle = 0$$

$$\langle \Gamma_{12,2} | p_x | \Gamma_{15,1} \rangle = -\frac{1}{2} M_{12,15}^x$$

$$\langle \Gamma_{12,2} | p_y | \Gamma_{15,1} \rangle = 0$$

$$\langle \Gamma_{12,2} | p_z | \Gamma_{15,1} \rangle = 0$$

$$\langle \Gamma_{12,2} | p_x | \Gamma_{15,2} \rangle = 0$$

$$\langle \Gamma_{12,2} | p_y | \Gamma_{15,2} \rangle = -\frac{1}{2} M_{12,15}^x$$

$$\langle \Gamma_{12,2} | p_z | \Gamma_{15,2} \rangle = 0$$

$$\langle \Gamma_{12,2} | p_x | \Gamma_{15,3} \rangle = 0$$

$$\langle \Gamma_{12,2} | p_y | \Gamma_{15,3} \rangle = 0$$

$$\langle \Gamma_{12,2} | p_z | \Gamma_{15,3} \rangle = M_{12,15}^x$$

os quais estão apresentados na tabela VI.6. O elemento que normalmente se calcula é $M_{12,15}^x = \langle \Gamma_{12,1}^T | p_x | \Gamma_{15,1}^T \rangle$

TABELA VI.6- Elementos de matriz de $\vec{p}$ entre níveis Γ_{12} e Γ_{15}

	$\Gamma_{15,1}$	$\Gamma_{15,2}$	$\Gamma_{15,3}$
$\Gamma_{12,1}$	$\frac{\sqrt{3}}{2} M_{12,15}$	0	0
	0	$-\frac{\sqrt{3}}{2} M_{12,15}$	0
	0	0	0
$\Gamma_{12,2}$	$-\frac{1}{2} M_{12,15}$	0	0
	0	$-\frac{1}{2} M_{12,15}$	0
	0	0	$M_{12,15}$

c) Elementos Γ_{ij} , isto é, $\langle \Gamma_{15} | \vec{p} | \Gamma_{15} \rangle$

Temos as relações:

$$^{(1)}M_{15,15}^x = ^{(2)}M_{15,15}^y = ^{(3)}M_{15,15}^z = ^{(1)}M_{15,15}$$

$$^{(2)}M_{15,15}^x = ^{(1)}M_{15,15}^y = ^{(1)}M_{15,15}^z = ^{(2)}M_{15,15}$$

$$^{(3)}M_{15,15}^x = ^{(3)}M_{15,15}^y = ^{(2)}M_{15,15}^z = ^{(3)}M_{15,15}$$

donde:

$$\langle \Gamma_{15,1} | p_x | \Gamma_{15,1} \rangle = \langle \Gamma_{15,2} | p_y | \Gamma_{15,2} \rangle = \langle \Gamma_{15,3} | p_z | \Gamma_{15,3} \rangle = ^{(1)}M_{15,15}$$

$$\langle \Gamma_{15,2} | p_x | \Gamma_{15,2} \rangle = \langle \Gamma_{15,3} | p_x | \Gamma_{15,3} \rangle =$$

$$= \langle \Gamma_{15,1} | p_y | \Gamma_{15,1} \rangle = \langle \Gamma_{15,3} | p_y | \Gamma_{15,3} \rangle =$$

$$= \langle \Gamma_{15,1} | p_z | \Gamma_{15,1} \rangle = \langle \Gamma_{15,2} | p_z | \Gamma_{15,2} \rangle =$$

$$= \frac{^{(2)}M_{15,15} + ^{(3)}M_{15,15}}{2}$$

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

Observando que ${}^{(1)}M_{15,15} = 0$ e ${}^{(3)}M_{15,15} = - {}^{(2)}M_{15,15}$, podemos construir a tabela VI.7 dos elementos de matriz de momento

$$\langle \Gamma_{15} | \vec{p} | \Gamma_{15} \rangle$$

TABELA VI.7 - Elementos de matriz de $\vec{p}$ entre níveis Γ_{15} e Γ_{15}

	$\Gamma_{15,1}$	$\Gamma_{15,2}$	$\Gamma_{15,3}$
$\Gamma_{15,1}$	0 0 0	0 0 ${}^{(3)}M_{15,15}$	0 ${}^{(3)}M_{15,15}$ 0
$\Gamma_{15,2}$	0 0 ${}^{(3)}M_{15,15}$	0 0 0	${}^{(3)}M_{15,15}$ 0 0
$\Gamma_{15,3}$	0 ${}^{(3)}M_{15,15}$ 0	${}^{(3)}M_{15,15}$ 0 0	0 0 0

TABELA VI.8

Elementos de Matriz de Momento $i, j, M_{a, b}$ (i e j são os níveis de energia correspondentes às representações irredutíveis, a e b respectivamente).

$$A_{ij} = \frac{1}{m} \langle \Gamma_i | p_x | \Gamma_j \rangle = i, j, M_{15}^x \quad B_{ij} = \frac{\sqrt{3}}{2m} \langle \Gamma_{12} | p_x | \Gamma_{15} \rangle = \frac{\sqrt{3}}{2} i, j, M_{12, 15}^x \quad D_{ij} = \frac{1}{m} \langle \Gamma_{15} | p_x | \Gamma_{15} \rangle = (3) M_{15, 15}^x$$

	IONICIDADE 0.0%			IONICIDADE 10.0%			IONICIDADE 30.0%		
	$\bar{V} = -0.8329 \text{ Ry}$			$\bar{V} = -0.8737 \text{ Ry}$			$V_c = -0.9250 \text{ Ry}$		
	Parte Real	Imaginária	Módulo	Parte Real	Imaginária	Módulo	Parte Real	Imaginária	Módulo
A ₁₁	0.0408	0.0604	0.0729	0.0211	0.0593	0.0724	0.0726	-0.0031	0.0727
A ₁₂	0.0211	0.5687	0.5691	0.0192	0.5637	0.5637	0.5534	0.1184	0.5559
A ₁₃	0.0712	-0.0927	0.1177	0.0793	-0.0913	0.1152	-0.0707	-0.0895	0.1141
A ₁₄	-0.0034	-0.0263	0.0265	0.0259	0.0022	0.0259	-0.0235	-0.0099	0.0255
A ₂₁	0.1120	0.0376	0.1181	0.0975	0.0705	0.1203	0.0961	0.0727	0.1205
A ₂₂	0.6204	0.7549	0.9771	0.6191	0.7617	0.9915	0.6084	0.7692	0.9907
A ₂₃	0.0011	0.3001	0.3001	-0.0017	0.2849	0.2848	-0.0255	0.2820	0.2821
A ₂₄	-0.0103	-0.0183	0.0210	0.0223	-0.0138	0.0262	-0.0120	-0.0235	0.0254
A ₃₁	-0.0657	0.0197	0.0689	-0.0599	-0.0294	0.0667	0.0584	0.0313	0.0663
A ₃₂	-0.1483	-0.0400	0.1536	-0.1083	-0.0937	0.1432	0.1039	0.0951	0.1409
A ₃₃	0.6405	0.8915	1.0977	0.1858	1.0370	1.1028	-0.1556	-1.0926	1.1036
A ₃₄	0.0482	0.0216	0.0528	-0.0356	0.0330	0.0485	-0.0289	-0.0380	0.0477
A ₄₁	-0.0518	-0.0639	0.0823	-0.0295	-0.0765	0.0820	-0.0290	-0.0768	0.0821
A ₄₂	0.0228	0.1863	0.1977	0.0197	0.1871	0.1881	0.0200	0.1873	0.1884
A ₄₃	0.0028	-0.0035	0.0045	0.0006	-0.0001	0.0006	0.0003	0.0004	0.0005
A ₄₄	-0.0631	1.2757	1.2775	-1.2780	0.0228	1.2782	-0.1118	1.2734	1.2763
B ₁₁	0.0013	-0.0017	0.0021	0.0017	-0.0013	0.0021	-0.0006	-0.0021	0.0022
B ₁₂	-0.0019	0.0075	0.0077	-0.0018	0.0069	0.0071	0.0055	0.0036	0.0066
B ₁₃	-0.3274	0.2247	0.3971	-0.3276	0.2220	0.3957	0.0997	0.3823	0.3951
B ₁₄	0.0077	-0.0163	0.0180	0.0177	0.0074	0.0192	-0.0134	-0.0140	0.0194
B ₂₁	0.0160	-0.0108	0.0193	0.0187	-0.0044	0.0192	0.0185	-0.0056	0.0193
B ₂₂	0.9867	-0.0256	0.9871	0.9811	0.0366	0.9818	0.9815	-0.0313	0.9820
B ₂₃	0.2378	0.1827	0.2999	0.2232	0.1973	0.2979	0.2358	0.1811	0.2973
B ₂₄	1.3232	0.1928	1.3372	-0.2139	1.3218	1.3390	1.3219	0.2162	1.3395
D ₁₁	0.0774	0.0000	0.0774	0.0782	0.0000	0.0782	0.0784	0.0000	0.0784
D ₁₂	0.6181	-0.9715	1.1515	0.3059	-1.1049	1.1465	0.2963	-1.1040	1.1431
D ₁₃	2.1293	-0.7260	2.2437	1.8109	-1.2946	2.2261	1.7953	-1.3042	2.2190
D ₁₄	1.3539	-1.5206	2.0360	1.9878	0.7601	2.0351	0.8772	-1.8356	2.0344
D ₂₂	0.0005	0.0000	0.0005	0.0005	0.0000	0.0005	0.0005	0.0000	0.0005
D ₂₃	-0.6409	0.7841	1.0127	-0.6454	0.7827	1.0145	-0.6457	0.7827	1.0147
D ₂₄	0.0345	-0.1981	0.2011	0.1953	0.0243	0.1968	0.0379	-0.1924	0.1961
D ₃₃	0.0012	0.0000	0.0012	0.0011	0.0000	0.0011	-0.0011	0.0000	0.0011
D ₃₄	0.3153	0.5585	0.6414	-0.5406	0.3439	0.6407	0.3047	0.5631	0.6403
D ₄₄	-0.0008	0.0000	0.0008	-0.0008	0.0000	0.0008	-0.0008	0.0000	0.0008

