

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

Influência da Ionicidade em Níveis de Energia  
de Semicndutores com Estrutura Zinc-Blende:  
Aplicação ao InSb.

ANA MARIA HILSDORF MAROTTA

Tese apresentada ao Instituto  
de Física " Gleb Wataghin "  
para a obtenção do Título de  
Mestre em Ciências.

Abril de 1975

Ao Aruy, Marcelo e Henrique

sem os quais esta tese não seria feita.

## AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Nelson de Jesus Parada, a cuja orientação devemos a realização deste trabalho;

A diretoria do Instituto de Física, que nos propiciou os meios para realizá-lo ;

Às entidades FAPESP, BNDE pelo suporte financeiro

agradecemos.

## RESUMO

Neste trabalho foram calculados os níveis de energia eletrônicos do InSb pelo método APW.

Inicialmente pelo método APW não relativístico, foram calculados os níveis de energia no ponto  $\Gamma$ , juntamente com as funções de onda, considerando-se os átomos de In e Sb neutros.

Depois, verificou-se como as correções relativísticas afetavam os resultados obtidos.

Posteriormente, considerando-se a parte iônica da ligação do InSb, recalculou-se os níveis de energia partindo-se de íons de  $\text{In}^-$  e  $\text{Sb}^+$ .

Os resultados obtidos deixam antever a necessidade da introdução da ionicidade no cálculo do potencial cristalino, de correções à forma do potencial muffin-tin, bem como de um cálculo de níveis de energia autoconsistente.

## ÍNDICE GERAL

|   | Página |
|---|--------|
| Resumo .....  | iv     |
| Índice de Figuras .....   | vii    |
| Índice de Tabelas .....   | viii   |
| <u>Capítulo I</u> : Introdução .....  | 1      |
| <u>Capítulo II</u> : O Método APW .....                                       | 5      |
| II.1) Introdução .....  | 5      |
| II.2) Aproximação de um Eletron .....   | 5      |
| II.3) O Método APW .....  | 11     |
| II.3.a) Introdução .....  | 11     |
| II.3.b) O Potencial Muffin-Tin .....  | 11     |
| II.3.c) As Ondas Planas Aumentadas .....                                      | 12     |
| II.3.d) Elementos de Matriz APW .....   | 15     |
| II.3.d.1) Funções APW Não Simetrizadas .....                                  | 15     |
| II.3.d.2) Funções APW Simetrizadas .....                                      | 16     |
| <u>Capítulo III</u> : Cálculo dos Níveis de Energia no Ponto $\Gamma$ .....   | 22     |
| III.1) Preliminares .....   | 22     |
| III.2) Determinação do Potencial Atômico .....                                | 25     |
| III.3) Determinação do Potencial Cristalino ....                              | 26     |
| III.4) Cálculo das Funções Envolvidas nos Ele-<br>mentos de Matriz APW: ..... | 31     |
| III.4.a) Cálculo das Derivadas Logarítmicas .....                             | 31     |
| III.4.b) Polinômios de Legendre .....   | 33     |
| III.4.c) Funções de Bessel Esféricas .....                                    | 33     |
| III.5) Cálculo dos Autovalores e das Autofunções                              | 34     |
| III.6) Resultados .....   | 36     |

|   | Página |
|---|--------|
| <u>Capítulo IV: Efeitos Relativísticos</u> .....              | 50     |
| IV.1) Introdução .....  | 50     |
| IV.2) Funções de Base que Dependem do Spin .....              | 51     |
| IV.3) Elementos de Matriz da Hamiltoniana Relativística ..... | 53     |
| IV.4) Resultados .....  | 57     |
| <u>Capítulo V: Ionicidade</u> .....                           | 61     |
| V.1) Introdução .....   | 61     |
| V.2) Potencial Cristalino Iônico .....                        | 64     |
| V.3) Níveis de Energia do $\text{In}^- \text{Sb}^+$ .....     | 67     |
| <u>Capítulo VI: Conclusões</u> .....                          | 73     |
| <u>Bibliografia</u> .....                                     | 75     |

## ÍNDICE DE FIGURAS

|                     | Página  |
|---------------------|---|
| <u>Figura II.1</u>  | Relação entre $\vec{r}$ , $\vec{r}'$ e $\vec{r}_p$ ..... 13                                       |
| <u>Figura III.1</u> | Zona de Brillouin para o InSb ..... 23  |
| <u>Figura III.2</u> | Estrutura cristalina do InSb ..... 24   |
| <u>Figura III.3</u> | Relação entre $\vec{r}$ , $\vec{r}_0$ e $\xi$ ..... 27  |
| <u>Figura III.4</u> | Potencial cristalino do InSb e raio das esfe-<br>ras APW ..... 30                                 |
| <u>Figura III.5</u> | Distribuição dos eletrons de valência obtida<br>para o InSb ..... 39                              |
| <u>Figura III.6</u> | Distribuição correta dos eletrons de valência<br>para o InSb ..... 41                             |
| <u>Figura III.7</u> | Variação dos níveis do gap com o potencial<br>constante para o InSb ..... 43                      |
| <u>Figura III.8</u> | Derivadas logarítmicas ..... 44   |
| <u>Figura III.9</u> | Determinantes versus Energia ..... 46   |
| <u>Figura IV.1</u>  |   |
| <u>Figura IV.2</u>  |   |
| <u>Figura V.1</u>   | Ligação iônica ..... 61   |
| <u>Figura V.2</u>   | Ligação covalente ..... 62  |
| <u>Figura V.3</u>   | Representação esquemática da estrutura do<br>InSb ..... 63  |
| <u>Figura V.4</u>   | Potencial cristalino do $\text{In}^- \text{Sb}^+$ e raio das es-<br>feras APW ..... 66            |
| <u>Figura V.5</u>   | Variação dos níveis do gap com o potencial<br>constante para o $\text{In}^- \text{Sb}^+$ ..... 70 |
| <u>Figura V.6</u>   | Derivadas logarítmicas ..... 71   |

## ÍNDICE DE TABELAS

|                     | Página   |
|---------------------|--|
| <u>Tabela III.1</u> | Número de átomos de cada tipo nas diversas camadas de átomos vizinhos a um átomo de tipo 1 localizado na origem ..... 29 |
| <u>Tabela III.2</u> | Quadrivetores para a expansão das funções de Bloch ..... 35  |
| <u>Tabela III.3</u> | Níveis de energia não relativísticos do InSb no ponto $\Gamma$ ..... 37  |
| <u>Tabela III.4</u> | Composição das funções de onda no ponto $\Gamma$ ... 38  |
| <u>Tabela III.5</u> | Comparação dos níveis atômicos do In e Sb com os calculados para o InSb ..... 40   |
| <u>Tabela III.6</u> | Variação dos níveis do gap com o potencial constante para o InSb ..... 42  |
| <u>Tabela IV.1</u>  | Níveis de energia no ponto $\Gamma$ com correções de Darwin e de Massa-velocidade do InSb ..... 58                       |
| <u>Tabela V.1</u>   | Comparação dos parâmetros usados para o InSb e $\text{In}^- \text{Sb}^+$ ..... 67  |
| <u>Tabela V.2</u>   | Níveis de energia não relativísticos do $\text{In}^- \text{Sb}^+$ no ponto $\Gamma$ ..... 69                             |
| <u>Tabela V.3</u>   | Variação dos níveis do gap com o potencial constante para o $\text{In}^- \text{Sb}^+$ ..... 68                           |



## CAPÍTULO I

### Introdução

O presente trabalho trata do cálculo dos níveis de energia eletrônicos do InSb, usando o método APW.

O cálculo dos níveis de energia e das autofunções da hamiltoniana de um elétron, em cada ponto da zona de Brillouin de um material, é importante para se determinar e interpretar propriedades observadas experimentalmente, principalmente numa região de energias próxima às das transições eletrônicas.

Este trabalho faz parte de uma série de testes que vêm sendo realizados em semicondutores dos grupos II - VI e III - V e num isolante (NaCl). Como primeiro objetivo, obtivemos os níveis de energia não-relativísticos do antimoneto de índio, usando o método APW e verificamos a aplicabilidade de tal método num semi-condutor do tipo InSb, de pequeno fator de empilhamento e ligações químicas mistas (covalente e iônica). Depois, verificamos como os efeitos relativísticos afetavam os níveis de energia do InSb no ponto  $\Gamma$  e como a introdução de um potencial cristalino iônico alterava esses níveis.

O InSb é um semicondutor de estrutura zinc-blende<sup>(1)</sup>, constituída de duas sub-estruturas f.c.c. formadas com átomos de In e Sb, respectivamente e deslocadas entre si na direção da diagonal de  $1/4$  de seu comprimento. Este composto tem uma massa efetiva eletrônica de condução muito pequena e alta mobilidade eletrônica de condução e por isso tem sido bastante estudado, existindo uma considerável quantidade de informação teórica e experimental sobre ele. É possível assim ter-se um esquema razoável de sua estrutura de faixas.

O InSb é um semicondutor de gap direto com o tópo da faixa de

valência e o mínimo da faixa de condução ocorrendo no ponto  $\Gamma$ , centro da zona de Brillouin<sup>(2)</sup>. Medidas de absorção ótica dão o valor de 0.175 eV para este gap, à temperatura ambiente<sup>(3)</sup>. Roberts e Quarrington<sup>(4)</sup> mostraram que o gap é fortemente dependente da temperatura, tendo o valor de 0.23 eV à  $T = 0^\circ\text{K}$ . Não existe discrepância a respeito deste valor na bibliografia consultada.

O splitting spin-órbita da faixa de valência foi estimado primeiro por Kane<sup>(5)</sup>, através do espectro atômico, ser da ordem de 0.9 eV. Mais tarde, a análise de dados de reflectividade<sup>(6)</sup> mostraram ser este valor 0.82 eV, o que foi confirmado por cálculos feitos através do método  $\vec{k}_o\vec{p}$ <sup>(7)</sup>.

Kane<sup>(5)</sup>, em 1957, usando a aproximação  $\vec{k}_o\vec{p}$  fez um estudo exaustivo da estrutura de faixas do InSb, dando expressões explícitas para as energias das bandas de valência e condução e funções de onda em função de  $\vec{k}$ . Suas conclusões foram corroboradas por uma variedade de informação experimental.

Existem diversos cálculos de faixas de energia do InSb, através de métodos variados.

O método do pseudo-potencial empírico foi usado por Cohen e Bergstresser<sup>(8)</sup>, e mais tarde por Alvarez e outros<sup>(9)</sup>. Estes últimos levam em consideração os efeitos relativísticos, porém ajustam o parâmetro spin-órbita para o In, de modo a obter o splitting spin-órbita experimental.

A estrutura de faixas do InSb foi calculada pelo método de interpolação  $\vec{k}_o\vec{p}$  por Higginbotham, Pollak e Cardona<sup>(10)</sup>, com a inclusão da interação spin-órbita. Madelung e Treusch<sup>(11)</sup> utilizam o método das funções de Green (K.K.R.).

Todos estes trabalhos mostram boa concordância qualitativa e quantitativa na determinação das faixas de energia do InSb.

O método APW (Augmented Plane Wave) empregado neste trabalho,

foi proposto originalmente por Slater em 1937<sup>(12)</sup>. Durante algum tempo esteve em desuso, porém com o crescente desenvolvimento dos computadores eletrônicos, passou a ser amplamente utilizado. Em comparação com outros métodos, fornece resultados mais precisos para pontos da zona de Brillouin de grande simetria, exigindo ainda, menor tempo computacional. O APW é um método de primeiros princípios e normalmente utiliza a chamada aproximação "muffin-tin" do potencial, que apesar de não ser indispensável aos cálculos, fornece bons resultados, principalmente quando utilizada em materiais de grande fator de empilhamento.

Em princípio, o método APW pode ser usado para calcular as autofunções e os autovalores da hamiltoniana de um elétron em qualquer ponto da zona de Brillouin. Porém, como mostraremos neste trabalho, as autofunções da hamiltoniana são expandidas em termos de ondas planas aumentadas simetrizadas (SAPW) e o número de SAPW'S necessário para se obter uma boa convergência é tanto maior quanto menor for a simetria do ponto em que os autovalores da hamiltoniana estão sendo calculados. O que se faz então é aplicar o método APW a pontos que tenham grande simetria na zona de Brillouin. Neste trabalho aplicamo-lo ao ponto  $\Gamma$ , centro da zona de Brillouin.

A descrição do método APW é apresentada no Capítulo II. No Capítulo seguinte apresentamos os procedimentos para o cálculo dos níveis de energia no ponto  $\Gamma$ , bem como os resultados obtidos.

Como o splitting spin-órbita do InSb é da ordem de três vezes o valor do gap, indicando que efeitos relativísticos devam ser importantes no seu esquema de níveis de energia, procuramos verificar quais as alterações produzidas nesses níveis quando consideramos esses efeitos relativísticos. No Capítulo IV descrevemos sucintamente o método APW relativístico e mostramos os resultados

obtidos para o ponto  $\Gamma$ .

Como os resultados obtidos, partindo de um potencial cristalino onde os átomos de In e Sb eram considerados neutros, se mostraram altamente insatisfatórios, decidimos levar em conta o caráter iônico da ligação química do InSb no cálculo desse potencial. No Capítulo V mostramos as alterações no potencial cristalino quando calculado a partir de íons de In e Sb e os resultados obtidos para os níveis de energia no ponto  $\Gamma$  partindo desse potencial cristalino iônico.

No Capítulo VI discutimos os resultados obtidos e apresentamos sugestões para um cálculo mais preciso dos níveis de energia do InSb.

## CAPÍTULO II

### O Método APW

#### II.1) Introdução

O cálculo de faixas de energias de um cristal é um problema - muito complexo, pois lidamos com uma grande quantidade de eletrons e núcleos, ou seja, é um problema de muitos corpos. Torna-se necessário introduzir algumas simplificações para que esse cálculo se ja possível.

Usando a aproximação de um eletron reduzimos o problema de muitos corpos no da resolução da equação de Schroedinger para um eletron, submetido apenas à ação do campo dos núcleos parados e do campo médio dos demais eletrons (aproximação de Hartree-Fock). Para resolver a equação de Schroedinger nesta aproximação, precisamos escolher um tipo de potencial e funções de onda convenientes, levando-se em conta as condições de contorno do cristal. Introduzimos, então, o método APW, que usa o potencial do tipo muffin-tin e onde as funções de onda são escritas como combinações das chamadas ondas planas aumentadas.

#### II.2) Aproximação de Um Eletron

Consideremos um sólido constituído de caroços e eletrons de valência. Os caroços, de número atômico  $Z_\alpha$ , massa  $M_\alpha$ , com posições instantâneas  $\vec{R}_\alpha$  ( $\alpha = 1, 2 \dots$ ) são formados pelos núcleos e pelos eletrons das camadas interiores. Os eletrons exteriores ocupam posições  $\vec{r}_i$  ( $i = 1, 2 \dots$ ). Assumindo que não há campos externos (tais como campo gravitacional ou eletromagnético) e que o sólido como um todo é eletricamente neutro, podemos escrever a hamiltoniana total não relativística do cristal como (em unidades atômicas) :

$$\begin{aligned}
 H = & - \sum_{\alpha} \frac{1}{M_{\alpha}} \vec{v}_{\alpha}^2 + \sum'_{\alpha, \beta} \frac{z_{\alpha} z_{\beta}}{|\vec{R}_{\alpha} - \vec{R}_{\beta}|} - \sum_i \vec{v}_i^2 + \\
 & + \sum'_{i, j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - 2 \sum_{i, \alpha} \frac{z_{\alpha}}{|\vec{R}_{\alpha} - \vec{r}_i|} \quad (II.1)
 \end{aligned}$$

onde admitimos interação coulombiana entre as cargas e a vírgula sôbre a somatoria exclue  $\alpha = \beta$  e  $i = j$ , sendo

$$- \frac{1}{M_{\alpha}} \vec{v}_{\alpha}^2 = \text{energia cinética do caroço } \alpha$$

$$\frac{z_{\alpha} z_{\beta}}{|\vec{R}_{\alpha} - \vec{R}_{\beta}|} = \text{energia potencial de interação entre os caroços } \alpha \text{ e } \beta.$$

$$- \vec{v}_i^2 = \text{energia cinética do eletron } i$$

$$\frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} = \text{energia potencial de interação entre os eletrons } i \text{ e } j.$$

$$\frac{-2 z_{\alpha}}{|\vec{R}_{\alpha} - \vec{r}_i|} = \text{energia potencial de interação entre o caroço } \alpha \text{ e o eletron } i.$$

O último termo da Equação II.1 torna impossível separá-la numa soma de hamiltonianas puramente eletrônica e puramente de caroços.

