

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE FÍSICA

FAIXAS DE ENERGIA DO  $CdTe$ , DO  $HgTe$  E DA LIGA  $Cd_x Hg_{1-x} Te$ ,

PELO MÉTODO APV NÃO-RELATIVÍSTICO

GILDA DALCANALE MENESSES

Tese apresentada ao Instituto  
de Física para a obtenção do  
Título de Mestre em Ciências

MAIO DE 1972

UNICAMP  
BIBLIOTECA CENTRAL

Ao Professor Doutor Nelson de Jesus Parada, pela sua firme orientação ao presente trabalho;  
A FAPESP, CNPq e FNDCT, pelo suporte financeiro;  
A Orlando Gilberto Feriani, pela confecção das figuras;  
A Sandra Ferreira, pelo cuidadoso trabalho de datilografia;  
Aos operadores do CCUEC, pela dedicação amiga;  
E a todos os que de uma ou outra forma contribuiram para minha formação científica

*Meus Agradecimentos*

FAIXAS DE ENERGIA DO CdTe, DO HgTe E DA LIGA  $Cd_xHg_{1-x}Te$ ,  
PELO MÉTODO APW NÃO-RELATIVÍSTICO\*

GILDA DALCAVALE MENÉSES

RESUMO

Neste trabalho é feito um estudo dos níveis de energia eletrônicos no centro da Zona de Brillouin, da liga  $Cd_xHg_{1-x}Te$  para as composições  $x = 0, 0.1, 1.2, 0.3, 0.5, 0.6, 0.8$  e  $1.0$ , incluindo, portanto, os cristais componentes do sistema HgTe e CdTe. Foram utilizados os valores de  $6,43 \text{ \AA}$  e  $6,477 \text{ \AA}$  para o parâmetro de rede, e  $0.6715 \text{ Ry}$  e  $0.633 \text{ Ry}$  para  $V_c$ , o potencial constante fora das esferas no modelo "muffin-tin".

O método empregado é o APW (Augmented Plane Wave) não-relativístico. O potencial cristalino da liga foi aproximado pelo potencial virtual. Curvas que dão a evolução das energias  $E(\Gamma)$ ,  $\Gamma_j = \Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_{12}, \Gamma_{15}, \Gamma_{25}$  em função da composição  $x$  foram determinadas, tendo sido feita uma estimativa da variação do "gap" com a composição. Para HgTe e CdTe, foi obtida a variação do "gap" de energia, com o único parâmetro ajustável do cálculo, o potencial constante  $V_c$  fora das esferas. Foi calculada, ainda, a função de onda correspondente a cada nível de energia. Os resultados quantitativos encontrados indicam serem necessárias correções relativísticas e do potencial cristalino da liga.

---

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

## ÍNDICE GERAL

Índice de Figuras .....	5
Índice de Tabelas .....	7
CAPÍTULO I : INTRODUÇÃO .....	8
CAPÍTULO II : O MÉTODO APW .....	15
II.1- Introdução .....	15
II.2- Aproximação de um eletron .....	15
II.3- O Potencial "muffin-tin" .....	18
II.4- As Ondas Planas Aumentadas .....	21
II.5- Simetrias de Translação .....	22
II.6- Simetrias de Rotação - APW simetrizadas(SAPW).....	22
II.7- Determinação dos autovalores de energia .....	24
CAPÍTULO III: MÉTODOS COMPUTACIONAIS .....	29
III.1- Introdução .....	29
III.2- Obtenção dos potenciais cristalinos do Telureto de Cádmio e do Telureto de Mercúrio .....	29
III.3-Potencial Cristalino da liga Cd <sub>x</sub> Hg <sub>1-x</sub> Te .....	36
III.4-O Raio das esferas "muffin-tin" e o potencial constante V <sub>c</sub> .....	37
III.5-Descrição do programa .....	37
CAPÍTULO IV : RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	45
IV.1- CdTe e HgTe .....	45
IV.2- Cd <sub>x</sub> Hg <sub>1-x</sub> Te .....	57
IV.3- Conclusões .....	73
APÊNDICE I - ESTRUTURA ZINC BLENDE E O GRUPO Td .....	74
BIBLIOGRAFIA : .....	80

ÍNDICE DE FIGURAS

I.1 - (a) Estrutura de faixa do InSb e CdTe (b) estrutura de faixa invertida do $\alpha$ -Sn .....	10
I.2 - "Gap" de energia em função da composição x da liga $Cd_x Hg_{1-x} Te$ , deduzido de diversas medidas óticas .....	11
I.3 - Massa efetiva no fundo da banda de condução, para a liga $Cd_x Hg_{1-x} Te$ , calculada a $\sim 0^\circ K$ pelo método $\vec{k} \cdot \vec{p}$ .....	12
II.1 - Relação entre $\vec{r}$ , $\vec{r}_0$ e $\vec{\xi}$ . A função $f(\xi)$ está centrada em P....	19
II.1a - Relação entre $\vec{r}_p$ , $\vec{r}'$ e $\vec{r}$ .....	20
III.1 - Parâmetro da rede <u>a</u> em função da composição da liga CdTe-HgTe .....	36
III.2 - CdTe : Potencial Cristalino e raio das esferas "muffin-tin"...	38
III.3 - HgTe : Potencial Cristalino e raio das esferas "muffin-tin"...	39
IV.1 - Níveis de energia no ponto $\Gamma$ da Zona de Brillouin calculados pelo método APW não-relativísticos para CdTe .....	46
IV.2 - Níveis de energia no ponto $\Gamma$ , calculados pelo método APW não-relativístico, para HgTe .....	48
IV.3 - Variação dos níveis $\Gamma_{15}^2$ , $\Gamma_1^2$ , $\Gamma_{15}^3$ e $\Gamma_1^3$ do CdTe com o potencial constante $V_c$ .....	50
IV.4 - Variação dos níveis $\Gamma_{15}^2$ e $\Gamma_{15}^1$ do HgTe, em função do potencial constante $V_c$ .....	51
IV.5 - Variação dos níveis de energia $\Gamma_1$ da liga $Cd_x Hg_{1-x} Te$ com a composição x .....	59
IV.6 - Variação dos níveis $\Gamma_{15}$ com a composição x para a liga $Cd_x Hg_{1-x} Te$ .....	60
IV.7 - Variação dos níveis $\Gamma_{25}$ com a composição x para a liga $Cd_x Hg_{1-x} Te$ .....	61
IV.8 - Esboço qualitativo da variação dos níveis $\Gamma_1$ da liga $Cd_x Hg_{1-x} Te$ , a partir dos orbitais atômicos de Cd, Hg e Te ..	62

IV.9 - Esboço qualitativo da variação com a composição x, dos níveis $\Gamma_{15}$ da liga $Cd_x Hg_{1-x} Te$ , a partir dos orbitais atômicos de Cd, Hg, Te .....	63
IV.10- Variação dos níveis $\Gamma_{12}$ da liga $Cd_x Hg_{1-x} Te$ , no ponto $\Gamma$ com a composição x .....	64
IV.11- Esboço qualitativo da variação dos níveis $\Gamma_{25}$ da liga $Cd_x Hg_{1-x} Te$ , a partir dos orbitais atômicos de Cd, Hg, Te . Os pontos 1 e 2 são provavelmente estados excitados do Te , e as retas 4 vêm dos estados 4f de Hg e Te .....	65
IV.12- Esboço qualitativo da variação dos níveis $\Gamma_{12}$ da liga $Cd_x Hg_{1-x} Te$ , à partir dos orbitais atômicos de Cd, Hg e Te..	66
IV.13- Esboço qualitativo da variação dos níveis $\Gamma_2$ da liga $Cd_x Hg_{1-x} Te$ , a partir dos orbitais atômicos de Cd, Hg e Te. A linha interrompida corresponde aos estados 4f de Hg e Cd...	67
IV.14- Variação dos níveis de energia da liga $Cd_x Hg_{1-x} Te$ , no ponto $\Gamma$ , com a composição x .....	68
IV.15- Gap de energia em função da composição, para a liga $Cd_x Hg_{1-x} Te$ . Os pontos foram calculados neste trabalho.....	70
A.I.1- Estrutura Cristalina do ZnS .....	76
A.I.2- Zona de Brillouin da estrutura Zinc-Blende .....	75

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela III.1 - Número de átomos de cada tipo (1 ou 2) em cada camada .....	31
Tabela III.2 - Potencial cristalino do CdTe .....	32
Tabela III.3 - Potencial cristalino do HgTe .....	34
Tabela III.4 - Identificação das representações irreduutíveis do grupo Td através de sinais atribuídos convencionalmente à dimensão e índices de coluna do operador de projeção .....	43
Tabela III.5 - Quadrivetores para a expansão da função de Bloch em APW's .....	44
Tabela IV.1 - Composição das funções de onda do CdTe .....	47
Tabela IV.2 - Composição das funções de onda do HgTe .....	49
Tabela IV.3 - Comparação entre os modelos de estrutura de níveis para CdTe : OPW, APW, KKR e dados experimentais .....	54
Tabela IV.4 - Resultados não-relativísticos para os níveis de energia do HgTe, pelos métodos OPW e APW .....	55
Tabela IV.5 - Composição x para as quais foram pesquisadas raízes do Determinante Secular com simetria $\Gamma_j$ ..	58
Tabela IV.6 - Variação do "GAP" $E_{gap} = E(\Gamma_i) - E(\Gamma_j)$ com a composição x, para $Cd_x Hg_{1-x} Te$ .....	71
Tabela A.I.1 - Resultado da aplicação de cada operador R do grupo Td sobre o vetor $\vec{r} = (x, y, z)$ .....	77
Tabela A.I.2 - Matrizes e Tabela de Caracteres das representações irreduutíveis do grupo Td .....	78

## CAPÍTULO I

### INTRODUÇÃO

As estruturas de faixas de energia dos semicondutores têm sido alvo de grande interesse científico. Comecando com o Silício e o Germânio, e depois se estendendo aos compostos semicondutores, tais estudos vêm possibilitando, cada vez mais, a compreensão das estruturas de faixas, especialmente na região de energia onde ocorrem as transições eletrônicas características dos semicondutores.

Neste trabalho é feito o cálculo teórico das funções de onda e autovalores de energia eletrônicos no centro da zona de Brillouin para a liga desordenada  $Cd_x Hg_{1-x} Te$ ,  $x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 0.6, 0.8$ , e 1. As composições  $x = 0, 1$  correspondem, naturalmente, aos compostos  $HgTe$  e  $CdTe$ , que entram como os componentes da liga, nas demais composições  $x$ .

O método empregado é o APW não-relativístico. O método APW (Augmended Plane Wave), proposto originalmente por Slater em 1937, não foi utilizado durante muito tempo, devido às dificuldades de cálculo envolvidas. Com o desenvolvimento dos computadores eletrônicos, entretanto, passou a ser utilizado largamente. Poder-se empregado no cálculo dos níveis de energia e funções de onda em qualquer ponto da zona de Brillouin; entretanto, nos pontos de alta simetria o tempo de computação torna-se muito menor. Neste trabalho, foi ele utilizado no cálculo dos níveis de energia e funções de onda no centro da zona de Brillouin (é o ponto de mais alta simetria), com os quais, através do método de extrapolação  $\vec{K} \cdot \vec{p}^{52}$ , pode-se obter os autovalores de energia e autofunções nos demais pontos da zona de Brillouin.

Geralmente, o método APW utiliza a aproximação "muffin-tin" do potencial (a qual não é, entretanto, indispensável ao método); esta aproximação, boa para materiais com grande fator de empilhamento, está dando resultados bons para cristais com a estrutura  $ZnS$ <sup>47,48</sup>. Os termos de correção ao potencial "muffin-tin" podem ser acrescentados posteriormente<sup>51</sup>.

Cálculos APW relativísticos têm dado resultados que concordam muito bem com os dados experimentais. Neste trabalho, porém, é feito o cálculo APW não-relativístico.

Para o potencial cristalino  $V(r)$  da liga, além do emprego do modelo "muffin-tin", foi utilizada a aproximação do potencial-

virtual<sup>45</sup>, no qual a liga desordenada é substituída por um cristal hipotético ordenado, onde o potencial é a média dos potenciais dos cristais puros dos componentes (HgTe e CdTe). Esta aproximação representa o termo de ordem mais baixa em qualquer série de perturbação para o potencial.

O cristal considerado neste trabalho é uma liga substitutional desordenada obtida de um par de compostos que têm o mesmo tipo de estrutura cristalina (estrutura ZnS) e fórmula química, e que são mutuamente solúveis em todas as composições. Esta liga exibe as mesmas características de simetria e periodicidade que os seus componentes. Cada ponto da rede é ocupada por uma molécula, mas as duas espécies de moléculas (HgTe e CdTe) são distribuídas de maneira aleatória nos pontos da rede.

Várias experiências mostraram que cristais desse tipo têm estrutura de faixas bem definida, com "gaps" de energia e demais parâmetros variando continuamente entre seus valores nos cristais-puros. Efeitos específicos devidos à desordem da rede parecem ser desprezíveis.

Os cristais mistos ultimamente cresceram em importância científica e tecnológica, pois fornecem um meio de estudar as propriedades dos componentes da liga: a variação das propriedades eletrônicas, por exemplo, pode indicar qual estrutura de faixa os componentes devem ter. São de considerável importância tecnológica, pois são materiais que podem ter "gap" e outros parâmetros ajustados para uma particular aplicação, pelo controle da composição da liga.

Em particular, a liga CdTe - HgTe, tem sido investigada intensamente nos últimos anos, devido a sua aplicação como detector de infravermelho longínquo, e também devido ao interesse científico na mistura de um semicondutor (CdTe) com um semimetal (HgTe).

Telureto de Cádmio é um semicondutor II-VI com estrutura zinc-blende que apresenta gap direto no ponto  $\Gamma$ , sendo  $E_g = E(\Gamma_1) - E(\Gamma_{15}) = 1.6 \text{ eV a } 300^\circ\text{K}$ <sup>8</sup>; apresenta o que se pode chamar de "sequência normal" de níveis de energia de um composto deste tipo.

Já o Telureto de Mercúrio, embora seja também um composto II-VI com estrutura zinc-blende, é um semimetal. Muita controvérsia já houve a respeito da estrutura de faixa do HgTe. Originalmente acreditou-se que fosse um semicondutor de gap muito pequeno (cerca de 10meV). Nos últimos anos porém, dados experimentais<sup>3,4,5,6</sup> vieram confirmar o modelo proposto por Groves e Paul<sup>7,9</sup>, segundo o qual HgTe tem a estrutura de faixa invertida do gray tin (Fig. I.1), e é, portanto, um semimetal. O estado  $\Gamma_1$ , que é ordinariamen-

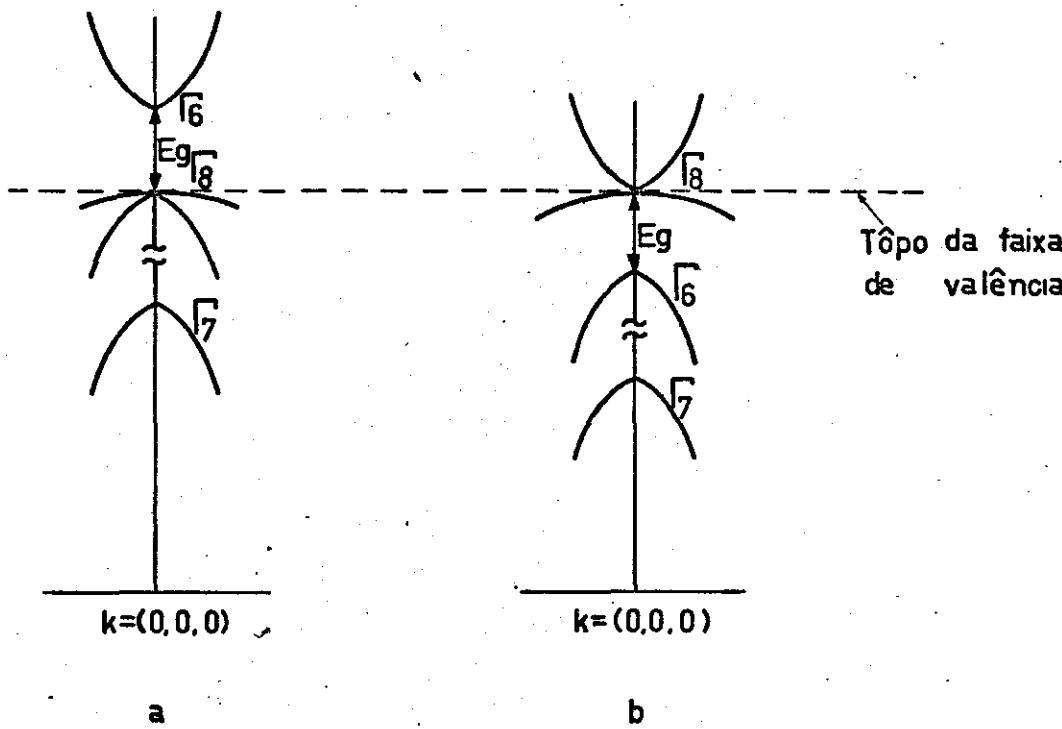


Fig: I-1 (a) ESTRUTURA DE FAIXA DO InSb, E DO CdTe  
 (b) ESTRUTURA DE FAIXA ENVERTIDA DO  $\alpha$ -Sn(gray\_tin)

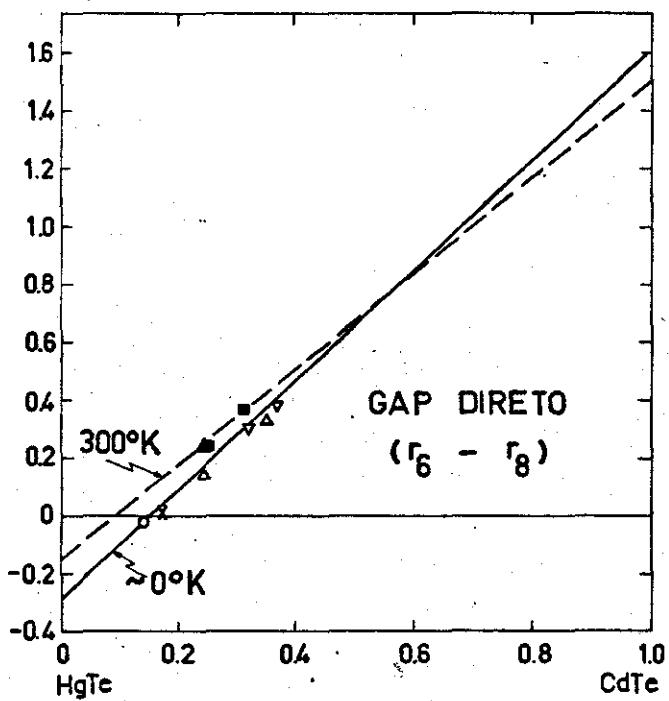


Fig: I \_ 2 "GAP" DE ENERGIA EM FUNÇÃO DA  
COMPOSIÇÃO, NA LIGA  $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$   
DEDUZIDO DE DIVERSAS MEDIDAS ÓTICAS.

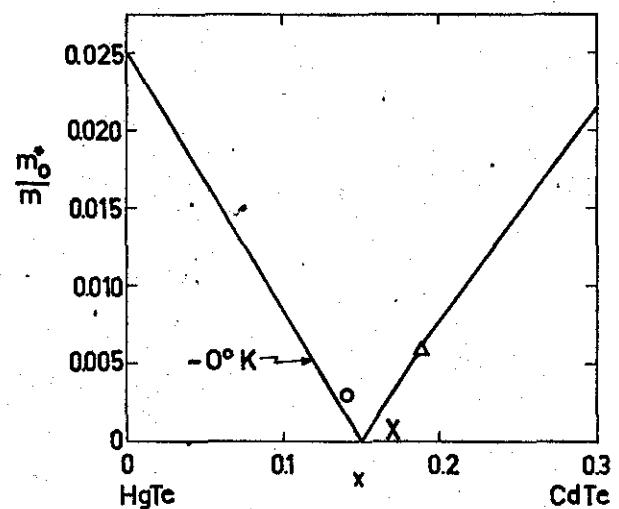


Fig: I .3 MASSA EFETIVA NO FUNDO DA BANDA DE CONDUÇÃO, EM  $\vec{k}=(0,0,0)$  EM UNIDADES DE MASSA DO ELETRON LIVRE EM FUNÇÃO DA COMPOSIÇÃO, PARA A LIGA  $Cd_xHg_{1-x}Te$ , CALCULADA PARA  $\sim 0^{\circ}K$  PELO MÉTODO  $\vec{k} \cdot \vec{p}$

te o mínimo da banda de condução para compostos tipo Zns, tem menor energia que o estado  $\Gamma_1^{15}$ , que seria o topo da faixa de valência. Na temperatura ambiente,  $E_g = E(\Gamma_1) - E(\Gamma_{15}) = -0.15 \text{ eV} < 0^{12}$ .

Apesar disso, as estruturas de faixas dos dois compostos CdTe e HgTe parecem ser basicamente da mesma forma, e se pode esperar uma variação contínua do "gap" de energia da liga  $\text{Cd}_x \text{Hg}_{1-x} \text{Te}$  com a composição, mesmo que o gap se torne "negativo" no HgTe. Na verdade, é este fato que explica a natureza semimetalíca da liga para  $0 < x \leq 0.2$ , observada experimentalmente<sup>10,11</sup>.

Um problema que não ocorre com os outros cristais mistos desta espécie, é que a constante de rede  $a$  do  $\text{Cd}_x \text{Hg}_{1-x} \text{Te}$  é função não linear da composição  $x$ . Embora a proposta original da estrutura semimetalíca para HgTe ter sido parcialmente baseada na hipótese que o gap  $E(\Gamma_1) - E(\Gamma_{15})$  variasse linearmente com  $a$  neste sistema, dados mais recentes confirmam uma relação linear entre o "gap" e a composição  $x$ . A Fig. I.2 mostra a dependência do "gap"  $E_g$  com  $x$ , para as temperaturas  $\sim 0$  e  $300^\circ\text{K}$ <sup>12,13</sup>; os dados experimentais foram selecionados, pois problemas de não uniformidade da liga e dificuldades de medida da composição fazem questionável a validade de alguns deles. Nota-se na Fig. I.2 que os dados experimentais se concentram na região em torno de  $x = 0.15$ , porque é ali que residem as mais interessantes propriedades da liga ( $E_g \approx 0$ ). Os valores do "gap" nos extremos são, naturalmente, os dos componentes HgTe( $x = 0$ ) e CdTe ( $x = 1$ ).

A passagem de  $E_g(x)$  por zero, para  $x \approx .15$ , deve acarretar a anulação da massa efetiva naquela composição. E, na verdade, as menores massas efetivas observadas em semicondutores são as da liga  $\text{Cd}_x \text{Hg}_{1-x} \text{Te}$ . A Fig. I.3 mostra a massa efetiva no fundo da faixa de condução, calculada com o método de perturbação  $\vec{K} \cdot \vec{p}$ , e alguns dados experimentais<sup>13</sup>.

Uma pesquisa bibliográfica, mesmo superficial, mostra que a quantidade de dados experimentais sobre essa liga é bastante grande. Em contraposição, nenhuma tentativa de cálculo teórico da sua estrutura de faixa, baseado apenas em primeiros princípios, foi feita até agora. Existem publicados, porém, alguns cálculos de faixas para o CdTe, a saber: pelo método OPW - ajustado empiricamente<sup>20</sup> por Shay, Spicer e Frank Herman; pelo método do pseudo-potencial, por Cohen e Bergstresser<sup>21</sup>, sem correção spin-órbita, e por Bloom e Bergstresser<sup>22</sup> com efeitos spin-órbita incluídos; e pelo método KKR, por Treusch, Eckelt e Madelung<sup>39</sup>; e para HgTe: pelo método OPW ajustado empiricamente, por Herman et.al.<sup>36</sup>; e por T.C. Harman<sup>43</sup>, a par-

tir de dados experimentais.

O Capítulo II apresenta a teoria do método APW, e o Capítulo III, os detalhes dos cálculos envolvidos. Foi feita a variação dos níveis de energia da liga com a composição, e também com o único parâmetro escolhido arbitrariamente no decorrer do cálculo : o potencial cristalino constante fora das esferas "muffin-tin". Os resultados obtidos são analisados no Capítulo IV.

## CAPÍTULO II

### O MÉTODO APW

#### II.1' - INTRODUÇÃO

O método APW, como aliás ocorre com todos os métodos para cálculos de faixas de energia eletrônicas, está baseado na "aproximação de um eletron" (Seção II-2), na qual se considera o eletron no sólido submetido apenas ao campo dos caroços parados e ao campo médio dos demais eletrons. O potencial cristalino, periódico, é suposto do tipo "muffin-tin", que é obtido colocando-se esferas que se tocam ao redor dos átomos na rede: o potencial é feito esfericamente simétrico dentro das esferas e constante fora delas (Seção II-3).

A solução da equação de Schroedinger para este potencial é uma combinação linear de produtos de esféricos harmônicos por funções de onda radiais dentro das esferas, e, na região de potencial constante, é, naturalmente, uma onda plana, devendo ser a solução contínua na superfície das esferas (Seção II-4).

Tais soluções, chamadas "ondas planas aumentadas" (APW) satisfazem a condição de Bloch, retratando, portanto, a condição imposta pelas simetrias de translação do cristal. Mas a função de onda do eletron deve, igualmente, apresentar as propriedades de simetrias de rotação do cristal (grupo  $T_d$ ). Para isso,  $\Psi_e$  é expandida não em termos das APW's, mas em termos das SAPW's (onda plana aumentada simetrizada) - combinações lineares de APW's que possuem as desejadas propriedades de transformação<sup>1</sup>, com relação às operações de simetria do grupo  $T_d$  (Seções II-5 e II-6).