TABELA VI.9 - Tabela de caracteres para as representações do grupo de Λ

	E	$2C_3$	$3C_2$
Λ_1	1	1	1
Λ_2	1	1	-1
Λ_3	2	-1	0

TABELA VI.10 - Tabela de caracteres para as representações do grupo de Σ

	E	$2C_2$
Σ_1	1	1
Σ_2	1	-1

TABELA VI.11 - Tabela de compatibilidade entre as representações do grupo de Γ e os grupos de Δ , Λ e Σ

Γ	Δ	Λ	Σ
Γ_1	Δ_1	Λ_1	Σ_1
Γ_2	Δ_2	Λ_2	Σ_2
Γ_{12}	$\Delta_1 + \Delta_2$	Λ_3	$\Sigma_1 + \Sigma_2$
Γ_{15}	$\Delta_1 + \Delta_3 + \Delta_4$	$\Lambda_1 + \Lambda_3$	$2\Sigma_1 + \Sigma_2$
Γ_{25}	$\Delta_2 + \Delta_3 + \Delta_4$	$\Lambda_2 + \Lambda_3$	$\Sigma_1 + 2\Sigma_2$

Na tabela VI.8 apresentamos os elementos de matriz de $\frac{\hbar}{m} \vec{p}$ calculados entre as funções de onda normalizadas obtidas, em Γ , através do cálculo APW.

Queremos, agora, diagonalizar a matriz $\vec{K} \cdot \vec{p}$ para os diversos eixos de simetria. Para tal é conveniente que se conheçam as tabelas de caracteres para as representações irredutíveis dos grupos de Δ (que é a mesma do grupo de p_x , isto é, tabela VI.2), Λ (tabela VI.9) e Σ (tabela VI.10), assim como a tabela de compatibilidade entre essas representações e as do grupo T_d , a qual é apresentada na tabela VI.11.

VI.3 - Resultados ao longo dos eixos de simetria

De posse dos elementos de matriz de $\vec{p}$ e dos níveis de energia em Γ , diagonalizamos a matriz $\vec{K} \cdot \vec{p}$, correspondente aos quatro níveis Γ_1 , dois Γ_{12} e quatro Γ_{15} , com $\vec{k}$ ao longo dos eixos de simetria. Na tabela VI.12 apresentamos a matriz de $\vec{p}$ entre as funções obtidas em Γ . Nela, $C_{ij} = (1/\sqrt{3}) B_{ij}$ e os tres números que aparecem em cada retângulo correspondem, respectivamente, de cima para baixo, aos elementos de p_x , p_y e p_z . Para se obter a matriz $\vec{K} \cdot \vec{p}$ basta multiplicar cada elemento fora da diagonal por $\vec{k}$ e somar aos da diagonal $E_n(\Gamma) + \frac{k^2}{2m} - E(\vec{k})$.

As figuras VI.1, VI.2, VI.3, VI.4, VI.5, VI.6, VI.7, VI.8 e VI.9 apresentam os resultados obtidos nos eixos de simetria, Δ , Σ e Λ , para as ionicidades de 0 % com $\bar{V}$, 10 % com $\bar{V}$ e 30 % com V_C . Pode-se facilmente observar que, embora os níveis em Γ tenham se alterado com a introdução da ionicidade, as faixas de energia ao longo dos eixos de simetria não se modificaram muito.

	$1\Gamma_1$	$2\Gamma_1$	$3\Gamma_1$	$4\Gamma_1$	$1\Gamma_{12,1}$	$1\Gamma_{12,2}$	$2\Gamma_{12,1}$	$2\Gamma_{12,2}$	$1\Gamma_{15,1}$	$1\Gamma_{15,2}$	$1\Gamma_{15,3}$	$2\Gamma_{15,1}$	$2\Gamma_{15,2}$	$2\Gamma_{15,3}$	$3\Gamma_{15,1}$	$3\Gamma_{15,2}$	$3\Gamma_{15,3}$	$4\Gamma_{15,1}$	$4\Gamma_{15,2}$	$4\Gamma_{15,3}$
$1\Gamma_1$	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	A ₁₁ 0 0	0 A ₁₁ 0	0 0 A ₁₁	A ₁₂ 0 0	0 A ₁₂ 0	0 0 A ₁₂	A ₁₃ 0 0	0 A ₁₃ 0	0 0 A ₁₃	A ₁₄ 0 0	0 A ₁₄ 0	0 0 A ₁₄
$2\Gamma_1$		0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	A ₂₁ 0 0	0 A ₂₁ 0	0 0 A ₂₁	A ₂₂ 0 0	0 A ₂₂ 0	0 0 A ₂₂	A ₂₃ 0 0	0 A ₂₃ 0	0 0 A ₂₃	A ₂₄ 0 0	0 A ₂₄ 0	0 0 A ₂₄
$3\Gamma_1$			0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	A ₃₁ 0 0	0 A ₃₁ 0	0 0 A ₃₁	A ₃₂ 0 0	0 A ₃₂ 0	0 0 A ₃₂	A ₃₃ 0 0	0 A ₃₃ 0	0 0 A ₃₃	A ₃₄ 0 0	0 A ₃₄ 0	0 0 A ₃₄
$4\Gamma_1$				0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	A ₄₁ 0 0	0 A ₄₁ 0	0 0 A ₄₁	A ₄₂ 0 0	0 A ₄₂ 0	0 0 A ₄₂	A ₄₃ 0 0	0 A ₄₃ 0	0 0 A ₄₃	A ₄₄ 0 0	0 A ₄₄ 0	0 0 A ₄₄
$1\Gamma_{12,1}$					0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	B ₁₁ 0 0	0 -B ₁₁ 0	0 0 0	B ₁₂ 0 0	0 -B ₁₂ 0	0 0 0	B ₁₃ 0 0	0 -B ₁₃ 0	0 0 0	B ₁₄ 0 0	0 -B ₁₄ 0	0 0 0
$1\Gamma_{12,2}$						0 0 0	0 0 0	0 0 0	-C ₁₁ 0 0	0 -C ₁₁ 0	0 0 0	-C ₁₂ 0 0	0 -C ₁₂ 0	0 0 0	-C ₁₃ 0 0	0 -C ₁₃ 0	0 0 0	-C ₁₄ 0 0	0 -C ₁₄ 0	0 0 0
$2\Gamma_{12,1}$							0 0 0	0 0 0	B ₂₁ 0 0	0 -B ₂₁ 0	0 0 0	B ₂₂ 0 0	0 -B ₂₂ 0	0 0 0	B ₂₃ 0 0	0 -B ₂₃ 0	0 0 0	B ₂₄ 0 0	0 -B ₂₄ 0	0 0 0
$2\Gamma_{12,2}$								0 0 0	-C ₂₁ 0 0	0 -C ₂₁ 0	0 0 0	-C ₂₂ 0 0	0 -C ₂₂ 0	0 0 0	-C ₂₃ 0 0	0 -C ₂₃ 0	0 0 0	-C ₂₄ 0 0	0 -C ₂₄ 0	0 0 0
$1\Gamma_{15,1}$									0 0 0	0 0 D ₁₁	0 0 0	0 0 D ₁₂	0 0 0	0 0 D ₁₂	0 0 D ₁₃	0 0 0	0 0 D ₁₃	0 0 D ₁₄	0 0 0	0 0 D ₁₄
$1\Gamma_{15,2}$									0 0 0	D ₁₁ 0 0	0 0 D ₁₂	0 0 0	0 0 D ₁₂	0 0 0	0 0 D ₁₃	0 0 0	0 0 D ₁₃	0 0 D ₁₄	0 0 0	0 0 D ₁₄
$1\Gamma_{15,3}$										0 0 0	0 D ₁₂ 0	0 0 D ₁₂	0 0 0	0 0 D ₁₃	0 0 0	0 0 D ₁₃	0 0 D ₁₄	0 0 0	0 0 D ₁₄	0 0 0
$2\Gamma_{15,1}$											0 0 0	0 0 D ₂₂	0 0 0	0 0 D ₂₂	0 0 0	0 0 D ₂₃	0 0 0	0 0 D ₂₄	0 0 0	0 0 D ₂₄
$2\Gamma_{15,2}$												0 0 0	0 0 D ₂₂	0 0 0	0 0 D ₂₃	0 0 0	0 0 D ₂₄	0 0 0	0 0 D ₂₄	0 0 0
$2\Gamma_{15,3}$													0 0 0	0 0 D ₂₃	0 0 D ₂₃	0 0 0	0 0 D ₂₄	0 0 0	0 0 D ₂₄	0 0 0
$3\Gamma_{15,1}$															0 0 0	0 0 D ₃₃	0 0 0	0 0 D ₃₄	0 0 0	0 0 D ₃₄
$3\Gamma_{15,2}$																0 0 0	0 0 D ₃₃	0 0 D ₃₄	0 0 0	0 0 D ₃₄
$3\Gamma_{15,3}$																	0 0 0	0 0 D ₃₄	0 0 0	0 0 D ₃₄
$4\Gamma_{15,1}$																		0 0 0	0 0 D ₄₄	0 0 0
$4\Gamma_{15,2}$																			0 0 0	0 0 D ₄₄
$4\Gamma_{15,3}$																				0 0 0