Entretanto, como os caroços são muito mais pesados que os eletrons, movem-se muito mais devagar. Em primeira aproximação podemos considerar os eletrons acompanhando rigidamente o movimento dos caroços em tórno de suas posições de equilíbrio. Esta é a aproximação de Born-Oppenheimer ou aproximação adiabática.

Podemos, então escrever a hamiltoniana como a soma de dois termos separados, um para o sistema de caroços e outro para o sistema de eletrons, respectivamente:

$$H_N = - \sum_{\alpha} \frac{\vec{v}_{\alpha}^2}{M_{\alpha}} + \sum'_{\alpha, \beta} \frac{z_{\alpha} z_{\beta}}{|\vec{R}_{\alpha} - \vec{R}_{\beta}|} \quad (II.2)$$

$$H_e = - \sum_i \nabla_i^2 + \sum_{i,j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - 2 \sum_{\alpha,i} \frac{Z_\alpha}{|\vec{R}_\alpha - \vec{r}_i|} \quad (\text{II.3})$$

Então  $H = H_e + H_N$ .

As autofunções eletrônicas  $\psi_e = \psi_e(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha)$  satisfazem a  $H_e \psi_e = E_e \psi_e$  e dependem parametricamente de  $\vec{R}_\alpha$  devido ao termo  $- 2 \sum_{\alpha,i} \frac{Z_\alpha}{|\vec{R}_\alpha - \vec{r}_i|}$

Analogamente para os caroços temos  $\psi_N$  e  $E_N$  sendo as autofunções e autovalores de  $H_N$ :

$$H_N \psi_N(\vec{R}_\alpha) = E_N \psi_N(\vec{R}_\alpha)$$

Na aproximação de Born-Oppenheimer de ordem zero para as autofunções, podemos escrever cada autofunção da hamiltoniana total como o produto de uma autofunção de caroços por uma autofunção de eletrons:

$$\psi(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha) = \psi_e(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha) \psi_N(\vec{R}_\alpha) \quad (\text{II.4})$$

Substituindo esta função na equação de Schroedinger para a hamiltoniana total e desprezando os termos não adiabáticos, temos que a energia total do cristal pode ser escrita como

$$E = E_e + E_N$$

O que nos interessa porém, é resolver a equação estacionária de Schroedinger para os eletrons:

$$H_e \psi_e(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha) = E_e \psi_e(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha) \quad (\text{II.5})$$

o que é ainda um problema de muitos corpos.

Como a função de onda eletrônica depende da posição de todos os caroços e dos eletrons, teríamos que resolver a equação de Schroedinger para cada configuração dos caroços, o que entretanto é im-

possível de ser feito. Supomos, então, que o movimento dos elétrons mais exteriores se dá na presença dos caroços parados em suas posições médias. Os elétrons seguem instantaneamente os caroços quando estes se movimentam. Isto é equivalente a supor que  $\vec{R}_\alpha$  é um parâmetro a ser introduzido na expressão de  $\psi_e$ . Teremos então, que resolver uma equação onde a função  $\psi_e$  depende apenas das coordenadas  $\vec{r}_i$  dos elétrons.

Esta aproximação é importante porque permite separar o movimento dos elétrons do dos caroços. Ela é válida somente quando os termos não adiabáticos são pequenos.

Para resolver a Equação (II.5) devemos usar métodos aproximativos, devido ao termo de interação eletrônica na hamiltoniana dos elétrons  $H_e$ . Vamos usar o método do campo autoconsistente de Hartree<sup>(13)</sup>, onde o movimento independente de um elétron no campo de todos os caroços e de todos os outros elétrons pode ser aproximado pelo movimento de um elétron no campo dos caroços (considerados em suas posições médias) e no campo da distribuição média dos demais elétrons, distribuição essa considerada esférica (média esférica da distribuição da carga real). Com isto podemos escrever a função de onda eletrônica como o produto de funções de onda de um só elétron.

$$\psi_e(\vec{r}_1, \vec{r}_2 \dots \vec{r}_N) = \phi_1(\vec{r}_1) \cdot \phi_2(\vec{r}_2) \dots \phi_N(\vec{r}_N) \quad (\text{II.6})$$

onde a função de onda do elétron  $i$ ,  $\phi_i(\vec{r}_i)$ , depende somente da coordenada  $\vec{r}_i$  deste elétron.

Note-se que a aproximação de Hartree ignora a correlação espacial no movimento de qualquer par de elétrons, motivada pela sua repulsão coulombiana instantânea. Ainda, não leva em conta um fator muito importante, consequência do princípio de exclusão de Pauli, que proíbe dois elétrons serem descritos por funções de onda idênticas; a função de onda de um sistema de elétrons deve ser antissimétrica -



trica nas coordenadas dos eletrons.

A propriedade de antissimetria é levada em consideração na aproximação de Hartree-Fock, que propõe uma função de onda antissimétrica na forma:

$$\psi_e(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_U (-1)^U P_U \phi_1(\vec{\sigma}_1) \phi_2(\vec{\sigma}_2) \dots \phi_N(\vec{\sigma}_N) \quad (\text{II.7})$$

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

Na aproximação de Hartree-Fock, partindo-se de  $\psi_e$  dada por (II.7), variamos as funções de onda de um eletron  $\phi_i$  de modo que a função  $\psi_e$  satisfaça o teorema variacional. Este teorema diz que a função de onda  $\psi_e$  para a qual

$$\delta \bar{\epsilon} = \frac{\delta \langle \psi_e | H_e | \psi_e \rangle}{\langle \psi_e | \psi_e \rangle} = 0 \text{ satisfaz a equação de Schroedinger}$$

$H_e \psi_e = \epsilon \psi_e$  e reciprocamente.

Assim, aplicando-se o princípio variacional obtemos as equações de Hartree-Fock, onde as autofunções para cada eletron satisfazem a equação, para espectro não degenerado:

$$\left[ -\nabla_1^2 + v_1(\vec{r}) + 2 \sum_{j \neq 1} \int \frac{|\phi_j(\vec{\sigma}_j)|^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_j|} d\vec{\sigma}_j + \right. \\ \left. - 2 \sum_{j \neq 1} \int \frac{\phi_j^*(\vec{\sigma}_j) \phi_1(\vec{\sigma}_j)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_j|} d\vec{\sigma}_j \right] \phi_1(\vec{\sigma}_1) = E_1 \phi_1(\vec{\sigma}_1) \quad (\text{II.8})$$

onde o terceiro termo é o potencial do eletron no campo coulombiano de todos os outros eletrons tratados como distribuições de carga de densidades  $|\phi_j(\vec{\sigma}_j)|^2$ , e o último termo é o chamado potencial de troca ou de exchange, que aparece devido ao uso da função determinantal (II.7).

Assim, usando-se a aproximação de Hartree-Fock reduzimos o pro

blema de muitos eletrons para o de um eletron num potencial efetivo produzido pelos caroços e por todos os outros eletrons.

O potencial de exchange como apresentado na Equação (II.8) ainda apresenta um tratamento dificil, pois as equações de Hartree-Fock, que dão o melhor conjunto de funções de onda para o nosso problema, são complicadas demais para uso imediato.

Existem diversas aproximações para o potencial de exchange. Slater<sup>(14,15)</sup> propôs uma expressão para o termo de exchange, pelo qual os eletrons mover-se-iam num potencial mais simples que preservasse os fatos fundamentais do potencial cristalino. O potencial de exchange no cristal é substituído pelo potencial de exchange de um gás de eletrons livres, com mesma densidade que o gás de eletrons no cristal.

$$V_{\text{exch}}^{\text{Slater}}(\rho) = -6 \left\{ \frac{3}{8\pi} |\rho(r)| \right\}^{1/3} \quad (\text{II.9})$$

onde  $\rho$  é a densidade eletrônica.

Existem ainda outras aproximações para o termo de exchange. Kohn e Sham<sup>(16)</sup> propuzeram um exchange que é 2/3 do encontrado por Slater, utilizando um gás de eletrons que interagem (gás de Fermi). Ferreira<sup>(17)</sup> encontrou outra expressão para o potencial de exchange, que leva em consideração os fenômenos de correlação coulombiana e estatística e a energia cinética dos eletrons; seu valor não difere muito, em média, do exchange de Kohn-Sham.

No presente trabalho utilizamos o exchange de Slater.

A substituição do exchange de Slater nas equações de Hartree-Fock faz com que estas tenham formalmente a aparência de uma simples equação de Schroedinger para um eletron.

$$H\psi(\vec{r}) = \left[ -\nabla^2 + V_c(\vec{r}) + V_{\text{exch}}(\vec{r}) \right] \psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r})$$

ou  $H = -\nabla^2 + V(\vec{r})$ , sendo  $V(\vec{r})$  o potencial cristalino visto por um eletron, o qual inclui o potencial de exchange.

## II.3) O Método APW

### II.3.a) Introdução

O método das ondas planas aumentadas - augmented plane wave , APW - foi proposto originalmente por Slater em 1937<sup>(12,18)</sup>, como um esquema para resolver o problema de faixas de energia eletrônicas num sólido periódico. Devemos resolver a equação

$$H\psi(\vec{r}, \vec{k}) = [-\nabla^2 + V(\vec{r})]\psi(\vec{r}, \vec{k}) = E(\vec{k})\psi(\vec{r}, \vec{k}) \quad (\text{II.10})$$

onde o potencial  $V(\vec{r})$  é uma função periódica

$$V(\vec{r} + \vec{T}_u) = V(\vec{r})$$

sendo  $\vec{T}_u$  um vetor de translação da rede cristalina.

A periodicidade do potencial obriga as funções de onda, que são soluções da Equação (II.10), a satisfazer à condição de Bloch

$$\psi(\vec{r} + \vec{T}_u, \vec{k}) = \exp(i\vec{k} \cdot \vec{T}_u)\psi(\vec{r}, \vec{k}) \quad (\text{II.11})$$

onde os  $\vec{k}$ 's são vetores de onda, pertencendo à primeira zona de Brillouin do cristal.

A idéia básica do método APW consiste em dividir o cristal em duas regiões, sendo que em cada uma delas é assumida uma forma funcional diferente para a função de onda e para o potencial cristalino.

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

A hipótese motivadora do método APW é que o potencial  $V(\vec{r})$  pode ser aproximado por um potencial tipo muffin-tin, que tem a seguinte forma: na região em torno de cada átomo do cristal escolhe-se o potencial como uma função esfericamente simétrica  $V(\vec{r} - \vec{r}_n)$ , região essa delimitada por uma esfera de raio  $\vec{R}_n$ , chamada esfera APW. Na região fora dessas esferas, o potencial é suposto ser constante, podendo ser escolhido como a média espacial do potencial  $V(\vec{r})$

nessa região. Os raios  $\vec{R}_n$  são escolhidos de modo que as esferas APW não se superponham, sendo, na maioria das vezes, vantajoso torná-los tão grande quando possível, isto é, com as esferas se tocando.

A aproximação muffin-tin pode se tornar falha para materiais de baixo fator de empilhamento. Neste caso, consideramos o potencial cristalino real, isto é, a soma de um potencial muffin-tin mais correções, que incluem termos não esféricos dentro das esferas APW e contribuições não constantes, fora.

### II.3.c) As Ondas Planas Aumentadas

Uma vez assumida a aproximação muffin-tin para o potencial, o método APW nos dá um esquema para a resolução da equação de Schrodinger de um elétron.

As soluções  $\psi(\vec{r}, \vec{k})$  são escritas como uma combinação de funções de base  $\phi(\vec{r}, \vec{k}_i, E)$

$$\psi(\vec{r}, \vec{k}) = \sum_i v(\vec{k}_i) \phi(\vec{r}, \vec{k}_i, E) \quad (\text{II.12})$$

onde  $\vec{k}_i = \vec{k} + \vec{K}_i$ , com  $\vec{K}_i$  sendo um vetor da rede recíproca;  $v(\vec{k}_i)$  são coeficientes variacionais e as funções  $\phi(\vec{r}, \vec{k}_i, E)$  são as ondas planas aumentadas - APW.

O processo variacional nos leva à equação secular APW, cuja solução produz os autovalores aproximados  $E(\vec{k})$  e os autovetores  $v(\vec{k}_i)$ .

As únicas funções de forma simples, que satisfazem as condições impostas pelo teorema de Bloch são ondas planas<sup>(19)</sup>. Porém, como as expansões em ondas planas têm uma convergência muito lenta no interior do átomo, Slater<sup>(12)</sup> definiu uma função APW como uma função caracterizada por uma energia  $E$  e um vetor de onda  $\vec{k}_i$ , de forma que a solução da equação de Schrodinger pode ser separada em duas partes:

1) Fora das esferas APW, onde o potencial cristalino é constan

te, as soluções são ondas planas:

$$\phi(\vec{r}, \vec{k}_i, E) = \exp(i\vec{k}_i \cdot \vec{r}) \quad (\text{II.13})$$

2) Dentro das esferas, onde o potencial é esfericamente simétrico, as soluções podem ser expandidas como combinação linear de produtos de funções de onda radiais por esféricos-harmônicos.

$$\phi(r) = \sum_{\ell, m} C_{\ell, m} u_{\ell, E}(r) Y_{\ell, m}(\theta, \phi) \quad (\text{II.14})$$

onde  $u_{\ell, E}(r)$  é a solução da equação radial:

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

A onda plana pode ser expandida em esféricos harmônicos<sup>(20)</sup>:

$$e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}'} = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_p} 4\pi \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m=-\ell}^{\ell} i^{\ell} j_{\ell}(kr) Y_{\ell m}(\theta, \phi) \cdot Y_{\ell m}^*(\theta_K, \phi_K) \quad (\text{II.16})$$

onde  $\theta_K$  e  $\phi_K$  são as coordenadas esféricas do vetor  $\vec{k}$  e  $j_{\ell}(kr)$  é a função de Bessel esférica de ordem  $\ell$ . Como é mais conveniente resolver o problema num sistema de coordenadas com origem no centro de cada esfera, fez-se a seguinte mudança de coordenadas

$$\vec{r}' = \vec{r} + \vec{r}_p.$$

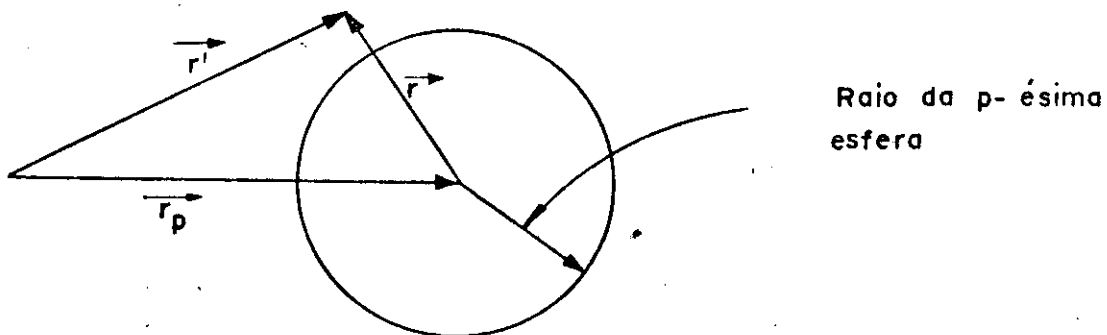


Figura II.1) Relação entre  $\vec{r}$ ,  $\vec{r}'$  e  $\vec{r}_p$ .

Os coeficientes  $C_{\ell,m}$  são escolhidos de modo que a função de onda seja contínua na superfície da esfera. A função de onda resultante, chamada onda plana aumentada, pode então ser escrita do seguinte modo:

$$\begin{aligned} \phi_{(\vec{r}, \vec{k}, E)}^{\text{APW}} = & \delta e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} + \rho e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_p} \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m=-\ell}^{\ell} 4\pi i^{\ell} x \\ & \times j_{\ell}(|\vec{k}|R_p) \frac{u_{p,\ell,E}(r')}{u_{p,\ell,E}(R_p)} \left[ Y_{\ell m}(\theta_K, \phi_K) \right]^* Y_{\ell m}(\theta', \phi') \quad (\text{II.17}) \end{aligned}$$

onde

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

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

O índice  $p$  nas funções radiais  $u_{p,\ell,E}$  aparece porque, em sólidos para os quais a cela unitária contém mais de um tipo de átomo, o potencial cristalino pode diferir de uma esfera para outra. Dentro de esferas em torno de átomos diferentes  $u_{p,\ell,E}^{(a)}$  deve satisfazer diferentes equações radiais e, portanto, pode ser diferente para diferentes esferas.

Note-se que a função APW é contínua na superfície da esfera, mas sua derivada não o é.