A função de onda do eletron assim obtida é utilizada na equação de Schroedinger e, através de um cálculo variacional, são determinados os coeficientes da expansão de  $\Psi_e$ . A matriz secular resultante tem o número de elementos não nulos grandemente reduzido pelo uso da teoria de Grupos na construção da função de onda  $\Psi$  (Seção II-7). Suas raízes, que são os autovalores da energia do eletron, são encontradas por tentativa - com o uso de computador - como é explicado no Capítulo III.

#### II.2 - APROXIMAÇÃO DE UM ELETRON

##### II.2.1 - Aproximação de Born-Oppenheimer :

A aproximação de Born-Oppenheimer consiste em admitir que os eletrons acompanham rigidamente o movimento dos núcleos, ou, equivalentemente, a supor que os eletrons se movem na presença dos caroços-parados em suas posições médias, que, a 0°K, correspondem às posições de equilíbrio. O efeito do movimento dos caroços em torno de suas po-

sicões médias é suposto pequeno, devendo ser tratado posteriormente como perturbação. Esta é uma boa aproximação para baixas temperaturas, e é exata para  $T = 0^{\circ}\text{K}$  (desprezando-se as flutuações do ponto-zero).

O Hamiltoniano do cristal pode, nesta aproximação, ser escrito na forma

$$H_{\text{cristal}} = H_{\text{caroços}} + H_{\text{eletrons}} + H_{\text{int}}$$

onde o Hamiltoniano dos eletrons compreende os termos :

$$H_{\text{eletrons}} = H_e = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{a,i} V_{a,i} \quad (\text{II.1})$$

O primeiro termo da Eq. II.1 representa a energia cinética dos elementos exteriores (valência e condução); o segundo termo é a interação coulombiana entre estes eletrons, e o terceiro termo dá conta da interação entre os eletrons exteriores e os caroços (núcleos e eletrons interiores).

$H_e$  é, então, o Hamiltoniano de um sistema de eletrons interagentes no campo dos caroços.

### II.2.2 - Equações de Hartree-Fock

O Hamiltoniano dos eletrons Eq. II.1 é substituído, na aproximação de Hartree-Fock, por um novo Hamiltoniano, que representa um conjunto de eletrons não interagentes no campo de todos os caroços e no campo médio de todos os outros eletrons.

É bem conhecido que as equações de Hartree-Fock<sup>24</sup> são obtidas variando-se a função de onda de um eletron  $u_i(\vec{r})$ , de modo a tornar extrema a energia:

$$\frac{1}{n!} \left| \begin{array}{cc} u_1^*(\vec{r}_1) & \dots \dots \dots u_1^*(\vec{r}_n) \\ \dots \dots \dots & \dots \dots \dots \\ u_n^*(\vec{r}_1) & \dots \dots \dots u_n^*(\vec{r}_n) \end{array} \right| H_e \left| \begin{array}{cc} u_1(\vec{r}_1) & \dots \dots \dots u_1(\vec{r}_n) \\ \dots \dots \dots & \dots \dots \dots \\ u_n(\vec{r}_1) & \dots \dots \dots u_n(\vec{r}_n) \end{array} \right| d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_n$$

onde  $H_e$  é o operador de energia de um sistema de  $n$  eletrons (Eq.II.1); as  $u_i(\vec{r}_j)$  são supostas normalizadas, e

$$\Psi_e = \frac{1}{\sqrt{n!}} \left| \begin{array}{cc} u_1(\vec{r}_1) & \dots \dots \dots u_1(\vec{r}_n) \\ \dots \dots \dots & \dots \dots \dots \\ u_n(\vec{r}_1) & \dots \dots \dots u_n(\vec{r}_n) \end{array} \right|$$

é a função de onda antissimétrica do sistema de  $n$  eletrons.

As equações de Hartree-Fock podem ser escritas na forma<sup>25</sup>

$$\begin{aligned} H_1 u_i(\vec{r}_1) + \left[ \sum_{k=1}^n \left\langle u_k^*(\vec{r}_2) u_k(\vec{r}_2) \frac{e^2}{r_{12}} d\vec{r}_2 \right\rangle \right] u_i(\vec{r}_1) \\ = \sum_{k=1}^n \left[ \left\langle u_k^*(\vec{r}_2) u_i(\vec{r}_2) \frac{e^2}{r_{12}} d\vec{r}_2 \right\rangle \right] u_k(\vec{r}_1) = E_i u_i(\vec{r}_1) \quad (\text{II.2}) \end{aligned}$$

onde:

$H_1$  = operador energia cinética para o elétron de coordenada  $\vec{r}_1$ , mais a sua energia potencial no campo dos caroços.

$\frac{e^2}{r_{12}}$  = energia potencial coulombiana de interação entre os eletrons 1 e 2 em unidades gaussianas; para expressá-la em unidades MKS - deve-se multiplicar pelo fator  $1/4\pi\epsilon_0$ ; em unidades atômicas, o fator  $\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}$  é substituído por 2. Neste trabalho foi usado o sistema de unidades atômicas.

A função  $u_i(\vec{r}_i)$  depende das coordenadas de posição e de spin, tal que os termos de troca, os últimos do lado esquerdo da Eq. II.2 se anulam automaticamente, a menos que  $u_i$  e  $u_k$  correspondam a spins na mesma direção.

As equações de Hartree-Fock Eq. II.2 não se parecem com a equação de Schrödinger para um elétron por causa, evidentemente, do termo de troca (exchange), que é multiplicado por  $u_k(\vec{r}_1)$  em vez de  $u_i(\vec{r}_1)$  não podendo portanto serem escritas na forma  $Hu_i(\vec{r}_1) = Eu_i(\vec{r}_1)$ .

A solução autoconsistente das equações de Hartree-Fock, possível para átomos leves, é impraticável no caso de sólidos cristalinos, onde o número de eletrons é da ordem de  $10^{23} \text{ cm}^{-3}$ .

### II.2.3 - Termo de troca (exchange) de Slater

Slater, em 1950<sup>25,27</sup>, propôs substituir o termo de troca, que é diferente, mas não muito, para cada  $u_i$ , pelo termo de troca médio de um gás de eletrons livres, de mesma densidade que os eletrons no sólido; este termo é proporcional a  $|u_i|^{2/3}$ .

As equações de Hartree-Fock, reescritas com o termo de troca de Slater, são:

$$\begin{aligned} H_1 u_i(\vec{r}_1) + \left[ \sum_k \left\langle u_k^*(\vec{r}_2) u_k(\vec{r}_2) \frac{e^2}{r_{12}} d\vec{r}_2 - 3e^2 \left( \frac{3}{8\pi} \sum_k u_k^*(\vec{r}_1) u_k(\vec{r}_1) \right)^{1/3} \right\rangle \right] u_i(\vec{r}_1) \\ = E_i u_i(\vec{r}_1) \quad (\text{II.3}) \end{aligned}$$

Em um cristal, a densidade de carga tem a mesma periodicidade que o potencial, donde se conclui que o potencial entre colchetes na Eq. II.3 é também periódico.

<sup>35</sup> Kohn-Sham tentaram aprimorar o cálculo do termo médio de troca. Usaram um modelo de gás de elétrons interagentes em lugar de um gás de elétrons livres, obtendo um valor que é  $\frac{2}{3}$  daquele obtido por Slater. Também Ferreira<sup>34</sup>, em sua aproximação para o termo de troca obteve um valor muito próximo ao de Kohn-Sham.

A substituição do termo de troca da Eq. II.2 pelo de Slater faz com que as equações de Hartree-Fock-Slater (Eq. II.3) tenham uma interpretação imediata como sendo uma equação de Schrödinger para um elétron:

$$H u_i(\vec{r}_1) = E_i u_i(\vec{r}_1)$$

onde

$$H = \frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\vec{r}_1),$$

sendo  $V(\vec{r}_1)$  o potencial cristalino visto por um elétron.  $V(\vec{r}_1)$  inclui a interação do elétron com todos os carões, a interação eletrostática média com os demais elétrons, e mais o potencial de troca, que aparece devido à antissimetria da função de onda.

### II.3 - O Potencial Muffin-Tin

Foi visto na Secção anterior que o Hamiltoniano de um elétron num cristal pode ser escrita como

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

onde  $V(\vec{r})$  é um potencial com a periodicidade da rede cristalina. Uma boa aproximação para o potencial cristalino, especialmente no caso de estruturas com grande fator de empilhamento, é a do potencial "muffin-tin": esfericamente simétrico dentro de esferas de raio  $r_s$ , centradas em cada átomo da rede, e constante fora delas. As superfícies esféricas se tocam, mas não se superpõem.

O potencial esfericamente simétrico é dado pela soma do potencial atômico no ponto em consideração com a média esférica da contribuição dos átomos vizinhos. Por sua vez, o potencial atômico é o potencial coulombiano somado ao termo de troca.

Cada uma das parcelas do potencial pode ser expressa em termos da densidade da carga atômica:

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

onde  $n_{n,\ell}$  é o número de elétrons na camada  $(n,\ell)$  e  $u_{n,\ell}(r)$  são os orbitais atômicos (função radial normalizada, tabelada por Herman Skilman<sup>28</sup>).

O potencial coulombiano, em Rydbergs, é dado por :

$$V(r) = \frac{-2z}{r} + \frac{2}{r} \int_0^r 4\pi r'^2 u_{n,\ell}(r') dr' + 2 \int_r^\infty n^2 4\pi r'^2 u_{n,\ell}(r') dr' \quad (\text{II.4b})$$

e o termo de troca de Slater é :

$$v(r) = \frac{-2}{r} (3\pi^2 |\rho(r)|)^{1/3} \quad (\text{II.3a})$$

A média esférica da contribuição dos átomos vizinhos é feita como descrito abaixo.

Seja  $f(\xi)$  uma função esfericamente simétrica do vetor  $\xi$ , porm centrada no ponto  $\vec{r}_0$ , como mostra a Figura II.1 :

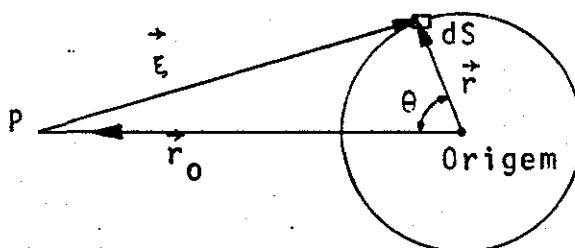


Figura II.1: Relação entre  $\vec{r}$ ,  $\vec{r}_0$  e  $\vec{\xi}$ . A função  $f(\xi)$  está centrada em P.

A média da função  $f$ , numa superfície esférica de raio  $r$  em torno da origem, é dada por :

$$\langle f \rangle = \frac{1}{4\pi r^2} \int_S f(\xi) ds = \frac{1}{4\pi r^2} \int f(\xi) r^2 \sin\theta d\theta d\phi = \\ = \frac{1}{2} \int f(\xi) \sin\theta d\theta$$

como

$$\xi^2 = r^2 + r_0^2 - 2rr_0 \cos\alpha ,$$

$$\sin\theta d\theta = \frac{1}{rr_0} \xi d\xi ,$$

então :

$$\langle f \rangle = \frac{1}{2rr_0} \int_{|r_0-r|}^{|r_0+r|} f(\xi) \xi d\xi \quad (\text{II.5})$$

numa sup. esférica

A fórmula acima serve para calcular a média esférica da contribuição dos vizinhos mais próximos, tanto para o potencial como para a

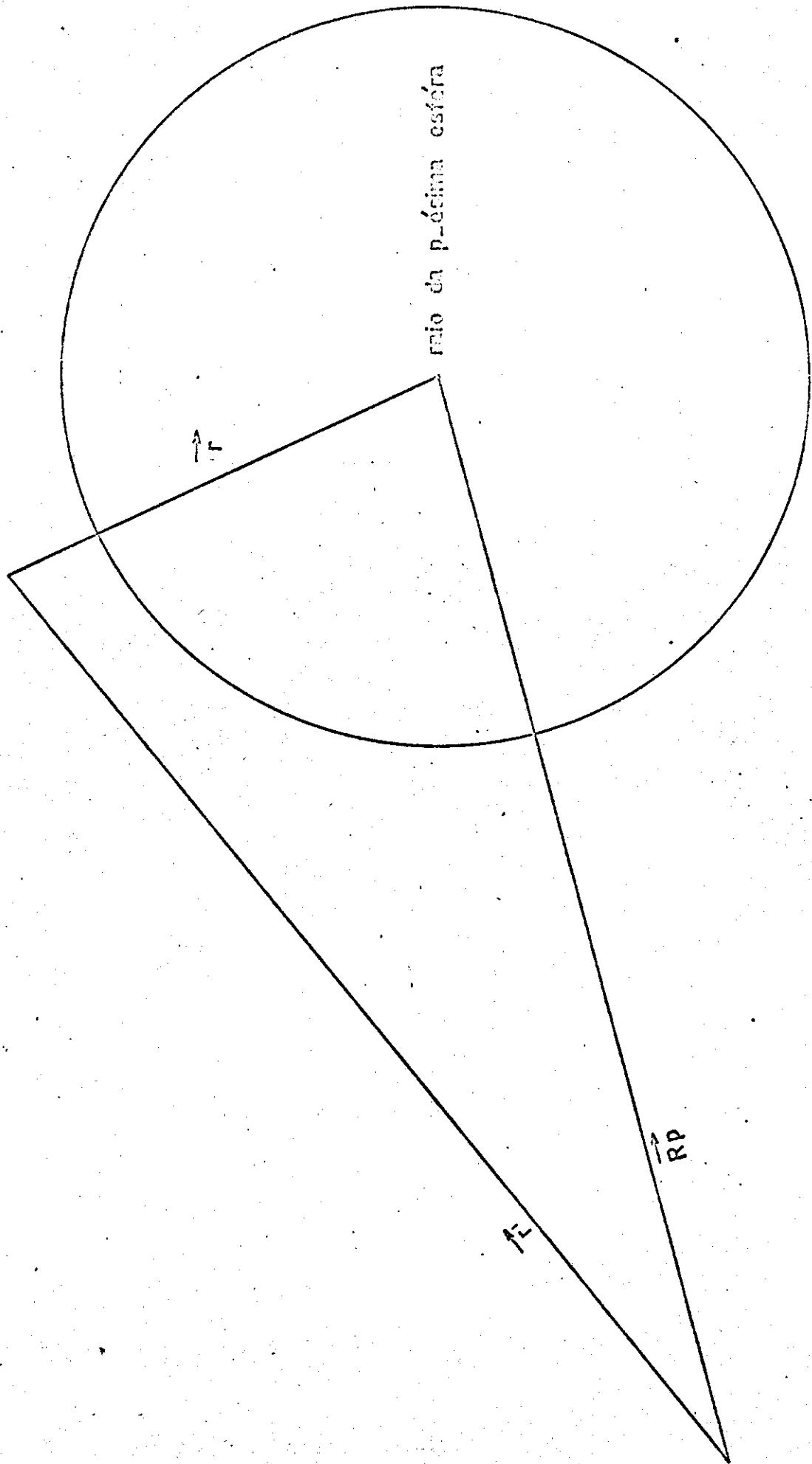


FIGURA XIII-1a  
RELAÇÃO ENTRE  $r_p$ ,  $r^*$  e  $r$

densidade de carga.

O valor do potencial constante fora das esferas pode ser calculado exigindo-se que a cela unitária seja neutra. Entretanto, neste trabalho, como será explicado adiante, foi tomada a metade do valor do potencial cristalino no ponto onde as esferas se tocam.

#### II.4 - As Ondas Planas Aumentadas

Supondo que o potencial seja do tipo "muffin-tin", a solução da equação de Schrödinger pode ser separada em duas partes. Na região fora das esferas, as soluções são ondas planas, e sendo o potencial esfericamente simétrico dentro delas, a solução ali é uma soma de produtos de esféricos-harmônicos  $\gamma_{\ell m}(\theta, \phi)$  por funções radiais  $u_{\ell, E}(r)$ , isto é :

$$\Psi(r) = \sum_{\ell, m} A_{\ell, m} u_{\ell, E}(r) \gamma_{\ell m}(\theta, \phi), \quad r < R_s \quad (\text{II.6})$$

onde  $u_{\ell, E}(r)$  deve satisfazer a seguinte equação radial :

$$\left[ -\frac{\partial^2}{\partial r^2} + V(r) + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} \right] ru_{\ell, E}(r) = E r u_{\ell, E}(r) \quad (\text{II.7})$$

Fazendo uso da expansão da onda plana em esféricos harmônicos<sup>17</sup>:

$$e^{ik \cdot \vec{r}} = e^{ik \cdot \vec{R}_p} 4\pi \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} i^l j_l(kr) \gamma_{\ell m}(\theta, \phi) \gamma_{\ell m}^*(\theta_k, \phi_k)$$

onde  $\theta_k$  e  $\phi_k$  são as coordenadas angulares do vetor  $\vec{k}$ ;  $j_l(kr)$  é a função de Bessel esférica de ordem  $l$ , e a relação entre  $\vec{R}_p$ ,  $\vec{r}$  e  $\vec{r}$  é mostrada na fig. II.1a. Os coeficientes  $A_{\ell, m}$  são escolhidos de tal modo que  $\Psi(\vec{r})$  seja contínua com a onda plana na superfície das esferas. A função de onda resultante é chamada de onda plana aumentada - APW - e pode ser escrita :

$$\Phi_{k, E}^{\text{APW}}(\vec{r}) = \alpha e^{ik \cdot \vec{r}} + \rho e^{ik \cdot \vec{R}_p} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} \underbrace{4\pi i^l j_l(kR_p)}_{\text{fatores idênticos}} \times \\ \times \frac{u_{p, \ell, E}(r)}{u_{p, \ell, E}(R_p)} \gamma_{\ell m}^*(\theta_k, \phi_k) \gamma_{\ell m}(\theta, \phi) \quad (\text{II.8})$$

onde

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

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

A função radial  $u_{n,k}(\vec{r})$  traz o índice adicional  $n$  porque o potencial cristalino pode diferir de uma outra esfera, se o sólido contém mais do que um tipo de átomo.

Portanto, uma APW é caracterizada fora das esferas pelo vetor-de onda  $\vec{k}$  e, dentro das esferas, pelo vetor de onda  $\vec{k}$  e pela energia  $E$ , que foi utilizada como um parâmetro na resolução da equação radial Eq. II.7.

### III.5 - Simetrias de Translação

Tendo o Hamiltoniano  $H$  de um eletron num cristal a periodicidade da rede, a solução de

$$\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = E_{n,\vec{k}} \psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) \quad (\text{III.9})$$

deve satisfazer o teorema de Bloch:

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{\ell}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{\ell}} \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) \quad (\text{III.10})$$

onde  $\vec{\ell}$  é um vetor de translação da rede. Uma APW caracterizada por um vetor  $\vec{k} = \vec{k} + \vec{g}$ , onde  $\vec{k}$  é um vetor na zona de Brillouin, e  $\vec{g}$  é um vetor da rede recíproca, satisfaaz a condição de Block:

$$\phi_{\vec{k}+g,E}^{\text{APW}}(\vec{r} + \vec{\ell}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{\ell}} \phi_{\vec{k}+g,E}^{\text{APW}}(\vec{r})$$

pois  $e^{ig \cdot \vec{\ell}} = 1$

Disso resulta que, para um dado autovalor de energia  $E_n$ , o conjunto das APW's  $\left\{ \phi_{\vec{k}+g,E_n}^{\text{APW}}(\vec{r}) \right\}$ , gerado variando-se  $\vec{g}$  sobre todos os vetores da rede recíproca, forma um conjunto completo de funções, as quais, para as translações  $\vec{\ell}$ , se comportam como as soluções da Eq. III.9.

Este é, portanto, um conjunto conveniente para a expansão da função de onda do eletron com a energia  $E_n$  e vetor de onda  $\vec{k}$ , pelo menos no que se refere às condições impostas pelas simetrias de translação do cristal.

Na prática, esta expansão é truncada num dado ponto. O número de vetores  $\vec{g}$  da rede recíproca é escolhido de tal modo que a precisão dos autovalores de energia, obtidos por técnicas variacionais, seja razoável, e o tempo de computação utilizado, pequeno.

### III.6 - Simetrias de Rotacão - APW Simetrizadas (SAPW)

Além das translações, existem outras operações que deixam um

cristal (ou o Hamiltoniano de um elétron) invariante. Em particular, cristais com estrutura "zinc-blende" são deixados invariantes pelas 24 operações do grupo Td (Apêndice I). Tal grupo é simórfico e portanto, um subgrupo do grupo espacial.

O resultado de tal invariância consiste em impor, à função de onda  $\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$ , certas exigências quanto às suas propriedades de transformação sob rotações e reflexões.

Para qualquer ponto  $\vec{k}$  na zona de Brillouin haverá, dentre as 24 operações do grupo Td, algumas operações R que deixam  $\vec{k}$  invariante, no sentido

$$R\vec{k} = \vec{k} + \vec{k}_m \quad (\text{II.11})$$

onde  $\vec{k}_m$  é um vetor da rede recíproca. O conjunto de operadores  $R \subset Td$  - que satisfazem a condição (II.11) constituem o "grupo do vetor de onda  $\vec{k}$ ", denominado  $G(\vec{k})$ . As demais operações de Td levam  $\vec{k}$  em outros vetores que juntamente com  $\vec{k}$ , constituem a estrela de  $\vec{k}$ . As operações  $R \subset G(\vec{k})$  comutam com o Hamiltoniano do elétron no cristal :

$$H R \psi_{\vec{k},j}^{\alpha}(\vec{r}) = R H \psi_{\vec{k},j}^{\alpha}(\vec{r}) = E_{\vec{k}} R \psi_{\vec{k},j}^{\alpha}(\vec{r})$$

Isto mostra que se  $\psi_{\vec{k},j}^{\alpha}(\vec{r})$  é autofunção de H com energia  $E_{\vec{k}}^{\alpha}$ ,  $R \psi_{\vec{k},j}^{\alpha}(\vec{r})$  é também autofunção, com a mesma energia  $E_{\vec{k}}^{\alpha}$ , ou seja :

$$R \psi_{\vec{k},j}^{\alpha}(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{n_{\alpha}} \Gamma_{\alpha}(R)_{i,j} \psi_{\vec{k},i}^{\alpha}(\vec{r}) \quad (\text{II.12})$$

Diz-se, então, que  $\psi_{\vec{k},j}^{\alpha}(\vec{r})$  se transforma como o j-ésimo parceiro da base da representação irredutível  $\Gamma_{\alpha}$  do grupo do vetor de onda  $\vec{k}$ .

Na Eq. II.12, o coeficiente  $\Gamma_{\alpha}(R)_{i,j}$  é o elemento (i,j) da matriz que representa R na representação irredutível  $\Gamma_{\alpha}$ ; as funções  $\psi_{\vec{k},i}^{\alpha}(\vec{r})$  são parceiros numa base para esta representação e  $n_{\alpha}$  é a dimensão da representação  $\Gamma_{\alpha}$ .

Em resumo, se o grupo  $G(\vec{k})$  descreve as propriedades rotacionais de  $\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$ , esta deve se transformar de acordo com uma de suas representações irredutíveis ou deve se anular identicamente.

O conjunto das APW's  $\left\{ \Phi_{\vec{k}+\vec{g}, E}^{\text{APW}}(\vec{r}) \right\}$ , definido na seção anterior, embora apresente as propriedades de transformação desejadas sob a ação das translações da rede cristalina, não tem as necessárias propriedades de transformação sob a ação de rotações e reflexões.

É necessário formar, a partir das  $\Phi_{\vec{k}+\vec{g}, E}^{\text{APW}}$ , um conjunto de funções que se transformem de acordo com a Eq. II.12.

Para alcançar este objetivo, são formados operadores de projeção para cada representação irredutível  $\Gamma_\alpha$  do grupo  $G(\vec{k})$ , e estes operadores são usados para projetar as ondas planas aumentadas  $\Phi_{APW}^{APW}$  em funções que se transformam como os parceiros daquela representação  $\Gamma_\alpha$ . Estas funções são designadas por SAPW (ondas planas simetrizadas), e têm a forma :

$$\psi_\alpha^{\Gamma_\alpha}(\vec{r}) = \sum_{j \in \vec{K}+g, E} \Gamma_\alpha^{APW}(j) \cdot R_j \Phi_{APW}^{APW}(\vec{r}) \quad (II.13)$$

onde  $R$  são as operações de  $G(\vec{k})$ .

As funções SAPW, definidas pela Eq. II.13, se transformam como parceiros da base da representação  $\Gamma_\alpha$ , isto é,  $\psi_{jl, \vec{K}+g}^{\Gamma_\alpha}(\vec{r})$  se transforma de acordo com a  $j$ -ésima coluna parceiro da representação  $\Gamma_\alpha$  de  $G(\vec{k})$ :

$$R \psi_\alpha^{\Gamma_\alpha}(\vec{r}) = \sum_{n=1}^{n_\alpha} \Gamma_\alpha(R)_n \psi_{nl, \vec{K}+g}^{\Gamma_\alpha}(\vec{r})$$

Se a representação  $\Gamma_\alpha$  for unidimensional, existe somente uma função  $\psi_\alpha^{\Gamma_\alpha}(\vec{r})$ . Se  $\Gamma_\alpha$  for bidimensional, existem dois pares de funções :  $\psi_{11, \vec{K}+g}^{\Gamma_\alpha}$  e  $\psi_{12, \vec{K}+g}^{\Gamma_\alpha}$ , e  $\psi_{21, \vec{K}+g}^{\Gamma_\alpha}$  e  $\psi_{22, \vec{K}+g}^{\Gamma_\alpha}$ , que podem ser ou não linearmente independentes.