TABELA VI 12-Matriz dos elementos de $\tilde{P}$

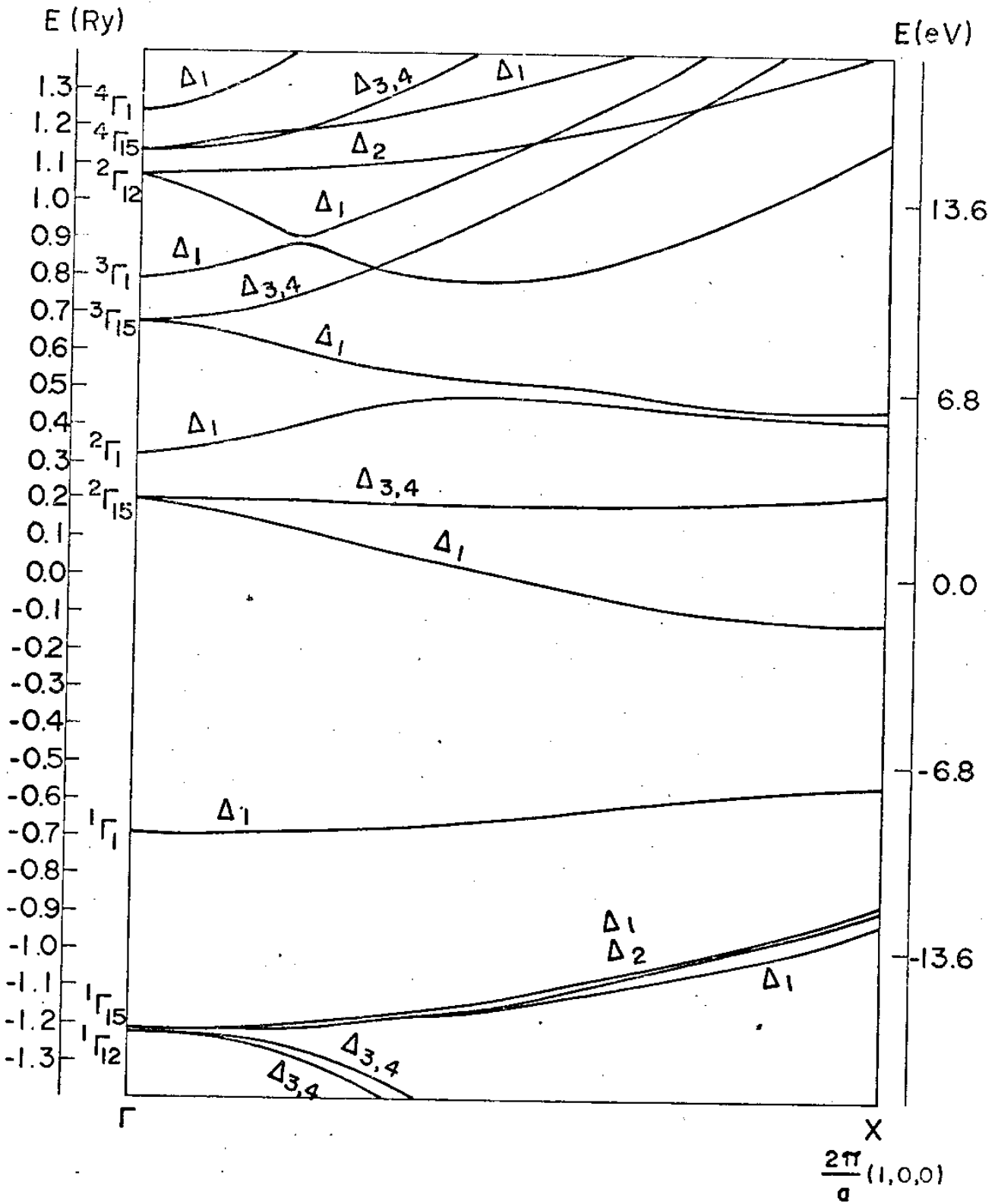


FIG. VI.1 - Faixas de Energia do GaAs (ionicidade 0,0%, $\bar{V} = -0.8329$ Ry) na direção Δ calculadas pelo metodo APW - $\vec{K} \cdot \vec{p}$.

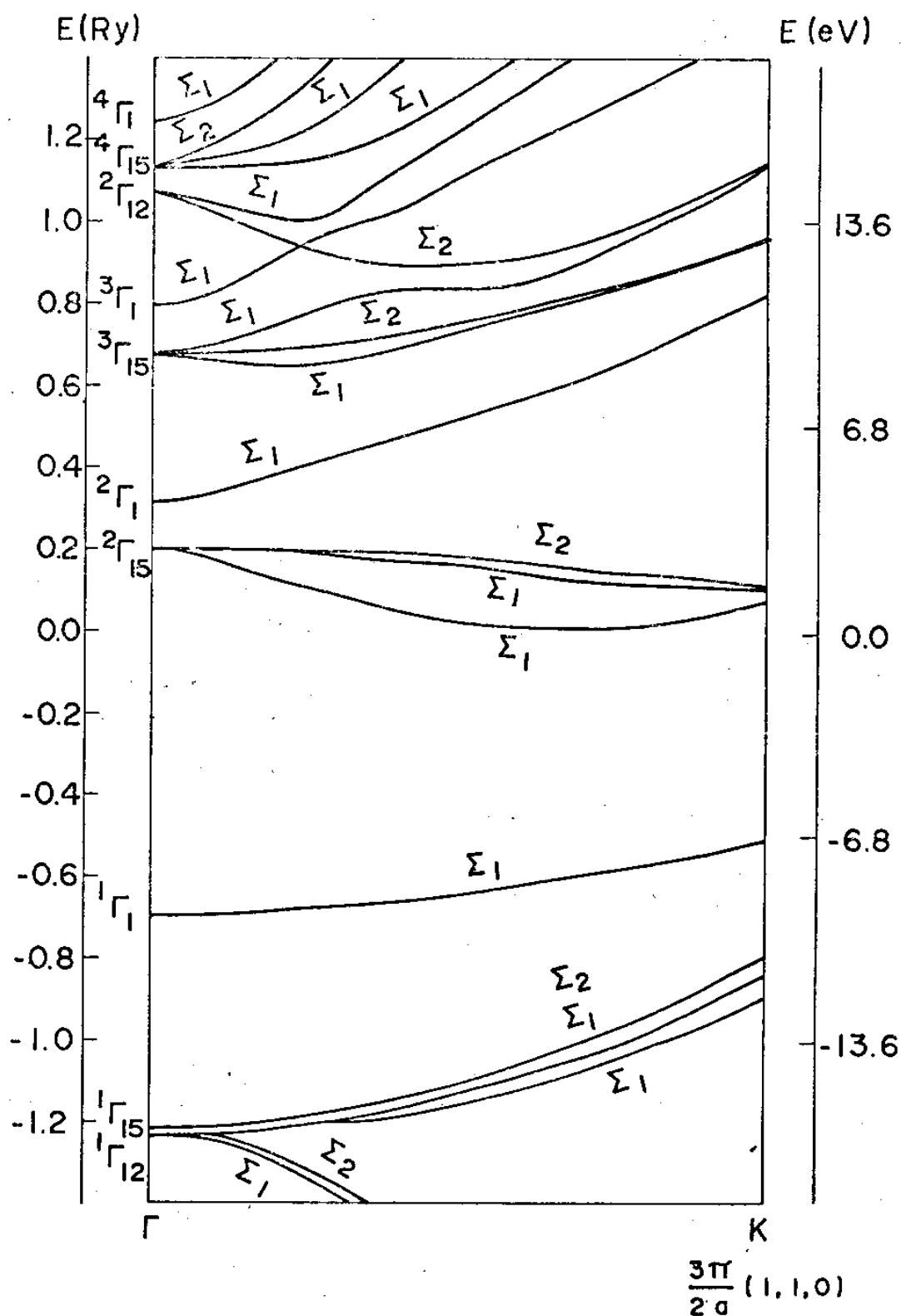


FIG VI.2-Faixas de energia do GaAs (ionidade 0.0%, $\bar{V} = -0.8329$ Ry) na direção Σ calculadas pelo método APW- $\vec{k} \cdot \vec{P}$.