Ainda, a aproximação muffin-tin é necessária para a definição da função APW (para podermos separar a equação de Schroedinger numa parte radial e noutra angular). Mas isto não é uma limitação do método, pois o potencial real pode ser usado na determinação dos autovalores de energia. Apenas, a conservação do potencial muffin-tin simplifica bastante o trabalho computacional no cálculo desses autovalores.

### II.3.d) Elementos de Matriz APW

#### II.3.d.1) Funções APW Não Simetrizadas

Uma vez conhecido o potencial cristalino  $V(\vec{r})$  e com a expansão da função de onda de um elétron em termos de APW's:

$$\psi(\vec{r}, \vec{k}) = \sum_i v(\vec{k}_i) \phi(\vec{r}, \vec{k}_i, E) \quad (\text{II.18})$$

podemos determinar os autovalores de energia, ou seja, resolver a equação de Schroedinger de um elétron. Sabemos, por outro lado, que a expansão (II.18) será solução do nosso problema se as equações

$$\sum_j (H-E)_{ij} v_j = 0 \quad (\text{II.19})$$

são satisfeitas para todos os valores de  $i$ , onde  $(H-E)_{ij}$  é o elemento de matriz de  $(-\nabla^2 + V(\vec{r}) - E)$  entre duas funções APW,  $[\phi(\vec{r}, \vec{k}_i, E)]$  e  $[\phi(\vec{r}, \vec{k}_j, E)]$ :

$$(H-E)_{ij} = \int [\phi(\vec{r}, \vec{k}_i, E)]^* (H-E) \phi(\vec{r}, \vec{k}_j, E) d\mathcal{V}$$

Para que a Equação (II.19) tenha solução diferente da trivial o determinante dos coeficientes  $(H-E)_{ij}$  deve ser igual a zero.

A expressão para  $(H-E)_{ij}$ , dividida pelo volume da cela unitária  $\Omega$ , é dada por<sup>(12)</sup>:

$$\Omega^{-1} (H-E)_{ij} = (\vec{k}_i \cdot \vec{k}_j - E) \delta_{\vec{k}_i, \vec{k}_j} + \Omega^{-1} \sum_P \exp [i(\vec{k}_j - \vec{k}_i) \cdot \vec{r}_p] \times F_{p,ij} \quad (\text{II.20})$$

onde  $\delta_{\vec{k}_i, \vec{k}_j}$  é o delta de Kronecker e a soma sobre  $p$  diz respeito aos vários átomos existentes na cela unitária, localizados em posições  $\vec{r}_p$  relativos a uma origem arbitrária.

As quantidades  $F_{p,ij}$  têm a seguinte forma:

$$F_{p,ij} = 4\pi R_p^2 \left\{ -(\vec{k}_i \cdot \vec{k}_j - E) j_1 \left( \frac{|\vec{k}_j - \vec{k}_i| R_p}{|\vec{k}_j - \vec{k}_i|} \right) + \right.$$

$$+ \sum_{\ell=0}^{\infty} (2\ell + 1) P_{\ell}(\hat{k}_i \cdot \hat{k}_j) J_{\ell}(k_i \cdot R_p) J_{\ell}(k_j \cdot R_p) \left. \frac{u'_{\ell,p,E}(R_p)}{u_{\ell,p,E}(R_p)} \right\} \quad (\text{II.21})$$

onde:

$R_p$ : raio da esfera para o átomo p na cela unitária.

$P_{\ell}(x)$ : polinômio de Legendre.

$J_{\ell}(x)$ : função de Bessel esférica.

$\hat{k}_i$ : vetor unitário ( $\hat{k}_i = \frac{\vec{k}_i}{k_i}$ )

As quantidades  $u'_{\ell,p,E}/u_{\ell,p,E}$ , dependentes da energia E e do momentum angular  $\ell$ , são as derivadas logarítmicas das soluções da equação radial de Schroedinger (Equação II.15).

### II.3.d.2) Funções APW Simetrizadas

Ao escrevermos a matriz APW na secção anterior fizemos uso da simetria de translação que existe numa rede periódica. Para estes estados que têm o vetor de onda correspondendo a um ponto qualquer da zona de Brillouin, ela é a única simetria que existe. Entretanto, para estados cujos vetores de onda caem em planos, eixos ou pontos de simetria da zona de Brillouin, o grupo do vetor de onda  $G_{\vec{k}}$  include, além das operações de translação, rotação e reflexões. Nestes casos é possível fatorar a matriz (H-E) na forma diagonal por blocos.

Usando resultados da Teoria de Grupos podemos mostrar que não há elementos de matriz de (H-E) ligando estados que se transformam de acordo com representações irreduzíveis diferentes, do grupo do vetor de onda  $G_{\vec{k}}$ . Além disso, para aqueles  $G_{\vec{k}}$  que têm representações multidimensionais, não há elementos de matriz ligando parceiros da mesma representação. Em tais casos, precisamos apenas calcular a matriz para um único parceiro, desde que os autovalores e matrizes correspondentes para os restantes parceiros são idênticos



e refletem apenas a degenerescência do estado.

Conseguimos duas vantagens ao fazermos esta fatorização. Primeiro, o tempo de computação necessário para construir a matriz (H-E) e calcular seu determinante é bastante diminuído com a introdução de simetrias, pois estas reduzem o tamanho da matriz a ser diagonalizada. Segundo, a simetrização permite uma identificação direta dos vários estados de energia.

As soluções exatas  $\psi(\vec{r}, \vec{k})$  da equação

$$H\psi(\vec{r}, \vec{k}) = E(k) \psi(\vec{r}, \vec{k}) \quad (\text{II.22})$$

podem ser classificadas de acordo com suas propriedades de translação, como descrito pela condição de Bloch:

$$\psi(\vec{r} + \vec{T}_u, \vec{k}) = \exp(i\vec{k} \cdot \vec{T}_u) \psi(\vec{r}, \vec{k}) \quad (\text{II.23})$$

Com isto restringimos os vetores de onda das APW a membros do conjunto  $\{\vec{k} + \vec{K}_i\}$ . Além disso as soluções exatas possuem outras propriedades de simetria. Em particular,  $\psi$  transforma-se irreduzivelmente sob as operações do grupo do vetor de onda  $G_{\vec{k}}$ . Este grupo é definido pelo conjunto de operações tais que:

$$[\alpha]\vec{k} = \vec{k} + \vec{K}_i \quad (\text{II.24})$$

onde  $\vec{k}$  corresponde a um ponto da zona de Brillouin e  $\vec{K}_i$  é um vetor da rede recíproca. Para grupos espaciais simórficos, o grupo de ponto do vetor de onda  $G_{\vec{k}}$  é um subgrupo de  $G_{\vec{k}}$  (grupo espacial). Com isto é suficiente requerermos que  $\psi$  se transforme irreduzivelmente sob  $G_{\vec{k}}$ .

$\psi(\vec{r}, \vec{k})$  se transformar de acordo com uma das representações irreduzíveis do grupo de ponto do vetor de onda  $\vec{k}$  equivale matematicamente a (21)

$$R\psi_i^\alpha(\vec{r}, \vec{k}) = \sum_{j=1}^{n_\alpha} \Gamma^\alpha(R)_{ji} \psi_j^\alpha(\vec{r}, \vec{k}) \quad (\text{II.25})$$

onde  $R$  é uma das operações de  $\mathcal{G}_{\vec{k}}$ ,  $n_{\alpha}$  é a dimensão das representações  $\Gamma_{\alpha}$  e  $\Gamma_{\alpha}(R)_{ji}$  é o elemento  $(ji)$  da matriz representando a operação  $R$  nessa representação.

Cada uma das funções  $\psi_i^{\alpha}(\vec{r}, \vec{k})$  representa uma solução da Equação (II.22) com energia  $E = E^{\alpha}(\vec{k})$ . Elas são parceiros de uma base para a representação irredutível  $\Gamma_{\alpha}$ .  $\psi_i^{\alpha}$  é chamada o  $i$ -ésimo parceiro da base, e desde que seus coeficientes de transformação são obtidos da  $i$ -ésima coluna da matriz  $\Gamma(R)$ , é dita transformar-se de acordo com a  $i$ -ésima coluna.

Assim como o Teorema de Bloch (Equação II.23) permite-nos restringir os vetores de onda de nossas funções de base APW a membros do conjunto  $\{\vec{k} + \vec{k}_i\}$ , a Equação (II.25) ajuda-nos a especificar melhor as funções de base usadas na expansão de  $\psi_i^{\alpha}$ . Requeremos que estas funções de base, que são então chamadas de ondas planas aumentadas simétrizadas (SAPW), se transformem da mesma maneira que as próprias  $\psi_i^{\alpha}$ . As SAPW's podem ser obtidas das APW's usando-se os chamados operadores de projeção, definidos como:

$$\rho_{ij}^{\Gamma_{\alpha}} = \sum_R [\Gamma_{ij}^{\alpha}(R)]^* R \quad (\text{II.26})$$

que projetam qualquer função sobre o sub-espço da representação irredutível  $\Gamma_{\alpha}$  e sobre o eixo  $i$  desse sub-espço.  $\Gamma_{\alpha}(R)_{ij}^*$  é o complexo conjugado do elemento  $\{i, j\}$  da matriz que representa a operação  $R$  na representação irredutível  $\Gamma_{\alpha}$ . A soma se faz sobre todas as operações  $R$  do grupo  $\mathcal{G}_{\vec{k}}$ .

Quando se aplica o operador de projeção a uma função  $f(\vec{r})$  arbitrária, obtém-se uma nova função  $f_{ij}^{\Gamma_{\alpha}}$ , que tem propriedades de transformação definidas para as operações do grupo. Para uma operação  $R$  desse grupo:

$$R f_{ij}^{\Gamma_{\alpha}} = \sum_{k=1}^{n_{\alpha}} \Gamma_{\alpha}(R)_{ki} f_{kj}^{\Gamma_{\alpha}} \quad (\text{II.27})$$

As funções simetrizadas têm algumas propriedades úteis. Se construirmos o produto escalar de duas funções obtidas das representações  $\alpha$  e  $\beta$  de um grupo particular, temos a relação de ortogonalidade:

$$\langle f_{ij}^\alpha | g_{kl}^\beta \rangle = \left(\frac{g}{n_\alpha}\right) \delta_{\alpha\beta} \delta_{ik} \langle f_{ij}^\alpha | g_{jl}^\beta \rangle \quad (\text{II.28})$$

Ainda, se representarmos por  $\theta$  qualquer operador invariante em relação às operações do grupo, então:

$$\langle f_{ij}^\alpha | \theta | g_{kl}^\beta \rangle = \left(\frac{g}{n_\alpha}\right) \delta_{\alpha\beta} \delta_{ik} \langle f | \theta | g_{jl}^\beta \rangle \quad (\text{II.29})$$

onde  $g$  é a ordem do grupo  $\mathcal{G}_k$ . Estas relações mostram que:

- 1) não há elementos de matriz entre funções que se transformam de acordo com diferentes representações irredutíveis.
- 2) não há elementos de matriz entre funções que se transformam de acordo com diferentes colunas da mesma representação.
- 3) elementos de matriz entre duas funções que se transformam de acordo com a mesma coluna da mesma representação, são independentes da coluna.

Usando as propriedades acima, em vez de calcularmos a matriz secular para um conjunto de APW's, fazemos o cálculo para um conjunto de ondas planas simetrizadas, SAPW's, que são obtidas das APW's pela aplicação dos operadores de projeção.

Podemos então escrever os elementos de matriz das SAPW's. Usando as Equações (II.26) e (II.29) obtemos:

$$\begin{aligned} (H-E)_{ij}^\alpha &= \langle \rho_{ij}^\alpha | \phi(\vec{r}, \vec{k}_i, E) | H-E | \rho_{i\ell}^\alpha | \phi(\vec{r}, \vec{k}_j, E) \rangle \\ &= \frac{g}{n_\alpha} \langle \psi^{\text{APW}}(\vec{r}, \vec{k}_i, E) | H-E | \rho_{j\ell}^\alpha | \phi^{\text{APW}}(\vec{r}, \vec{k}_j, E) \rangle \\ &= \frac{g}{n_\alpha} \sum_R |\Gamma_{j\ell}^\alpha(R)|^* \langle \phi(\vec{r}, \vec{k}_i, E) | H-E | \phi(\vec{r}, \vec{R}\vec{k}_j, E) \rangle \end{aligned} \quad (\text{II.30})$$

onde:

$$\begin{aligned}
 & \langle \phi(\vec{r}, \vec{k}_i, E) | H-E | \phi(\vec{r}, R\vec{k}_j, E) \rangle = (\vec{k}_i \cdot R\vec{k}_j - E) \times \\
 & \times \left[ \Omega \delta_{ij} - 4\pi R_p^2 J_\ell(|R\vec{k}_j - \vec{k}_i|_{R_p}) / |R\vec{k}_j - \vec{k}_i| \right] + \\
 & + 4\pi R_p^2 \sum_{\ell=0}^{\infty} (2\ell+1) P_\ell \left( \frac{\vec{k}_i \cdot R\vec{k}_j}{|\vec{k}_i| |\vec{k}_j|} \right) J_\ell(\vec{k}_i \cdot \vec{R}_p) \times \\
 & \times J_\ell(\vec{k}_j \cdot \vec{R}_p) \times \frac{u'_{\ell,p,E}(R_p)}{u_{\ell,p,E}(R_p)} \quad (II.31)
 \end{aligned}$$

Podemos escrever esta expressão na forma:

$$\begin{aligned}
 \frac{n_\alpha}{g} \Omega (H-E)_{ij} &= \beta_{ij} - E\alpha_{ij} + 4\pi \sum_{\ell=0}^L \sum_p Y_{i,j,\ell} \times \\
 & \times R_p^2 \frac{u'_{\ell,p,E}(R_p)}{u_{\ell,p,E}(R_p)} \quad (II.32)
 \end{aligned}$$

onde

$$\begin{aligned}
 \alpha_{ij} &= \sum_R \Gamma_\alpha^*(R)_{ij} \left[ \Omega \delta_{\vec{k}_i, R\vec{k}_j} - 4\pi \sum_p R_p^2 \times \right. \\
 & \left. J_\ell \frac{(|R\vec{k}_j - \vec{k}_i|_{R_p})}{|R\vec{k}_j - \vec{k}_i|} \exp i (R\vec{k}_j - \vec{k}_i) \cdot \vec{r}_p \right] \quad (II.33)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \beta_{ij} &= \sum_R \Gamma_\alpha^*(R)_{ij} (\vec{k}_i \cdot R\vec{k}_j) \left[ \Omega \delta_{\vec{k}_i, R\vec{k}_j} - 4\pi \sum_p R_p^2 \times \right. \\
 & \left. \times J_\ell \frac{(|R\vec{k}_j - \vec{k}_i|_{R_p})}{|R\vec{k}_j - \vec{k}_i|} \exp i (R\vec{k}_j - \vec{k}_i) \cdot \vec{r}_p \right] \quad (II.34)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 Y_{i,j,\ell} &= (2\ell+1) J_\ell(k_i \cdot R_p) J_\ell(k_j \cdot R_p) \sum_R \Gamma_\alpha^*(R)_{ij} \times \\
 & P_\ell \frac{\vec{k}_i \cdot R\vec{k}_j}{|\vec{k}_i| |\vec{k}_j|} \exp i (R\vec{k}_j - \vec{k}_i) \cdot \vec{r}_p \quad (II.35)
 \end{aligned}$$

sendo  $p$  o número de átomos na cela primitiva,  $\vec{r}_p$  a posição do átomo na  $p$ -ésima esfera,  $R_p$  o raio dessa esfera e  $\Omega$  o volume da cela

unitária.

Da Expressão (II.32), podemos observar que se pode separar os termos que dependem da estrutura dos que dependem da energia. Isto simplifica o problema de cálculo pois para diversos valores de energia, não é preciso recalcular os fatores que dependem da estrutura, para um mesmo material.

## CAPÍTULO III

### Cálculo dos Níveis de Energia no Ponto $\Gamma$

#### III.1) Preliminares

O InSb é um material formado por duas sub-estruturas f.c.c., cada uma constituída de átomos de In e Sb, respectivamente e deslocadas de  $\vec{d} = \frac{1}{4} (\vec{a}_1 + \vec{a}_2 + \vec{a}_3)$ , onde  $\vec{a}_1$ ,  $\vec{a}_2$  e  $\vec{a}_3$  são os vetores primitivos de translação da rede, que valem:

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

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

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

Podemos colocar a origem do sistema de coordenadas em qualquer um dos átomos. Usamos o parâmetro da rede  $a$  do material dado por Gielsecke e Pfester.<sup>(22)</sup> como sendo

$$a = 6.47877 \text{ \AA}.$$

Os vetores  $\vec{k}_m$  da rede recíproca, usados na construção das SAPW's são:

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

com  $m_1$ ,  $m_2$  e  $m_3$  inteiros e  $\vec{b}_i = 2\pi \frac{\vec{a}_j \times \vec{a}_k}{\vec{a}_i \cdot (\vec{a}_j \times \vec{a}_k)}$ , onde  $i, j, k$  aparecem na ordem cíclica.