Se  $\Gamma_\alpha$  for tridimensional, três conjuntos de SAPW podem ser obtidos :  $\psi_{11, \vec{K}+g}^{\Gamma_\alpha}, \psi_{12, \vec{K}+g}^{\Gamma_\alpha}, \psi_{13, \vec{K}+g}^{\Gamma_\alpha}$ ,  $\psi_{21, \vec{K}+g}^{\Gamma_\alpha}, \psi_{22, \vec{K}+g}^{\Gamma_\alpha}, \psi_{23, \vec{K}+g}^{\Gamma_\alpha}$  e  $\psi_{31, \vec{K}+g}^{\Gamma_\alpha}, \psi_{32, \vec{K}+g}^{\Gamma_\alpha}, \psi_{33, \vec{K}+g}^{\Gamma_\alpha}$ , e estes grupos podem ser ou não linearmente independentes (depende da APW usada).

De posse do conjunto completo de SAPW's, as funções de Block, soluções da Eq. II.9, podem ser expandidas:

$$\psi_\alpha^{\Gamma_\alpha}(\vec{r}) = \sum_{\vec{g}, l} C_{\vec{g}, l}^{\Gamma_\alpha} \psi_{il, \vec{K}+g, E}^{\Gamma_\alpha}(\vec{r}), \quad i = 1, 2, \dots, n_\alpha \quad (II.14)$$

A soma em  $\vec{g}$  é sobre as diferentes APW's, e a em  $l$  envolve o caso em que uma dada APW pode ser projetada em mais de um grupo de funções simetrizadas linearmente independentes.

## II.7 - Determinação dos Autovalores de Energia

Uma vez conhecido o potencial cristalino  $v(\vec{r})$  e escolhida a expansão da função de onda em SAPW's, são encontrados os autovalores de energia. É sabido que se  $\phi_i$  é um conjunto completo de funções, então os autovalores de energia do Hamiltoniano  $H$  correspondem àquelas combinações :

$$\psi'' = \sum_i c_i \psi_i$$

tais que

$$\sum_i \langle \psi_i | H - E | \psi_j \rangle c_j = 0$$

Este sistema de equações homogêneas admite solução quando

$$\det(\langle \psi_i | H - E | \psi_j \rangle) = 0 \quad (\text{II.15})$$

A Eq. II.15 é a equação usada na determinação dos autovalores de energia.

Enorme simplificação no cálculo decorre do fato de se ter expandido as funções de onda em combinações lineares de ondas planas amentadas simetrizadas.

Os elementos de matriz que precisam ser calculados são do tipo

$$\langle \psi^{\alpha} | H - E | \psi^{\beta} \rangle \quad (\text{II.16})$$

Das relações de ortogonalidade entre as SAPU resulta, imediatamente, que o elemento de matriz acima é nulo, a menos que  $\Gamma_{\alpha} = \Gamma_{\beta}$  e  $i = j$ . Deste modo, o problema é restrito ao cálculo de uma representação irreduzível e um parceiro de cada vez.

Além disso,

$$\langle \psi^{\alpha} | H - E | \psi^{\alpha} \rangle = \langle \psi^{\alpha} | H - E | \psi^{\alpha} \rangle$$

isto é, o elemento de matriz não depende do parceiro, o que permite fixar a atenção em apenas um deles.

Substituída a expansão II.14 da função de onda em II.16, resulta:

$$\langle \psi^{\alpha} | H - E | \psi^{\alpha} \rangle = \sum_{\vec{g}' \vec{l}' \vec{g}, \vec{g}} \sum_{\vec{g}, \vec{l}, \vec{k} + \vec{g}} \langle \psi^{\alpha} | \psi^{\alpha} \rangle (\vec{r}) | H - E | \psi^{\alpha} \rangle_{\vec{g}', \vec{l}', \vec{k} + \vec{g}}$$

onde um típico elemento de matriz da matriz secular será

$$\langle \psi^{\alpha} | \psi^{\alpha} \rangle_{\vec{g}, \vec{l}, \vec{k} + \vec{g}} \equiv \langle \vec{g}, \vec{l}, \vec{k} + \vec{g} | \psi^{\alpha} \rangle$$

O índice  $\Gamma_{\alpha}$  foi omitido, ficando subtendido de que se trata de uma particular representação irreduzível do vetor de onda  $\vec{k}$ .

O elemento de matriz acima pode ser simplificado, lembrando -

que as SAPW's foram obtidas através do operador de projeção :

$$\langle i\vec{l}, \vec{g} | \vec{u} - E | i\vec{l}', \vec{g}' \rangle = \langle_{il} \phi_{\vec{g}, E}^{APW} | \vec{u} - E | \phi_{\vec{g}', E}^{APW} \rangle$$

$$= \sum_{R, S} \Gamma(R) \Gamma^*(S) \langle_{il} \phi_{\vec{g}, E}^{APW} | \vec{u} - E | S \phi_{\vec{g}', E}^{APW} \rangle$$

$$= \sum_{R, S} \Gamma(R) \Gamma^*(S) \langle \phi_{\vec{g}, E}^{APW} | \vec{u} - E | R^{-1} S \phi_{\vec{g}', E}^{APW} \rangle$$

mas  $R^{-1}S = T$ , donde

$$\langle i\vec{l}, \vec{g} | \vec{u} - E | i\vec{l}', \vec{g}' \rangle = \sum_{R, T} \Gamma(R) \Gamma^*(RT) \langle \phi_{\vec{g}, E}^{APW} | \vec{u} - E | T \phi_{\vec{g}', E}^{APW} \rangle$$

$$= \sum_{PTj} \Gamma(R) \Gamma^*(R) \Gamma^*(T) \langle \phi_{\vec{g}, E}^{APW} | \vec{u} - E | T \phi_{\vec{g}', E}^{APW} \rangle$$

$$= \frac{G}{n_\alpha} \sum_T \Gamma^*(T) \langle \phi_{\vec{g}, E}^{APW} | \vec{u} - E | T \phi_{\vec{g}', E}^{APW} \rangle$$

Os operadores de projeção agem sobre as APW's como :

$$\rho_{\vec{g}', E} \phi_{\vec{g}', E}^{APW} = \sum_R \Gamma^*(R) R \phi_{\vec{g}', E}^{APW} = \sum_R \Gamma^*(R) \delta_{\vec{g}', E}^{APW}$$

portanto

$$\langle_{il} \phi_{\vec{g}, E}^{APW} | \vec{u} - E | \phi_{\vec{g}', E}^{APW} \rangle = \frac{G}{n_\alpha} \sum_R \Gamma^*(R) \langle \phi_{\vec{g}, E}^{APW} | \vec{u} - E | \delta_{\vec{g}', E}^{APW} \rangle$$

(II.17)

onde  $G$  é a ordem do grupo  $G(\vec{k})$  do vetor de onda  $\vec{k}$ ,  $n_\alpha$  é a dimensão da  $\alpha$ -ésima representação irreductível de  $G(\vec{k})$  - aquela com a qual estamos trabalhando.

Então, apenas usando o fato que  $(\vec{u} - E)$  é invariante sob as operações do grupo  $G(\vec{k})$  e as regras de multiplicação dos operadores de projeção para representações irreductíveis unitárias, encontrou-se (Eq. II.17) que o elemento de matriz entre duas SAPW's é uma combinação linear definida de elementos de matriz entre duas APW's.

Slater<sup>29</sup> desenvolveu uma expressão para o elemento de matriz II.17, para o caso de um átomo por cela unitária, localizado na origem.

Para a estrutura Zinc-Blende, a forma específica deste elemento de matriz é:

$$\frac{n}{c} \left[ \sum_{ij} \Gamma_{\alpha}^*(R) \delta_{\vec{K}_o + \vec{g}, E_n} (\vec{r}) \right] = E_p \left[ \sum_{ij'} \Gamma_{\alpha}^*(R) \delta_{\vec{K}_o + \vec{g}', E_n} (\vec{r}) \right] \equiv \frac{n}{c} (E_p - E_n) \sum_{gg'} \frac{\delta_{gg'}}{R_p^2} u_{E_n, gg'}^*(r)$$

$$= \beta_{gg'} = E_n \delta_{gg'} + 4\pi \sum_p \sum_{\ell=0}^L \frac{\gamma_{gg', \ell}}{R_p^2} \frac{e^{i(R\vec{k}_g - \vec{k}_g') \cdot \vec{r}_p}}{u_{E_n, \ell}(r)} \quad | \quad r = R_p$$

(JT.13)

onde

$$\beta_{gg'} = \sum_R \Gamma_{\alpha}^*(R) \sum_{jj'} \left[ \Omega \delta_{\vec{k}_g, R\vec{k}_{g'}} - \sum_p 4\pi R_p^2 e^{i(R\vec{k}_g - \vec{k}_g') \cdot \vec{r}_p} \times \right.$$

$$\left. \times \frac{j_1(|R\vec{k}_g - \vec{k}_g'| R_p)}{|R\vec{k}_g - \vec{k}_g'|} \right]$$

$$\beta_{gg'} = \sum_R \Gamma_{\alpha}^*(R) \sum_{jj'} (\vec{k}_g \cdot R\vec{k}_{g'}) \left[ \Omega \delta_{\vec{k}_g, R\vec{k}_{g'}} - 4\pi \sum_p R_p^2 e^{i(R\vec{k}_g - \vec{k}_g') \cdot \vec{r}_p} \times \right.$$

$$\left. \times \frac{j_1(|R\vec{k}_g - \vec{k}_g'| R_p)}{|R\vec{k}_g - \vec{k}_g'|} \right]$$

$$\gamma_{gg', \ell} = (2\ell + 1) j_{\ell} (k_g R_n) \sum_R \Gamma_{\alpha}^*(R) \sum_{jj'} R_p^2 \left( \frac{\vec{k}_g \cdot R\vec{k}_{g'}}{|\vec{k}_g| \times |\vec{k}_{g'}|} \right) e^{i(R\vec{k}_g - \vec{k}_{g'}) \cdot \vec{r}_p}$$

e onde

$$\vec{k}_g = \vec{K}_o + \vec{g}$$

$$\vec{k}_{g'} = \vec{K}_o + \vec{g}'$$

$p$  = número de átomos na cela primitiva

$\vec{r}_p$  = posição do átomo da  $p$ -ésima esfera

$R_p$  = raio da  $p$ -ésima esfera

$R$  = operação do grupo do vetor de onda  $\vec{k}_0$

$\Gamma_\alpha(R)$  = matriz que representa a operação  $R$  na representação irredu<sup>í</sup>vel  $\Gamma_\alpha$  do grupo do vetor de onda  $\vec{k}_0$ .

$n_\alpha$  = dimensão da representação  $\Gamma_\alpha$

$G$  = ordem do grupo  $G(\vec{k}_0)$

$\Omega$  = volume da cela primitiva

No cálculo do elemento de matriz não é necessário considerar  $\Omega$  e  $\frac{G}{n_\alpha}$ , que aparecem na Eq. II.18 : isto não afeta o resultado, - porque só interessam os zeros do determinante secular como função da energia.

## CAPÍTULO III

### MÉTODOS COMPUTACIONAIS

#### III.1 - INTRODUÇÃO

Neste Capítulo são apresentados os detalhes das técnicas utilizadas no cálculo dos autovalores de energia eletrônicos para o ponto  $\Gamma$  da zona de Brillouin, pelo método APW.

A linha seguida foi a mesma para o Telureto de Cádmio, o Telureto de Mercúrio, e a liga desses compostos  $(CdTe)_x (HgTe)_{1-x}$ , exceto no que se refere ao potencial cristalino da liga, para a qual se utilizou a aproximação do potencial virtual<sup>44,45</sup>.

Na Secção III.5 é apresentada uma rápida descrição do programa feito para o computador IBM-1130 (32K de memória) do Centro de Computação da Universidade Estadual de Campinas.

Comentários sobre a obtenção dos potenciais cristalinos, sobre as derivadas logarítmicas das funções radiais, as simetrias dos cristais, a montagem e as soluções da equação secular estão nas Secções seguintes.

#### III.2 - Obtenção dos Potenciais Cristalinos do Telureto de Cádmio e do Telureto de Mercúrio.

Conforme a teoria exposta na Secção II.3, o potencial cristalino visto por um elétron na região dentro de uma esfera "muffin-tin" é constituído pela soma do potencial atômico do átomo nela existente com a média esférica da contribuição dos átomos vizinhos.

Como ponto de partida para o cálculo do potencial atômico foram utilizados os orbitais atômicos calculados autoconsistentemente, e tabelados por Herman e Skilman. Com os orbitais atômicos foram calculados a densidade de carga atômica e o potencial coulombiano, pelo uso específico das Eq. II.4a e II.4b, e também o termo de troca (exchange) de Slater (Eq. II.3a).

Para a obtenção do potencial cristalino é importante observar que o potencial coulombiano e a densidade de carga no cristal são a soma das contribuições devidas a todos os átomos do cristal. Assim sendo, dentro de uma esfera "muffin-tin" contendo um átomo de um determinado tipo, ao potencial coulombiano e carga daquele átomo é somada a média esférica da carga e do potencial dos átomos vizinhos, conforme Eq. II.5. Foram encontradas as camadas de átomos vizinhos de um dado átomo, a partir do conhecimento das suas coordenadas, numa estrutura ZnS.

O vetor posição  $\vec{r}^{(1)}$  dos átomos de tipo 1 é

$$\vec{r}^{(1)} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3$$

com  $n_i$  inteiro e sendo os vetores primitivos da rede iguais a

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

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

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

onde  $a$  é o parâmetro da rede.

O vetor posição dos átomos de tipo 2 é dado por

$$\vec{r}^{(2)} = \vec{r}^{(1)} + \frac{1}{4}a(\hat{x} + \hat{y} + \hat{z})$$

Considerando-se que  $n_1, n_2, n_3$  são inteiros foi construída a tabela III.1 que informa quantos átomos (coluna NA) estão a uma dada distância (coluna DIST) da origem e de que tipo  $t$  ( $t = 1, 2$ ) são esses átomos.

Como parâmetro de rede  $a$ , foram utilizados os seguintes valores, apresentados por Pearson<sup>32</sup>:

Material	$a$ (Å)	Referência
Hg Te	6,43	30, 31, 32
Cd Te	6,477	32

Foi utilizado o programa de Ferman e Skilman para o cálculo do potencial atômico (potencial coulombiano + "exchange") numa rede de cerca de 300 pontos, mais densa para pequenos raios  $r$ , e foi feito um programa para o cálculo do potencial cristalino. No cálculo de integrais foram usadas técnicas de cálculo numérico - mais especificamente, a regra de Simpson:

$$\gamma_{n+2} - \gamma_n = \frac{h}{3} (\gamma'_{n+2} + 4\gamma'_{n+1} + \gamma'_n)$$

onde  $\gamma$  é a integral de  $\gamma'$  e  $n, n+1, n+2$  são três pontos da rede radial separados pela distância  $h$ . Como a regra de Simpson só dá o valor da integral nos pontos pares da rede a interpolação para os pontos ímpares foi feita de acordo com a fórmula<sup>46</sup>

TABELA TTT.1 : Camadas de átomos vizinhos a um átomo de tipo 1 localizado na origem. N<sub>A</sub> é o número de átomos. DIST a sua distância à origem, e t o seu tipo. Por exemplo, a uma distância  $a\sqrt{3}$  estão situados 2 átomos do tipo 1. A tabela das camadas de átomos vizinhos para um átomo de tipo 2 é idêntica a esta, exceto que na coluna t troca-se 1 por 2 e vice-versa.

DIST	N <sub>A</sub>	t	DIST	N <sub>A</sub>	t
0	1	1	$a\sqrt{43}/4$	12	2
$a\sqrt{3}/4$	4	2	$a\sqrt{3}$	8	1
$a\sqrt{2}/2$	12	1	$a\sqrt{51}/4$	24	2
$a\sqrt{11}/4$	12	2	$a\sqrt{14}/2$	48	1
$a$	6	1	$a\sqrt{59}/4$	36	2
$a\sqrt{19}/4$	12	2	$2a$	6	1
$a\sqrt{6}/2$	24	1	$a\sqrt{67}/4$	12	2
$a\sqrt{27}/4$	16	2	$3a\sqrt{2}/2$	36	1
$a\sqrt{2}$	12	1	$5a\sqrt{5}/4$	28	2
$a\sqrt{35}/4$	24	2	$a\sqrt{5}$	24	1
$a\sqrt{19}/2$	24	1			

TABELA III.2 - Potencial Cristalino de Telureto de Cádmio

R (μ.a.)	- V <sub>Te</sub> (R) (Ry)	- V <sub>Cd</sub> (R) (Ry)
0.0012	86199.13500	79575.56051
0.0035	28405.89221	26236.38489
0.0059	16847.30878	15566.74386
0.0083	11224.32446	10924.41595
0.0107	9144.25263	8455.32502
0.0143	6740.68231	6235.85915
0.0191	4942.36928	4574.83004
0.0239	3867.32112	3581.65807
0.0287	3153.75275	2922.19391
0.0335	2646.64807	2453.35126
0.0408	2113.57723	1960.22503
0.0503	1645.09778	1526.60379
0.0599	1330.81790	1235.67751
0.0695	1106.20632	1027.76125
0.0792	928.25634	872.25627
0.0935	753.99520	701.54216
0.1127	585.62637	545.38794
0.1319	469.71547	437.72095
0.1511	385.92424	359.72348
0.1703	323.15031	301.15600
0.1991	254.58545	237.10626
0.2375	192.60793	179.20209
0.2759	150.63896	139.95000
0.3143	120.84455	112.07445
0.3527	98.87451	91.56863
0.4103	75.26507	69.62346
0.4871	54.52000	50.28881
0.5639	41.04406	37.64139
0.6407	31.75191	29.01961
0.7175	25.04107	22.85520
0.8327	18.06861	16.41294
0.9863	12.28131	10.99064
1.1400	8.75074	7.68443
1.2935	6.48318	5.59227
1.4471	4.97343	4.21854
1.6007	3.93845	3.28524

TABELA III.2 - Potencial Cristalino de Telureto de Cádrio  
(continuação)

R	- V <sub>Te</sub> (R)	- V <sub>Cd</sub> (R)
1.7543	3.20518	2.63272
1.9079	2.66624	2.16670
2.0615	2.25892	1.82915
2.2152	1.94224	1.58181
2.3687	1.69554	1.41838
2.5223	1.50042	1.27192
2.6759	1.34727	1.18256
2.8295	1.22912	1.12559
2.9831	1.14277	1.09543
3.1367	1.08420	1.08828
3.2903	1.05226	1.10063
3.4439	1.04738	1.13113
3.5975	1.07075	1.17795
3.7511	1.12380	1.24697

TABELA III.3 - Potencial Cristalino de Telureto de Mercúrio

R (Å)	- V <sub>Te</sub> (R) (Ry)	- V <sub>Hg</sub> (R) (Ry)
0.0012	86190.13500	132431.74566
0.0035	28405.89221	43532.18395
0.0059	16347.30878	25753.62290
0.0083	11894.39171	18130.45806
0.0107	9144.24991	13914.64356
0.0143	6740.68369	10225.63852
0.0191	4942.36664	7469.29224
0.0239	3867.31870	5824.58102
0.0287	3153.75024	4734.46361
0.0335	2646.64536	3962.73120
0.0408	2113.57451	3151.72675
0.0503	1645.09511	2439.45287
0.0599	1330.81523	1962.11559
0.0695	1106.20358	1621.75433
0.0792	938.25369	1368.08139
0.0935	753.99260	1091.12846
0.1127	585.62380	839.97783
0.1319	469.71264	668.34748
0.1511	385.92169	544.80811
0.1703	323.14807	452.42678
0.1991	254.58289	351.63926
0.2375	192.60540	260.86897
0.2759	150.63649	199.96233
0.3143	120.84201	157.18191
0.3527	98.87203	125.98827
0.4103	75.26262	93.15778
0.4871	54.51760	65.26594
0.5639	41.04199	47.69255
0.6407	31.75012	35.99234
0.7175	25.03963	27.88919
0.8327	18.06766	19.79260
0.9863	12.28102	13.19496
1.1400	8.75111	9.18374
1.2935	6.48425	6.63342
1.4471	4.97540	4.95600
1.6007	3.94152	3.81777

TABELA III.3 - Potencial Cristalino de Telureto de Mercúrio  
(continuação)

R	- v <sub>Te</sub> (R)	- v <sub>Hg</sub> (R)
1.7543	3.20050	3.02521
1.9079	2.67202	2.45914
2.0615	2.26643	2.05001
2.2152	1.95256	1.75056
2.3687	1.70781	1.53067
2.5223	1.51627	1.37190
2.6759	1.36807	1.26069
2.8295	1.25687	1.18760
2.9831	1.17399	1.14707
3.1367	1.13262	1.13272
3.2903	1.11642	1.14099
3.4439	1.13116	1.16891
3.5975	1.17794	1.21504
3.7511	1.25350	1.28135

$$\gamma_{n+1} = \frac{1}{2} (\gamma_{n+2} + \gamma_n) + \frac{h}{n+2} (\gamma'_{n+2} + \gamma'_{n+1})$$

Nas tabelas III.2 e III.3 são apresentados os potenciais cristalinos calculados.

### III.3 - POTENCIAL CRISTALINO DA LIGA $\text{Cd}_x \text{Hg}_{1-x} \text{Te}$

Como uma primeira aproximação para o potencial cristalino da liga  $(\text{CdTe})_x (\text{HgTe})_{1-x}$  foi utilizada a aproximação do potencial virtual, isto é, foi feita uma média ponderada dos potenciais cristalinos do Telureto de Cádrio (com peso  $x$ ) e do Telureto de Mercúrio (peso  $1-x$ ). Isto equivale a substituir a liga real  $\text{Cd}_x \text{Hg}_{1-x} \text{Te}$  por um composto binário constituído por um átomo de Telúrio, e de um átomo fictício que é parcialmente Cádrio e parcialmente Mercúrio ( $\text{Cd}_x \text{Hg}_{1-x}$ ).

Da mesma forma o parâmetro de rede foi tomado como sendo a média dos parâmetros de rede do Cd Te e do Hg Te. Sabe-se, entretanto, que a variação do parâmetro de rede com a composição não é linear para esta liga, mas quase; o desvio da linearidade é maior na região onde o Telureto de Mercúrio entra em maior proporção<sup>33</sup> (fig. III.1).

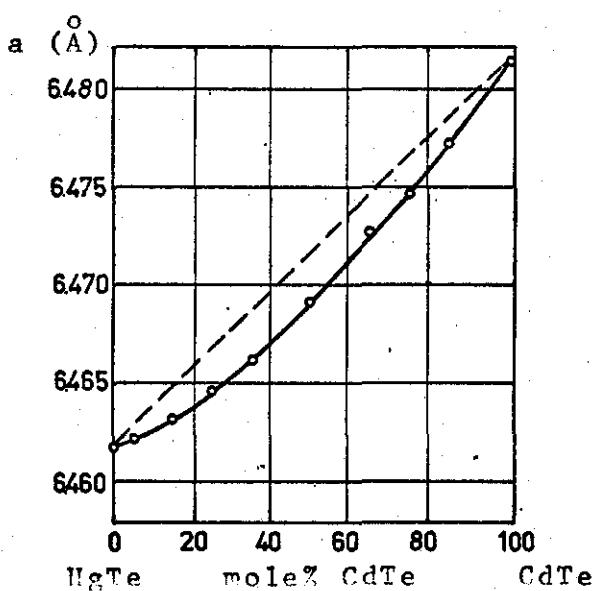


FIG. III.1 - Parâmetro da rede  $a$  em função da composição da liga CdTe - HgTe.

Foi utilizada, no entanto, a variação linear, pelos motivos apresentados a seguir. Inicialmente, o cálculo é simplificado com o uso dessa aproximação, pois nela, a média para o potencial cristalino da liga pode ser feita sobre os potenciais cristalinos dos componentes-HgTe e CdTe. Caso ela não fosse utilizada, a média teria que ser feita sobre os potenciais atómicos do Mercúrio e do Cádrio, para posteriormente construir o potencial cristalino somando-se a contribuição dos átomos vizinhos, com o correto valor de  $a$  - isto para cada composição da liga. Além disso, o erro introduzido pela aproximação não é grande (o desvio da linearidade não é considerável) comparado com as outras aproximações feitas no cálculo geral.

### III.4 - O RÁIO DAS ESFERAS "MUFFIN-TIN" E O POTENCIAL CONSTANTE $V_c$

Como foi explicado na Secção III.2, o potencial cristalino é aproximado pelo potencial "muffin-tin", o qual é esfericamente simétrico dentro das esferas que circundam cada átomo e constante fora delas. Nesta aproximação para o potencial, o raio das esferas e o valor do potencial constante  $V_c$  são parâmetros para os quais é preciso escolher o valor mais conveniente. A experiência tem mostrado que as esferas devem ser tão grandes quanto possível sem se superpor. Para átomos diferentes foram tomadas esferas diferentes do seguinte modo : sabe-se que o vizinho mais próximo de um átomo do tipo 1 é um átomo do tipo 2, e que a distância entre eles é  $\frac{a\sqrt{3}}{4}$ . Foi feito, então, o gráfico do potencial cristalino  $V_1(\vec{r})$  na esfera correspondente ao átomo tipo 1, e do potencial cristalino  $V_2(\vec{r})$ , na esfera ocupada por um átomo do tipo 2, em função de  $r$ . Os valores de  $r$  para o qual as duas curvas se interceptam são tomadas como os raios-das esferas, de tal modo que  $R_1 + R_2 = \frac{a\sqrt{3}}{4}$ .