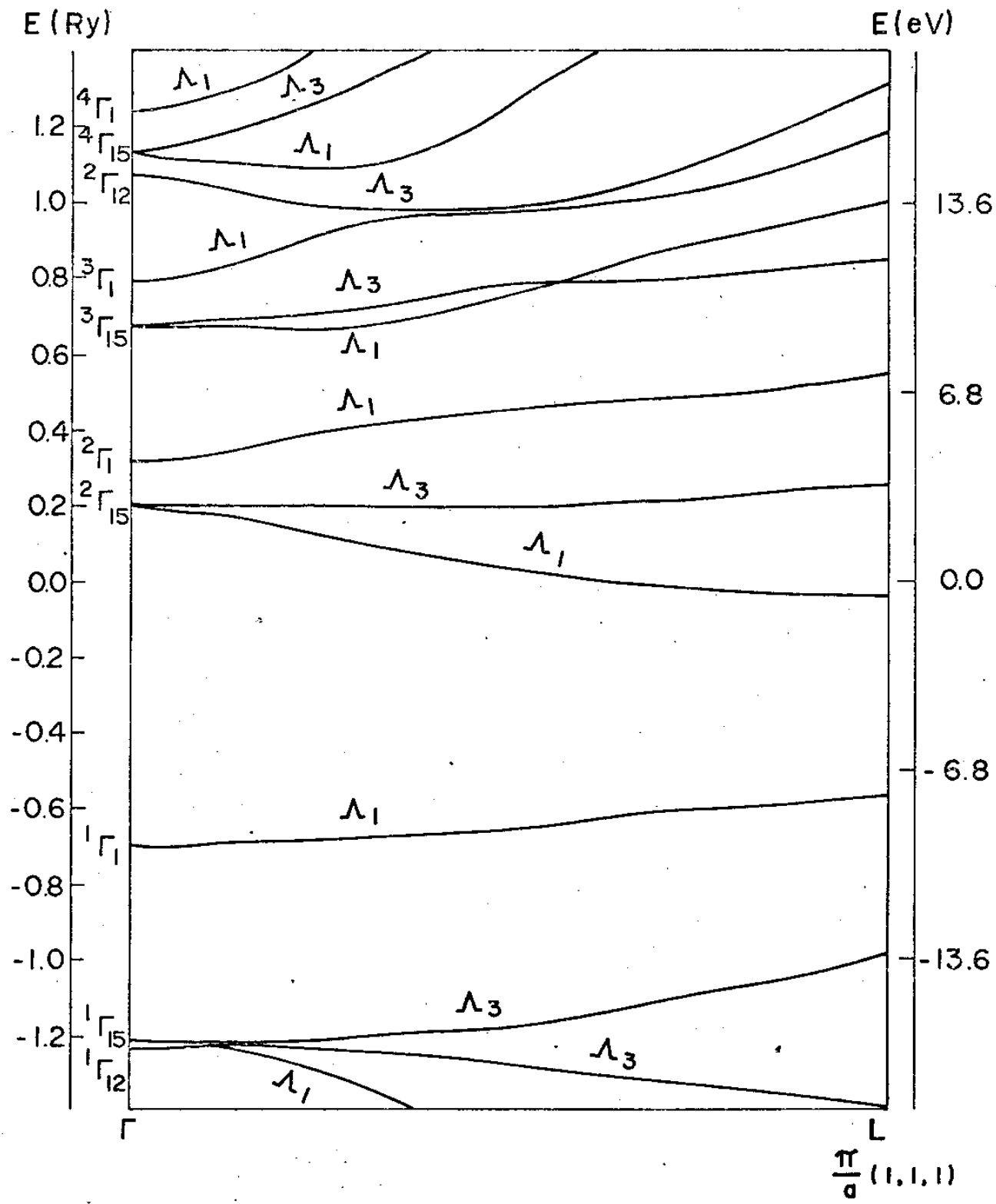


FIG. V.3 Faixas de energia do GaAs (ionicidade 0.0%, $\bar{V} = -0.8329$ Ry) na direção Λ calculadas pelo metodo do APW- $\vec{k} \cdot \vec{P}$.

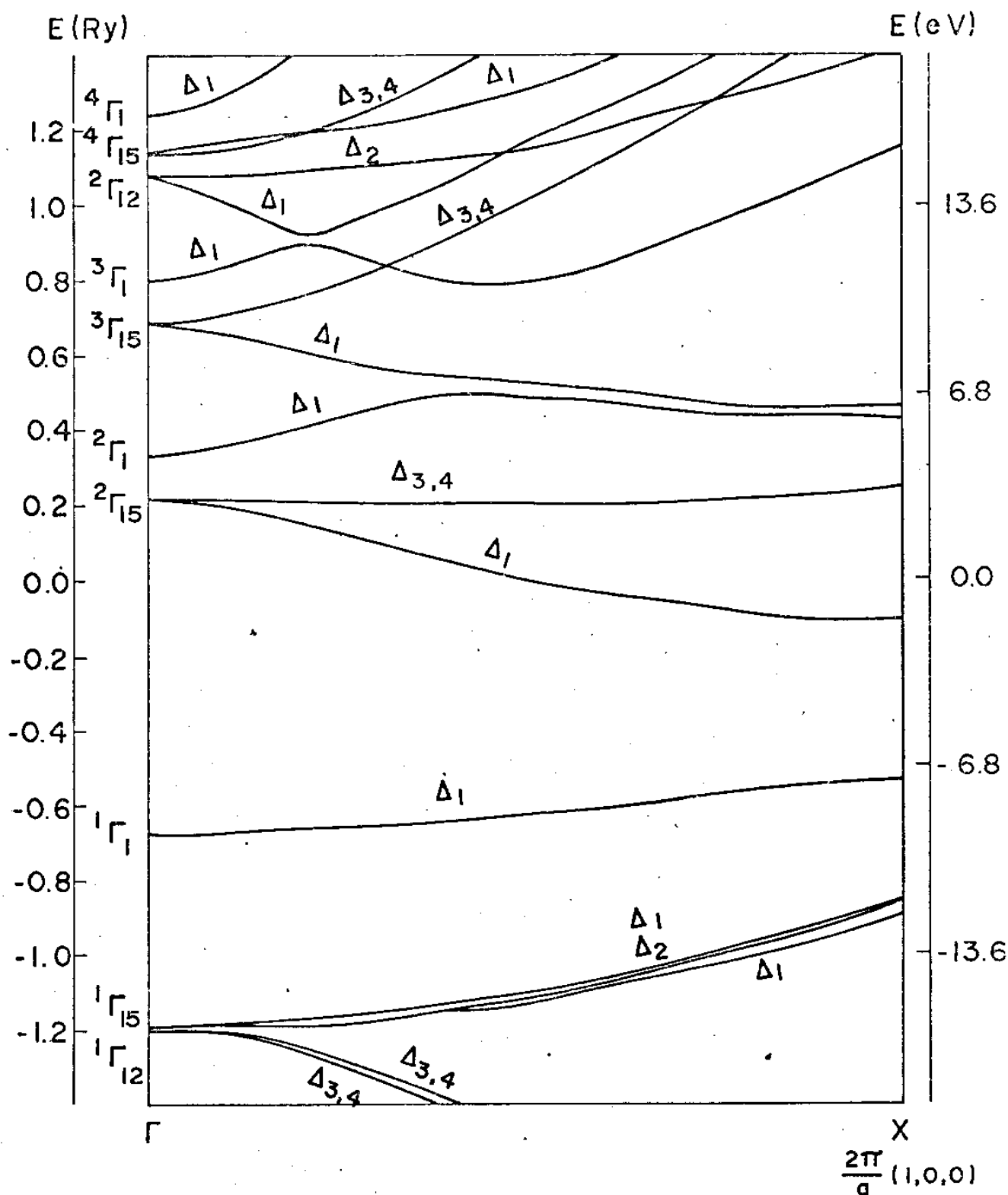


FIG. VI 4 - Faixas de Energia do GaAs (ionicidade 100%, $\bar{V} = -0.8737$ Ry) na direção Δ calculadas pelo método APW - $\vec{K} \cdot \vec{p}$.

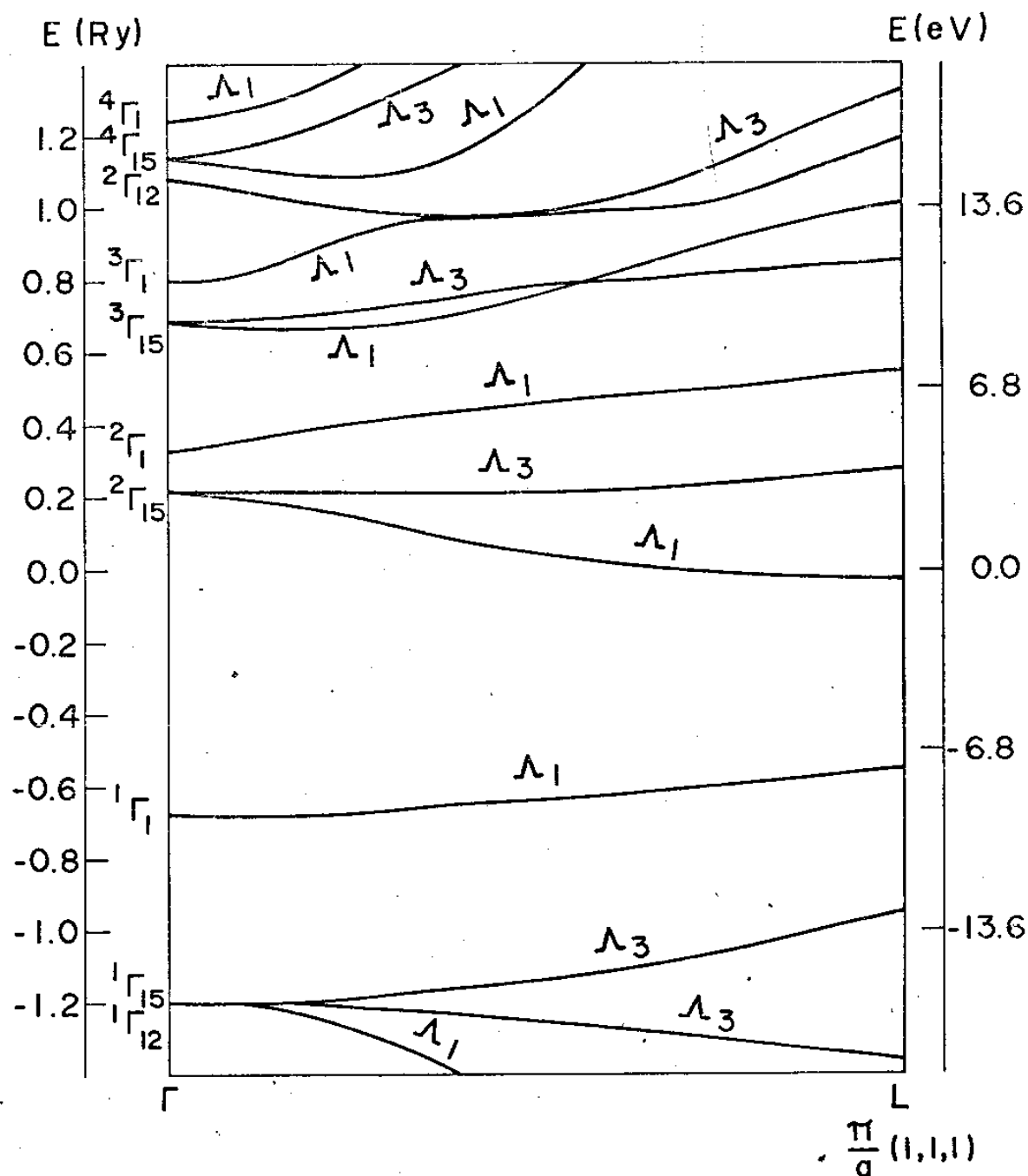


FIG. VI 6 - Faixas de energia do GaAs (ionicidade 10.0%, $\bar{V} = -0.8737$ Ry) na direção Δ calculadas pelo método APW- $\vec{k} \cdot \vec{P}$