Os vetores  $\vec{k}_m$  geram a primeira zona de Brillouin para o InSb, mostrada na Figura III.1.

Na Figura III.2 mostramos a estrutura cristalina do InSb.

O grupo espacial correspondente a esta estrutura é simórfico, formado pelas operações  $\{\alpha | \vec{R}_n\}$ , onde o grupo das translações  $\{\epsilon | \vec{R}_n\}$  é o da rede f.c.c. constituído pelas translações  $\vec{R}_n = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 +$

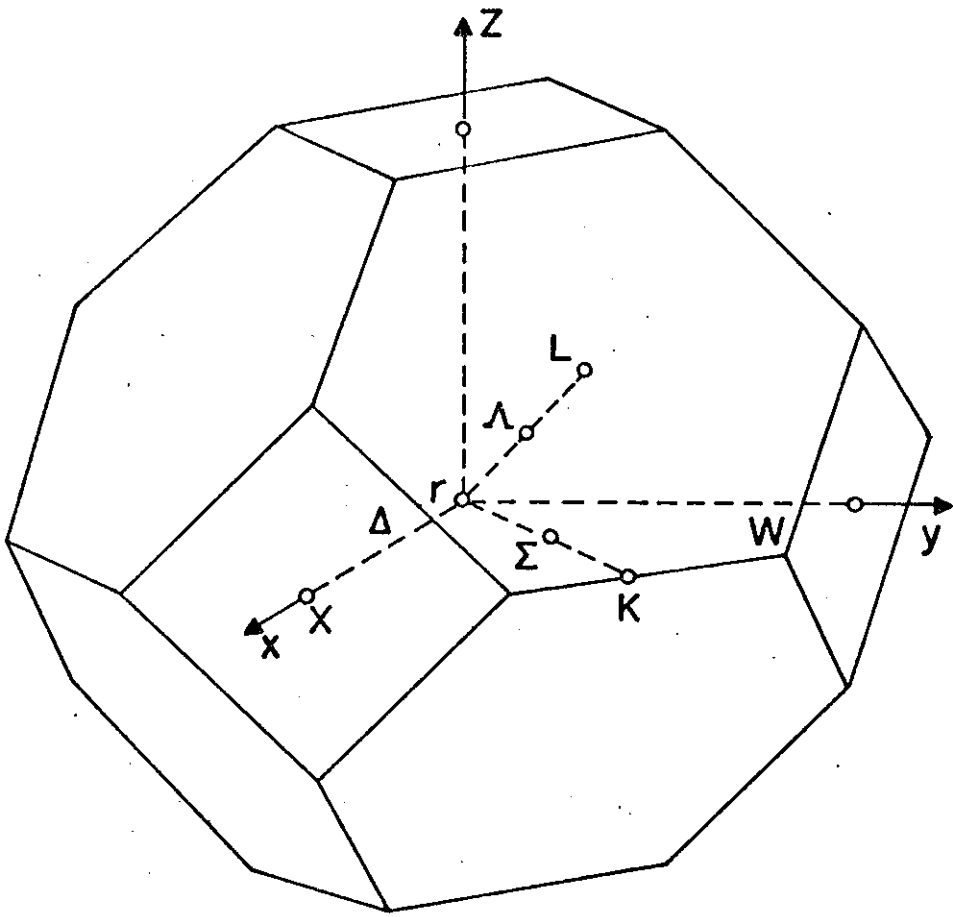


Fig. III-1

Zona de Brillouin Para a Estrutura  
Zinc Blende.

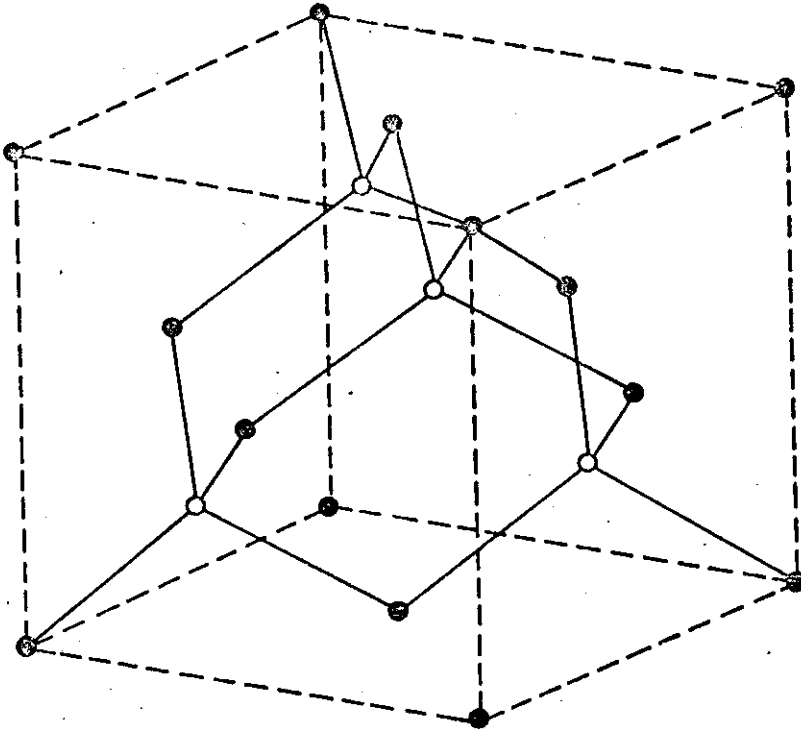


Fig. III-2

Estrutura Cristalina do  $ZnS$



+  $n_3 \vec{a}_3$ , com  $n_1$ ,  $n_2$  e  $n_3$  inteiros. O grupo de ponto do cristal  $\{ \alpha | 0 \}$  é constituído pelas 24 operações  $\alpha$  do grupo de ponto tetraédrico Td.

### III.2) Determinação do Potencial Atômico

Para a obtenção do potencial atômico utilizamos o esquema proposto por Herman-Skillman<sup>(23)</sup>, que apresenta o potencial visto por um eletrón, considerando-se os átomos de In e Sb livres. Este esquema é baseado nas equações de Hartree-Fock em que o termo de exchange é substituído pelo potencial médio proposto por Slater. Neste modelo cada eletrón se move num potencial esfericamente simétrico, estabelecido pela carga nuclear e pela densidade de carga média dos eletróns restantes.

Considerando-se um sistema de coordenadas esféricas, com origem no núcleo atômico, podemos separar as equações de Hartree-Fock numa parte radial e numa parte angular. A função de onda pode, então, ser escrita:

$$\phi(\vec{r}) = R_{nl}(\vec{r}) Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (\text{III.1})$$

onde  $n$ ,  $l$  e  $m$  são os números quânticos atômicos convencionais que caracterizam os estados eletrônicos.

A parte radial da equação de onda pode ser escrita:

$$\left[ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(\vec{r}) \right] P_{nl}(\vec{r}) = E_{nl} P_{nl}(\vec{r}) \quad (\text{III.2})$$

onde  $P_{nl}(r) = r R_{nl}(r)$ .

Esta equação é resolvida autoconsistentemente. Partindo-se de um potencial inicial com exchange de Slater obtêm-se as funções radiais  $\frac{P_{nl}(r)}{r}$ , sendo  $r$  definido na rede de pontos de Herman-Skillman.

A densidade de carga eletrônica é calculada nessa rede atra-

vês da relação

$$\rho(r) = \frac{\hat{\rho}(r)}{4\pi r^2} \quad (\text{III.3})$$

onde  $\hat{\rho}(r) = \sum_{n,l} \omega_{n,l} |P_{nl}(r)|^2$

sendo  $\omega_{n,l}$  o número de ocupação para o orbital  $n,l$ .

O potencial coulombiano, em unidades atômicas, é dado por:

$$V_c(\vec{r}) = -\frac{2Z}{r} + \frac{2}{r} \int_0^r 4\pi\rho(r')r'^2 dr' + 2 \int_r^\infty 4\pi\rho(r')r' dr' \quad (\text{III.4})$$

onde,

$-\frac{2Z}{r}$  : potencial devido ao núcleo de carga  $Z$ .

$\frac{2}{r} \int_0^r 4\pi\rho(r')r'^2 dr'$  : potencial devido à densidade de carga dentro de uma esfera de raio  $r$ .

$2 \int_r^\infty 4\pi\rho(r')r' dr'$  : potencial devido à carga fora da esfera de raio  $r$ .

O potencial atômico, visto por um elétron, é o potencial coulombiano (visto por uma carga infinitesimal) somado ao termo de exchange de Slater.

$$V_{\text{exch}} = -\frac{3}{\pi} [3\pi^2 |\rho(r)|]^{1/3}$$

As equações radiais com o exchange de Slater são resolvidas num processo iterativo. Os potenciais iniciais  $u(r)$ , tabelados por Herman-Skillman, a energia e o número de ocupação para cada orbital são introduzidos e cada equação radial é resolvida pelo método de Numerov.

### III.3) Determinação do Potencial Cristalino

O potencial cristalino, esfericamente simétrico dentro de cada esfera, é obtido através da soma do potencial atômico com a mē-

dia esférica da contribuição dos átomos vizinhos.

Já vimos como o potencial atômico é obtido, sendo que a média esférica da contribuição dos átomos vizinhos é feita da maneira descrita abaixo.

Seja  $f(\xi)$  uma função esfericamente simétrica, centrada no ponto  $\vec{r}_0$ , como mostra a Figura III.3.

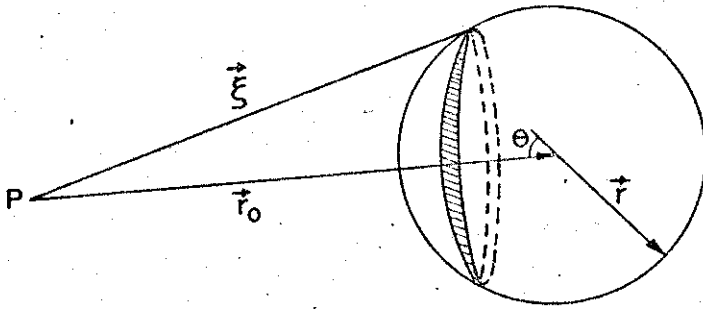


Figura III.3 - Relação entre  $\vec{r}$ ,  $\vec{r}_0$  e  $\vec{\xi}$ .

O valor da média da função  $f(\xi)$  numa casca esférica de raio  $r$  em torno da origem é dado por:

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

como  $\xi^2 = r^2 + r_0^2 - 2r_0 r \cos \theta$

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

então

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

Desta maneira podemos calcular a média esférica da contribuição dos átomos vizinhos, tanto para o potencial como para a densidade de carga.

A contribuição dos átomos vizinhos foi encontrada distribuindo

do-os em camadas centradas em In e Sb e determinando-se quantos e de que tipo são os átomos em cada camada. O resultado é mostrado na Tabela III.1, onde temos quantos átomos estão a uma dada origem e de que tipo são estes átomos. O átomo do tipo 1 pode ser o In ou o Sb, conforme a esfera esteja centrada em In ou Sb.

Uma vez calculados os potenciais cristalinos dos dois átomos na rede de Herman-Skillman que possui 441 pontos, faz-se uma interpolação dos valores obtidos para uma rede de 200 pontos, mais conveniente para a distribuição dos valores do potencial na região onde as esferas se tocam sem se sobreporem. Com os valores do potencial cristalino interpolado assim obtido faz-se os gráficos dos potenciais centrados em cada átomo na direção [111] (Figura III.4). Os raios das esferas APW determinados através desse gráfico, fazendo-se com que as esferas se toquem sem se sobreporem, apresentaram os seguintes valores:

$$R_{\text{In}} = 2.583 \text{ u.a.}$$

$$R_{\text{Sb}} = 2.720 \text{ u.a.}$$

Através deste mesmo gráfico podemos determinar o valor do potencial na superfície das esferas:

$$V_0 = - 1.288 \text{ Ry.}$$

O potencial constante fora das esferas foi calculado efetuando-se a média do potencial cristalino em cerca de 700 pontos dessa região, proveniente da contribuição de 81 celas vizinhas à cela origem.

Obteve-se o seguinte valor:

$$V_{\text{médio}} = - 1.230 \text{ Ry}$$

que é bastante próximo do valor do potencial na superfície das esferas.

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

| Camada | Tipo de átomo | Número de átomos na Camada | Raio da Camada em Unidades de $a$ |
|--------|---------------|----------------------------|-----------------------------------|
| 1      | 1             | 1                          | 0                                 |
| 2      | 2             | 4                          | $\sqrt{3}/4$                      |
| 3      | 1             | 12                         | $\sqrt{2}/2$                      |
| 4      | 2             | 12                         | $\sqrt{11}/4$                     |
| 5      | 1             | 6                          | 1                                 |
| 6      | 2             | 12                         | $\sqrt{19}/4$                     |
| 7      | 1             | 24                         | $\sqrt{6}/2$                      |
| 8      | 2             | 16                         | $\sqrt{27}/4$                     |
| 9      | 1             | 12                         | $\sqrt{2}$                        |
| 10     | 2             | 24                         | $\sqrt{35}/4$                     |
| 11     | 1             | 24                         | $\sqrt{10}/2$                     |
| 12     | 2             | 12                         | $\sqrt{43}/4$                     |
| 13     | 1             | 8                          | $\sqrt{3}$                        |
| 14     | 2             | 24                         | $\sqrt{51}/4$                     |
| 15     | 1             | 48                         | $\sqrt{14}/2$                     |
| 16     | 2             | 36                         | $\sqrt{59}/4$                     |
| 17     | 1             | 6                          | 2                                 |
| 18     | 2             | 12                         | $\sqrt{67}/4$                     |
| 19     | 1             | 36                         | $\sqrt{18}/2$                     |
| 20     | 2             | 28                         | $\sqrt{75}/4$                     |

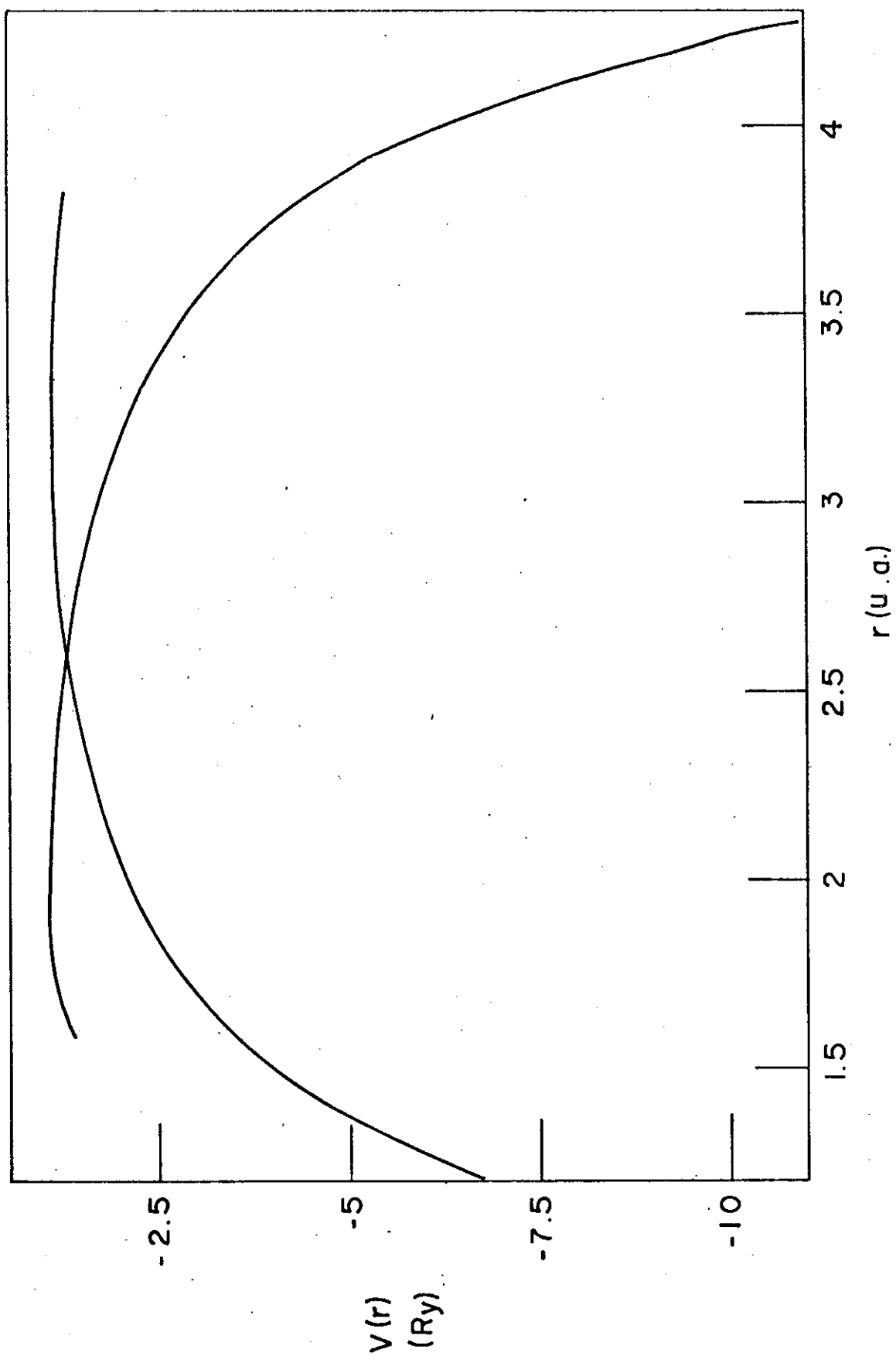


Fig. III.4 - Potencial Cristalino do In Sb e Raio das Esferas APW.