As fig. III.2 e III.3 mostram esses gráficos para CdTe e HgTe, respectivamente.

Quanto ao potencial constante fora das esferas, foi ele tomado inicialmente como sendo à metade do potencial na superfície delas.

Obtidos os níveis de energia em  $E$  para este valor arbitrário de  $V_c$ , e localizado o "gap" de energia, efetuou-se uma variação de  $V_c$ , para se obter como o esquema de níveis, e em particular o "gap" de energia, são afetados.

### III.5 - DESCRIÇÃO DO PROGRAMA

#### III.5.1 - Introdução

As quantidades fundamentais que foram calculadas são os elementos de matriz da matriz secular II.18, para  $\vec{k}_0 = (0,0,0)$ .

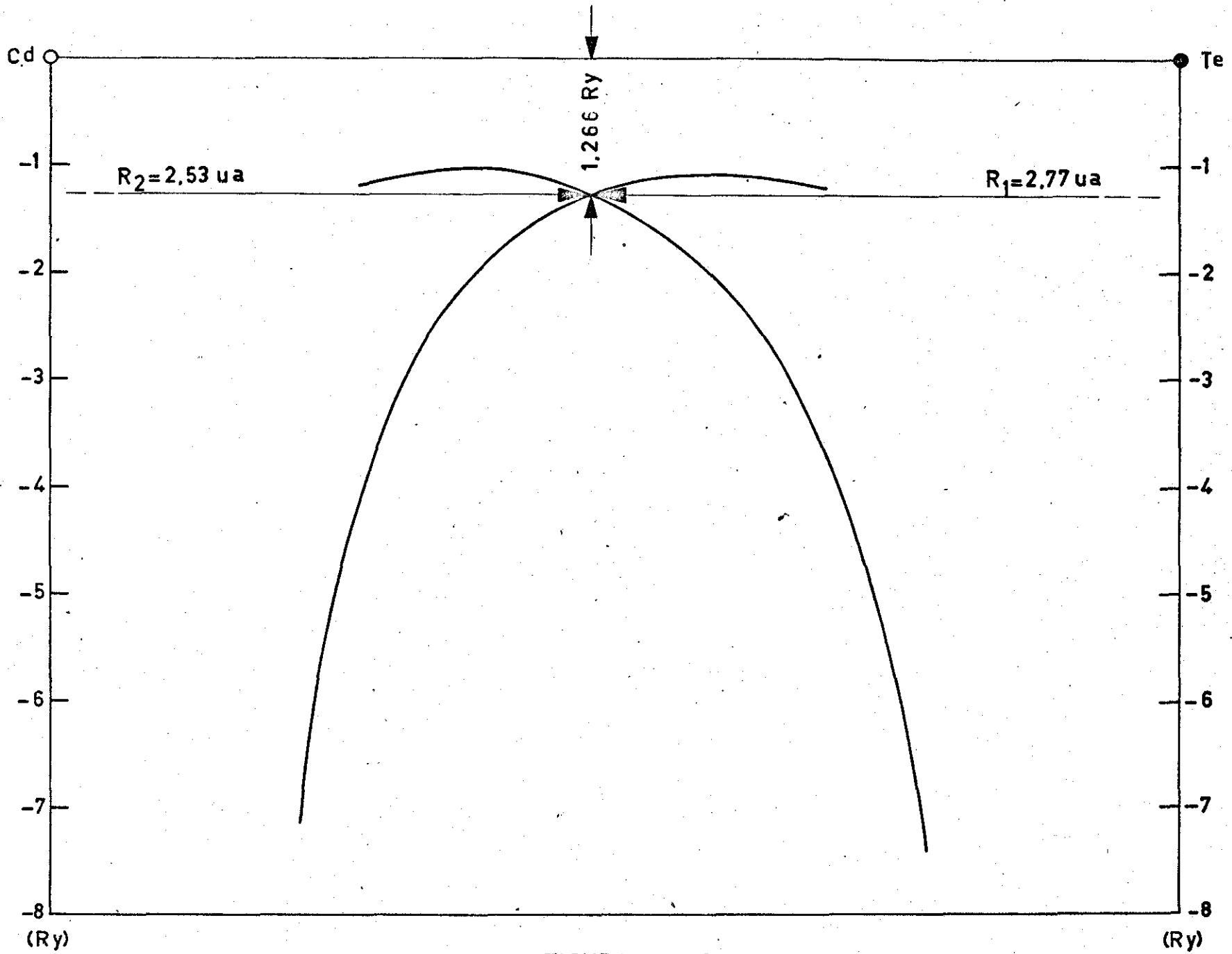


FIGURA III-2

CdTe: POTENCIAL CRISTALINO E RAIO DAS ESFERAS "MUFFIN TIN"

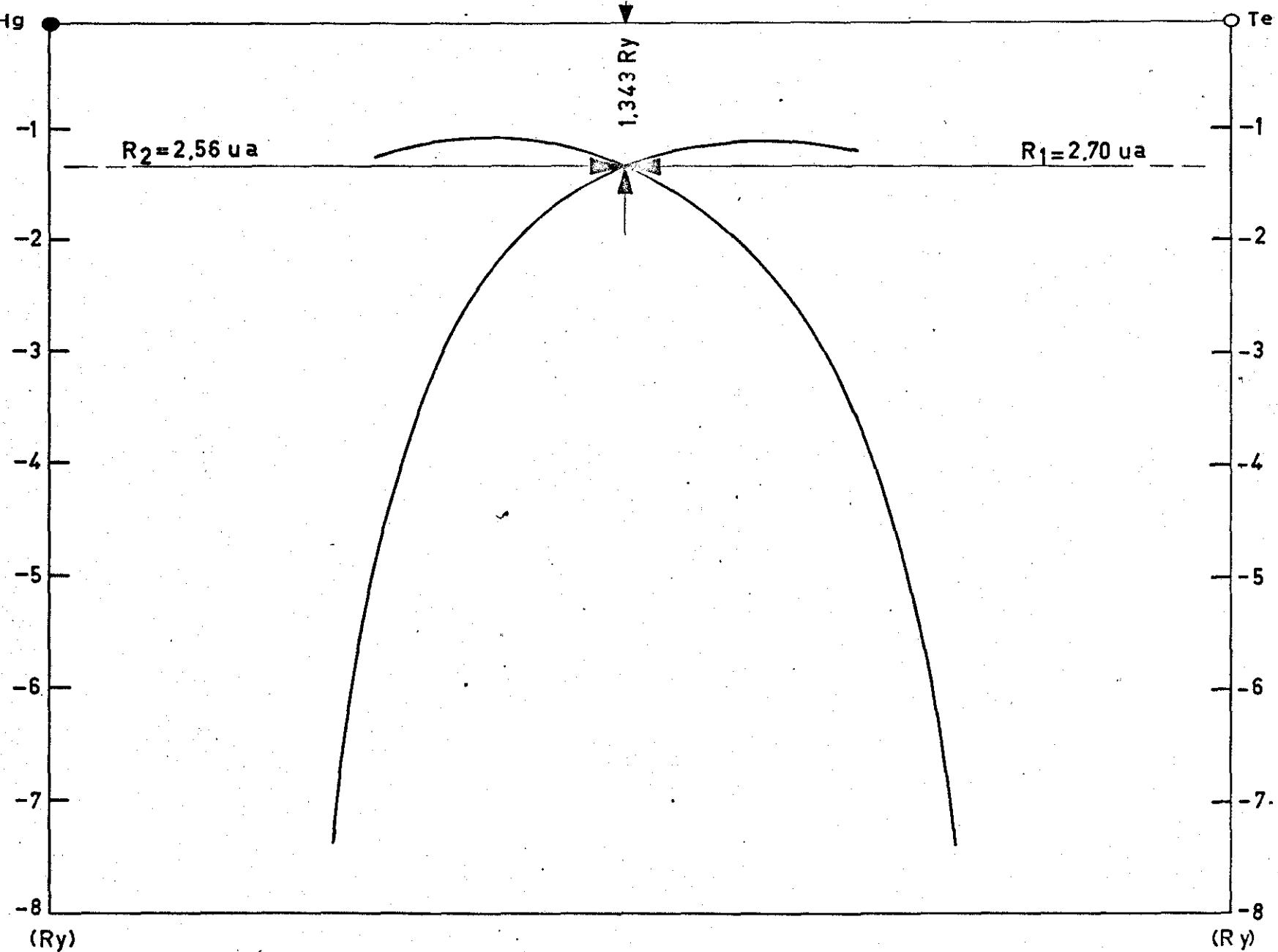


FIGURA III-3

HgTe: POTENCIAL CRISTALINO E RAIO DAS ESFERAS "MUFFIN TIN"

Observa-se, inicialmente, que as quantidades

$$\frac{r^2 u_{\ell, E}^{\prime}(r)}{u_{\ell, E}(r)} \quad |_{r=R_p}$$

não dependem das simetrias do cristal e dos vetores de onda  $\vec{k}_g$  e  $\vec{k}_{g'}$ ; elas dependem da energia  $E$ , e do potencial cristalino  $V_p(r)$ ,  $p = 1, 2$ , e devem ser calculadas para cada átomo da rede e para cada valor do momento angular  $\ell = 0, 1, 2, \dots$ . Entretanto, a experiência tem mostrado que um pequeno número de  $\ell$ 's é suficiente para a obtenção de boa convergência. Este número foi escolhido igual a 13. (referência 10).

O programa calcula, então, em primeiro lugar, estas quantidades, "chamadas" derivadas logarítmicas", para todos os valores de momento angular  $\ell$  desejados, e para um certo número de energias  $E$  (Seção III.5.2).

A seguir, o programa calcula as partes do elemento de matriz que dependem dos índices  $\vec{g}$  e  $\vec{g}'$  - e que independem da energia  $E$ .

Já foi dito na Seção II.5 que a expansão da função de onda em APU é truncada num dado ponto. O número de vetores  $\vec{g}$  da rede recíproca foi escolhido igual a 15 (Seção III.5.3).

As expressões de  $\alpha_{\vec{g}, \vec{g}'}$  e  $\beta_{\vec{g}, \vec{g}'}$  contém uma parte comum:

$$\left[ \sum_{\substack{\text{gg}, \text{gg}' \\ \vec{k}_g, \vec{k}_{g'}}} \delta_{\vec{k}_g, R\vec{k}_{g'}} e^{i(R\vec{k}_{g'} - \vec{k}_g) \cdot \vec{r}_p} \frac{j_1(R\vec{k}_{g'}, - \vec{k}_g | r)}{4\pi R^2} \right]$$

que é calculada para cada par  $\vec{g}, \vec{g}'$ , e, em seguida, são obtidos  $\alpha_{\vec{g}, \vec{g}'}$  e  $\beta_{\vec{g}, \vec{g}'}$ .

Também são calculadas as quantidades  $\gamma_{\vec{g}, \vec{g}', \ell}^{\vec{R}}$ , dadas por

$$(2\ell + 1) j_\ell(k_g R_p) j_\ell(k_{g'} R_p) \sum_R \Gamma_{\alpha}^*(R) \frac{\vec{k}_g \cdot \vec{R}\vec{k}_{g'}}{R} e^{i(R\vec{k}_{g'} - \vec{k}_g) \cdot \vec{r}_p} \frac{P_\ell(\frac{\vec{k}_g \cdot \vec{R}\vec{k}_{g'}}{k_g \times k_{g'}})}{\vec{k}_g \times \vec{k}_{g'}}$$

Para um dado conjunto de APU's,  $\alpha_{\vec{g}, \vec{g}'}$ ,  $\beta_{\vec{g}, \vec{g}'}$ , e  $\gamma_{\vec{g}, \vec{g}', \ell}^{\vec{R}}$  são calculados até que se esgotem todos os pares  $\vec{g}, \vec{g}'$ . Com esses valores, e as derivadas logarítmicas para um dado conjunto de energias  $E_n$ , a matriz  $\frac{n_A}{G} \Omega(H - E_n)_{\vec{g}, \vec{g}'}$  é construída para cada  $E_n$ . Os vetores  $\vec{g}, \vec{g}'$  pertencem a um conjunto de 15 vetores (quadrivetores), de forma que as matrizes seculares resultantes têm dimensão 15.

Para cada  $E_n$ , o determinante dessa matriz é calculado. O processo se repete até que seja esgotado o conjunto de energias  $E_n$  e, finalmente, temos como resultado o determinante  $D(E)$  como função da energia.

Os valores de energia que anulam o determinante são os autovalores procurados.

### III.5.2 - As Derivadas Logarítmicas

Como foi dito na introdução do capítulo, para a construção da matriz secular é necessário que se tenha as derivadas logarítmicas para um determinado conjunto de energias.

Conhecendo-se o potencial cristalino dentro de cada esfera  $A_{\text{PV}}$ , o potencial constante  $V_c$  fora das esferas, o raio das esferas  $r_n$ ,  $n=1,2, \dots$ , o conjunto de energias  $E_n$  e o número de ' $'$ s para os quais se deseja calcular as quantidades

$$\left. \frac{r_n^2 u_\ell'(r, E)}{u_\ell(r, E)} \right|_{r=r_n}$$

estas podem ser facilmente obtidas.

Inicialmente é preciso integrar a equação radial de Schrödinger para cada energia  $E$  e para cada valor de momento angular  $\ell$ :

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

ou

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

Esta equação pode ser resolvida pela integração numérica de Noumerov, que usa a relação:

$$y_n - 2y_{n-1} + y_{n-2} = \frac{h^2}{12} \left[ y_n''' - 2y_{n-1}''' + y_{n-2}''' \right] + h^2 y_{n-1}'' \quad (\text{III.3})$$

onde  $y_n$  representa a função  $y(r)$  calculada no ponto  $r = n$ ;  $h$  é o intervalo entre os pontos da rede de pontos considerada.

Definindo

$$ru(r, E) = P(r)$$

a equação III.3 passa a ser

$$\begin{aligned} [1 - f(r_n) P(r_n)] - 2 [1 - f(r_{n-1})] P(r_{n-1}) + [1 - f(r_{n-2})] P(r_{n-2}) &= \\ = 12 f(r_{n-1}) P(r_{n-1}) \end{aligned}$$

obtendo-se

$$v(r_n) = \frac{2 \left[ \frac{h^2}{12} + 5g(r_{n-1}) \right] v(r_{n-1}) - \left[ \frac{h^2}{12} + g(r_{n-2}) \right] v(r_{n-2})}{\frac{h^2}{12} + g(r_n)}$$

onde

$$f(r_n) = \left[ v(r_n) - n + \frac{2(l+1)}{r_n^2} \right] \frac{h^2}{12}$$

$$g(r_n) = -\frac{12}{h^2} f(r_n)$$

A equação radial III.2 pode ser reescrita na forma

$$\frac{h^2}{12} \frac{d^2 P}{dr^2} = fP \quad (\text{III.4})$$

Os dois primeiros valores de  $P$  são obtidos da solução assintótica da equação radial para  $r \ll 1$ .

Desse modo são obtidos valores de  $P$  nos pontos  $r_n$  da rede de integração e, em seguida,  $u = \frac{P}{r}$  e o quociente  $\frac{u'}{u} \Big|_{r=r_p}$ .

### III.5.3 - Os Quadrivetores

Da expressão geral do elemento de matriz a ser calculado (Eq. II.18), verifica-se que os fatores  $\alpha_{\rightarrow}$ ,  $\beta_{\rightarrow}$  e  $\gamma_{\rightarrow}$  ficam definidos pelos vetores  $\vec{g}, \vec{g}'$  e pelo índice de coluna  $j(j')$ , isto é, o segundo índice do operador de projeção. O conjunto  $(\vec{g}, j)$  é chamado de quadrivisor, de tal modo que cada elemento de matriz (Eq. II.18) é identificado por um par de quadrivetores.

A lista de quadrivetores é obtida levando-se em conta as seguintes considerações :

- 1- O conjunto de funções APW's é caracterizado por vetores  $\vec{g}$  da rede recíproca, e deste conjunto deve ser extraído, pelo uso dos operadores de projeção, um conjunto de SAPW's, nas quais é expandida a função de onda eletrônica.
- 2- Os vetores  $\vec{g}$  devem ser tais que nenhum deles possa ser obtido dos demais por uma simples rotação do gruno do vetor de onda  $\vec{k}_0$ . A razão desta restrição é que, se ela não fosse feita, o conjunto de SAPW's obtido pela aplicação dos operadores de projeção seria redundante.
- 3- A função  $\Phi_{\vec{g}}^{APW}$  se transforma como uma onda plana, isto é,

$$R \vec{e}^{i\vec{k}_0 \cdot \vec{r}} = e^{iR\vec{g} \cdot \vec{r}}$$

4- Quando se aplica o operador de projeção  $\rho_{ij} \rightarrow \overset{\text{APW}}{g}$  para a obtenção da SAPW caracterizada pelo quadrivector  $(\overset{\text{APW}}{g}, i)$ , evidentemente é necessário que  $\rho_{ij} \rightarrow \overset{\text{APW}}{g}$  seja diferente de zero, isto é:

$$\sum_{\text{R}} \Gamma^a (\text{R}) P_i e^{i \overset{\text{APW}}{g} \cdot \overset{\text{APW}}{r}} \neq 0$$

5- A identificação da representação  $\Gamma_a$  é feita através de sinais convencionalmente atribuídos à dimensão da representação e à quarta componente dos quadrivetores, conforme a tabela III.4.

TABELA III.4 - Identificação das representações irredutíveis do grupo  $T_d$  através de sinais atribuídos convencionalmente à dimensão e aos índices de coluna do operador de projeção.

REPRESENTAÇÃO IRREDUTÍVEL	DIMENSÃO DA REPRESENTAÇÃO (com sinal)	ÍNDICE DE COLUNA DO OPERADOR DE PROJEÇÃO (com sinal)
$\Gamma_1$	+ 1	+ 1
$\Gamma_2$	+ 1	- 1
$\Gamma_{12}$	+ 2	+ 1, + 2
$\Gamma_{15}$	+ 3	- 1, - 2, - 3
$\Gamma_{25}$	+ 3	+ 1, + 2, + 3

Desse modo foram selecionados, para cada representação irredutível, 15 quadrivetores  $(\overset{\text{APW}}{g}, j)$  que são apresentados na tabela III.5.

TABELA III.5 - Quadrvetores para a expansão da função de Block em APU's

$\Gamma_1$	$\Gamma_2$	$\Gamma_{12}$	$\Gamma_{15}$	$\Gamma_{25}$
0 0 0 +1	0 4 2 -1	0 2 0 +1	1 1 1 -1	2 0 2 +1
1 1 1 +1	5 3 1 -1	2 0 2 +1	1 -1 1 -1	1 3 1 +1
1 -1 1 +1	5 -3 1 -1	1 3 1 +1	0 2 0 -2	1 -3 1 +1
0 2 0 +1	0 6 2 -1	1 -3 1 +1	2 0 2 -1	3 1 3 +1
2 0 2 +1	0 6 4 -1	0 4 0 +1	2 0 2 -2	3 -1 3 +1
1 -3 1 +1	6 4 2 -1	3 1 3 +1	1 3 1 -1	0 4 2 +1
1 -3 1 +1	6 -4 2 -1	3 -1 3 +1	1 3 1 -2	0 4 2 +2
2 2 2 +1	7 3 1 -1	0 2 4 +1	1 -3 1 -1	0 4 2 +3
2 -2 2 +1	7 -3 1 -1	0 2 4 +2	1 -3 1 -2	2 4 2 +1
0 4 0 +1	0 2 8 -1	2 4 2 +1	2 2 2 -1	2 -4 2 +1
3 1 3 +1	7 5 1 -1	2 -4 2 +1	2 -2 2 -1	1 5 1 +1
3 -1 3 +1	7 -5 1 -1	1 5 1 +1	0 4 2 -2	1 -5 1 +1
0 2 4 +1	0 4 8 -1	1 -5 1 +1	3 1 3 -1	4 0 4 +1
2 4 2 +1	8 4 2 -1	4 0 4 +1	3 1 3 -2	5 3 1 +1
2 -4 2 +1	8 -4 2 -1	5 3 1 +1	3 -1 3 -1	5 3 1 +2

## CAPÍTULO IV

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### IV.1 - CdTe e HgTe

##### IV.1.1. - Introdução

Usando o método exposto nos Capítulos II e III, foram pesquisadas as raízes do determinante secular, contidas num intervalo de aproximadamente  $2Ry$  em torno de  $E = 0$ , para cada uma das composições já citadas da liga  $Cd_x Hg_{1-x} Te$ , incluídos os extremos HgTe ( $x = 0$ ) e CdTe ( $x = 1$ ).

Os níveis de energia  $E$  encontrados para o CdTe estão mostrados na Fig. IV.1, e aqueles encontrados para o HgTe, na Fig. IV.2. Cada nível é denominado pela representação irreduzível segundo a qual a sua função de onda se transforma, acrescida de um índice superior que distingue os estados de mesma simetria.

Com o objetivo de identificar quais desses níveis são de valência e quais são de condução e, portanto, encontrar o "gap" direto no centro da zona de Brillouin, e ainda mais, de analisar a influência da escolha de  $V_c$ , o potencial constante fora das esferas "muffin-tin", foi calculada a composição de cada função de onda em termos da percentagem de onda plana (fora das esferas) e de onda localizada (dentro das esferas) tipo s ( $\ell=0$ ), p( $\ell=1$ ), d( $\ell=2$ ), etc.

Os resultados obtidos estão apresentados nas tabelas IV.1 e IV.2 para CdTe e HgTe, respectivamente.

Essas tabelas, juntamente com uma comparação dos níveis obtidos com os níveis atômicos tabelados por Herman-Skilman<sup>28</sup>, permitem analisar como as bandas de valência são geradas no sólido.

#### IV.1.2 - Resultados para CdTe

Os estados  $\Gamma_{12}^1$  e  $\Gamma_{15}^1$ , muito juntos, estão fortemente localizados em torno do átomo de Cádmio, e ambos apresentam uma contribuição do tipo d ( $\ell=2$ ) de perto de 90%.  $\Gamma_{12}$  é duplamente degenerado, e  $\Gamma_{15}$ , triplamente degenerado, donde o número de eletrons permitidos nesses níveis é de 4 e 6, respectivamente. É razoável, então, supor que elas têm sua origem no nível atômico 4d do Cádmio (10 eletrons).

O estado  $\Gamma_1^1$ , bastante localizado no átomo de Telúrio, e predominantemente do tipo s, tem energia pouco maior que aquela dos estados  $\Gamma_{12}^1$  e  $\Gamma_{15}^1$ , e, é associado ao orbital atômico 5s do Telúrio.