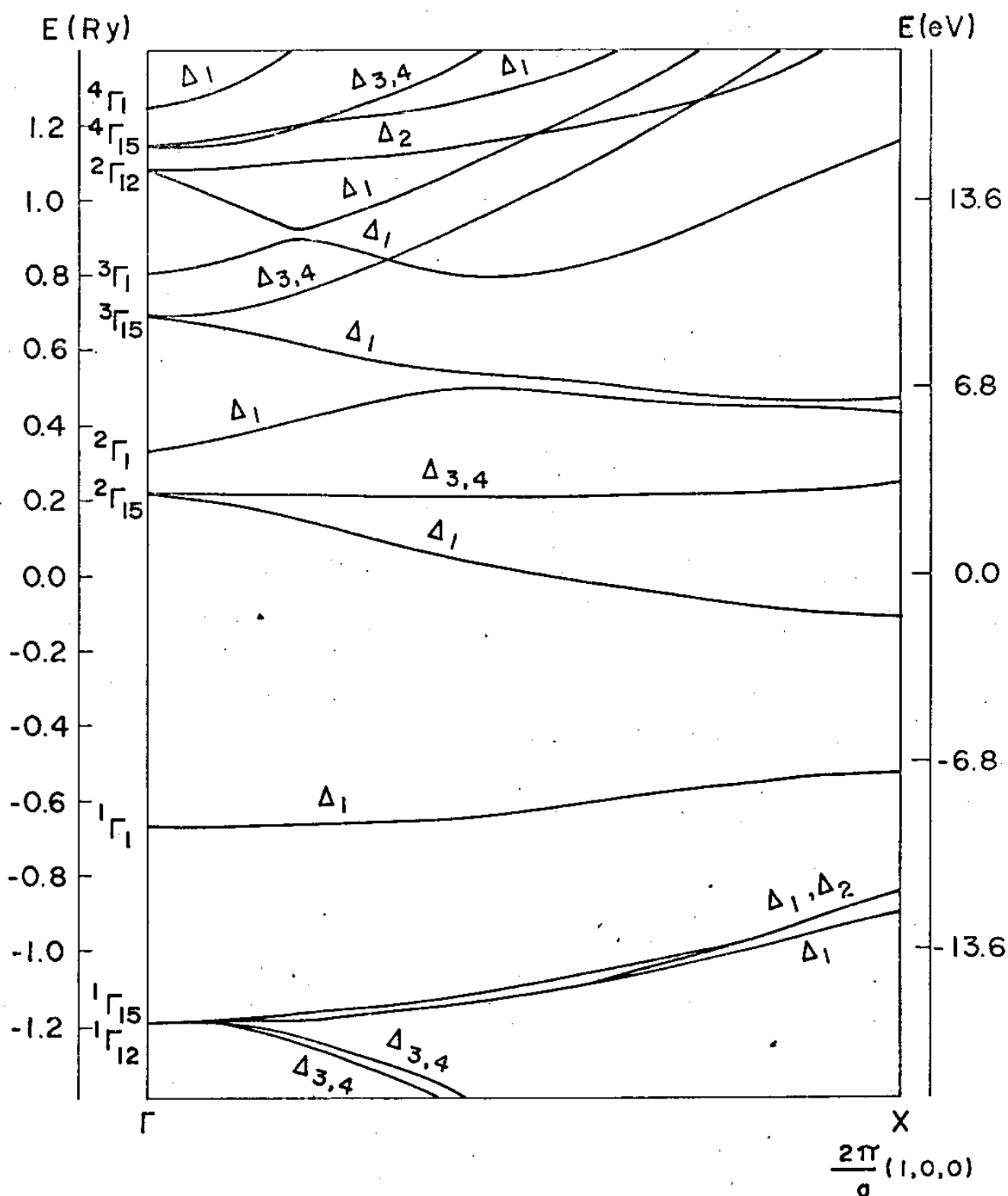


FIG. VI 7- Faixas de energia do GaAs (ionicidade 30.0%, $V_c = -0.9250$ Ry) na direção Δ calculadas pelo método APW - $\vec{k} \cdot \vec{P}$.

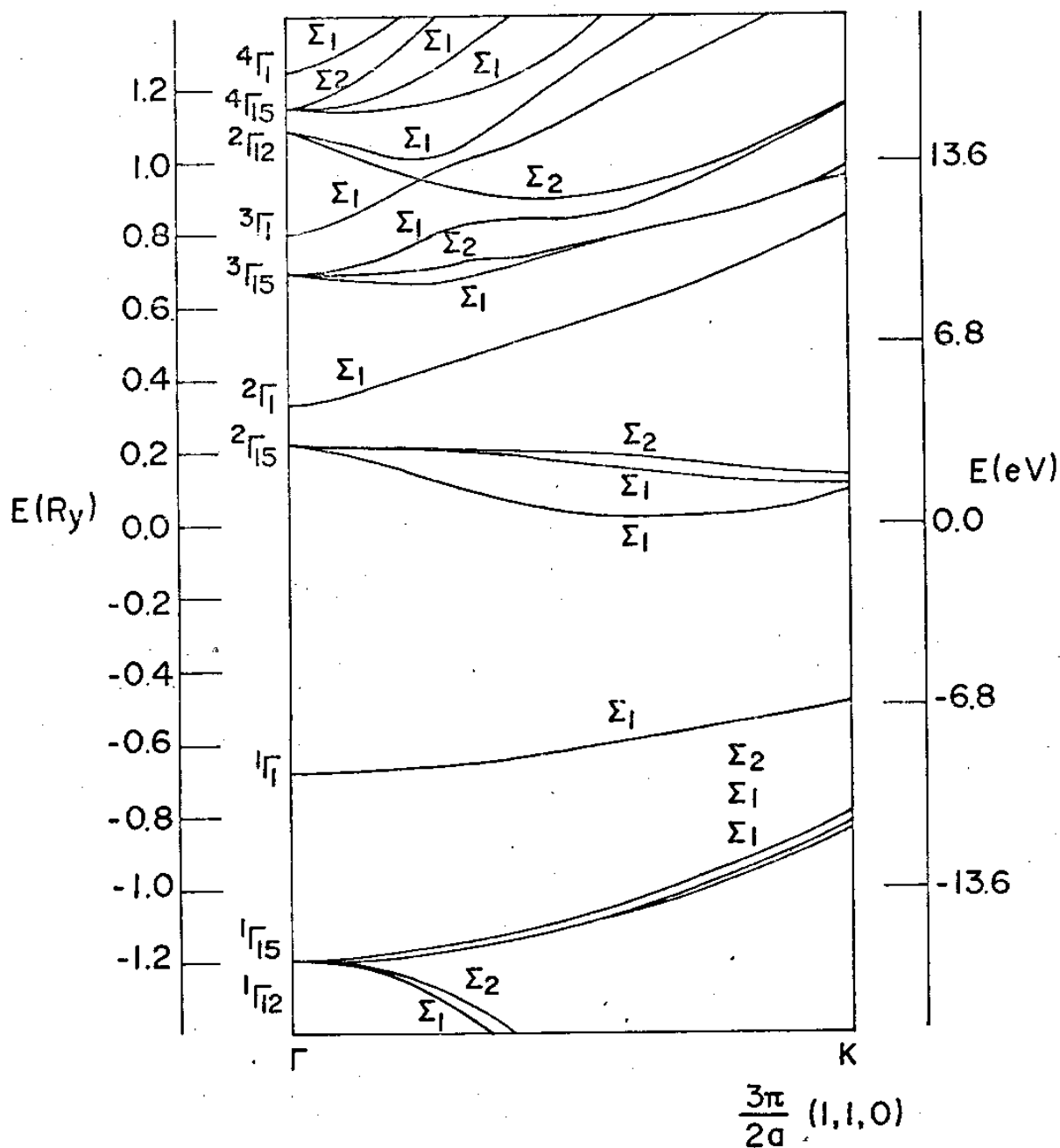


FIG. VI.8- Faixas de Energia do GaAs (ionicidade 30.0% , $V_c = -0.9250$ Ry) na direção Σ calculadas pelo método APW- $\vec{k} \cdot \vec{p}$.