Para este valor do potencial médio calculam-se os níveis de energia do ponto  $\Gamma$ .

### III.4) Cálculo das Funções Envolvidas nos Elementos de Matriz APW

#### III.4.a) Cálculo das Derivadas Logarítmicas

As quantidades

$$\frac{u'_{\ell,p,E}(R_p)}{u_{\ell,p,E}(R_p)}$$

que aparecem na Equação (II.32) são as chamadas derivadas logarítmicas. Elas não dependem das simetrias do cristal nem dos vetores  $\vec{k}$  e  $\vec{k}'$ , mas dependem da energia  $E$  e do potencial cristalino periódico  $V(\vec{r})$ . São calculadas para cada átomo. Como elas dependem de  $\ell$ , momento angular orbital, deveriam ser calculadas para  $\ell = 0, 1, \dots, \infty$ , mas a prática tem demonstrado que um número pequeno de  $\ell$ 's é suficiente para se obter uma boa convergência no valor da energia. Foram usados no presente cálculo 13 valores de  $\ell$ .

O programa APW calcula as derivadas logarítmicas para os valores do momento angular e para um certo número de energias escolhidas a priori. Fornece-se como dados de entrada o potencial cristalino dentro de cada esfera APW, o potencial constante fora das esferas, o número de  $\ell$ 's e o conjunto de energias  $E_n$ .

As funções  $u_{\ell,E}(r)$  são soluções da equação radial de Schrodinger

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

Esta equação envolve a função  $u(r)$  e suas derivadas; ela não tem uma solução numérica simples.

Se tomarmos, entretanto,  $p(r) = r u(r)$  obtemos a equação diferencial:

$$-\frac{d^2 p(r)}{dr^2} + V(r) p(r) + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} p(r) = E p(r) \quad (\text{III.6})$$

que é relativamente fácil de ser resolvida pelo método de Numerov, no qual a relação entre uma função  $y$  e suas derivadas, calculadas nos pontos  $n$ ,  $n-1$  e  $n-2$  de uma rede de intervalo  $h$  entre os pontos considerados, é dada por:

$$Y_n - 2Y_{n-1} + Y_{n-2} = \frac{h^2}{12} (\ddot{Y}_n - 2\ddot{Y}_{n-1} + \ddot{Y}_{n-2}) + h^2 \ddot{Y}_{n-1}.$$

A Equação III.6 pode ser escrita na forma:

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

de onde se obtém

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

sendo

$$f(r_n) = \left[ V(r_n) - E + \frac{\ell(\ell+1)}{r_n^2} \right] \frac{h^2}{12}$$

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

Com isto a equação radial (III.6) pode ser escrita

$$\frac{h^2}{12} \frac{d^2 p}{dr^2} = f p \quad (\text{III.7})$$

Os dois primeiros valores de  $p$  são obtidos através da solução assintótica da equação radial para  $r \ll 1$ . Desse modo obtêm-se os valores de  $p$  nos pontos  $r_n$  da rede de integração e, em seguida,

$$u = \frac{p}{r} \text{ e } \frac{u'}{u} \Big|_{r=R_p}.$$



### III.4.b) Polinômios de Legendre

Os polinômios de Legendre  $P_\ell \left( \frac{\vec{k}_1 \cdot R \vec{k}_j}{|\vec{k}_1| |\vec{k}_j|} \right)$  são obtidos através da fórmula de recorrência:

$$\ell P_\ell(x) + (\ell - 1) P_{\ell-2}(x) - 2(\ell - 1)x P_{\ell-1}(x) = 0$$

e das relações

$$P_0(x) = 1$$

$$P_1(x) = x$$

sendo  $x = \hat{k}_1 \cdot \hat{R} \hat{k}_j$

### III.4.c) As Funções de Bessel Esféricas

As funções de Bessel esféricas  $j_\ell(k_1 R_p)$  e  $j_\ell(|R \vec{k}_j - \vec{k}_1| R_p)$  são soluções da equação radial de Schroedinger com potencial nulo.

Estas funções satisfazem a relação de recorrência:

$$\left( \frac{2\ell + 1}{x} \right) j_\ell(x) = j_{\ell-1}(x) + j_{\ell+1}(x) \quad (\text{III.8})$$

Além disso temos

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

$$j_1(x) = \frac{\frac{\text{sen } x}{x} - \cos x}{x} \quad (\text{III.9})$$

Quando  $x \ll \ell$ , para não se perder a precisão na determinação de  $j_\ell(x)$ , é melhor partir da relação

$$j_\ell(x) = \frac{x^\ell}{1 \times 3 \times 5 \times \dots \times (2\ell + 1)}$$

para determinar os valores iniciais e usar a relação (III.8) descendentemente. As funções precisarão apenas de um fator de normalização que é obtido comparando-se os valores de  $j_0(x)$  e  $j_1(x)$  com os dados pelas Equações (III.9).

### III.5) Cálculo dos Autovalores e das Autofunções

Para obtermos os níveis de energia e as funções de onda no ponto  $\vec{k}_0$  da zona de Brillouin, utilizando a teoria apresentada no capítulo anterior, devemos resolver a equação secular

$$\det |H - E|_{\vec{k}_i, \vec{k}_j} = 0$$

que é de dimensão infinita. Porém, sendo o cálculo APW feito no ponto  $\Gamma$ , que é o ponto de maior simetria do espaço recíproco, basta um pequeno número de  $\vec{k}$ 's para se obter uma boa convergência no valor da energia.

As APW's se transformando, sob as operações  $R$  do grupo  $\mathcal{G}(\vec{k}_0)$ , como ondas planas comuns, basta encontrarmos os  $\vec{k}$ 's tais que

$$\rho_{ij}^{\Gamma_\alpha} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \alpha \sum_R \Gamma(R)_{ij}^* R e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \neq 0$$

variando-se  $j$  e tomando-se apenas os termos para os quais os resultados dão combinações lineares diferentes de ondas planas. Foram suficientes 15 valores de  $\vec{k}$  (quadrivetores) para cada representação  $\Gamma_\alpha$  de  $\mathcal{G}(\vec{k}_0)$ . Na Tabela III.2 apresentamos esses quadrivetores, na ordem crescente de seus módulos, para cada  $\Gamma_\alpha$ .

O programa APW, que calcula os níveis de energia, é dividido em 3 partes, a saber:

1) cálculo das derivadas logarítmicas.

Esta parte não depende dos elementos de simetria. Depende apenas do potencial muffin-tin, das energias  $E_n$  e dos raios das esferas APW.

2) cálculo dos termos  $\alpha_{i,j}$ ,  $\beta_{i,j}$  e  $\delta_{i,j,l}$ , dados pelas Equações II.33, II.34 e II.35, que independem das energias. Como esses termos dependem dos elementos de simetria e dos vetores da rede recíproca, que são diferentes para cada representação, o cálculo é feito isoladamente para cada uma delas. Depende também dos valores

Tabela III.2 - Quadrivetores para a Expansão das Funções de Bloch.

| $\Gamma_1$ | $\Gamma_2$ | $\Gamma_{12}$ | $\Gamma_{15}$ | $\Gamma_{25}$ |
|------------|------------|---------------|---------------|---------------|
| 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      |

de  $\ell$ .

3) construção da matriz  $\frac{n_\alpha}{g} \Omega(H - E)_{\vec{k}_i, \vec{k}_j}^\dagger$  e cálculo do valor de seu determinante para cada  $E_n$ . O determinante é calculado através do método da triangulação, que consiste em aplicar uma série de transformações unitárias à matriz, de modo a tornar nulos todos os elementos de um lado da diagonal. O valor do determinante reduz-se, então, ao produto dos elementos da diagonal. Calcula-se os valores do determinante para todos os valores de  $E_n$ , fornecidos num conjunto arbitrário. Os valores de  $E_n$ , que anulam o determinante, são os autovalores de energia procurados. Uma vez obtidos os au-

tovalores, o programa calcula os coeficientes das SAPW's na expansão da função de onda, fornecendo-nos, então, as autofunções da equação de Schroedinger estacionária para um elétron.

### III.6) Resultados

Usando o método acima exposto, procuramos os zeros do determinante da equação secular, para cada uma das cinco representações de  $G(\vec{k})$ , contidas num intervalo de aproximadamente 4 Ry em torno de  $E = 0$ . Os níveis de energia do InSb encontrados estão apresentados na Tabela III.3. Cada nível é caracterizado pela representação irredutível segundo a qual a sua função de onda se transforma. Os vários estados de uma mesma simetria são distinguidos por um segundo sub-índice ( $\Gamma_{m,n}$  é o n-ésimo nível correspondendo à representação irredutível  $\Gamma_m$ ). Os níveis  $\Gamma_1$  não são degenerados, os níveis  $\Gamma_{15}$  e  $\Gamma_{25}$  são triplamente degenerados e os  $\Gamma_{12}$  são duplamente degenerados. A todos os valores da Tabela III.3 deve-se somar o valor do potencial constante  $V_m = -1.230$  Ry.

Para identificar os níveis de valência e de condução e assim determinar a localização do gap de energia no centro da zona de Brillouin, utilizamo-nos da configuração eletrônica do In e do Sb e da composição de cada função de onda, ou seja, a percentagem correspondente a onda plana (o quanto uma função é não localizada, na região fora das esferas) e aos termos  $\ell = 0$  (tipo s),  $\ell = 1$  (tipo p), etc., (na região dentro das esferas, o quanto a função de onda é localizada em torno dos átomos de In e Sb). A composição das funções de onda é apresentada na Tabela III.4.

As configurações eletrônicas do In e do Sb são, respectivamente:

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^1$ , e

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^3$ , ou seja, o Índio

Tabela III.3 - Níveis de Energia não Relativísticos do InSb.

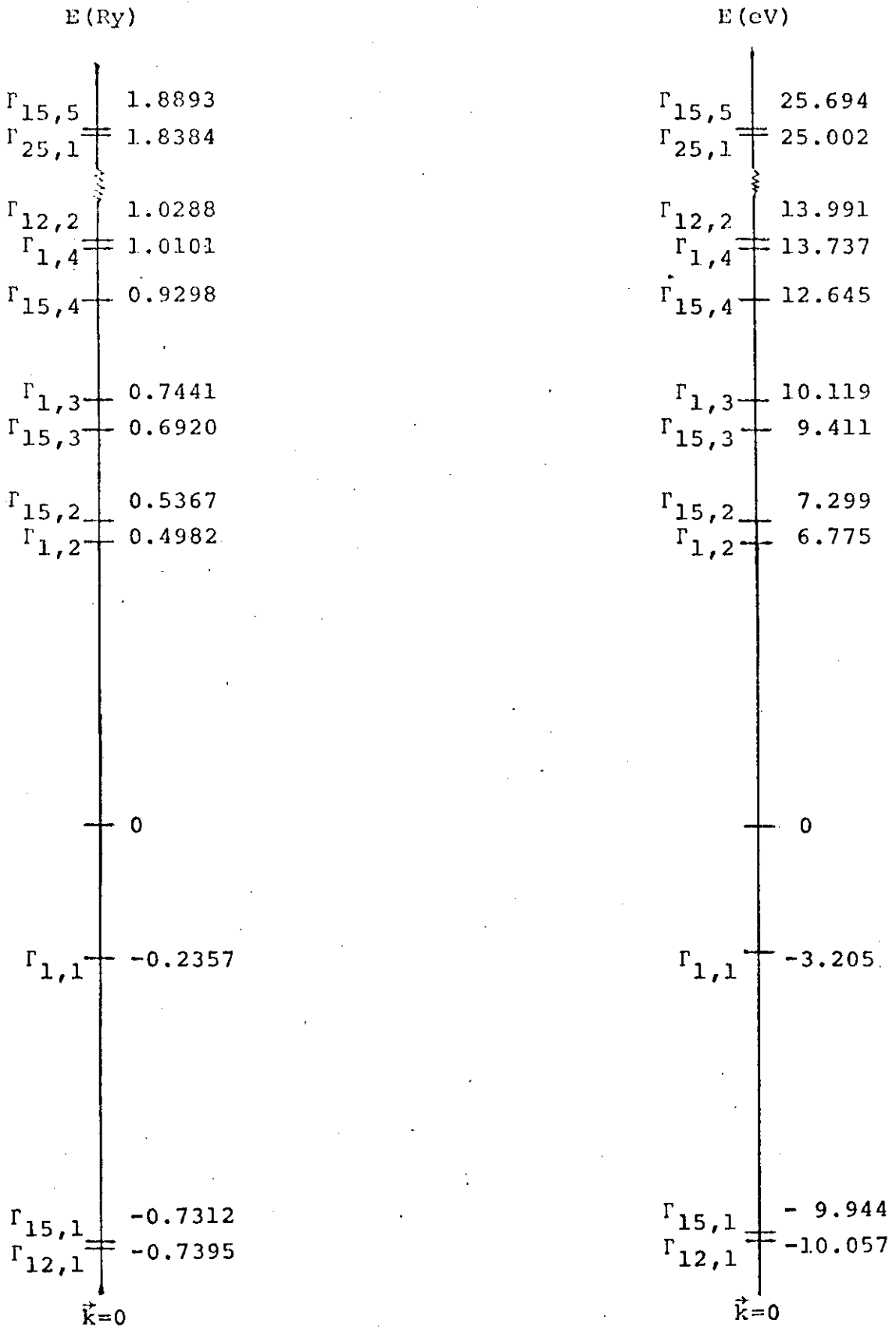


Tabela III.4 - Composição das Funções de Onda no Ponto  $\Gamma$ .

| Representação   | Energia | Onda Plana | % $\ell = 0$ |        | % $\ell = 1$ |        | % $\ell = 2$ |        | % $\ell = 3$ |       |
|-----------------|---------|------------|--------------|--------|--------------|--------|--------------|--------|--------------|-------|
|                 |         |            | In           | Sb     | In           | Sb     | In           | Sb     | In           | Sb    |
| $\Gamma_{1,1}$  | -0.2357 | 66,214     | 9,416        | 24,106 | 0,000        | 0,000  | 0,000        | 0,000  | 0,241        | 0,006 |
| $\Gamma_{1,2}$  | 0.4982  | 43,232     | 30,832       | 25,570 | 0,000        | 0,000  | 0,000        | 0,000  | 0,054        | 0,117 |
| $\Gamma_{1,3}$  | 0.7441  | 43,797     | 23,076       | 30,270 | 0,000        | 0,000  | 0,000        | 0,000  | 0,445        | 2,359 |
| $\Gamma_{1,4}$  | 1.0101  | 0,774      | 0,243        | 98,974 | 0,000        | 0,000  | 0,000        | 0,000  | 0,000        | 0,000 |
| $\Gamma_{15,1}$ | -0.7312 | 0,046      | 0,000        | 0,000  | 0,000        | 0,008  | 99,943       | 0,002  | 0,000        | 0,000 |
| $\Gamma_{15,2}$ | 0.5367  | 60,654     | 0,000        | 0,000  | 2,977        | 31,388 | 4,051        | 0,069  | 0,237        | 0,596 |
| $\Gamma_{15,3}$ | 0.6920  | 61,358     | 0,000        | 0,000  | 27,571       | 1,917  | 0,162        | 8,571  | 0,267        | 0,080 |
| $\Gamma_{15,4}$ | 0.9298  | 57,098     | 0,000        | 0,000  | 7,276        | 31,426 | 0,324        | 0,324  | 1,632        | 1,886 |
| $\Gamma_{12,1}$ | -0.7395 | 0,004      | 0,000        | 0,000  | 0,000        | 0,000  | 99,996       | 0,000  | 0,000        | 0,000 |
| $\Gamma_{12,2}$ | 1.0288  | 74,423     | 0,000        | 0,000  | 0,000        | 0,000  | 9,077        | 16,279 | 0,000        | 0,000 |

tem três elétrons de valência e o antimônio cinco, num total de oito elétrons de valência.