TABELA IV.1 - CdTe : COMPOSIÇÃO DAS FUNÇÕES DE ONDA

Represen-tação	Nível E (Ry)	% Onda Plana	% $\ell = 0$		% $\ell = 1$		% $\ell = 2$		% $\ell = 3$	
			Te	Cd	Te	Cd	Te	Cd	Te	Cd
$\Gamma_1^4$	0.31520	83.671	1.658	12.964	0.000	0.000	0.000	0.000	0.022	0.651
$\Gamma_{15}^4$	0.21349	63.528	0.000	0.000	0.000	16.169	15.492	0.896	2.879	0.755
$\Gamma_{12}^2$	0.18249	56.982	0.000	0.000	0.000	0.000	35.431	7.354	0.000	0.000
$\Gamma_1^3$	-0.02005	59.086	0.001	34.220	0.000	0.000	0.000	0.000	6.549	0.059
$\Gamma_{15}^3$	-0.14094	61.860	0.000	0.000	0.221	19.897	17.384	0.160	0.228	0.172
$\Gamma_1^2$	-0.47550	64.762	17.726	17.040	0.000	0.000	0.000	0.000	0.013	0.421
$\Gamma_{15}^2$	-0.63684	18.757	0.000	0.000	71.701	2.571	3.961	3.676	1.037	0.290
$\Gamma_1^1$	-1.40490	19.518	76.400	3.837	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.220
$\Gamma_{15}^1$	-1.42456	7.427	0.000	0.000	2.919	0.007	0.172	89.356	0.031	0.003
$\Gamma_{12}^1$	-1.43435	8.969	0.000	0.000	0.000	0.000	0.198	90.761	0.000	0.000

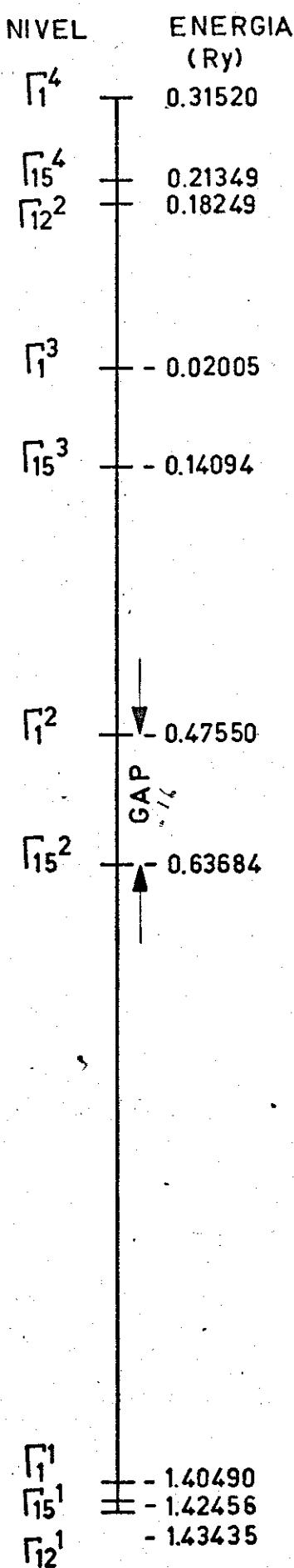


FIGURA IV-1

NIVEIS DE ENERGIA NO PONTO  $\Gamma$  DA ZONA DE "BRILLOUIN"  
CALCULADOS PELO MÉTODO "APW" NÃO RELATIVÍSTICO.  
PARA CdTe

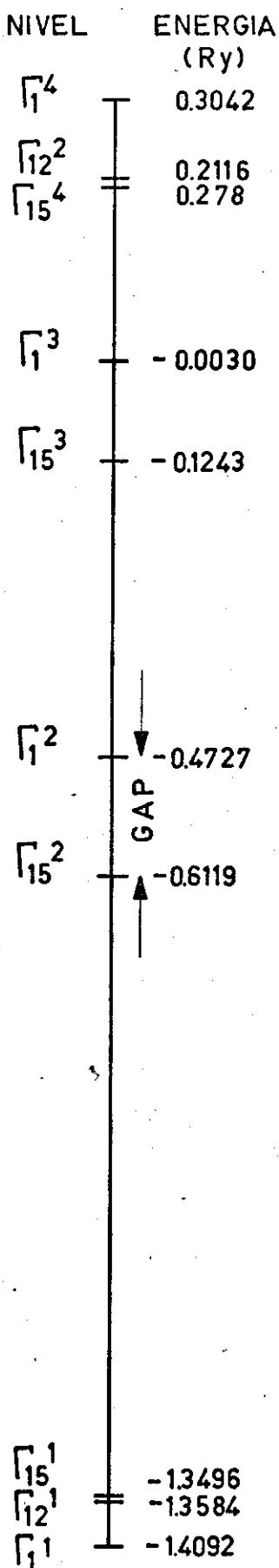


FIGURA IV-2

NIVEIS DE ENERGIA NO PONTO  $\Gamma$ , CALCULADOS PELO MÉTODO "APW" NÃO RELATIVÍSTICO, PARA HgTe

TABELA IV.2 -  $\Gamma$  : COMPOSIÇÃO DAS FUNÇÕES DE ONDA DO HgTe

Representação	Nível (Ry) E	% Onda Plana	% $\ell = 0$		% $\ell = 1$		% $\ell = 2$		% $\ell = 3$	
			Te	Hg	Te	Hg	Te	Hg	Te	Hg
$\Gamma_1^4$	0.304225	85.602	2.014	10.561	0.000	0.000	0.000	0.000	0.003	0.817
$\Gamma_{12}^2$	0.211600	57.652	0.000	0.000	0.000	0.000	33.694	8.388	0.000	0.000
$\Gamma_{15}^4$	0.207820	72.610	0.000	0.000	0.256	13.153	5.709	1.701	4.527	1.279
$\Gamma_1^3$	-0.003050	68.274	0.129	25.716	0.000	0.000	0.000	0.000	5.415	0.279
$\Gamma_{15}^3$	-0.124300	63.727	0.000	0.000	0.340	19.188	15.763	0.310	0.334	0.256
$\Gamma_1^2$	-0.472750	66.135	17.978	15.364	0.000	0.000	0.000	0.000	0.060	0.603
$\Gamma_{15}^2$	-0.611900	19.414	0.000	0.000	71.968	1.296	0.000	6.941	0.000	0.338
$\Gamma_{15}^1$	-1.349690	11.809	0.000	0.000	4.843	0.014	0.278	82.885	0.039	0.007
$\Gamma_{12}^1$	-1.358400	13.954	0.000	0.000	0.000	0.000	0.134	85.807	0.000	0.000
$\Gamma_1^1$	-1.409230	21.829	73.669	4.209	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.264

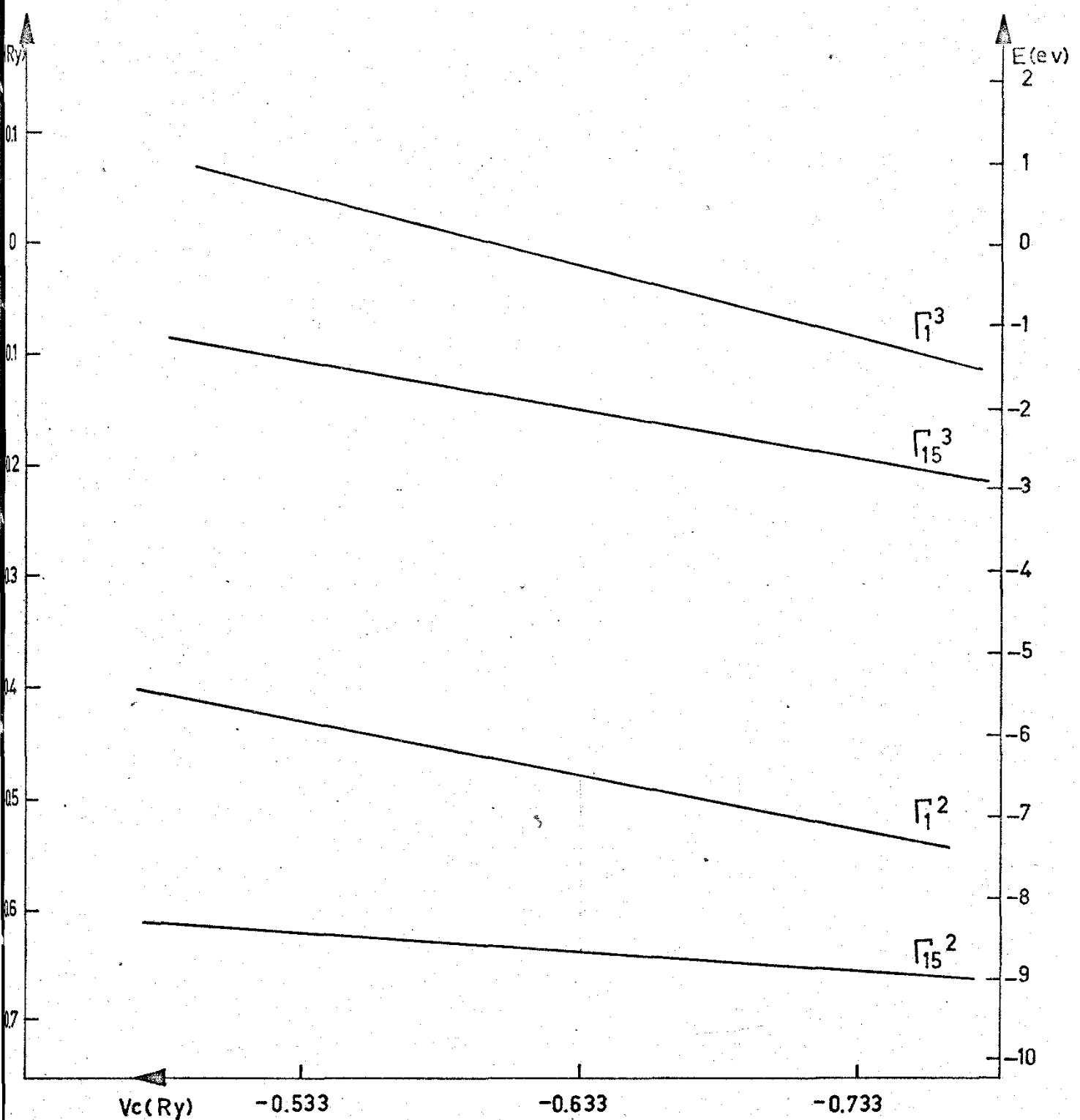


FIGURA IV-3

VARIAÇÃO DOS NIVEIS  $\Gamma_{15}^2$ ,  $\Gamma_1^2$ ,  $\Gamma_{15}^3$  e  $\Gamma_1^3$ : DO CdTe  
COM O POTENCIAL CONSTANTE  $V_c$

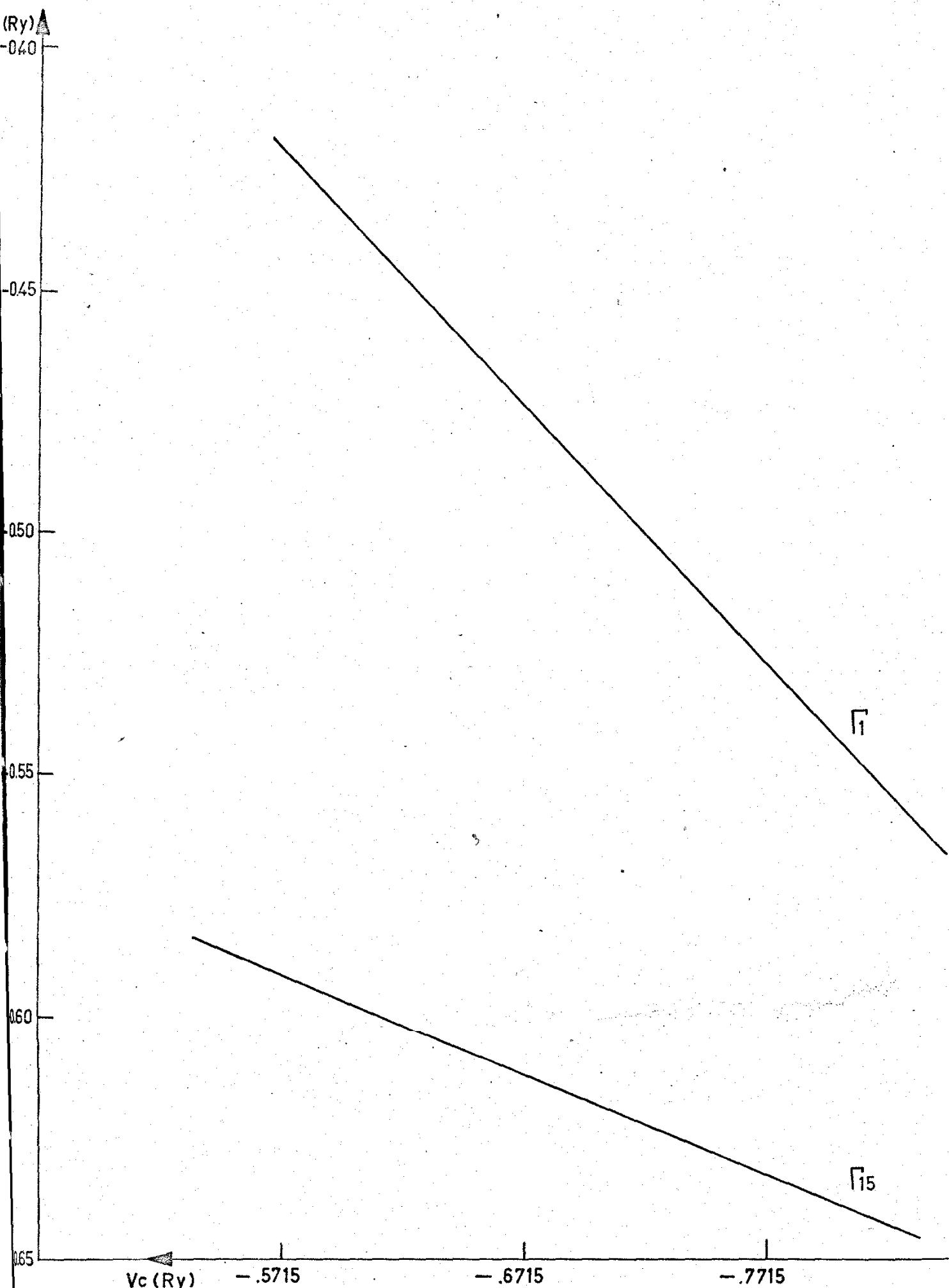


FIGURA IV-4

VARIAÇÃO DOS NIVEIS  $\Gamma_{15}^2$  E  $\Gamma_1^2$ , DO HgTe, EM FUNÇÃO DO POTENCIAL CONSTANTE  $V_c$ .

O nível  $\Gamma^2$  apresenta uma contribuição bastante grande do tipo  $p(l=1)$  em torno do átomo de Telúrio, devendo, portanto, ser associado com o nível  $5p$  do Telúrio.

Já o nível seguinte ( $\Gamma^2$ ) apresenta uma contribuição grande de onda plana e contribuições menores do tipo  $s(l=0)$  em torno do Cádmio e do Telúrio, podendo, em parte, ser associado ao nível  $5s$  do Cádmio.

Como as configurações atômicas do Cádmio e do ~~Mercúrio~~ <sup>Telúrio</sup> são respectivamente  $4d^{10} 5s^2$  e  $4d^{10} 5s^2 5p^4$ , ou seja, o Cádmio apresenta 2 eletros de valência e o Telúrio, 6 (total de 8 eletros de valência), então o nível  $\Gamma^2$  é o de valência, e o nível  $\Gamma^2$  é o de condução.

Desse modo, a diferença  $E(\Gamma^2) - E(\Gamma^2)$  = 0.16134 Ry, ou seja, 2,19 eV é o "gap" obtido para o CdTe.

Na fig. IV.3 está apresentada a variação dos níveis  $\Gamma^2$  e  $\Gamma^2$  com o valor do potencial constante  $V_c$ . Por ela pode-se observar que o "gap" não varia muito com  $V_c$ .

#### IV.1.3 - Resultados para HgTe

O mesmo tipo de análise feita leva-nos a associar  $\Gamma^1$  ao orbital  $5s$  do Telúrio, e os estados  $\Gamma^1$  e  $\Gamma^1$  ao nível  $5d$  do Mercúrio. O topo da faixa de valência,  $\Gamma^2$ , corresponde ao orbital  $5p$  do Te, e o fundo da faixa de condução,  $\Gamma^2$ , ao nível  $6s$  do Hg. O "gap" calculado para o HgTe é, então de 0.13915 Ry, ou seja, 1,89 ev. (A configuração atômica do Mercúrio é  $4f^{14} 5d^{10} 6s^2$ ).

A fig. IV.4 apresenta a variação dos níveis  $\Gamma^2$  e  $\Gamma^2$ , e portanto, do "gap" com o valor do potencial constante  $V_c$ . Pode-se observar que, como ocorreu com o CdTe, o "gap" não varia muito com  $V_c$ .

#### IV.1.4 - Discussão dos Resultados

Para a análise dos resultados, convém lembrar que dois fatores podem ter, preponderantemente, acarretado erro: o uso do modelo "muffin-tin" com uma escolha mais ou menos arbitrária do potencial constante  $V_c$  fora das esferas, e a ausência das correções relativísticas.

O modelo "muffin-tin" para o potencial cristalino é certamente menos apropriado para semicondutores que para metais, onde tem sido usado com muito sucesso. A primeira razão disso é de ordem geométrica. Nos cristais tipo "zinc-blende" a região de potencial constan-

te é cerca de 70% do volume total da cela unitária, contra 20 a 30% nas estruturas hep, fcc e bcc de metais. A segunda razão está relacionada com o tipo de ligação. Uma ligação covalente é fortemente direcional, e não pode ser representada por potenciais esféricos - que não se superpõem. Apesar disso, o modelo "muffin-tin" tem dados resultados surpreendentemente bons para semicondutores II-VI cúbicos<sup>39,47,48</sup>, onde o tipo de ligação é parcialmente iônica.

É razoável pensar que um determinado nível de energia será mais ou menos afetado pelo valor atribuído a  $V_c$ , conforme sua função de onda esteja mais ou menos localizada na região de onda plana. Assim é que os estados de valência, tanto no CdTe como no HgTe, cuja percentagem de onda plana é menor que 20% são menos afetados que os estados de condução (com 60 a 90% de onda plana) pela escolha de  $V_c$ . Isto realmente pode ser observado nas Figuras IV.3 e IV.4, que apresentam a variação com  $V_c$  dos níveis  $\Gamma^2$ ,  $\Gamma^3$ ,  $\Gamma^2$ ,  $\Gamma^3$  do CdTe, e dos níveis  $\Gamma^2$  e  $\Gamma^2$  do HgTe.  
15      15      1      1  
15      1

Para CdTe, os resultados obtidos são bastante bons, pois variando  $V_c$  de uns poucos por cento são alcançados valores para os níveis de condução que são muito próximos daqueles geralmente aceitos como corretos num cálculo sem inclusão da interação spin-órbita. Não se pode, na verdade, pretender comparar estes resultados, que são não-relativísticos, com os obtidos experimentalmente - e vêm daí uma certa dificuldade em encontrar na literatura publicações de níveis puramente teóricos com os quais os apresentados neste trabalho possam ser comparados.

A Tabela IV.3 mostra os resultados obtidos para o CdTe, por F. Herman e co-autores<sup>36</sup> utilizando o método OPW não relativístico; aqueles obtidos por Treusch, Eckelt e Madelung<sup>39</sup> através de um cálculo KKR, e os resultados deste trabalho, bem como vários dados experimentais<sup>20,40,32</sup>.

Observa-se que, dentro do erro de cada cálculo, os resultados são razoáveis, havendo melhor concordância entre os resultados obtidos com o método da função de Green e os APW, pois em ambos os casos, além dos métodos já serem de primeiros princípios, foi usado o modelo do muffin-tin para o potencial cristalino. No cálculo efetuado por Treusch, Eckelt e Madelung, foi usado para  $V_c$  a média, na região fora das esferas, dos potenciais cristalinos superpostos, e tal média é dada como "entre 17 e 18 eV" o que corresponde aproximadamente a 1.2 Ry. Este valor é bem maior que o usado neste trabalho (0.633 Ry). Isto não acarretou grandes diferenças nos resultados, por que os níveis calculados pelo método KKR são os de valência, menos sensíveis, como já foi visto, à escolha de  $V_c$  que os de condução.

TABELA IV.3 - Comparação entre os modelos de estrutura de níveis de energia em  $\Gamma$  para o CdTe. Cálculos não-relativístico-baseados em primeiros princípios pelos métodos OPW e APW e KKR, além de medidas experimentais são apresentados. O zero de energia é colocado em  $\Gamma^2$  - o topo da banda de valência, e todos os dados estão em eletron volts.

Nível	OPW	APW	KKR	EXP.
$\Gamma^4_1$	-	.952	-	-
$\Gamma^4_{15}$	-	.853	-	-
$\Gamma^2_{12}$	10.1	11.1	-	-
$\Gamma^3_1$	9.6	8.377	-	8.7*
$\Gamma^3_{15}$	5.8	6.73	6.0	6.1***
$\Gamma^2_1$ (gap)	2.8	2.17	2.0	1.8**
$\Gamma^1_1$	-	-10.44	-	
$\Gamma^1_{15}$	-	-10.72	-11.2	
$\Gamma^1_{12}$	-	-10.8 eV	-10.9	

\*\*\* photoemissão<sup>20</sup>.

\* dados de photoemissão<sup>40</sup>

\*\* eletrorefletividade<sup>52</sup>

TABELA IV.4 - Resultados não-relativísticos dos níveis de energia em  $\Gamma$  para o HgTe, baseados em primeiros princípios, pelos métodos OPW e APW são apresentados. O zero de energia é colocado em  $\Gamma^2$  - o topo da banda de valência, e todos os dados estão em electron-volts.

Nível	APW	OPW
$\Gamma^4$ 1	12.459	-
$\Gamma^2$ 12	11.199	10.5
$\Gamma^4$ 15	11.148	-
$\Gamma^3$ 1	8.280	10.1
$\Gamma^3$ 15	6.631	6.1
$\Gamma^2$ (gap) 1	1.892	3.1
$\Gamma^1$ 15	-10.033	-
$\Gamma^1$ 12	-10.152	-
$\Gamma^1$ 1	-10.843	-

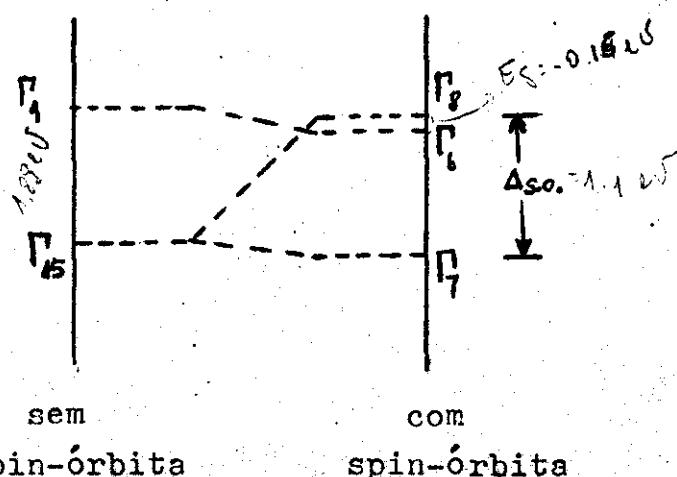
Para HgTe, entretanto, não existe publicado outro cálculo teórico além daquele de Terman et. al.<sup>46</sup> obtido através do método QPV - não-relativístico. Em contraposição, existem muitos dados experimentais sobre HgTe, e baseados nestes dados é que suas faixas de energia têm sido construídas.<sup>43</sup>

Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela IV.4. Assim, ao contrário do que ocorre com CdTe, não se pode afirmar qual seria um bom resultado para um cálculo não-relativístico, e baseado em primeiros princípios, dos níveis de energia do HgTe. Pode-se, porém, fazer algumas estimativas em função do valor esperado das correções relativísticas, certamente muito importantes para o Telureto de Mercúrio, por ser este material muito pesado.

De um modo geral, das correções relativísticas, o acoplamento spin-órbita é a mais importante, afetando em geral com maior intensidade o estado  $\Gamma^2$ , que se desdobra em dois outros estados,  $\Gamma_8$  ( $j=\frac{3}{2}$ ) e  $\Gamma_7$  ( $j=\frac{1}{2}$ ). O nível  $\Gamma^2$  por sua vez, passa a se transformar como  $\Gamma_8$ . A separação spin-órbita  $\Delta_{s.o.} = E(\Gamma^2) - E(\Gamma_8)$  medida experimentalmente é de 0.9 eV, sendo de 0.92 eV o valor calculado para CdTe.<sup>49</sup>

Para HgTe,  $\Delta_{s.o.}$  não foi ainda calculado, existindo apenas estimativas, como, por exemplo, a de T.C. Harman<sup>43</sup>, que fornece  $\Delta_{s.o.} \approx 1.1$  eV. Admitindo-se este valor de  $\Delta_{s.o.}$  como razoável, seria necessário aumentar  $V_c$  de cerca de 20% para obter o "gap" experimental de -0.14 eV<sup>41</sup>, e certamente menos que isso, se forem levadas em conta as correções massa-velocidade, e de Darwin, que sabidamente afetam bastante os níveis de energia dos compostos mais pesados.

Assim é que, no Telureto de Mercúrio, se pode esperar, com a introdução das correções relativísticas (spin-órbita, massa-velocidade e Darwin), e com uma pequena variação de  $V_c$ , obter um bom resultado, ou seja, a inversão dos níveis  $\Gamma_6$  e  $\Gamma_8$ , e a obtenção do "gap" experimental, conforme esquema abaixo [justificando assim a sua natureza semimetalica, conforme o modelo apresentado por Groves e Paul]<sup>7,9</sup>.



Concluindo, dois aprimoramentos deste trabalho se fazem necessário. Inicialmente, corrigir o potencial "muffin-tin" utilizado, pois ele não é essencial ao método APW. O mais completo tratamento às correções não "muffin-tin" foi apresentado por William E. Rudge<sup>50</sup>, que fez uma expansão multipolar da densidade de carga dentro das esferas atômicas e calcula o potencial devido à soma dos multipolos, na rede, por um método de Ewald generalizado. A parte não esférica do potencial é tratada pela teoria de perturbação. Fora das esferas, o problema do potencial não constante envolve o cálculo de elementos de matriz do potencial entre ondas planas, o que é facilmente feito para ondas planas. Porém a expansão em série de Fourier do potencial é fracamente convergente por causa da natureza coulombiana do potencial iônico; daí a necessidade de outra expansão ao menos para o potencial iônico. Kane<sup>51</sup> reduziu a complexidade da expansão multipolar de Rudge fazendo somas na rede somente sobre o potencial iônico (que consiste em monopolos nos pontos da rede), e usando a expansão de Fourier para o potencial de valência.

Finalmente, introduzir as correções relativísticas que como já foi explicado, são essenciais para a obtenção de níveis mais próximos dos verdadeiros. Os efeitos relativísticos podem ser levados em conta de dois modos : um deles é considerar os termos relativísticos do Hamiltoniano como perturbação<sup>52,55</sup>; o outro é tentar diagonalizar o Hamiltoniano relativístico do eletron no cristal, como fez Loucks<sup>54</sup>.

#### IV.2 - Cd<sub>x</sub>Hg<sub>1-x</sub>Te

##### IV.2.1 - Introdução

Os níveis eletrônicos no ponto  $\Gamma$  para as diversas composições da liga  $Cd_x Hg_{1-x} Te$  (apresentadas na Tabela IV.5) foram calculadas pelo método APW, conforme a teoria exposta nos Capítulos anteriores. As Fig. IV.5, IV.6, IV.7, IV.10 e IV.13 mostram os resultados obtidos, isto é, a variação dos níveis  $\Gamma_1, \Gamma_{15}, \Gamma_{12}, \Gamma_2$  e  $\Gamma_{25}$  com a composição  $x$ .

Observa-se que as curvas  $E(\Gamma)$ , sob o ponto de vista qualitativo, são a reprodução das curvas que se obtém ligando os orbitais atômicos s de Hg-Te com os respectivos orbitais s de Cd-Te Fig. IV.8.