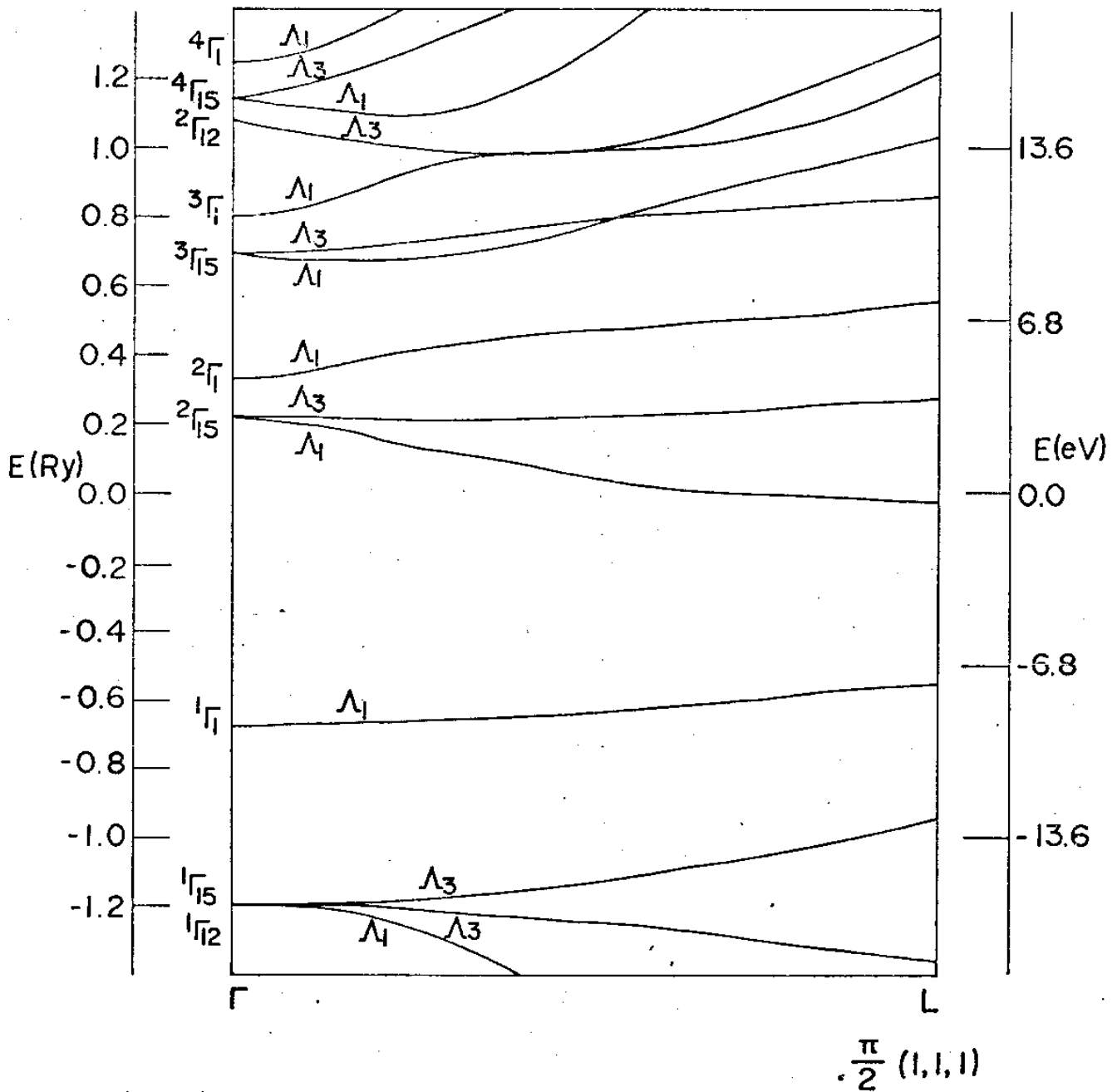


FIG. VI 9-Faixas de Energia do GaAs (ionicidade 30.0% $V_c = -0.9250$ Ry) na direção Δ calculadas pelo método APW- $\vec{K} \cdot \vec{p}$.

CAPÍTULO VII

CONCLUSÕES

Neste trabalho estudamos a influência da ionicidade nas faixas de energia do GaAs. Constitui ele parte de um projeto mais geral que visa analisar a variação e o comportamento das faixas de energia de semicondutores com estrutura zinc-blende, obtidas com o método APW-K.p., quando se introduzem correções, principalmente ao potencial muffin-tin de partida.

A ionicidade, introduzida pela redistribuição de carga devida à ligação covalente existente entre os átomos, é um dos fatores importantes nesse estudo. Embora ela apareça normalmente num cálculo autoconsistente - o qual encontra-se atualmente em progresso -, torna-se de grande interesse determinar a sua influência, pois em lugar de partir de potenciais atômicos neutros, como é normalmente feito, pode-se partir de potenciais iônicos, tornando o cálculo autoconsistente mais rapidamente convergente.

É importante salientar que a ionicidade por nós introduzida, diz respeito ao que acabamos de dizer acima, ou seja, 10 % de ionicidade significa que partimos de potenciais com 10 % de ionicidade. É claro que o potencial cristalino, o qual é obtido de uma certa superposição desses potenciais de partida, não apresenta essa ionicidade. Dentro da esfera "muffin-tin" em torno do átomo de Ga, por exemplo, não existirá um excesso de 10 % de uma carga eletrônica, e dentro da esfera em torno do átomo de As, uma falta equivalente.

Várias foram as conclusões obtidas, as quais estão resumidas a seguir.

1. Os níveis obtidos em Γ variaram com a ionicidade, principalmente o gap direto de energia, sendo que para a ionicidade de 10 % e potencial médio calculado na região fora das esferas foi reproduzido o gap experimental.
2. As funções de onda, entretanto, não variaram muito com a introdução da ionicidade, o que está refletido na sua composição e nos valores dos elementos de matriz do momento, os quais praticamente não mudaram (em módulo). Deste modo, as faixas de energia, obtidas ao longo dos eixos de simetria Δ, A e Σ para os diversos casos, se mantiveram praticamente inalteradas.
3. O gap direto no ponto Γ decresce linearmente com a ionicidade e de cresce linearmente com o valor absoluto do potencial médio calculado.
4. Os raios das esferas muffin-tin permaneceram inalterados com a ionicidade, devendo tal fato ser devido à proximidade dos números atômicos dos dois elementos envolvidos. Já os níveis em Γ dependeram bastante dos valores desses raios, como pudemos observar.
5. Os níveis obtidos em Γ apresentaram boa convergência, tanto no que diz respeito ao número de SAPW quanto ao número de termos na expansão em l .

Assim sendo, entendemos que a ionicidade deve ser levada em conta no cálculo de faixas de energia de semicondutores covalentes, sendo que a sua eficácia em tornar um cálculo autoconsistente mais rapidamente convergente será testada proximamente.

APÊNDICE - A

OPERAÇÕES DO GRUPO DE PONTO T_d

As tabelas que seguem foram adaptadas a partir dos textos de Slater⁶⁵, Wood⁵⁹ e Koster⁵⁷. Ao se usar as matrizes que representam os operadores R , deve-se tomar o cuidado de verificar como está definido o resultado de sua operação sobre uma função $f(r)$. No caso, definimos, como Wigner ,

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

ao contrário de Slater:

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

Também existem diferenças na enumeração dos operadores, mas a dificuldade de identificação pode ser facilmente superada com a Tabela A.1 que dá o resultado de cada um deles no vetor $\vec{r} = (x, y, z)$

Na Tabela A.2 os χ_{Γ_α} representam os traços das diferentes classes na representação Γ_α .

Deve-se também notar que para o vetor

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

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

TABELA A.1

Resultado da aplicação de cada operador R sobre o vetor:

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

OPERAÇÕES		EFEITO EM (x, y, z)	CLASSE
Wood	Slater		
R_1	R_1	(x, y, z)	E
R_2	R_4	$(-x, -y, z)$	$3C_2^2$
R_3	R_2	$(x, -y, -z)$	
R_4	R_3	$(-x, y, -z)$	
R_{17}	R_9	(z, x, y)	$8C_3$
R_{18}	R_5	(y, z, x)	
R_{19}	R_{11}	$(z, -x, -y)$	
R_{20}	R_7	$(-y, -z, x)$	
R_{21}	R_{10}	$(-z, -x, y)$	
R_{22}	R_6	$(-y, z, -x)$	
R_{23}	R_{12}	$(-z, x, -y)$	
R_{24}	R_8	$(y, -z, -x)$	
R_{29}	R_{17}	$(y, -x, -z)$	$6JC_4$
R_{30}	R_{18}	$(-y, x, -z)$	
R_{31}	R_{13}	$(-x, z, -y)$	
R_{32}	R_{14}	$(-x, -z, y)$	
R_{33}	R_{15}	$(-z, -y, x)$	
R_{34}	R_{16}	$(z, -y, -x)$	
R_{35}	R_{24}	$(-y, -x, z)$	$6JC_2$
R_{36}	R_{22}	$(-z, y, -x)$	
R_{37}	R_{20}	$(x, -z, -y)$	
R_{38}	R_{23}	(y, x, z)	
R_{39}	R_{21}	(z, y, x)	
R_{40}	R_{19}	(x, z, y)	

TABELA A.2

Matrizes e Tabela de caracteres das representações do grupo de pontos Td.