Comparando os resultados das Tabelas III.3 e III.4 notamos que  $\Gamma_{12,1}$  e  $\Gamma_{15,1}$  são provenientes do nível  $4d^{10}$  atômico do In. Deveríamos ter, então, acima do nível  $\Gamma_{1,1}$  um nível  $\Gamma_{15}$ , pois como em  $\Gamma_1$  cabem dois elétrons e em  $\Gamma_{15}$ , seis, teríamos os oito elétrons de valência. O gap de energia deveria se encontrar entre este  $\Gamma_{15,2}$  (tôpo da faixa de valência) e um  $\Gamma_{1,2}$  (mínimo da faixa de condução), conforme resultados teóricos e experimentais<sup>(24,25)</sup>. Notamos assim, uma inversão dos níveis entre os quais se deveria encontrar o gap de energia.

Esta inversão é melhor observada se compararmos os níveis de energia do cristal com os níveis atômicos do In e do Sb (Herman e Skilman<sup>23</sup>), dados na Tabela III.5. Os resultados por nós obtidos, para o composto InSb, tomando apenas os níveis mais baixos e já somado o potencial constante são apresentados ao lado dos níveis atômicos, para comparação.

Se distribuímos os elétrons de valência pelas diferentes representações, no esquema dos níveis de energia por nós obtido teremos o seguinte resultado:

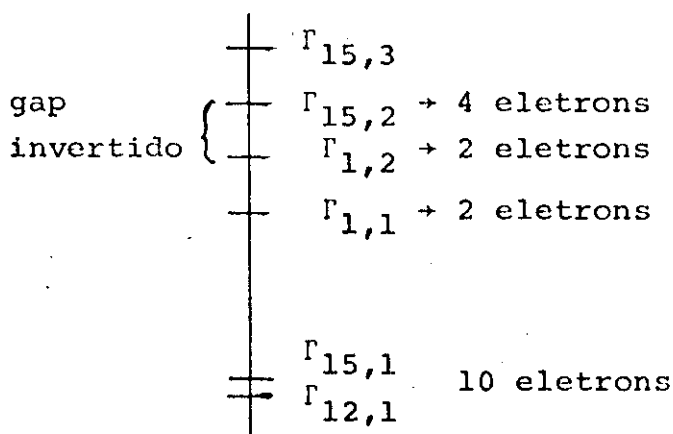
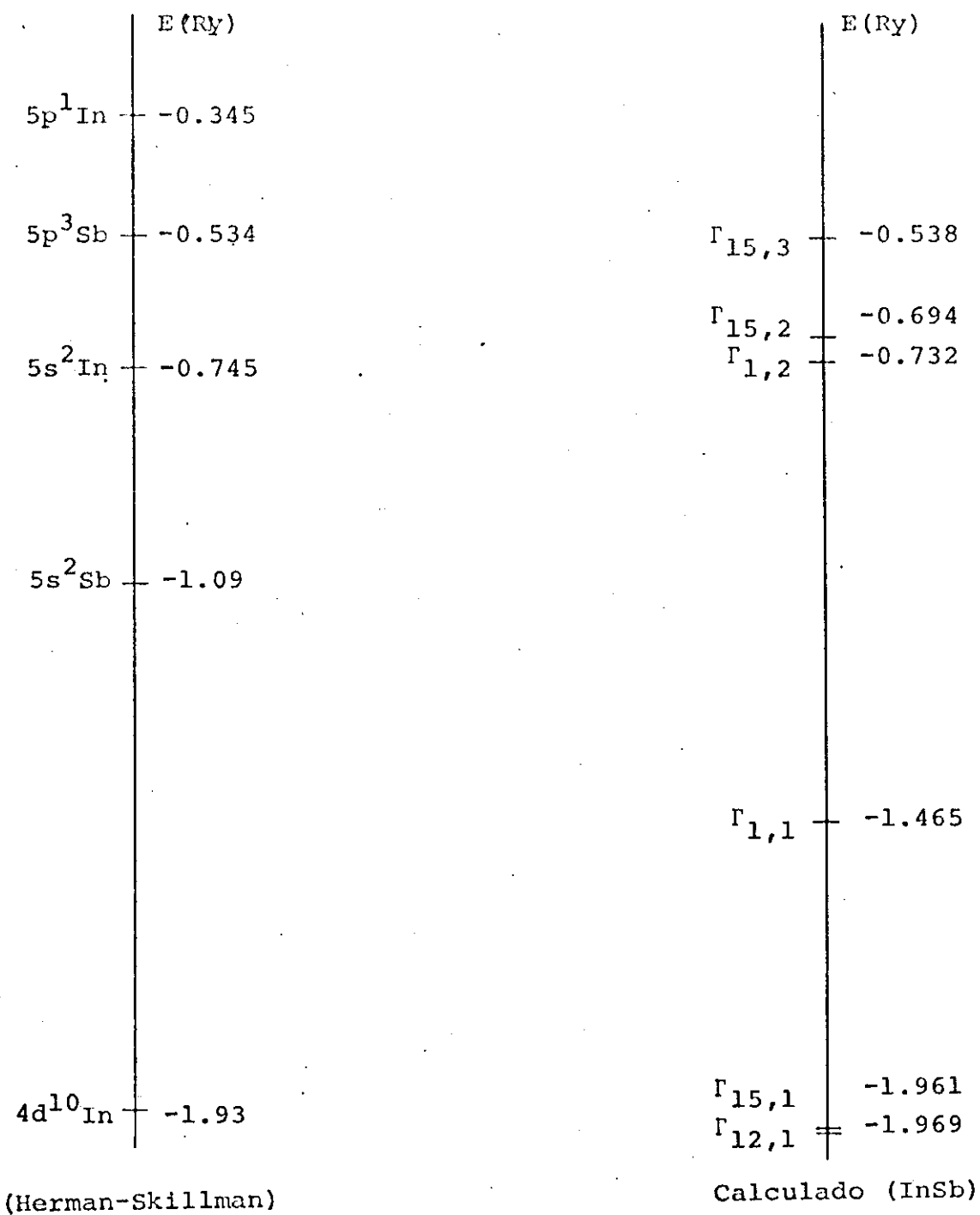


Figura III.5 - Distribuição dos elétrons de valência obtida para o InSb.

Tabela III.5 - Comparação dos Níveis Atômicos do In e Sb com os Calculados para o InSb.





Como em  $\Gamma_{15}$  cabem seis elétrons, o nível  $\Gamma_{15,2}$  está semicheio. Portanto o esquema de níveis de energia obtido em  $\Gamma$  indica ser o InSb um metal, o que, entretanto, não é correto, pois ele é um semicondutor (deve apresentar os níveis de valência totalmente preenchidos à  $0^\circ\text{K}$ , que é o caso em consideração).

A distribuição correta dos elétrons de valência deve ser:

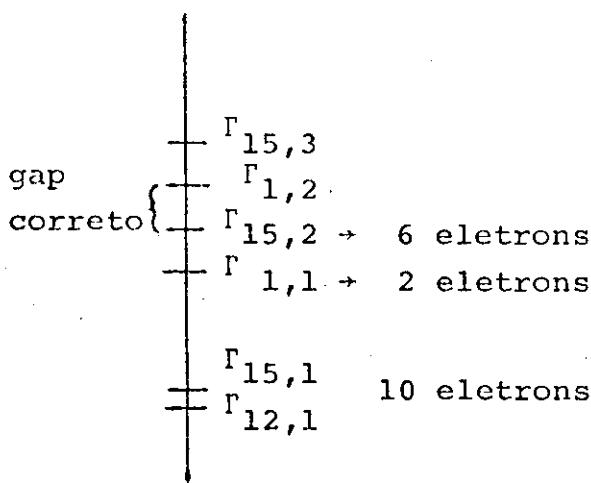


Figura III.6 - Distribuição correta dos elétrons de valência do InSb.

Vemos que nesta situação o gap de energia se encontra corretamente situado entre  $\Gamma_{1,2}$  e  $\Gamma_{15,2}$ .

Verificamos, então, que apesar dos níveis de energia do composto cristalino InSb apresentar boa concordância qualitativa com os níveis atômicos dos átomos em questão, isto nos leva a um resultado desastroso com a inversão dos níveis do gap de energia.

Para observarmos se havia alguma influência do potencial constante fora das esferas na inversão dos níveis do gap, foram calculados estes níveis para alguns valores diferentes desse potencial. O resultado está mostrado na Tabela III.6 e na Figura III.7.

Verificamos que não existe uma relação linear dos níveis  $\Gamma_{15,2}$  e  $\Gamma_{1,2}$  com o potencial constante  $V_0$ . Ainda, não é possível

desinverter o gap de energia variando-se  $V_0$ .

|                                |        |        |         |         |         |
|--------------------------------|--------|--------|---------|---------|---------|
| $V_0$                          | -1.230 | -0.644 | -0.450  | -0.200  | -0.100  |
| $\Gamma_{15,2}$                | 0.5367 | 0.1284 | -0.0182 | -0.2139 | -0.2931 |
| $\Gamma_{1,2}$                 | 0.4982 | 0.1191 | -0.0299 | -0.2309 | -0.3148 |
| $\Gamma_{15,2} - \Gamma_{1,2}$ | 0.0385 | 0.0093 | 0.0117  | +0.0170 | +0.0217 |

Tabela III.6 - Variação dos Níveis do Gap com o Potencial Constante.

Podemos fazer uma análise da Tabela III.4, para os níveis próximos do gap. A função de onda de  $\Gamma_{1,1}$  apresenta uma grande percentagem de onda plana e é pouco localizada em torno do átomo de Sb, apresentando uma contribuição do tipo s ( $\ell = 0$ ) podendo ser associado em parte com o orbital atômico 5s do Sb.

O nível  $\Gamma_{1,2}$  apresenta uma contribuição do tipo s, mais localizada em torno do In do que do Sb, podendo ser associado em parte ao nível 5s do Sb e 5s do In. Apresenta, também, uma percentagem significativa de onda plana.

O nível  $\Gamma_{15,2}$  apresenta uma boa percentagem de onda plana e uma contribuição do tipo p ( $\ell = 1$ ) em torno do átomo de Sb, podendo ser associado ao orbital 5p do Sb.

O nível  $\Gamma_{15,3}$  apresenta também uma alta percentagem de onda plana e é pouco localizada em torno do átomo de In, podendo ser associado ao orbital 5p do In.

Os níveis  $\Gamma_{12,1}$  e  $\Gamma_{15,1}$  são fortemente localizados ao redor do átomo de In, sendo associados ao orbital 4d do In.

Nas Figuras III.8 são mostradas as derivadas logarítmicas obtidas e nas Figuras III.9 são mostrados os determinantes da equação secular em função das energias  $E_n$ .

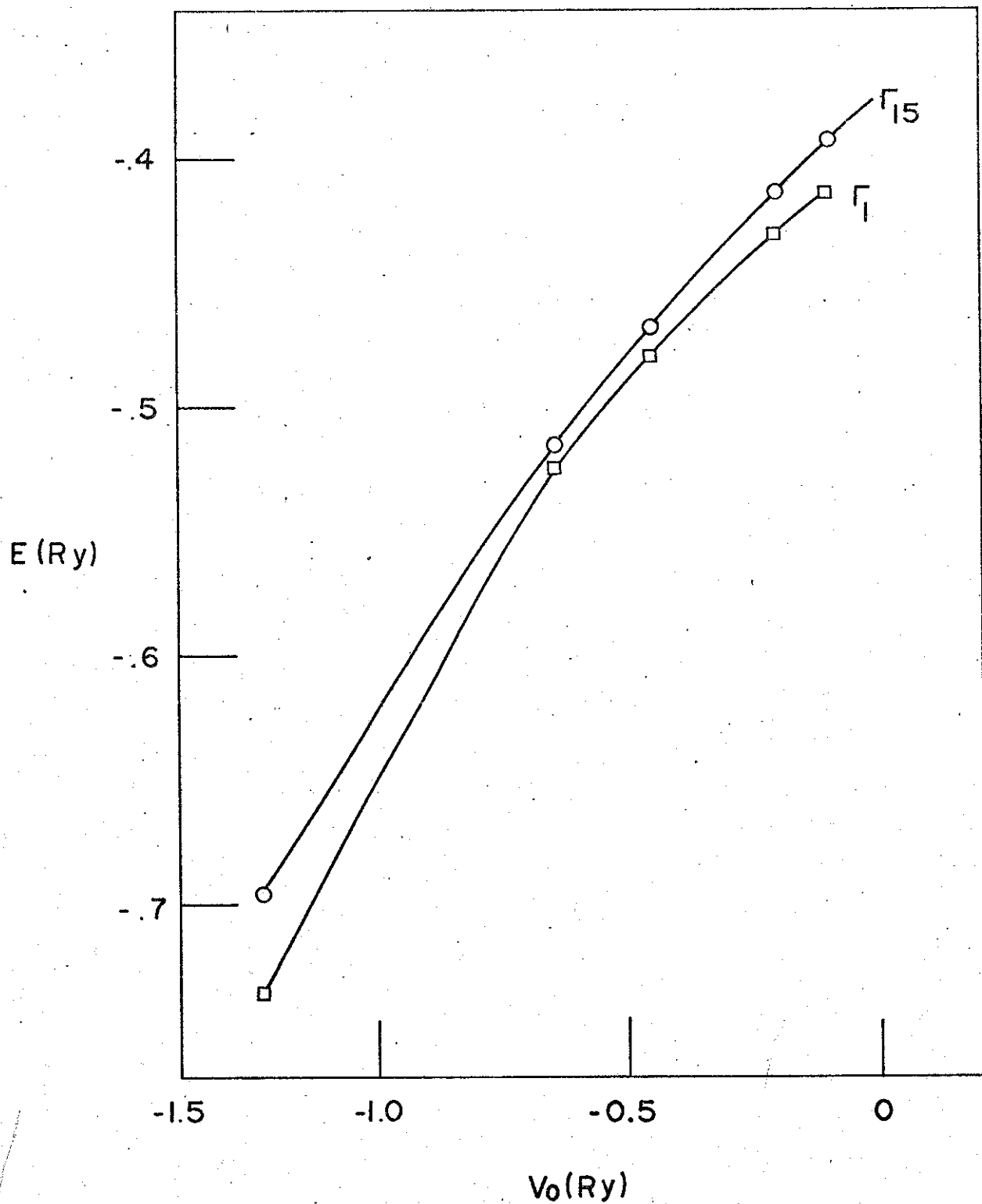


Fig. III.7 - Variação dos níveis do Gap. com o Potencial Constante.