TABELA IV.5 - Composições  $x$  para as quais foram pesquisadas raízes do Determinante Secular com simetria  $\Gamma_j$

$\Gamma_j$	$\Gamma_1$	$\Gamma_2$	$\Gamma_{12}$	$\Gamma_{15}$	$\Gamma_{25}$
$x$	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	0.1	0.3	0.3	0.1	0.2
	0.2	0.5	0.8	0.2	0.3
	0.6	0.6	1.0	0.5	0.5
	0.8	0.8	-	0.6	0.6
	1.0	1.0	-	0.8	0.8
			-	1.0	1.0

Da mesma forma, as curvas  $E(\Gamma_{15})$  reproduzem qualitativamente

as curvas que se obtêm quando os orbitais  $p$  e  $d$  de Hg-Te são ligados com os orbitais respectivos de Cd-Te, na correspondência nl de Hg (do HgTe)  $\leftrightarrow$  nl de Cd (do CdTe); nl de Te (do HgTe)  $\leftrightarrow$  nl de Te (do CdTe), conforme Fig. IV.9. Assim, por exemplo, observa-se nitidamente a tendência original de ligação dos níveis  $\Gamma^1$  de CdTe e HgTe, oriundos ambos do orbital 5s do Telúrio, e também dos níveis 5s do Cd com o 5s do Hg (este último, com  $E = -7.37$  Ry não indicado na Fig. IV.9). As duas curvas entretanto, não se cruzam, de modo que temos como resultado numa curva ligando  $\Gamma^1$  de HgTe com  $\Gamma^2$  de CdTe, e outra que sai de  $\Gamma^1$  de CdTe e desce bastante, caindo fora da faixa de energia pesquisada em  $x \approx 5.9$ .

Idêntica característica qualitativa foi facilmente observada nas curvas  $E(\Gamma_{12})$ , Fig. IV.12, o que sugeriu uma pesquisa dos autovalores  $E(\Gamma_{12})$  e  $E(\Gamma_{25})$ , no sentido de obter uma ou mais linhas que traduzissem a evolução do nível  $4f^{14}$  do Mercúrio ( $-9.386$  Ry) para o estado (excitado)  $4f$  do Cádmio, e que deveriam cruzar a região de energias pesquisadas. A degenerescência destes estados  $4f$  (14 eletrons) sugeria a existência de dois níveis  $\Gamma_{12}$  (12 eletrons) e de um nível  $\Gamma_{25}$  (2 eletrons), os quais, após exaustivo trabalho, foram razoavelmente localizados (Figs. IV.11 e IV.13).

Finalmente, a Fig. IV.14 mostra a variação das faixas  $E(K=0)$  com a composição  $x$ , para a liga  $Cd_x Hg_{1-x} Te$ .

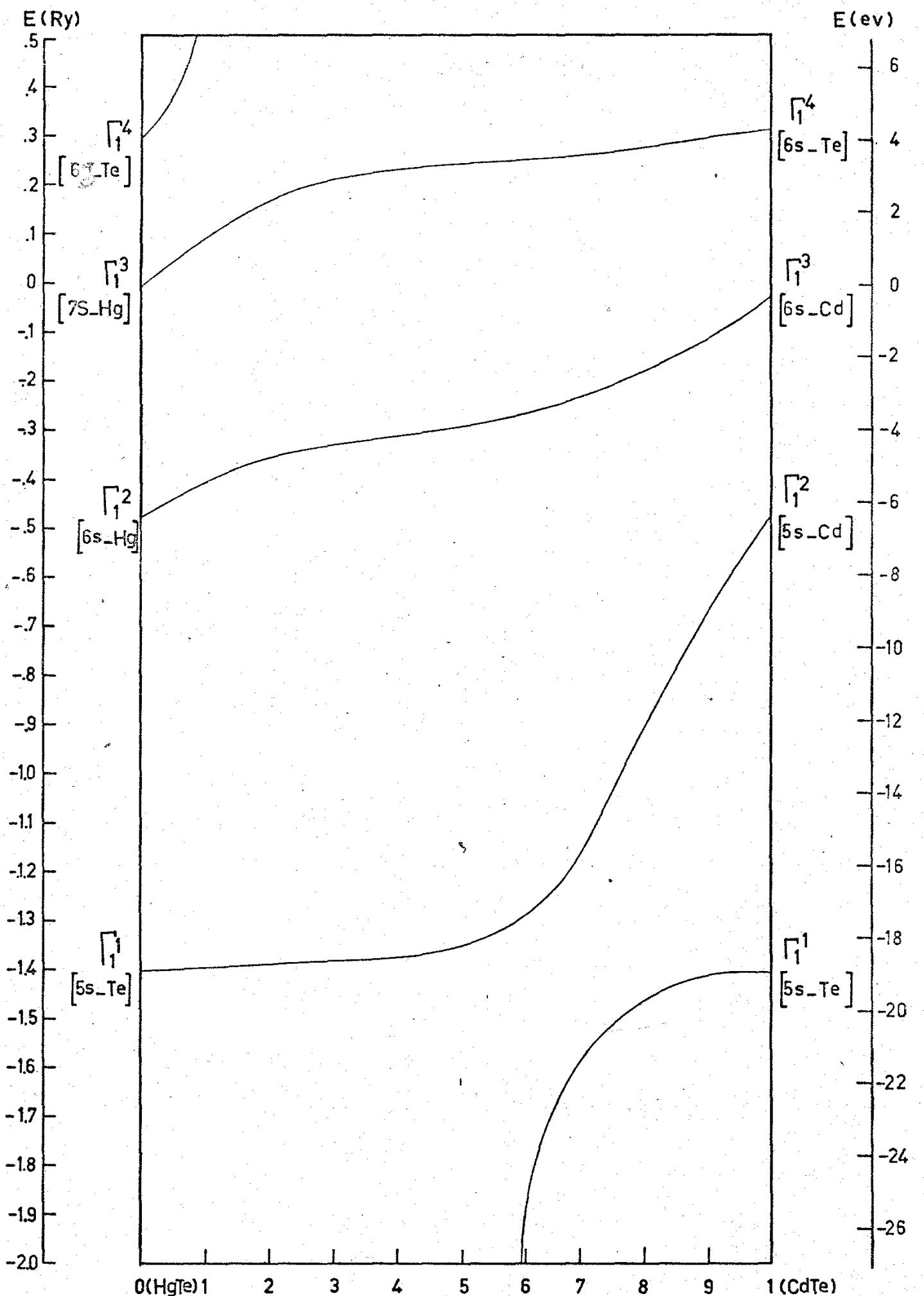


FIGURA IV-5

VARIACÃO DOS NIVEIS DE ENERGIA  $\Gamma_1$  DA LIGA  $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ .  
COM A COMPOSIÇÃO  $X$

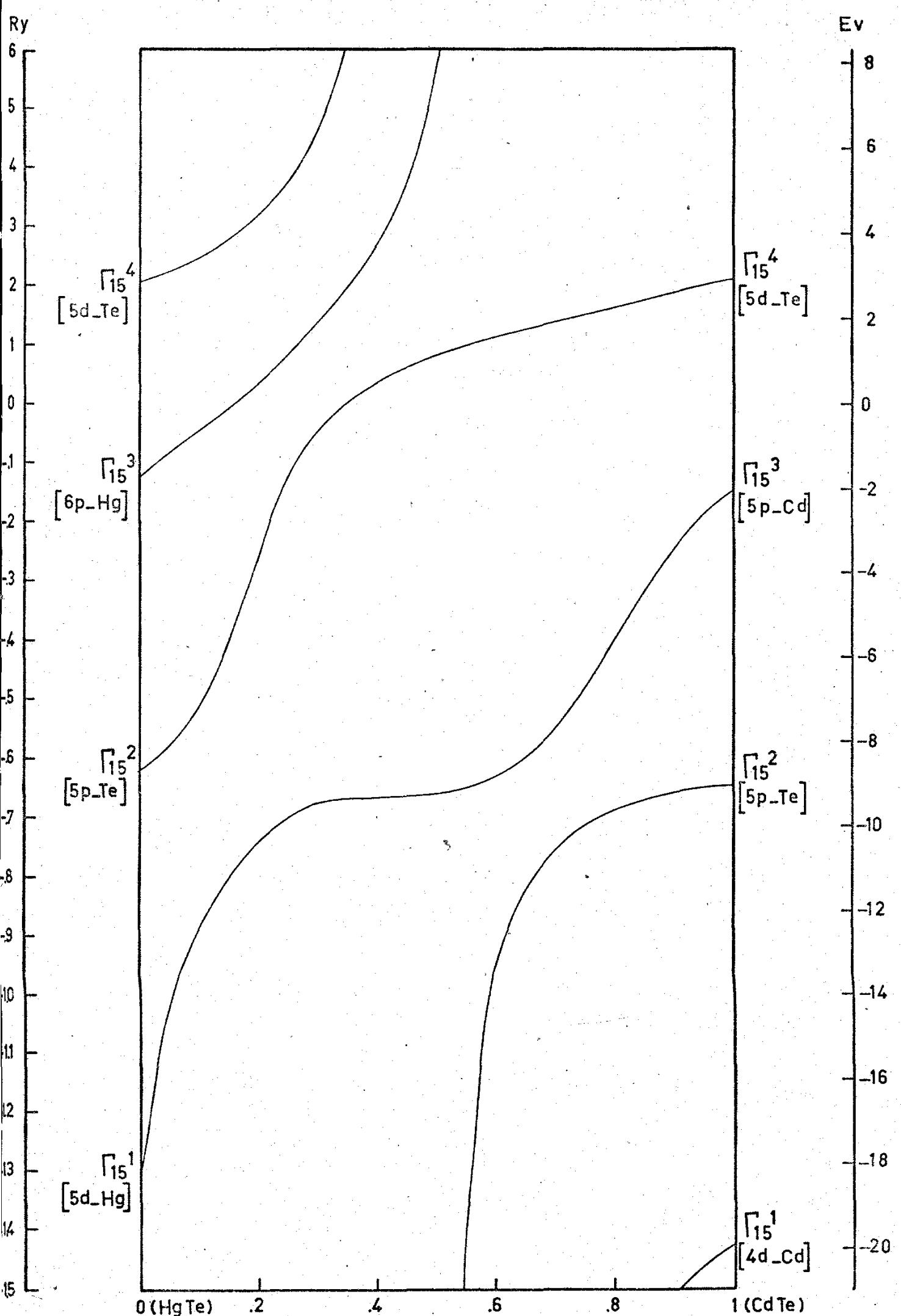


FIGURA IV - 6

VARIAÇÃO DOS NIVEIS  $\Gamma_{15}$  COM A COMPOSIÇÃO X,  
PARA A LIGA  $Cd_x Hg_{1-x} Te$

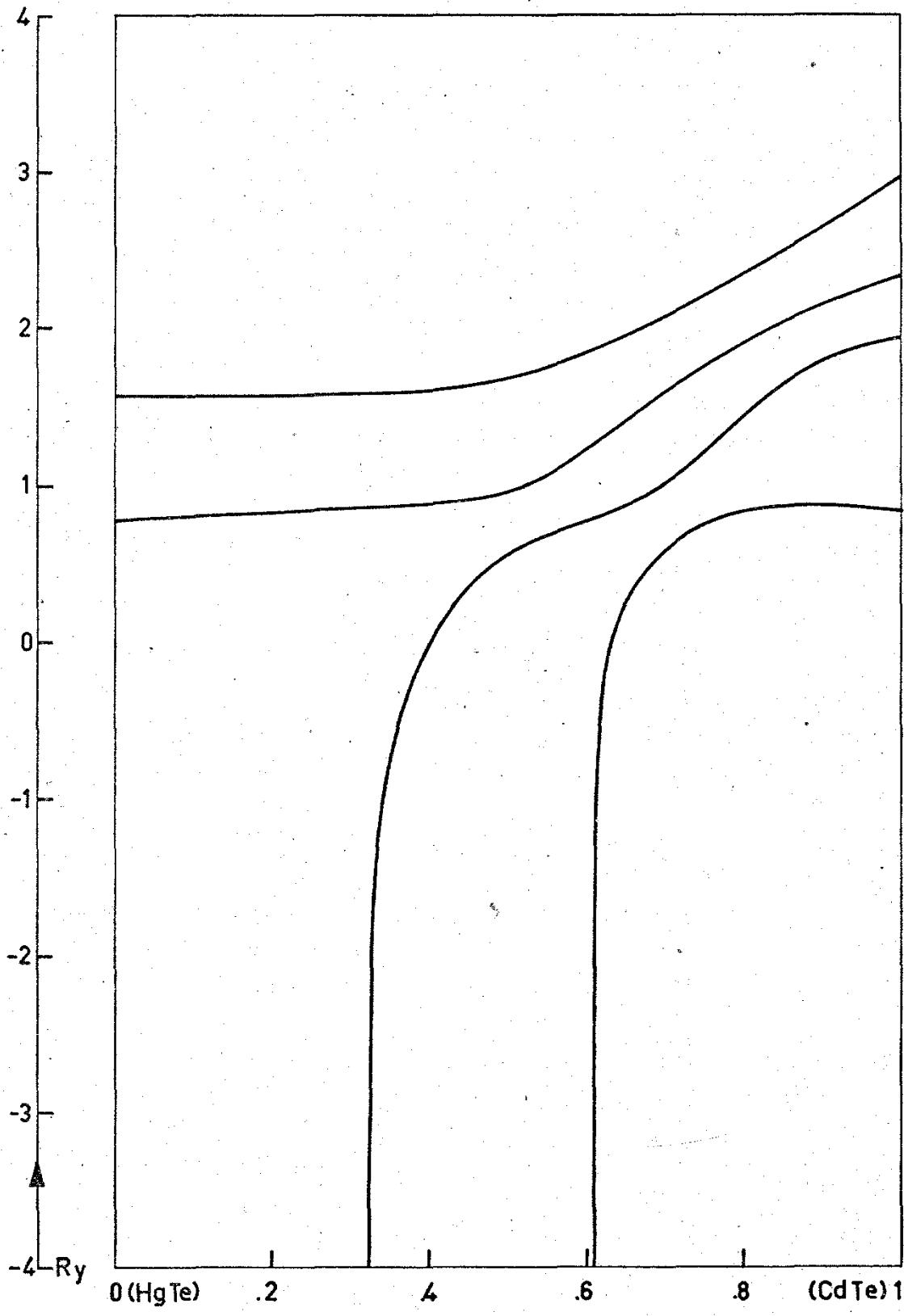


Fig: IV-7 VARIAÇÃO DOS NIVEIS  $E_{25}$  COM A COMPOSIÇÃO  $x$ ,  
PARA A LIGA  $\text{Cd}_x \text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ .

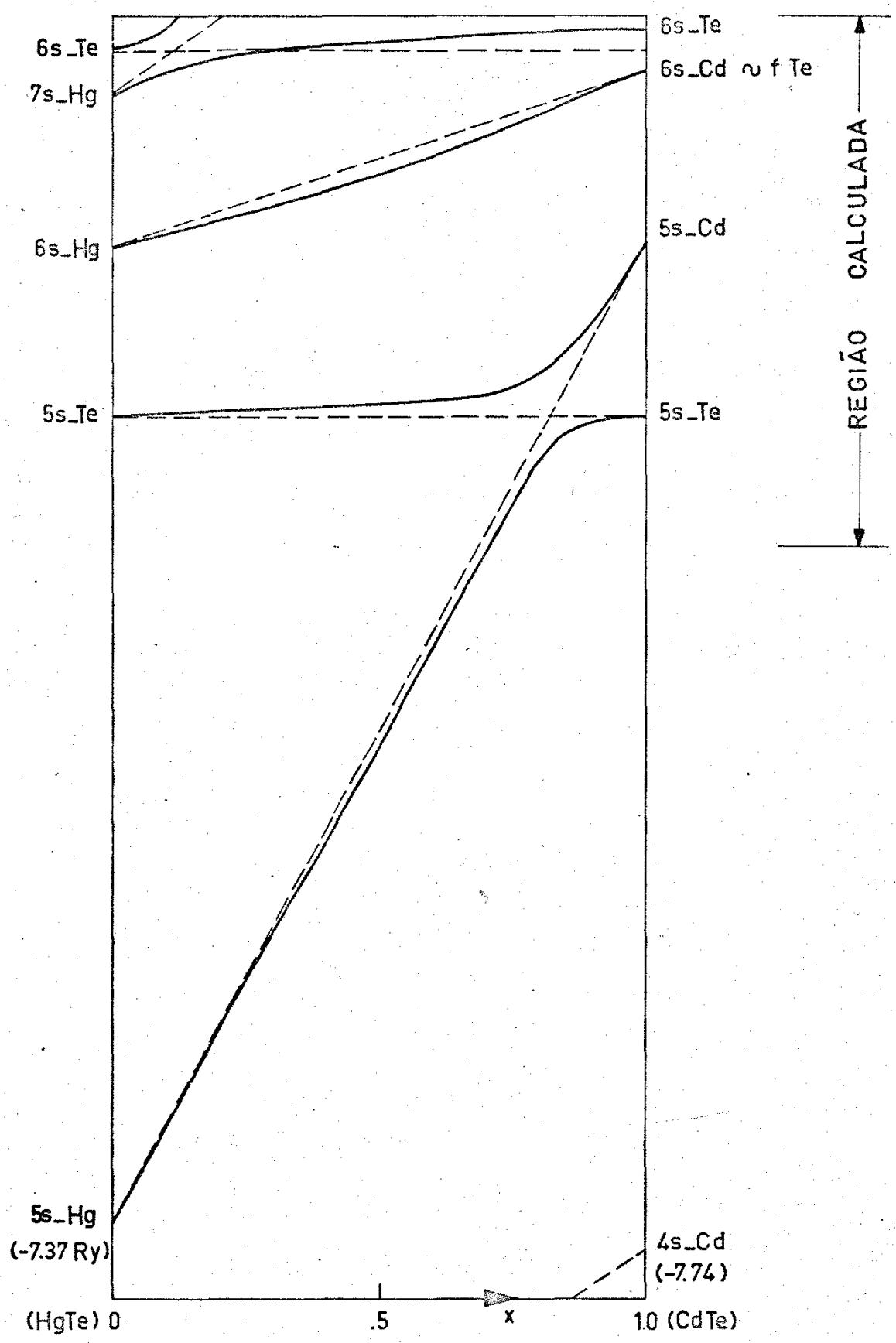


Fig. IV-8 ESBOÇO QUALITATIVO DA VARIAÇÃO DOS  
NIVEIS  $E_1$  DA LIGA  $Cd_x Hg_{1-x} Te$ , A  
PARTIR DOS ORBITAIS ATÔMICOS DE  
Cd, Hg e Te.

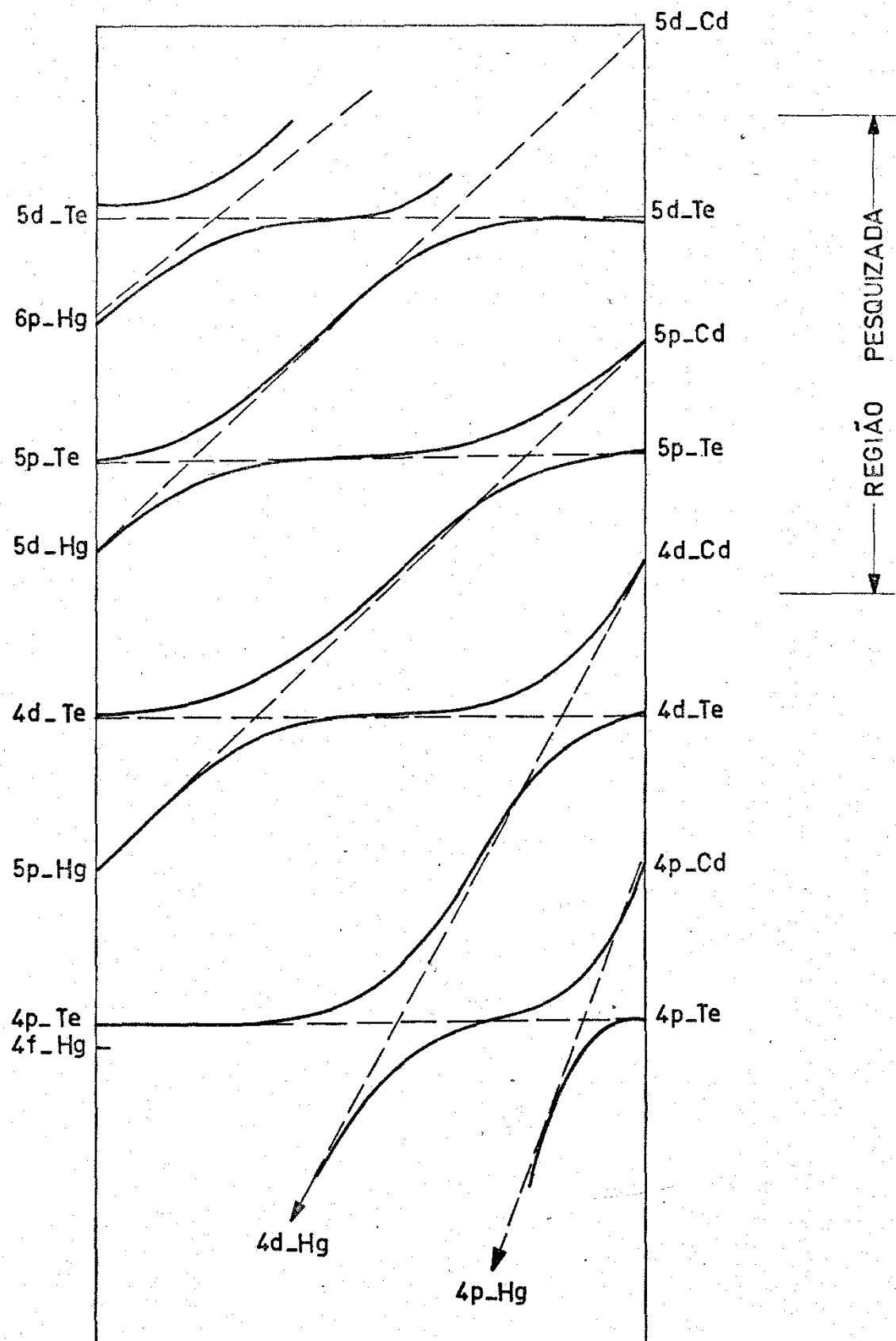


Fig: IV\_9 ESBOÇO QUALITATIVO DA VARIAÇÃO COM A COMPOSIÇÃO  $x$ , DOS NÍVEIS  $\Gamma_5$  DA LIGA  $\text{Cd}_x \text{Hg}_{1-x} \text{Te}$ , A PARTIR DOS ORBITAIS ATÔMICOS DE Cd, Hg e Te.

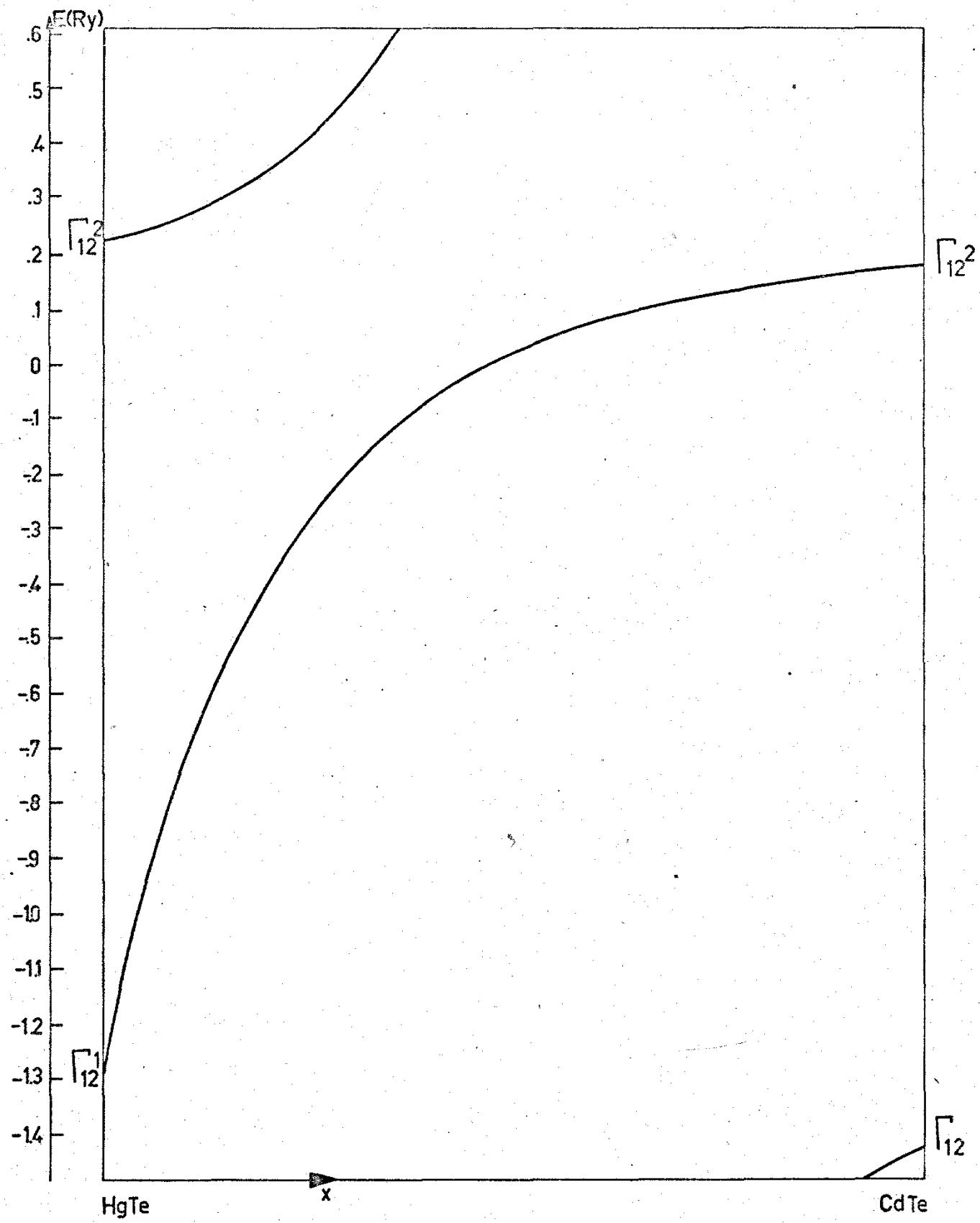


Fig: IV-10 VARIAÇÃO DOS NIVEIS  $\Gamma_{12}$  DA LIGA  $\text{Cd}_x \text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ , NO PONTO  $\Gamma$ , COM A COMPOSIÇÃO  $x$ .