 $(a = 1/2, b = \sqrt{3}/2)$

	E	$3C_2$	$8C_3$	$6C_4$	$6C_2$
Wood	R_1	$R_2 R_3 R_4$	$R_{17} R_{18} R_{19} R_{20} R_{21} R_{22} R_{23} R_{24}$	$R_{29} R_{30} R_{31} R_{32} R_{33} R_{34}$	$R_{35} R_{36} R_{37} R_{38} R_{39} R_{40}$
Slater	R_1	$R_4 R_2 R_3$	$R_9 R_5 R_{11} R_7 R_{10} R_6 R_{12} R_8$	$R_{17} R_{18} R_{13} R_{14} R_{15} R_{16}$	$R_{24} R_{22} R_{20} R_{23} R_{21} R_{19}$
$\Gamma_1(R)_{11}$	1	1 1 1	1 1 1 1 1 1 1 1	1 1 1 1 1 1	1 1 1 1 1 1
χ_{Γ_1}	1	1	1	1	1
$\Gamma_2(R)_{11}$	1	1 1 1	1 1 1 1 1 1 1 1	-1 -1 -1 -1 -1 -1	-1 -1 -1 -1 -1 -1
χ_{Γ_2}	1	1	1	-1	-1
$\Gamma_{12}(R)_{11}$	1	1 1 1	-a -a -a -a -a -a -a -a	-a -a 1 1 -a -a	-a -a 1 -a -a 1
$\Gamma_{12}(R)_{21}$	0	0 0 0	-b b -b b -b b -b b	b b 0 0 -b -b	b -b 0 b -b 0
$\Gamma_{12}(R)_{12}$	0	0 0 0	b -b b -b b -b b -b	b b 0 0 -b -b	b -b 0 b -b 0
$\Gamma_{12}(R)_{22}$	1	1 1 1	-a -a -a -a -a -a -a -a	a a -1 -1 a a	a a -1 a a -1
$\chi_{\Gamma_{12}}$	2	2	-1	0	0
$\Gamma_{15}(R)_{11}$	1	-1 1 -1	0 0 0 0 0 0 0 0	0 0 -1 -1 0 0	0 0 1 0 0 0
$\Gamma_{15}(R)_{21}$	0	0 0 0	0 1 0 -1 0 -1 0 1	1 -1 0 0 0 0	-1 0 0 1 0 0
$\Gamma_{15}(R)_{31}$	0	0 0 0	1 0 1 0 -1 0 -1 0	0 0 0 0 -1 1	0 -1 0 0 1 0
$\Gamma_{15}(R)_{12}$	0	0 0 0	1 0 -1 0 -1 0 1 0	-1 -1 0 0 0 0	-1 0 0 1 0 0
$\Gamma_{15}(R)_{22}$	1	-1 -1 1	0 0 0 0 0 0 0 0	0 0 0 0 -1 -1	0 1 0 0 1 0
$\Gamma_{15}(R)_{32}$	0	0 0 0	0 1 0 -1 0 1 0 -1	0 0 1 -1 0 0	0 0 -1 0 0 1
$\Gamma_{15}(R)_{13}$	0	0 0 0	0 1 0 1 0 -1 0 -1	0 0 0 0 1 -1	0 -1 0 0 1 0
$\Gamma_{15}(R)_{23}$	0	0 0 0	1 0 -1 0 1 0 -1 0	0 0 -1 1 0 0	0 0 -1 0 0 1
$\Gamma_{15}(R)_{33}$	1	1 -1 -1	0 0 0 0 0 0 0 0	-1 -1 0 0 0 0	1 0 0 1 0 0
$\chi_{\Gamma_{15}}$	3	-1	0	-1	1
$\Gamma_{25}(R)_{11}$	1	-1 1 -1	0 0 0 0 0 0 0 0	0 0 1 1 0 0	0 0 -1 0 0 -1
$\Gamma_{25}(R)_{21}$	0	0 0 0	0 1 0 -1 0 -1 0 1	-1 1 0 0 0 0	1 0 0 -1 0 0
$\Gamma_{25}(R)_{31}$	0	0 0 0	1 0 1 0 -1 0 -1 0	0 0 0 0 1 -1	0 1 0 0 -1 0
$\Gamma_{25}(R)_{12}$	0	0 0 0	1 0 -1 0 -1 0 1 0	1 -1 0 0 0 0	1 0 0 -1 0 0
$\Gamma_{25}(R)_{22}$	1	-1 -1 1	0 0 0 0 0 0 0 0	0 0 0 0 1 1	0 -1 0 0 -1 0
$\Gamma_{25}(R)_{32}$	0	0 0 0	0 1 0 -1 0 1 0 -1	0 0 -1 1 0 0	0 0 1 0 0 -1
$\Gamma_{25}(R)_{13}$	0	0 0 0	0 1 0 1 0 -1 0 -1	0 0 0 0 -1 1	0 1 0 0 -1 0
$\Gamma_{25}(R)_{23}$	0	0 0 0	1 0 -1 0 1 0 -1 0	0 0 1 -1 0 0	0 0 1 0 0 -1
$\Gamma_{25}(R)_{33}$	1	1 -1 -1	0 0 0 0 0 0 0 0	1 1 0 0 0 0	-1 0 0 -1 0 0
$\chi_{\Gamma_{25}}$	3	-1	0	1	-1

APÊNDICE B

Média esférica da contribuição dos vizinhos próximos

Considere a função $f(\xi)$ esfericamente simétrica, centrada a uma distância d da origem, como nos mostra a figura B.1.

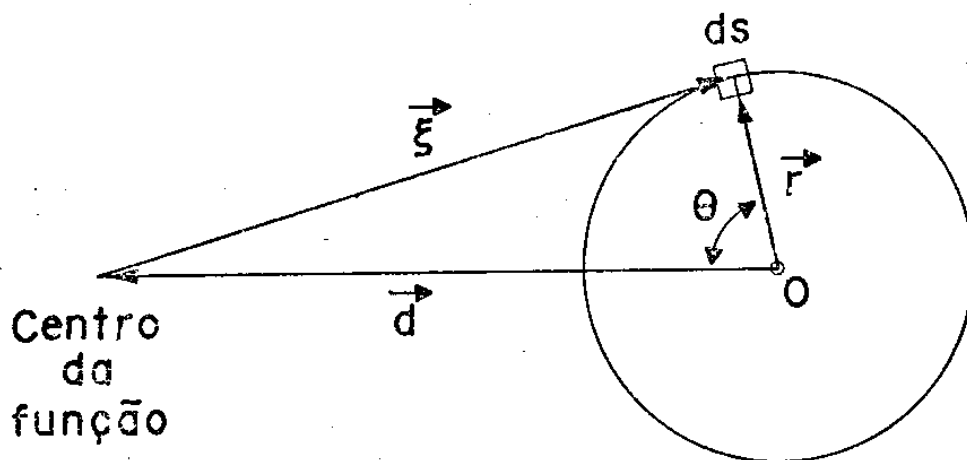


Fig. B-1

Sendo ds um elemento de superfície da esfera centrada na origem, isto é

$$ds = r^2 \sin\theta d\theta d\phi$$

a média da função f numa superfície esférica de raio r em torno da origem será dada por

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

mas $\xi^2 = r^2 + d^2 - 2rd\cos\theta$

$$\xi d\xi = rd\sin\theta d\theta$$

substituindo na equação (B-1), obtemos

$$\langle f(|\vec{r} - \vec{d}|) \rangle = \frac{1}{2rd} \int_{|r-d|}^{|r+d|} f(\xi) \xi d\xi \tag{B-2}$$

que é a expressão utilizada para calcular a média esférica da contribuição dos vizinhos próximos, tanto para o potencial quanto para a densidade de carga.

APÊNDICE C

Potencial coulombiano dentro da esfera "Muffin-tin" com ionicidade
Como mostra a figura C.1,

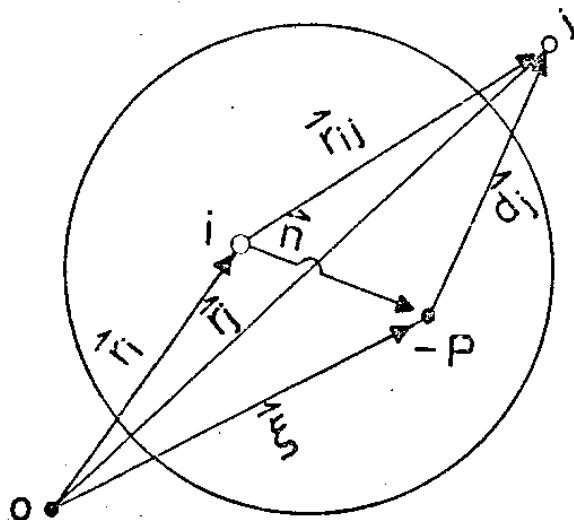


Fig. C - 1

o potencial visto por um eletrón nas proximidades de um íon i (de ionicidade $I_i = \pm I$), congelado na posição $\vec{r}_i$ é dado por

$$V_i(\vec{r}) = V_i^{\text{ion}}(\vec{r}) - \sum_j \frac{2I_j}{d_j} + \sum_j V_j^{\text{mod}}(\vec{d}_j) \quad (\text{C.1})$$

$$\text{onde } V_j^{\text{mod}}(\vec{d}_j) = V_j^{\text{ion}}(\vec{d}_j) + \frac{2I_j}{d_j}$$

O primeiro termo em (C.1) corresponde à contribuição do íon i , situado no centro da esfera APW onde está contido o ponto P . O segundo é a contribuição dos monopolos localizados nos pon

tos com vetor de posição $\vec{r}_j$ e o último equivale, aproximadamente, à contribuição dos átomos neutros. Tal separação é feita a fim de se obter boa convergência, utilizando o menor número de átomos vizinhos. Assim, por exemplo, para se obter boa convergência no último termo foram necessárias apenas 4 camadas de vizinhos próximos, sendo que a última delas está situada a uma distância de um parâmetro da rede $a = 10.6838$ u.a. do íon central.

Efetuada a média esfericamente simétrica em torno do íon i e substituindo d_j por $|\vec{r}_{ij} - \vec{r}|$ obtemos

$$V_i(\vec{r}) = V_i^{\text{ion}}(\vec{r}) + \left\langle - \sum_j \frac{2I_j}{|\vec{r}_{ij} - \vec{r}|} \right\rangle + \left\langle \sum_j V_j^{\text{mod}}(\vec{r}_j) \right\rangle \quad (\text{C.2})$$

Expandindo, agora, o segundo termo da relação acima em série de Taylor, obtemos

$$\frac{1}{|\vec{r}_{ij} - \vec{r}|} = \frac{1}{r_{ij}} \left(1 + \frac{\vec{r} \cdot \vec{r}_{ij}}{r_{ij}^2} - \dots \right)$$

e efetuando a média esfericamente simétrica resulta

$$\left\langle \frac{1}{|\vec{r}_{ij} - \vec{r}|} \right\rangle = \frac{1}{r_{ij}} + \frac{1}{r_{ij}^3} \langle \vec{r} \cdot \vec{r}_{ij} \rangle - \dots$$

Como a média do segundo termo é nula e mantendo apenas o primeiro termo na expansão ficamos com

$$\left\langle - \sum_j \frac{2I_j}{|\vec{r}_{ij} - \vec{r}|} \right\rangle = - \sum_j \frac{2I_j}{r_{ij}} = \begin{cases} +V_{\text{Mad}}, & \text{se íon } i \text{ é negativo} \\ -V_{\text{Mad}}, & \text{se íon } i \text{ é positivo} \end{cases}$$

Quanto ao terceiro termo de (C.2), já explicamos como obtê-lo no Apêndice A.