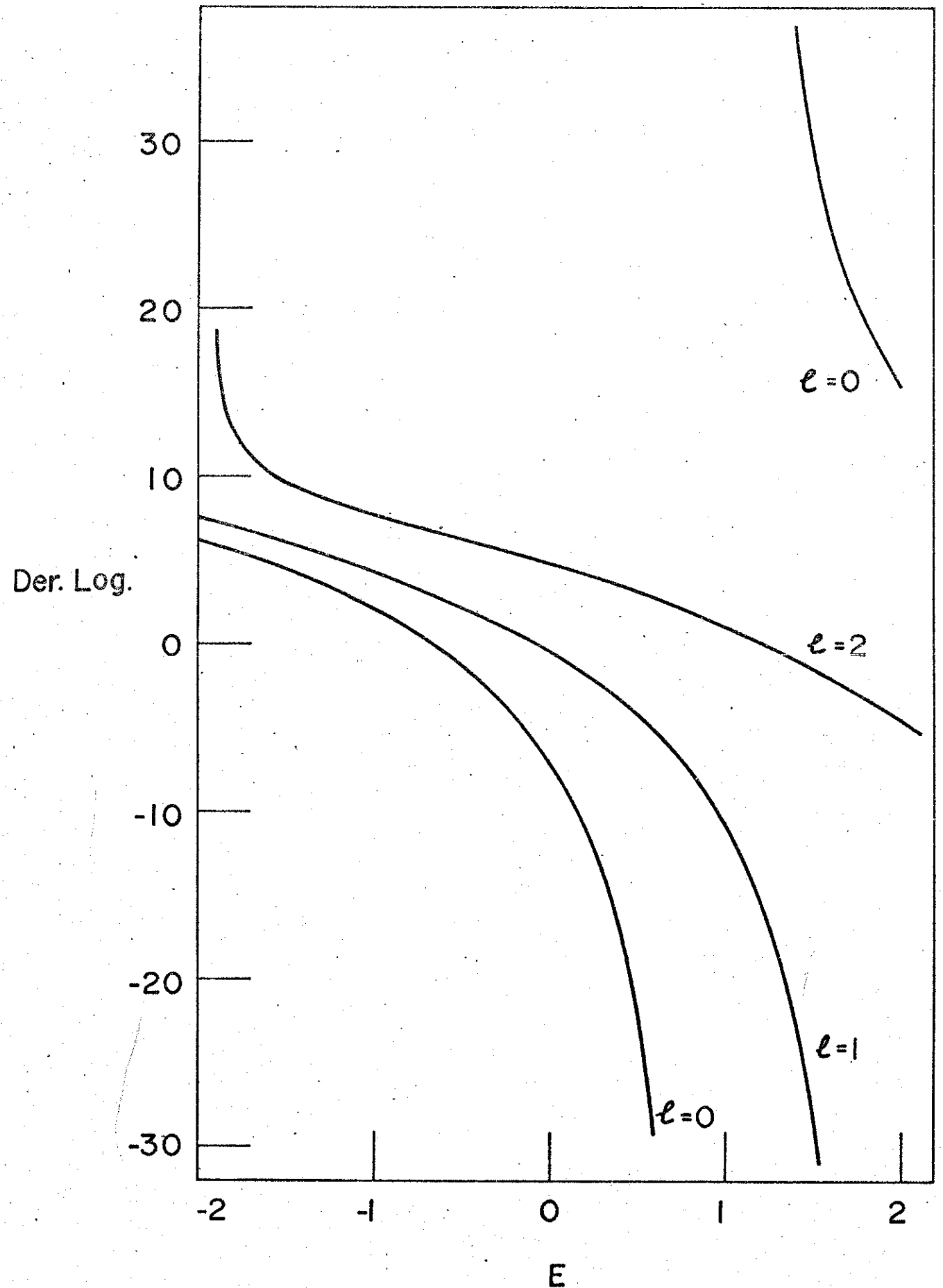


Fig. III 8a - Derivadas Logarítmicas para o S<sub>b</sub>.

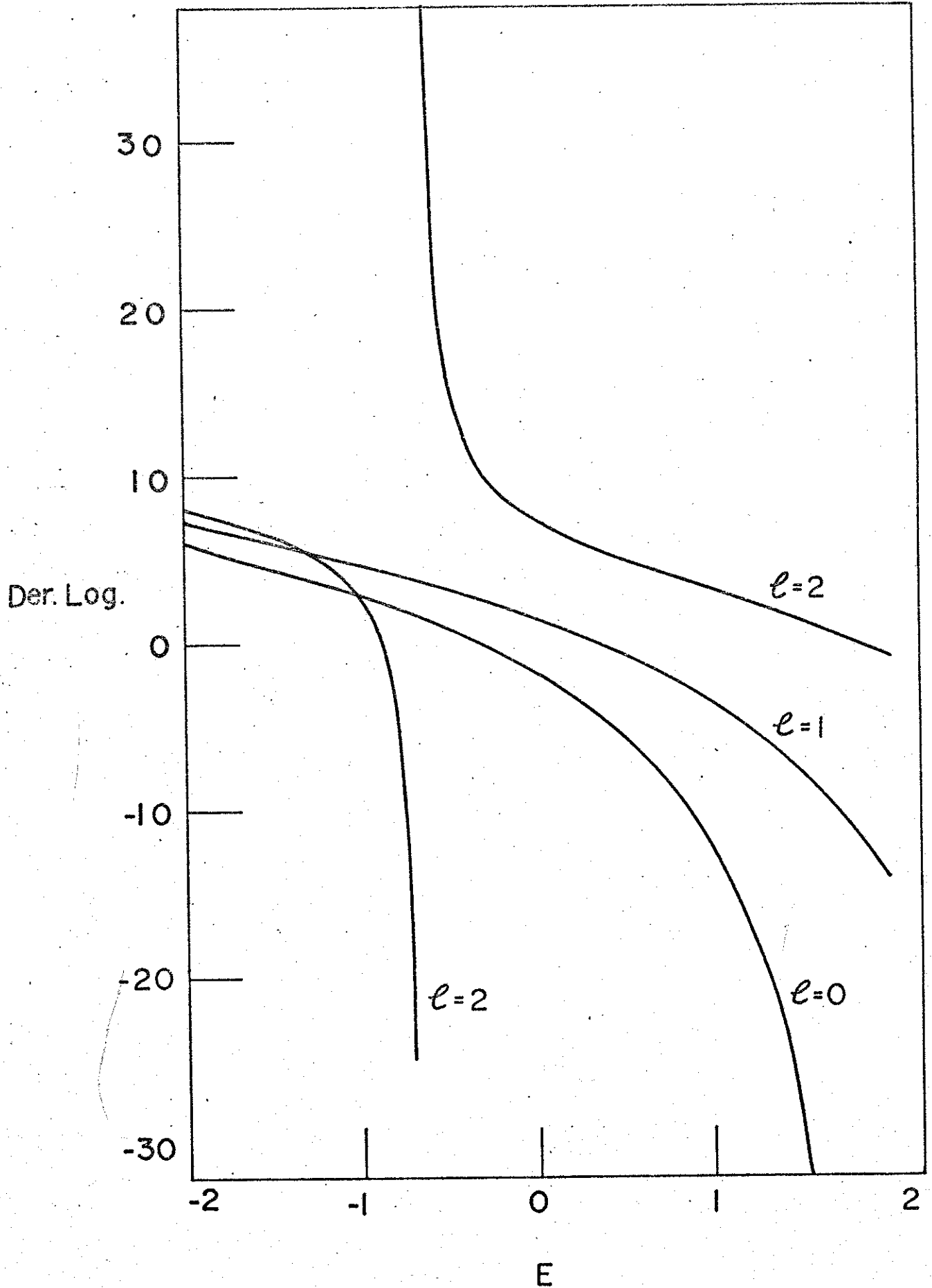


Fig III-8b - Derivadas Logarítmicas para  $o \ln$

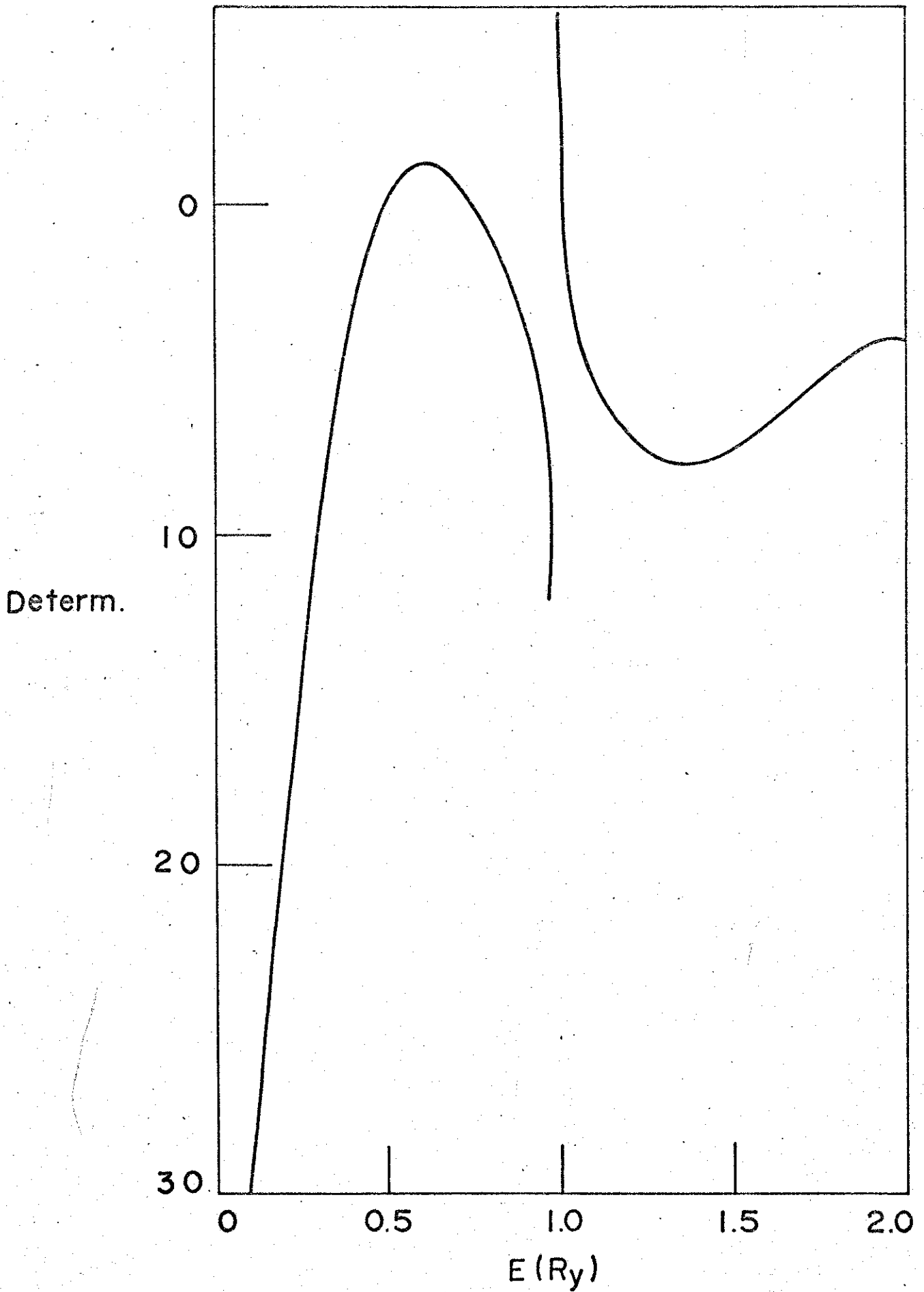


Fig. III-9a - Determinante  $\times E_n$  para  $\Gamma_1$

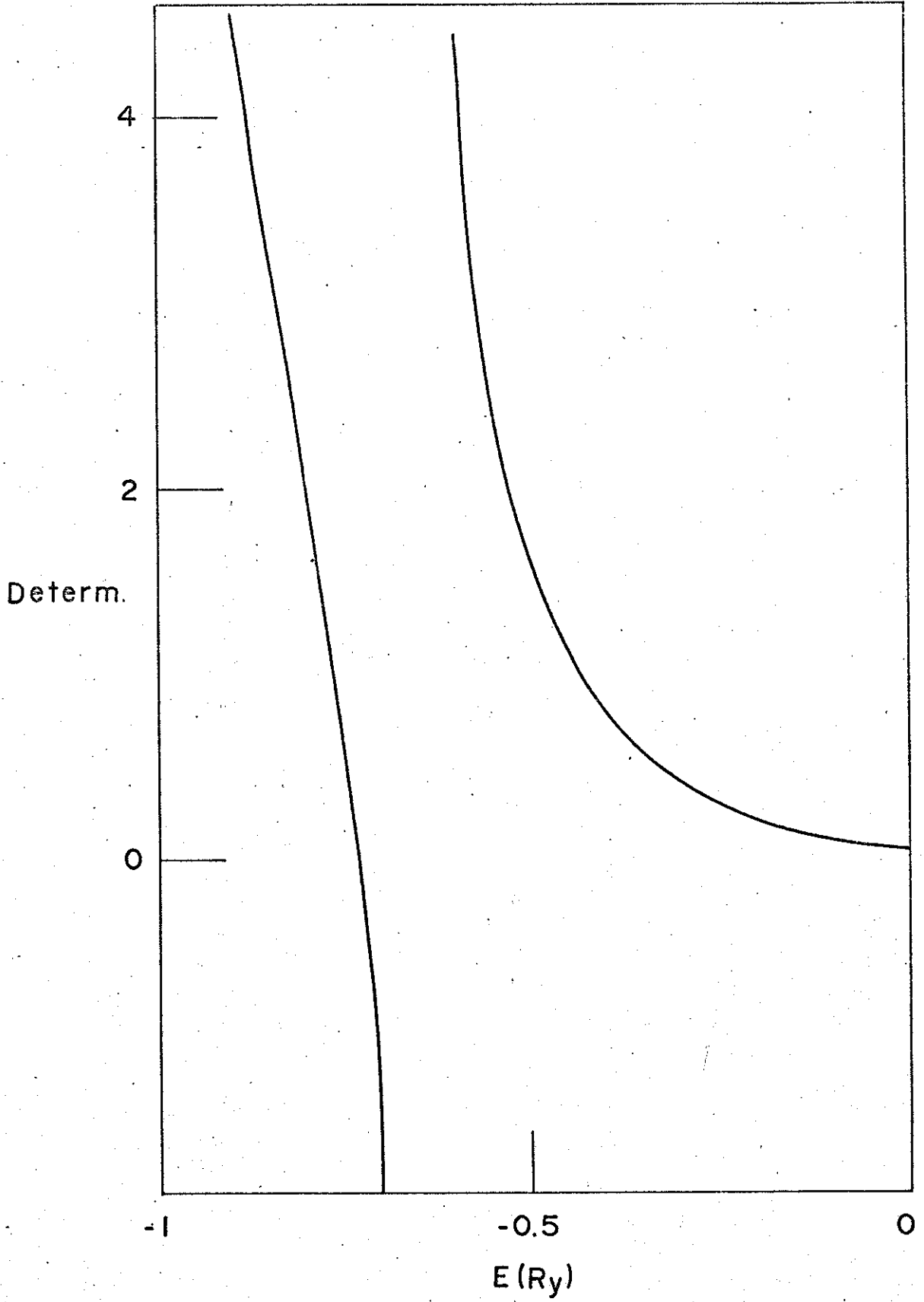


Fig. III-9b - Determinante  $\times E_n$  para  $\Gamma_{15}$

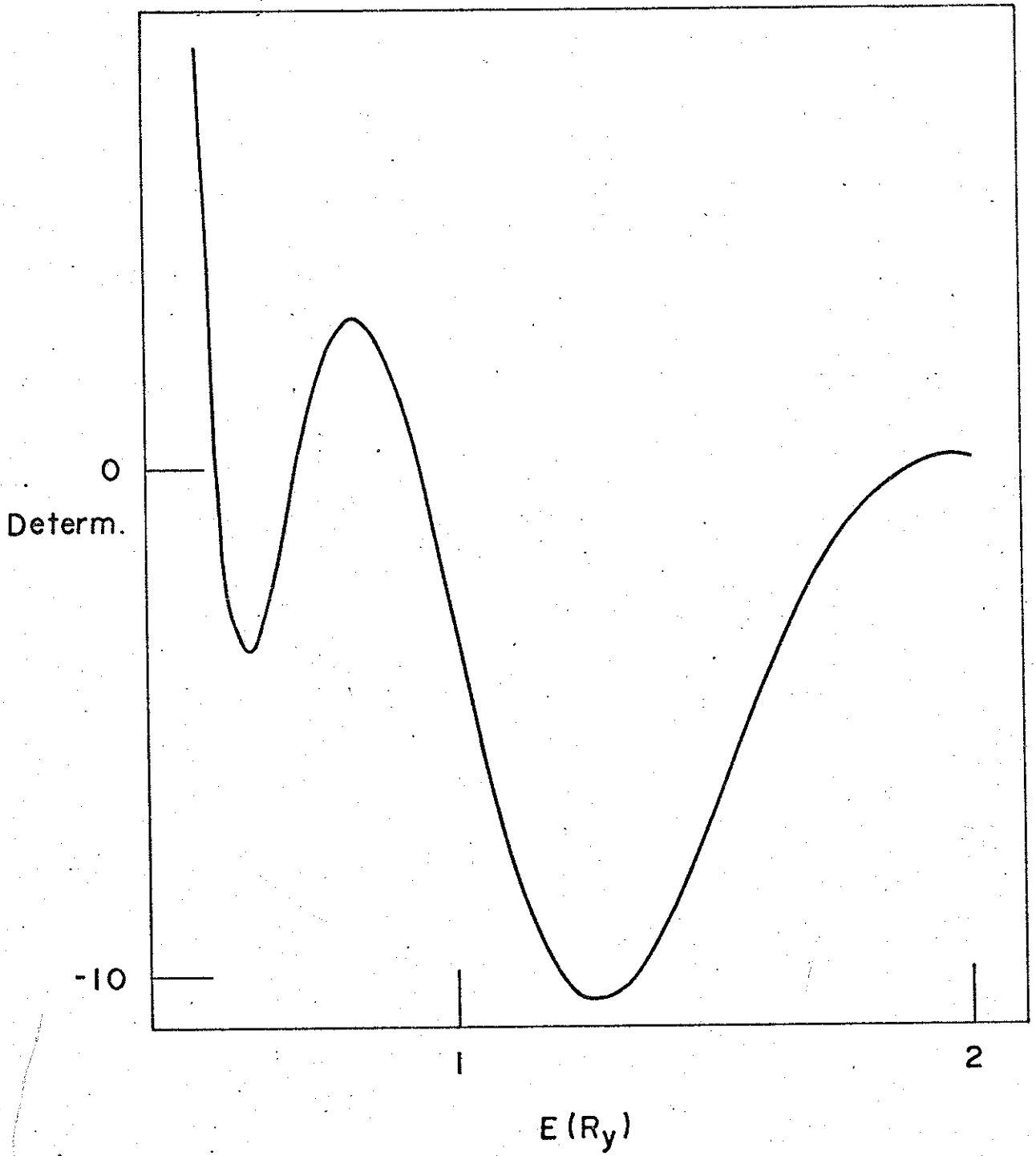


Fig. III-9c - Determinante  $\times E_n$  para  $\Gamma_{15}$



Em conclusão, podemos dizer que o potencial cristalino tomado de partida para o composto InSb não descreve bem a sua estrutura de faixas. Torna necessário que modifiquemos de algum modo esse potencial, o que será discutido no Capítulo V.