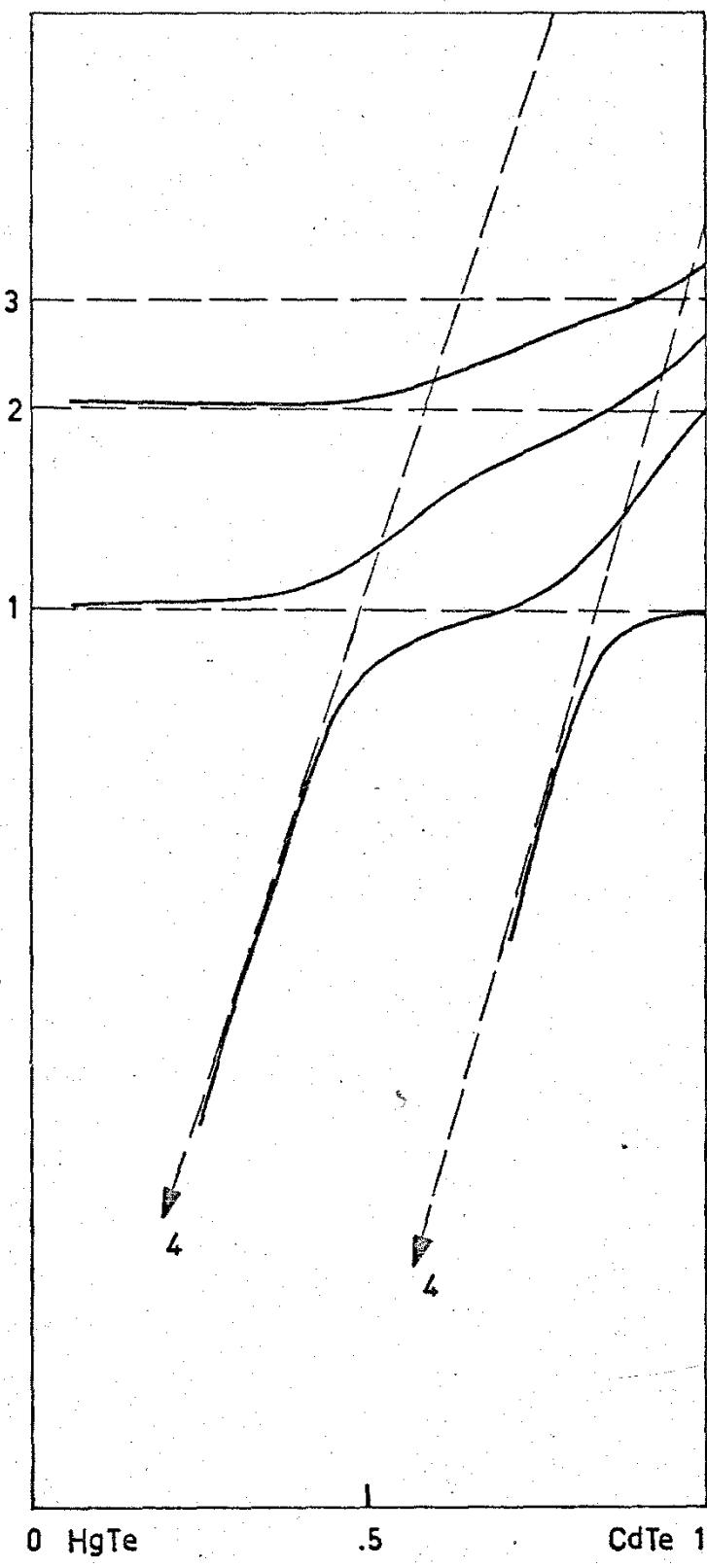


Fig: IV\_11 ESBOÇO QUALITATIVO DA VARIAÇÃO DOS NIVEIS  
 $\Gamma_{25}$  DA LIGA  $Cd_x Hg_{1-x} Te$ , A PARTIR DOS  
 ORBITAIS ATÔMICOS DE Cd, Hg e Te. OS  
 PONTOS 1, 2 e 3 SÃO PROVÁVELMENTE ES-  
 TADOS EXCITADOS DO Te, E AS RETAS 4  
 VÊM DOS ESTADOS 4f DE Hg e Te

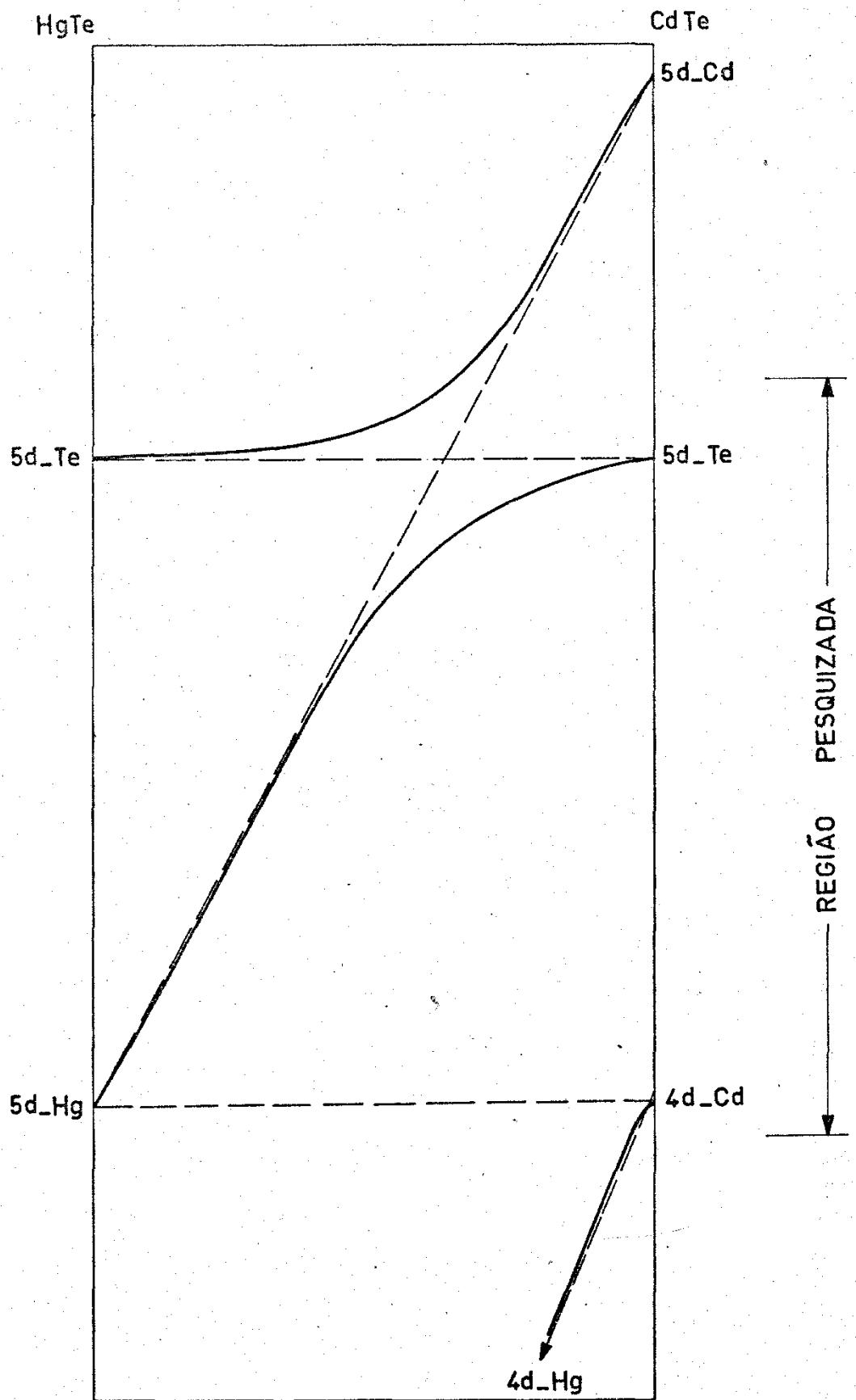


Fig: IV-12 ESBOÇO QUALITATIVO DA VARIAÇÃO DOS NIVEIS  
 $\Gamma_{12}$  DA LIGA  $\text{Cd}_x \text{Hg}_{1-x} \text{Te}$ , A PARTIR DOS  
 ORBITAIS ATÔMICOS DE Cd, Hg e Te.

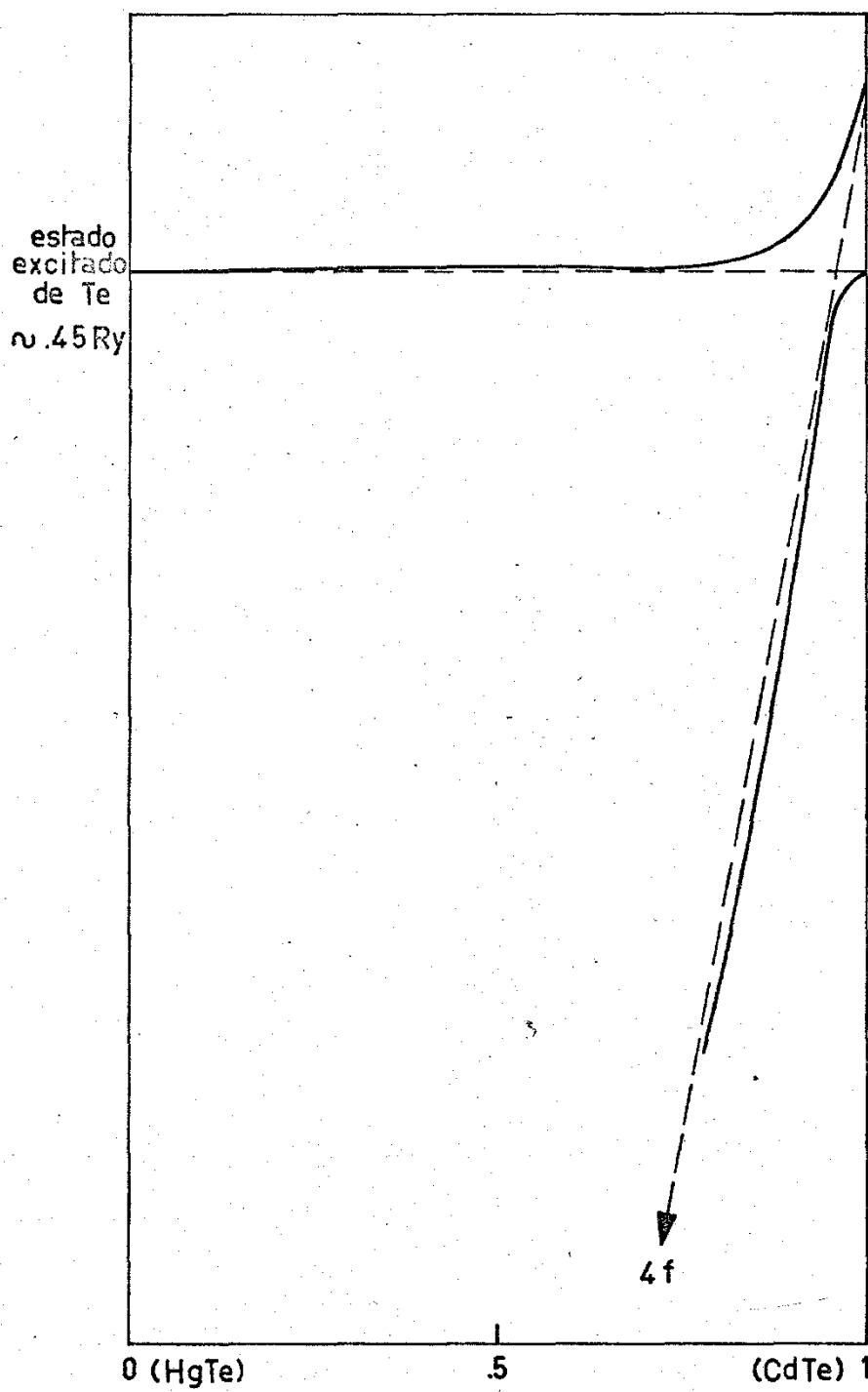


Fig: IV\_13 ESBOÇO QUALITATIVO DA VARIAÇÃO DOS NIVEIS  
 $\Gamma_2$  DA LIGA  $Cd_x Hg_{1-x} Te$ . A PARTIR DOS  
 ORBITAIS ATÔMICOS DE Cd, Hg e Te. A LIN-  
 HA INTERROMPIDA CORRESPONDE AOS ES-  
 TADOS 4f DE Hg e Cd.

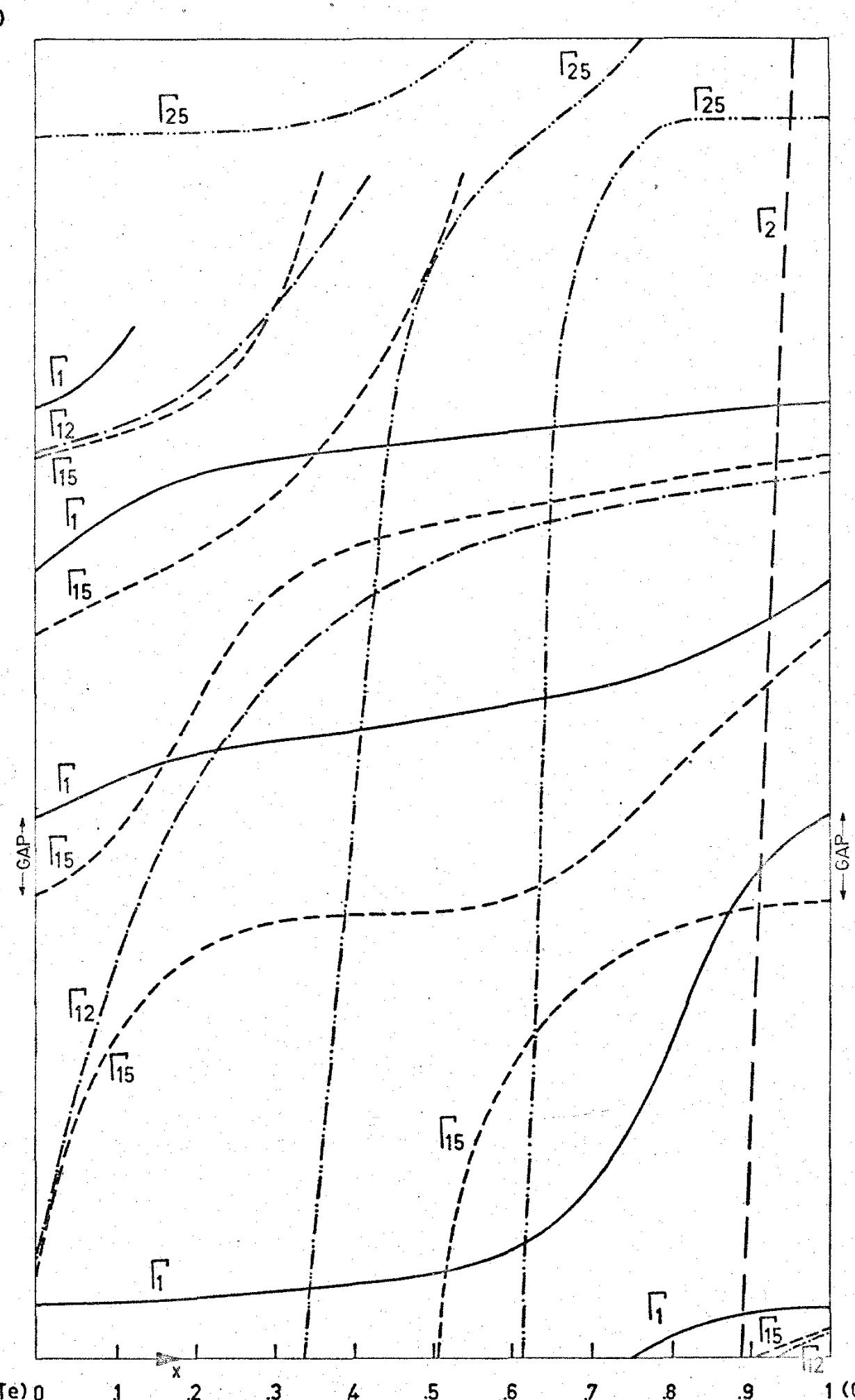


Fig. IV-14 VARIAÇÃO DOS NIVEIS DE ENERGIA DA LIGA  $\text{Cd}_x \text{Hg}_{1-x} \text{Te}$ , NO PONTO  $\Gamma$ , COM A COMPOSIÇÃO  $x$ .

#### IV.2.2 - Análise dos Resultados

Os resultados obtidos permitem uma interpretação imediata para o potencial virtual empregado. Já foi dito anteriormente que o potencial virtual é o terro mais baixo em qualquer série de perturbação para o potencial cristalino. Fisicamente, equivale a substituir a liga cristalina por um cristal ordenado hipotético, onde o potencial cristalino é a média dos potenciais dos constituintes.

Um resultado positivo deste trabalho foi a verificação de que as curvas que dão a variação dos níveis de energia  $E(K=0)$  com a composição  $x$  da liga  $Cd_x Hg_{1-x} Te$  são, do ponto de vista qualitativo, aquelas que se obtém unindo os orbitais atómicos dos materiais componentes e evitando a interseção de curvas de mesma simetria. Então, fisicamente, usar o potencial virtual no estudo da variação com a composição  $x$ , das faixas de energia da liga  $Cd_x Hg_{1-x} Te$  corresponde a evoluir dos estados de HgTe para os estados de CdTe através das linhas que unem os estados atómicos de Cd, Hg e Te.

Este resultado, se válido para qualquer liga do tipo  $A_x B_{1-x} C$ , constitui uma valiosa informação para quem deseja fazer um cálculo dessa natureza, possibilitando uma enorme economia de tempo de computação e permite uma interpretação simples e fácil dos resultados.

Por outro lado, para uma particular composição  $x_0$ , as faixas de energia no ponto  $\Gamma$  de  $Cd_{x_0} Hg_{1-x_0} Te$  são obtidas levantando-se uma vertical no ponto  $x_0$ , na Fig. IV.14. Resta, então, o problema de identificar quais dos níveis obtidos são de valência e quais de condução, ou em outras palavras, identificar o "gap" de energia para aquela composição  $x_0$ .

Já foi concluído acima que os estados em  $\Gamma$  de HgTe e CdTe obedecem a uma correspondência biunívoca; portanto, quando eles são preenchidos com os eletrons disponíveis em cada material, o número de níveis ocupados no HgTe deve ser maior que o número de níveis ocupados no CdTe, pois este tem 32 eletrons a menos que aquele.

Então, à medida que se aumenta a composição  $x$ , o número de eletrons da molécula binária fictícia ( $Cd_x Hg_{1-x} Te$ ), que constitui a liga na aproximação do potencial virtual, deve diminuir. Isto implica que, no caminho entre o "gap" do HgTe e o "gap" do CdTe, devem passar curvas tantas e tais que comportem, ao todo, 32 eletrons, o que realmente se verifica; ali estão duas curvas  $\Gamma$  (12 eletrons), duas  $\Gamma^{12}$  (12 eletrons), uma  $\Gamma^4$  (4 eletrons), uma  $\Gamma^{15}$  (2 eletrons) e uma  $\Gamma^2$  (2 eletrons).

Considerando o número de eletrons da molécula  $Cd_x Hg_{1-x} Te$  como a média ponderada, com peso  $x$ , do número de eletrons do Cádmio-

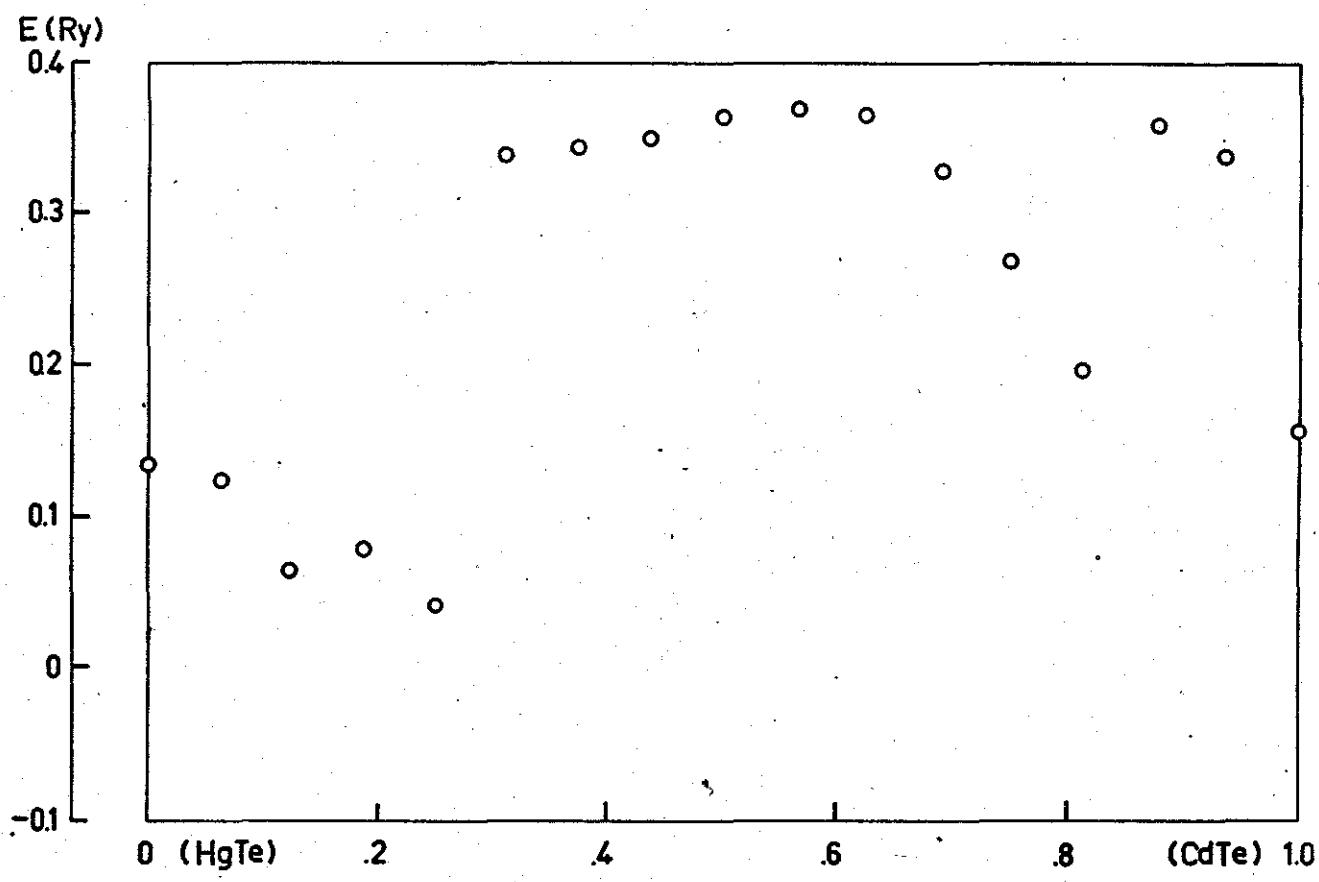


Fig: IV\_15 GAP DE ENERGIA EM FUNÇÃO DA COMPOSIÇÃO, PARA  
LIGA  $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ . OS PONTOS FORAM CALCULADOS  
NESTE TRABALHO.