Chegamos, então, à expressão final para o potencial de um elétron dentro da esfera APW em torno do íon i :

$$V_i(\vec{r}) = V_i^{\text{ion}}(\vec{r}) - V_{\text{Mad}} \cdot \frac{I_i}{|I_i|} + \sum_j \frac{N_j}{2\eta r_{ij}} \int_{|r_{ij}-\eta|}^{|r_{ij}+\eta|} \left| V_j(\xi) + \frac{2I_j}{\xi} \right| \xi d\xi \quad (\text{C.3})$$

APÊNDICE D

Determinação dos vetores que entram na expansão das APW's

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

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

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

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

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

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

TABELA D.1

Quadrivetores para a expansão da função de Bloch (em unidade de $\frac{\pi}{a}$) em APW's. O quarto índice precedido de sinal é para distinguir as representações de mesma dimensão.

Γ_1	Γ_2	Γ_{12}	Γ_{15}	Γ_{25}
0 0 0 +1	0 8 4 -1	0 4 0 +1	2 2 2 -1	4 0 4 +1
2 2 2 +1	10 6 2 -1	4 0 4 +1	2 2 2 -1	2 6 2 +1
2 2 2 +1	10 6 2 -1	2 6 2 +1	0 4 0 -2	2 6 2 +1
0 4 0 +1	0 12 4 -1	2 6 2 +1	4 0 4 -1	6 2 6 +1
4 0 4 +1	0 12 8 -1	0 8 0 +1	4 0 4 -2	6 2 6 +1
2 6 2 +1	12 8 4 -1	6 2 6 +1	2 6 2 -1	0 8 4 +1
2 6 2 +1	12 8 4 -1	6 2 6 +1	2 6 2 -2	0 8 4 +2
4 4 4 +1	14 6 2 -1	0 4 8 +1	2 6 2 -1	0 8 4 +3
4 4 4 +1	14 6 2 -1	0 4 8 +2	2 6 2 -2	4 8 4 +1
0 6 0 +1	0 4 16 -1	4 8 4 +1	4 4 4 -1	4 8 4 +1
6 2 6 +1	14 10 2 -1	4 8 4 +1	4 4 4 -1	2 10 2 +1
6 2 6 +1	14 10 2 -1	2 10 2 +1	0 8 0 -2	2 10 2 +1
0 4 8 +1	0 8 16 -1	2 10 2 +1	6 2 6 -1	8 0 8 +1
4 8 4 +1	16 8 4 -1	8 0 8 +1	6 2 6 -2	10 6 2 +1
4 8 4 +1	16 8 4 -1	10 6 2 +1	6 2 6 -1	10 6 2 +2

REFERÊNCIAS

1. J.C. Slater, Phys.Rev., 51, 846 (1937)
2. M.Chorodow, Phys.Rev., 55, 675 (1939)
3. J.C. Slater, Phys.Rev., 92, 603 (1953)
4. M.M. Saffren and J.C. Slater, Phys.Rev., 92, 1126 (1953)
5. D.J. Howarth, Phys.Rev., 99, 469 (1955)
6. Vide por exemplo J.C. Slater, Advances in Quantum Chemistry, Academic Press, Vol.1 (1964)
7. J.H. Wood, Phys.Rev., 117, 714 (1960)
8. J.H. Wood, Phys.Rev., 126, 517 (1962)
9. G.A. Burdick, Phys.Rev. Letters, 7, 156 (1961)
10. G.A. Burdick, Phys.Rev., 129, 138 (1963)
11. L.F. Mattheiss, Phys.Rev., 133, A1399 (1964)
12. L.F. Mattheiss, Phys.Rev., 134, A970 (1964)
13. L.E. Johnson, J.B. Couklin, Jr., and G.W. Pratt, Jr., Phys.Rev. Letters, 11, 538 (1963)
14. J.B. Couklin, Jr., L.E. Johnson, and G.W. Pratt, Jr., Phys.Rev., 137, A1282 (1965)
15. V. Ern and A.C. Switendick, Phys.Rev., 137, A1927 (1965)
16. Peter M. Scop, Phys.Rev., 139, A934 (1965)
17. T.L. Loucks, Phys.Rev.Letters, 14, 693 (1965)
18. T.L. Loucks, Phys.Rev.Letters, 14, 1072 (1965)
19. T.L. Loucks, Phys.Rev., 139, A1333 (1965)
20. T.L. Loucks, Phys.Rev., 143, 506 (1965)
21. David C. Golibersuch, Phys.Rev., 157, 532 (1967)
22. Nelson J. Parada, Ph.D.Thesis, Dept.Elec.Engineering, M.I.T.(1968)
23. Nelson J. Parada, Phys.Rev., B3, 2042 (1971)

24. J.I. Pankove, Optical Process in Semiconductors, Prentice-Hall, Inc., N.J. (1971)
25. S.M. Sze, Physics of Semiconductors Devices, Wiley International Edition (1960)
26. C.Kittel, Introduction to Solid State Physics, John Wiley & Sons, Inc., N.Y., London - Fourth Edition (1971)
27. J.C. Phillips, Rev.Mod. Physics, 42, 317 (1970)
28. J.C. Phillips, Phys.Rev.Letters, 22, 705 (1969)
29. J.C. Phillips, Phys.Today 23, 23 (1970)
30. J.C. Phillips, Em E. Burustein, Atomic Structure and Properties of Solids, Academic Press, N.Y., (1972)
31. J.J.Demarco and R.J. Weiss, Phys.Letters 13, 209 (1964)
32. Ivan C. da Cunha Lima, Antônio F. da Silva e Nelson J. Parada, "Expression for the Muffin-Tin Potential in Crystals with Ionicity", Rev.Bras. Física (Submetido)
33. G.Gieseck and H.Pister, Acta Cryst.11, 369 (1958)
34. O. Madelung, Physics of III-V Compounds, John Wiley, N.Y.(1964)
35. R.K. Willardson and A.C.Beer, Semiconductor and Semimetals Physics of III-V Compounds, Academic Press, N.Y.,Vol.2(1966)
36. R.W.G. Wyckoff, Crystal Structure, Vol.1, cap.3, pg.110, John Wiley, N.Y., (1965)
37. C.C.Wang and Leo H. Spinar, J.Phys.Chem.Solids, 24, 953(1963)
38. W.P. Pearson, Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys, Vol.2, Pergamon Press (1967)
39. J.Black and P.Lublin, J.Appl.Phys.,35, 2462 (1964)
40. A.S.Cooper, Acta Cryst., 15, 578, (1962)
41. J.D. Patterson, Introduction to the Theory of Solid State Physics, Addison-Wesley, (1971)

42. M.Tinkham, Group Theory and Quantum Mechanics, McGraw-Hill
(1964)
43. J.M. Ziman, Principles of The Theory of Solids, Cambridge
University Press, (1972)
44. D.R. Hartree, Proc.Cambridge Phil.Soc. 24, 111 (1928)
45. J.C. Slater, Phys.Rev., 81, 385 (1951)
46. W.Kohn and L.J. Sham, Phys.Rev., 140, A1133 (1965)
47. L.G. Ferreira, J.Phys.Chem.Solids 30, 1113 (1969)
48. J.C. Slater, Advances in Quantum Chemistry, Vol.6, Academic
Press, N.Y. (1972)
49. J.C. Slater and J.H. Wood, Int.J.Quantum Chem., 4S, 3 (1971)
50. K. Schwarz, Phys.Rev., B5, 2466 (1972)
51. K.H. Johnson, Advances in Quantum Chemistry, Vol.7, Academic
Press, N.Y. (1973)
52. F.Herman and S.Skilman, Atomic Structure Calculations, N.J.,
Prentice Hall, (1963)
53. P.D. DeCicco, Phys.Rev., 153, 931 (1967)
54. S.J. Cho, Phys.Rev., 157, 632 (1967)
55. P.O. Lowdin, Advan.Phys. 5, 96 (1956)
56. J.F. Cornwell, Group Theory and Electronic Energy Bands in
Solids, N.H., Amsterdam (1969)
57. G.F. Koster, Space Groups and Their Representations, Solid
State Physics, Vol.5, ed.F.Seitz and D. Turnbull, Academic
Press, N.Y. (1957)
58. L.F. Mattheiss, J.H.Wood e A.C. Switendick, Methods in
Computational Physics, Cap.4, Vol.8, Academic Press (1968)
59. J.H.Wood - APW Manual, M.I.T. (unpublished)
60. L.G. Ferreira "Descrição do Método APW em Sua Forma mais
Simples" (1970)

61. J.M. Luttinger and W.Kohn, Phys.Rev., 97, 668 (1955)
62. F.H. Pollack and M.Cardona, J.Phys.Chem.Solids, 27, 423 (1966)
63. M.Cardona and F.H. Pollack, Phys.Rev., 142, 530 (1966)
64. J.C. Slater, Quantum Theory of Molecules and Solids, McGraw-Hill, Vol.1, Apêndice 12 (1963)
65. J.C. Slater, Quantum Theory of Atomic Structure, Vol.1, McGraw-Hill, (1960)