TABELA IV\_6 VARIAÇÃO DO GAP  $E_{gap} = E(\Gamma_i) - E(\Gamma_j)$  COM A COMPOSIÇÃO  $x$ , PARA  $Cd_x Hg_{1-x} Te$ .

composição $x$	Nº de eletrons perdidos (em relação a HgTe)	$\Gamma_i$	$\Gamma_j$	$E_{gap}$ (Ry)
0.000	0	$\Gamma$	- $\Gamma_{15}$	.139
0.620	2	$\Gamma$	- $\Gamma_{15}$	.125
0.125	4	$\Gamma$	- $\Gamma_{15}$	.070
0.187	6	$\Gamma$	- $\Gamma_{12}$	.080
0.250	8	$\Gamma_{12}$	- $\Gamma$	.040
0.312	10	$\Gamma$	- $\Gamma_{15}$	.340
0.374	12	$\Gamma$	- $\Gamma_{15}$	.345
0.437	14	$\Gamma$	- $\Gamma_{15}$	.350
0.500	16	$\Gamma$	- $\Gamma_{15}$	.365
0.562	18	$\Gamma$	- $\Gamma_{15}$	.370
0.626	20	$\Gamma$	- $\Gamma_{15}$	.365
0.688	22	$\Gamma$	- $\Gamma_{15}$	.330
0.750	24	$\Gamma$	- $\Gamma_{15}$	.270
0.812	26	$\Gamma$	- $\Gamma_{15}$	.200
0.876	28	$\Gamma_{15}$	- $\Gamma$	.360
0.938	30	$\Gamma$	- $\Gamma_{15}$	.340
1.000	32	$\Gamma$	- $\Gamma_{15}$	.160

e do Mercúrio, este número varia continuamente de 132 a 100, isto é, aparece número fracionário de eletrons. Entretanto, para se ter uma idéia da variação do gap com a composição da liga, na aproximação do potencial virtual, pode-se levar em conta aquelas composições x para as quais o número de eletrons da molécula fictícia ( $Cd_x Hg_{1-x} Te$ ) é inteiro; desse modo, podem ser preenchidos os níveis intermediários entre o topo da banda de valência de CdTe e de HgTe.

O gap foi estimado (Fig. IV.15) para 16 valores de x, sendo que no intervalo entre cada par de composições sucessivas consideradas há uma variação de 2 eletrons. A reta apresentada na Fig. I.2. é o resultado experimental das medidas obtidas para o "gap" em função da composição da liga<sup>12,13</sup>.

O resultado deixa a desejar - apesar de apresentar já um "gap" nulo na região entre  $x = .1$  e  $x = .3$  - por duas principais razões: uma, é a ausência da correção relativística, e outra, o uso da aproximação do potencial virtual. Erros menores são decorrentes do uso do modelo "muffin-tin", e do "exchange" de Slater.

A correção relativística, quando introduzida, desdobra os níveis degenerados do seguinte modo:

$$\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_6$$

$$\Gamma_{15} \rightarrow \left\{ \begin{array}{l} \Gamma_7 \\ \Gamma_8 \end{array} \right.$$

$$\Gamma_{12} \rightarrow \Gamma_6$$

$$\Gamma_{25} \rightarrow \left\{ \begin{array}{l} \Gamma_8 \\ \Gamma_6 \end{array} \right.$$

$$\Gamma_2 \rightarrow \Gamma_7$$

Consequentemente, a variação dos níveis não-relativísticos em função da composição (Fig. IV.14) será bastante modificada, pois, além de ocorrer o desdobramento de níveis degenerados, a inclusão dos efeitos relativísticos reduz o número de simetrias possíveis de 5 para 3( $\Gamma_1, \Gamma_6, \Gamma_7$ ), e cruzamentos como, por exemplo, os que ocorrem entre  $E(\Gamma_{25})$  e  $E(\Gamma_{15})$ ,  $E(\Gamma_{15})$  e  $E(\Gamma_{12})$ , etc., não mais ocorrem.

Esta correção, extremamente importante, se impõe como necessária para um resultado mais adequado. Não será, entretanto, suficiente, pois, já mostrou Stern<sup>44</sup>, o potencial virtual é de utilização limi-

tada no que diz respeito à explicação de propriedades eletrônicas das ligas. Aproximações mais sofisticadas, como a do potencial coerente, foram introduzidas, recentemente, e grande tem sido o esforço no sentido de melhorar as aproximações existentes.

Uma possível maneira de abordar o problema será a de utilizar a diferença entre o potencial da liga e o potencial virtual como uma perturbação, sendo as funções de onda e os níveis de energia obtidos em ordem crescente na teoria de perturbação<sup>53</sup>.

#### IV.3 - CONCLUSÕES

Foi determinada a estrutura de níveis, no centro da zona de Brillouin, do CdTe e do HgT, e a variação dos níveis de energia da liga  $Cd_x Hg_{1-x} Te$  com a composição pelo método APW não-relativístico. Os resultados obtidos, embora razoáveis em vista de ser esta uma primeira aproximação ao problema, devem ser aprimorados, sendo necessário levar em conta as correções relativísticas. Foi feita uma interpretação das curvas de energia  $E(\Gamma)$  em função da composição, ficando demonstrada a necessidade de um potencial cristalino mais realístico que o potencial virtual, para a obtenção das corretas faixas de energia da liga  $Cd_x Hg_{1-x} Te$ .

APÊNDICE IESTRUTURA ZINC-BLENDE E O GRUPO  $Td^{19}$ 

A estrutura zinc-blende é constituída por duas redes fcc deslocadas uma da outra ao longo da diagonal da primeira de  $1/4$  de seu comprimento. (Fig. A.I.1).

Os vetores primitivos para a estrutura são

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

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

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

O grupo espacial que é simórfico, é formado pelas operações  $\left\{ \alpha | \vec{R}_n \right\}$ , onde o grupo das translações  $\left\{ E | \vec{R}_n \right\}$  corresponde às translações da rede fcc :

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

com  $n_1, n_2, n_3$  inteiros, e o grupo das rotações  $\left\{ \alpha | 0 \right\}$  é constitui do pelas 24 operações do grupo  $Td$ . (Tabela A.I.).

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

$$\vec{k}_n = n_1 \vec{a}_1^* + n_2 \vec{a}_2^* + n_3 \vec{a}_3^*, \text{ com}$$

$m_1, m_2, m_3$  inteiros e

$$\vec{a}_1^* = \frac{\vec{a}_j \wedge \vec{a}_k}{2\pi \vec{a}_i \cdot (\vec{a}_j \wedge \vec{a}_k)}, i, j, k \text{ cíclicos.}$$

A cela primitiva da rede recíproca, que constitui a primeira zona de Brillouin, é um octaedro truncado mostrado na fig. A.I.2.

O grujo do vetor de onda  $\vec{k}$ , para  $\vec{k} = \frac{2}{a} (0,0,0)$  (isto é , o centro da zona de Brillouin - ponto  $\Gamma$ ), é o próprio grupo  $Td$ .

A Tabela A.II traz as matrizes e os traços das representações irreduutíveis do grupo  $Td$ .

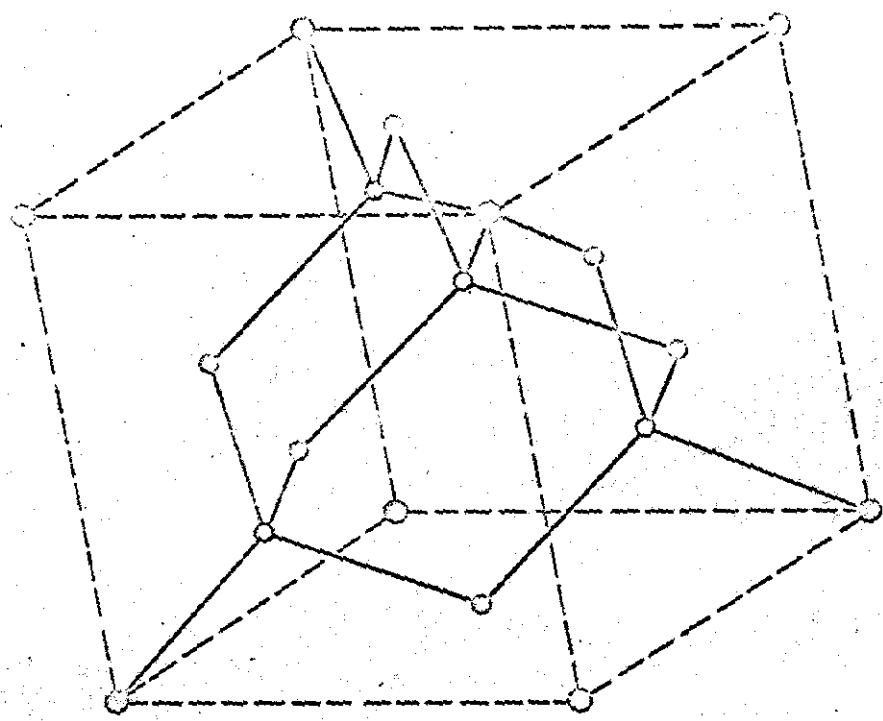


FIGURA AT-2  
ESTRUTURA CRISTALINA DO ZnS

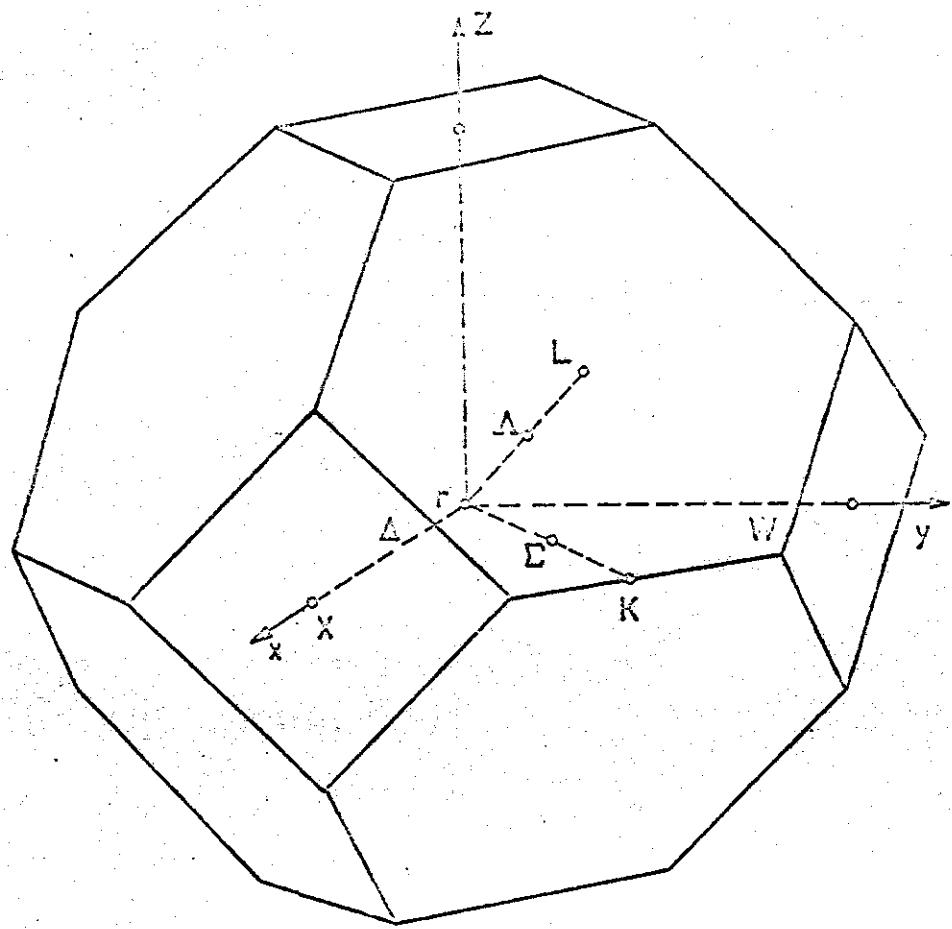


FIGURA AII\_1

ZONA DE BRILLOUIN PARA A ESTRUTURA  
ZINC BL ENDE

TABELA A1 = Resultado da aplicação de cada operador R sobre o vetor  
 $\vec{r} = (x, y, z)$

Operação	Efeito em $(x, y, z)$	Classe
$R_1$	$(x, y, z)$	
$R_2$	$(-x, -y, z)$	
$R_3$	$(x, -y, -z)$	$3C_4^2$
$R_4$	$(-x, y, -z)$	
$R_5$	$(z, x, y)$	
$R_6$	$(y, z, x)$	
$R_7$	$(z, -x, -y)$	
$R_8$	$(-y, -z, x)$	$8C_3$
$R_9$	$(-z, -x, y)$	
$R_{10}$	$(-y, z, -x)$	
$R_{11}$	$(-z, x, -y)$	
$R_{12}$	$(y, -z, -x)$	
$R_{13}$	$(y, -x, -z)$	
$R_{14}$	$(-y, x, -z)$	
$R_{15}$	$(-x, z, -y)$	$6JC_4$
$R_{16}$	$(-x, -z, y)$	
$R_{17}$	$(-z, -y, x)$	
$R_{18}$	$(z, -y, -x)$	
$R_{19}$	$(-y, -x, z)$	
$R_{20}$	$(-z, y, -x)$	
$R_{21}$	$(x, -z, -y)$	$6JC_2$
$R_{22}$	$(y, x, z)$	
$R_{23}$	$(z, y, x)$	
$R_{24}$	$(x, z, y)$	

TABELA ATE - Números e Tabelas de caracteres das representações do grupo de ponto  $Td$ .

	8C <sub>4</sub>				8C <sub>3</sub>								6JC <sub>4</sub>						6JC <sub>2</sub>						
	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>	R <sub>6</sub>	R <sub>7</sub>	R <sub>8</sub>	R <sub>9</sub>	R <sub>10</sub>	R <sub>11</sub>	R <sub>12</sub>	R <sub>13</sub>	R <sub>14</sub>	R <sub>15</sub>	R <sub>16</sub>	R <sub>17</sub>	R <sub>18</sub>	R <sub>19</sub>	R <sub>20</sub>	R <sub>21</sub>	R <sub>22</sub>	R <sub>23</sub>	R <sub>24</sub>	
( $\Gamma_1$ ) <sub>11</sub>	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
( $\Gamma_2$ ) <sub>11</sub>	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
( $\Gamma_{12}$ ) <sub>11</sub>	1	1	1	1	$-\frac{1}{2} - \frac{\sqrt{3}}{2}$	$-\frac{1}{2} + \frac{\sqrt{3}}{2}$	-1	-1	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$						
( $\Gamma_{12}$ ) <sub>12</sub>	0	0	0	0	$\sqrt{3}/2 - \sqrt{3}/2$	$\sqrt{3}/2 + \sqrt{3}/2$	0	0	$-\sqrt{3}/2 - \sqrt{3}/2$	$\sqrt{3}/2 + \sqrt{3}/2$	$\sqrt{3}/2 - \sqrt{3}/2$	$\sqrt{3}/2 + \sqrt{3}/2$	0	$\sqrt{3}/2 - \sqrt{3}/2$	$\sqrt{3}/2 + \sqrt{3}/2$	0	$\sqrt{3}/2 - \sqrt{3}/2$	$\sqrt{3}/2 + \sqrt{3}/2$							
( $\Gamma_{12}$ ) <sub>21</sub>	0	0	0	0	$\sqrt{3}/2 \sqrt{3}/2 \sqrt{3}/2 \sqrt{3}/2$	0	0	$-\sqrt{3}/2 - \sqrt{3}/2$	$\sqrt{3}/2 + \sqrt{3}/2$	$\sqrt{3}/2 - \sqrt{3}/2$	$\sqrt{3}/2 + \sqrt{3}/2$	0	$\sqrt{3}/2 - \sqrt{3}/2$	$\sqrt{3}/2 + \sqrt{3}/2$	0	$\sqrt{3}/2 - \sqrt{3}/2$	$\sqrt{3}/2 + \sqrt{3}/2$								
( $\Gamma_{12}$ ) <sub>22</sub>	1	1	1	1	$-\frac{1}{2} - \frac{\sqrt{3}}{2}$	$-\frac{1}{2} + \frac{\sqrt{3}}{2}$	4	4	$-\frac{1}{2} - \frac{\sqrt{3}}{2}$	$-\frac{1}{2} + \frac{\sqrt{3}}{2}$	$-\frac{1}{2} - \frac{\sqrt{3}}{2}$	$-\frac{1}{2} + \frac{\sqrt{3}}{2}$	4	$-\frac{1}{2} - \frac{\sqrt{3}}{2}$	$-\frac{1}{2} + \frac{\sqrt{3}}{2}$	1	$-\frac{1}{2} - \frac{\sqrt{3}}{2}$	$-\frac{1}{2} + \frac{\sqrt{3}}{2}$							
$\chi_{\Gamma_{12}}$	2		2										-1												0
( $\Gamma_{15}$ ) <sub>11</sub>	1	-1	1	-1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-1	-1	0	0	0	0	1	0	0	0	1
( $\Gamma_{15}$ ) <sub>12</sub>	0	0	0	0	0	1	0	-1	0	-1	0	1	1	-1	0	0	0	0	-1	0	0	1	0	0	0
( $\Gamma_{15}$ ) <sub>13</sub>	0	0	0	0	1	0	1	0	-1	0	-1	0	0	0	0	-1	1	0	0	0	-1	0	0	1	0
( $\Gamma_{15}$ ) <sub>21</sub>	0	0	0	0	1	0	-1	0	-1	0	1	0	-1	1	0	0	0	0	-1	0	0	1	0	0	0
( $\Gamma_{15}$ ) <sub>22</sub>	1	-1	-1	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-1	-1	0	1	0	0	1	0	0
( $\Gamma_{15}$ ) <sub>23</sub>	0	0	0	0	0	1	0	-1	0	1	0	-1	0	0	0	1	-1	-1	0	0	0	-1	0	0	1
( $\Gamma_{15}$ ) <sub>31</sub>	0	0	0	0	0	0	1	0	1	0	-1	0	-1	0	0	0	0	1	-1	0	0	0	1	0	0
( $\Gamma_{15}$ ) <sub>32</sub>	0	0	0	0	0	0	0	1	0	1	0	-1	0	0	0	-1	1	0	0	0	0	-1	0	0	1
( $\Gamma_{15}$ ) <sub>33</sub>	1	1	-1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	-1	-1	0	0	0	0	0	0	1	0	0	1	0

TABELA AII - Matrizes e Tabelas de Caracteres das representações irreduutíveis do grupo de ponto  $Td$ .

(Continuação)

	3	-1	0	-1	+1		
$\chi_{\Gamma_{15}}$	3	-1	0	-1	+1		
$(\Gamma_{25})_{11}$	1	-1 1 -1	0 0 0 0 0 0 0 0	0 0 1 1 0 0	0 0 -1 0 0 -1		
$(\Gamma_{25})_{12}$	0	0 0 0	0 1 0 -1 0 -1 0 1	-1 1 0 0 0 0	1 0 0 -1 0 0		
$(\Gamma_{25})_{13}$	0	0 0 0	1 0 1 0 -1 0 -1 0	0 0 0 0 1 -1	0 1 0 0 -1 0		
$(\Gamma_{25})_{21}$	0	0 0 0	1 0 -1 0 -1 0 +1 0	1 -1 0 0 0 0	1 0 0 -1 0 0		
$(\Gamma_{25})_{22}$	1	-1 -1 1	0 0 0 0 0 0 0 0	0 0 0 0 1 1	0 -1 0 0 -1 0		
$(\Gamma_{25})_{23}$	0	0 0 0	0 1 0 -1 0 1 0 -1	0 0 -1 1 0 0	0 0 1 0 0 -1		
$(\Gamma_{25})_{31}$	0	0 0 0	0 1 0 1 0 -1 0 -1	0 0 0 0 -1 1	0 1 0 0 -1 0		
$(\Gamma_{25})_{32}$	0	0 0 0	1 0 -1 0 1 0 -1 0	0 0 1 -1 0 0	0 0 1 0 0 -1		
$(\Gamma_{25})_{33}$	1	1 -1 -1	0 0 0 0 0 0 0 0	1 1 0 0 0 0	-1 0 0 -1 0 0		
$X_{\Gamma_{25}}$	3	-1	0	1	-1		

BIBLIOGRAFIA

1. L.P. Bouckaert, R.S. Moluchowski, E. Wigner, Phys. Rev. 50, 58 (1936).
2. T.C. Harman, "Phys. and Chem. II.VI Compounds", H. Aven and J.S. Prener, eds. (North-Holland Publ. Co., Amsterdam 1966).
3. R. Piotrz Kowski, S. Porowski, Z. Dziuba, J. Ginter, W. Giriak, L. Sosnowski, Phys. Stat. Sol. 2, k135 (1965).
4. C. Verié, E. Decamps, Phys. Stat. Sol. 2, 797 (1965).
5. R.M. Brown, S. Groves, Bull. Am. Phys. Soc. 11, 206 (1966).
6. W. Giriak, Phys. Rev. Letters, 24A, 515 (1967).
7. S. Groves, W. Paul, Proc. Intern. Conf. Phys. Semicond., Paris pag. 41 (1964).
8. Thomas, D.C., J. Appl. Phys. 32, 2298S (1961).
9. Groves, S., Paul, W., Phys. Rev. Letters 11, 194 (1963).
10. Strauss, A.J., Harman, T.C., Mavroides, J.G., Dickey, D.H.; and Dresselhaus M.S., Proc. Int. Conf. of Phys. of Semiconductors, Exeter, 1962, p. 703.
11. Rodot, H., Rodot, M. and Triboulet, R., C.R. Acad. Sci., Paris 526, 5535 (1963).
12. Harman, T.C., II.VI Semiconductors Compounds - Int. Conf. (1967) Providence, USA.
13. Long D., "Energy Bands in Semiconductors"
14. Harman, T.C., Kleiner, W.H., Strauss, A.J., G.B. Wright, J.G. Mavroides, J.M. Honig and D.H. Dickey, Solid Stat. Commun. 2, 305 (1964).
15. M.W. Scott, J. Appl. Phys., 40, 4077 (1964).
16. Alan N. Kohn and Jay J. Schlickman - IEEE - Transactions on electron devices, 16 (1969).
17. J.D. Jackson, Classical Eletrodynamics, Benjamin Inc., New York (1967).
18. J.C. Slater, "Quantum Theory of Atomic Structure, I" (McGraw-Hill Book Co. Inc. N.Y., 1960).
19. G.F. Koster, Space Group and Their Representations, Solid State Physics (Academic Press, N.Y. 1957).
20. Shay J.L., Spicer W.E. and Herman F. - Phys. Rev. Letters 18, 649 (1967).
21. Cohen M.L. and Bergstresser T.K., Phys. Rev. 141, 789 (1966).
22. Bleon and Bergstresser, Solid Stat. Commun. 6, 465 (1968).
23. L. Sosnowski and R.R. Galazka, II.VI Semiconductors Int. Conf. (1967), p. 888, Providence, USA .

24. Slater, J.C., Phys. Rev. 35, 210 (1930); V. Fock, Z. Physik, 41, 126 (1930); D.R. Hartree and U. Hartree, Proc. Roy. Soc. A150 - (1935); e muitas outras referências.
25. Slater J.C., Phys. 81, 385 (1951).
26. Dirac P.A.M., Proc. Cambridge Phil. Soc. 26, 376 (1930).
27. Slater J.C. and Rutter H.M., Phys. Rev. 47, 559 (1935).
28. E. Merhan e S. Skillman, "Atomic Structure Calculations" - Prentice Hall - New Jersey, 1962.
29. Slater J.C. Phys. Rev. 51, 246 (1937).
30. Kruchennu E., Nikulesku D. and Vantu A., Soviet Physic Cristalography 2, 445 (1965).
31. Strukturbericht, 1, 36.
32. W.B. Pearson, "Handbook of Lattice Spacing and Structure of Metals", Pergamon Press (1967).
33. Structure Reports, 24, 234-5 (1960).
34. L.G. Ferreira, J. Phys. Chem. Solids 30, 1113 (1969).
35. W. Kohn and J.L. Sham, Phys. Rev. 140, A1133 (1965).
36. F. Herman, R.C. Kortrum, C.D. Kuglin and J.L. Shay, II.VI Semiconductors Compounds Int. Conf. (1967) Providence, USA., p.503.
37. J. Wood, APW Manual (MIT, unpublished).
38. M. Cardona, K.L. Shaklee and F.H. Pollak, Phys. Rev. 154, 696 (1967).
39. J. Treusch, P. Eckelt and O. Madelung, II.VI Semiconductors Compounds Int. Conf. (1967), Providence USA, p. 588.
40. J.L. Shay and W.E. Spicer, II.VI Semiconductors Compounds Int. Conf. (1967), Providence, USA, p.651.
41. S.B. Trickey and J.B. Conklin Jr., Phys. Rev. Lett. 32A, 481 (1970).
42. M. Cardona and D.L. Greenway, Phys. Rev. 131, 98 (1963).
43. Ver, por exemplo, T.C. Harman, p. 982, II.VI Semiconductors Compounds Int. Conf. (1967), Providence, USA.
44. E.A. Stern, Phys. Rev. 144, 545 (1966).
45. H. Amar, K.H. Johnson e C.B. Sommers, Phys. Rev. 135, A130(1964).
46. Milne, (1949)
47. N. Padial, Tese apresentada ao Instituto de Física da UEC para obtenção do Título de Mestre em Ciências.
48. I.C.C. Lima, Tese apresentada ao Instituto de Física da UEC para obtenção do Título de Mestre em Ciências.
49. J. Madelung and J. Treusch, Proc. IX International Conf. of Phys. of Semiconductors (1968) Moscow, 1, p.38.
50. William E. Rudge, Phys. Rev. 181, 1024 (1969); idem, 1020 (1969).
51. E.O. Kane, Phys. Rev. B4, 1917 (1971).
52. D. Pooley, Proc. Phys. Soc. 87, 257 (1966)

52. N.J. Parada, Phys. Rev. B3, 2042 (1971)
53. A Teoria de Faixas de Energia das Ligas Desordenadas, baseada na idéia citada encontra-se em desenvolvimento no Grupo de Faixas - de Energia e Dinâmica de Redes do Departamento de Física do Estado Sólido e Ciência dos Materiais da UEC.
54. T. Loucks, "The Augmented Plane Wave Method, Benjamin Inc. New York (1967).
55. A correção relativística ao cálculo APW de Faixas de Energia está sendo desenvolvida, como perturbação, pelo Grupo de Faixas de Energia do Departamento de Física do Estado Sólido e Ciência dos Materiais da UEC.