Antes porém, no Capítulo IV, discutiremos como as correções relativísticas agem nos níveis de energia, no ponto  $\Gamma$ .

## CAPÍTULO IV

### Efeitos Relativísticos

#### IV.1) Introdução

O método APW relativístico, desenvolvido por Conklin e Pratt<sup>(26)</sup>, faz uso de uma hamiltoniana relativística obtida a partir da hamiltoniana de Dirac através de duas aplicações sucessivas da transformação de Foldy-Wouthuysen<sup>(27)</sup>. Na ausência de campo magnético a hamiltoniana relativística para as componentes da função de onda é dada por:

$$H = \frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\vec{r}) + \frac{\hbar}{4m^2 c^2} \vec{\sigma} \cdot [(\vec{\nabla}V) \times \vec{p}] + \frac{\hbar^2}{8m^2 c^2} \nabla^2 V - \frac{1}{8m^3 c^2} \vec{p}^4 \quad (\text{IV.1})$$

Os dois primeiros termos correspondem às energias cinética e potencial do caso não relativístico. O terceiro termo é o acoplamento spin-órbita, que pode separar níveis degenerados e provocar mistura de níveis, alterando assim o esquema de faixas. O quarto e quinto termos, respectivamente correções de Darwin e de massa-velocidade, não separam níveis, pois são invariantes sob a ação das operações do grupo espacial. Entretanto eles podem misturar níveis de mesma simetria, deslocando-os apreciavelmente. Como os efeitos dos três termos relativísticos dependem fortemente das funções de onda, que varia de faixa para faixa, e, para cada faixa, de ponto a ponto no espaço  $\vec{k}$ , estes termos afetam o espaçamento relativo das faixas e sua forma.

O cálculo relativístico é feito em três partes distintas: primeiro, calculamos os autovalores e as autofunções da hamiltoniana não relativística, que contém apenas os termos das energias ciné-

tica e potencial, como já foi discutido em capítulos anteriores. Depois as correções de Darwin e de massa-velocidade são introduzidas como perturbação e novas energias e funções de onda são determinadas. Finalmente, inclue-se o termo spin-órbita. Para isso é necessário a introdução do spin nas funções de onda. A partir das funções de onda não relativísticas constroem-se os spinores (funções de onda que dependem do spin) com a simetria desejada, isto é, que devem se transformar como funções de base para as representações irredutíveis do grupo duplo. Os elementos de matriz da hamiltoniana relativística (Equação IV.1) entre estas funções spinores são determinados e a matriz resultante é diagonalizada, obtendo-se assim as autofunções e energias relativísticas.

#### IV.2) Funções de Base que Dependem do Spin

O conjunto de funções spinoriais que são parceiros para as representações irredutíveis do grupo duplo são geradas a partir das funções de base que são parceiros de cada representação do grupo simples.

As funções de onda devem, agora, depender explicitamente do spin, de modo que as operações de simetria atuem sobre as coordenadas de posição e de spin.

Podemos obter um conjunto de funções de onda dependentes do spin, a partir das funções de base das representações do grupo simples, do seguinte modo: seja  $\phi_{n,i}^{\Gamma_\alpha}$  uma função que se transforma de acordo com o  $i$ -ésimo parceiro da representação irredutível  $\Gamma_\alpha$  do grupo simples Td correspondente à faixa  $n$ , e sejam  $\alpha$  e  $\beta$  as funções de spin que são auto-funções de  $\sigma_z$  e  $\sigma^2$ :

$$\begin{aligned}\sigma_z |\alpha\rangle &= \frac{\hbar}{2} |\alpha\rangle & \sigma^2 |\alpha\rangle &= \frac{3}{4} \hbar^2 |\alpha\rangle \\ \sigma_z |\beta\rangle &= -\frac{\hbar}{2} |\beta\rangle & \sigma^2 |\beta\rangle &= \frac{3}{4} \hbar^2 |\beta\rangle\end{aligned}$$

Multiplicando-se  $\phi_{n,i}^{\Gamma_\alpha}$  por  $\alpha$  ou  $\beta$  obteríamos funções de onda spinoriais que constituiriam uma base para as representações irreduzíveis obtidas pelo produto direto das representações irreduzíveis do grupo simples pelas representações irreduzíveis para as quais as funções  $\alpha$  e  $\beta$  formam uma base. Acontece que estas representações produto não são, em geral, representações irreduzíveis do grupo de operadores que comutam com a hamiltoniana (grupo duplo). Porém, usando teoria de grupo, podemos achar as matrizes de transformações unitárias que reduzem as representações produto em somas diretas das representações irreduzíveis do grupo duplo. As funções de base para estas últimas serão combinações lineares das funções de base da representação produto considerada.

Os parceiros de cada representação irreduzível do grupo duplo são, assim, da forma:

$$\begin{aligned} \psi_{n,s}^{\Gamma_d} &= \sum_i C_{s,i}^{\Gamma_d, \Gamma_\alpha} \phi_{n,i}^{\Gamma_\alpha} + \sum_i D_{s,i}^{\Gamma_d, \Gamma_\alpha} \phi_{n,i}^{\Gamma_\beta} \\ &= \alpha \sum_i C_{s,i}^{\Gamma_d, \Gamma_\alpha} \phi_{n,i}^{\Gamma_\alpha} + \beta \sum_i D_{s,i}^{\Gamma_d, \Gamma_\alpha} \phi_{n,i}^{\Gamma_\alpha} \\ &= \alpha \psi_{n,s}^{\Gamma_d; +} + \beta \psi_{n,s}^{\Gamma_d; -} \end{aligned} \quad (\text{IV.2})$$

Os coeficientes  $C_{s,i}^{\Gamma_d, \Gamma_\alpha}$  e  $D_{s,i}^{\Gamma_d, \Gamma_\alpha}$  não dependem do índice de faixa  $n$  e dependem somente das propriedades das representações envolvidas. São os elementos das matrizes unitárias que reduzem as representações produto a uma soma direta de representações irreduzíveis do grupo duplo. Se a função spinor é normalizada, os coeficientes devem satisfazer à relação:

$$\sum_i \{ |C_{s,i}^{\Gamma_d, \Gamma_\alpha}|^2 + |D_{s,i}^{\Gamma_d, \Gamma_\alpha}|^2 \} = 1 \quad (\text{IV.3})$$

No ponto  $\Gamma$  a representação de spin é  $\Gamma_6$ , de modo que as funções  $\phi_i^{\Gamma_n} \alpha$  e  $\phi_i^{\Gamma_n} \beta$  formam uma base para  $\Gamma_n \otimes \Gamma_6$ .

A decomposição das representações produto do grupo duplo associado a  $T_d$  se dá da seguinte forma:

$$\begin{aligned}\Gamma_1 \otimes \Gamma_6 &= \Gamma_6 \\ \Gamma_2 \otimes \Gamma_6 &= \Gamma_7 \\ \Gamma_{12} \otimes \Gamma_6 &= \Gamma_8 \\ \Gamma_{15} \otimes \Gamma_6 &= \Gamma_7 \oplus \Gamma_8 \\ \Gamma_{25} \otimes \Gamma_6 &= \Gamma_6 \oplus \Gamma_8.\end{aligned}$$

#### IV.3) Elementos de Matriz da Hamiltoniana Relativística

A hamiltoniana relativística (Equação IV.1) pode ser escrita na forma:

$$H = H_0 + H_R + H_{S-O} \quad (\text{IV.4})$$

onde

$H_0$ : hamiltoniana não relativística.

$H_R$ : parte independente do spin da correção relativística (termos de Darwin e de massa-velocidade).

$H_{S-O}$ : acoplamento spin-órbita.

Como a hamiltoniana total e cada uma de suas partes são invariantes sob as operações do grupo duplo, a regra de seleção <sup>(21)</sup>

$$\langle \psi_{n,s}^{\Gamma_d} | H' | \psi_{n',t}^{\Gamma_f} \rangle = \langle \psi_{n,u}^{\Gamma_d} | H' | \psi_{n',u}^{\Gamma_d} \rangle \delta_{d,f} \delta_{s,t}$$

vale para  $H' = H, H_0, H_R$  ou  $H_{S-O}$ . O sub-índice  $u$  refere-se a qualquer parceiro da representação irredutível  $\Gamma_d$  do grupo duplo.

As partes independentes do spin da hamiltoniana total são também invariantes sob as operações do grupo simples, valendo então a regra de seleção <sup>(21)</sup>

$$\langle \phi_{n,i}^{\Gamma_\alpha} | H'' | \phi_{n',j}^{\Gamma_\beta} \rangle = \langle \phi_{n,k}^{\Gamma_\alpha} | H'' | \phi_{n',k}^{\Gamma_\alpha} \rangle \delta_{\alpha\beta} \delta_{ij}$$

onde  $H'' = H_0$  ou  $H_R$ .

Ainda como  $\phi_{n,i}^{\Gamma\alpha}$  são escolhidos como autofunções de  $H_0$ , podemos escrever:

$$\langle \phi_{n,i}^{\Gamma\alpha} | H_0 | \phi_{n',j}^{\Gamma\beta} \rangle = E_n^0 \delta_{nn'} \delta_{\alpha\beta} .$$

O elemento de matriz da hamiltoniana relativística entre duas funções de base spinoriais é dada então por:

$$\langle \psi_{n,s}^{\Gamma d} | H | \psi_{n',t}^{\Gamma f} \rangle = \delta_{d,f} \delta_{s,t} \{ [E_n^0 \delta_{nn'} + \langle \phi_{n,k}^{\Gamma\alpha} | H_R | \phi_{n',k}^{\Gamma\alpha} \rangle] \delta_{\alpha\beta} + \langle \psi_{n,s}^{\Gamma d} | H_{s-0} | \psi_{n',s}^{\Gamma d} \rangle \} \quad (\text{IV.5})$$

A única parte do elemento de matriz que necessita ser diretamente calculada entre funções spinoriais é aquele proveniente do acoplamento spin-órbita. As partes que não dependem do spin são completamente determinadas pelos elementos de matriz desses termos entre as autofunções da hamiltoniana não relativística.

O cálculo dos elementos de matriz dos termos de Darwin e de massa-velocidade é simplificado devido ao caracter muffin-tin do potencial cristalino e porque esses elementos são calculados entre autofunções da hamiltoniana não relativística.

O caracter hermitiano do operador  $p^4$  requer que:

$$\langle \phi | p^4 | \phi' \rangle = \int \phi^* p^4 \phi' dv = \int (p^2 \phi^*) (p^2 \phi') dv$$

Ainda

$$\frac{p^2}{2m} \phi = (E_0 - V) \phi$$

Então para o termo de massa-velocidade, o elemento de matriz é dado por:

$$\langle \phi | \frac{p^4}{8m^3 c^2} | \phi' \rangle = (2mc^2)^{-1} \int (E_0 - V) (E_0' - V) \phi^* \phi' dv \quad (\text{IV.6})$$

O termo de Darwin pode ser escrito numa forma mais conveniente usando-se a relação:

$$\int \vec{\nabla} \cdot [\phi^* \phi' (\vec{\nabla} V)] dv = \int_{\text{superfície fechada}} (\phi^* \phi' \vec{\nabla} V) \cdot d\vec{s} = 0$$

Ainda,

$$\vec{\nabla} \cdot [\phi^* \phi' (\vec{\nabla} V)] = \phi^* \phi' (\vec{\nabla}^2 V) + (\vec{\nabla} V) \cdot (\vec{\nabla} \phi^*) \phi' + \vec{\nabla} V \cdot (\vec{\nabla} \phi') \phi^* .$$

Combinando estas equações, temos a expressão para o elemento de matriz do termo de Darwin:

$$\begin{aligned} \langle \phi | \frac{\hbar^2}{8m^2 c^2} \vec{\nabla}^2 V | \phi' \rangle &= - \frac{\hbar^2}{8m^2 c^2} \left\{ \int \phi^* (\vec{\nabla} V) \cdot \nabla \phi' dv + \right. \\ &\left. + \int (\vec{\nabla} \phi^*) \cdot (\vec{\nabla} V) \phi' dv \right\} \end{aligned} \quad (\text{IV.7})$$

Os elementos de matriz de  $H_R$  entre autofunções da hamiltoniana não relativística é então, a soma das Equações IV.6 e IV.7.

Na região de onda plana (fora das esferas APW) a contribuição da Equação IV.7 é nula porque o potencial é constante nesta região e a da Equação IV.6 é pequena e facilmente calculável. Na região dentro das esferas, devido à simetria esférica do potencial, pode-se fazer simplificações no cálculo.

A simetria esférica do potencial dentro de cada esfera APW permite que o operador spin-órbita seja escrito em termos do operador momento angular ao redor do centro da esfera:

$$\begin{aligned} H_{S-O} &= \frac{\bar{\alpha}^2}{4} \vec{\sigma} \cdot [\vec{\nabla} V \times \vec{p}] = \frac{\bar{\alpha}^2}{4} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \vec{\sigma} \cdot \vec{L} = \\ &= \frac{\bar{\alpha}^2}{4} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \left( \frac{1}{2} \sigma_+ L_- + \frac{1}{2} \sigma_- L_+ + \sigma_z L_z \right), \end{aligned}$$

em unidades atômicas, sendo

$$\bar{\alpha} = \frac{1}{137} \text{ a constante de estrutura fina.}$$

Como na região fora das esferas o potencial cristalino é constante, não temos contribuição desta região aos elementos de matriz do termo spin-órbita. Precisamos considerar apenas a região dentro das esferas.

A função de onda relativística normalizada dentro das esferas é dada por:

$$\psi_{n,s}^{\Gamma_d}(\vec{k}_0, \vec{r}) = \sum_{\ell=0}^{\infty} \frac{u_{\ell,p,En}(\vec{r}')}{u_{\ell,p,En}(R_p)} \sum_{m=-\ell}^{\ell} Y_{\ell,m}(\theta, \phi) \ell^{i\vec{k}_0 \cdot \vec{r}_p} \left\{ \alpha A_{\ell,m}^{\Gamma_d;s,n}(p) + \beta B_{\ell,m}^{\Gamma_d;s,n}(p) \right\} \quad (IV.8)$$

onde

$$A_{\ell,m}^{\Gamma_d;s,n}(p) = \sum_i C_{s,i}^{\Gamma_d, \Gamma_\alpha} N^{-1} C_{\ell,m}^{\Gamma_\alpha;i}(p)$$

$$B_{\ell,m}^{\Gamma_d;s,n}(p) = \sum_i D_{s,i}^{\Gamma_d, \Gamma_\alpha} N^{-1} C_{\ell,m}^{\Gamma_\alpha;i}(p)$$

$$C_{\ell,m}^{\Gamma_\alpha;i}(p) = \sum_{t, \vec{k}} C_{i,t}^{\Gamma_\alpha, n}(k) 4\pi i^\ell j_\ell(k R_p) \sum_R \ell^{i(R\vec{k} - \vec{k}_0) \cdot \vec{r}_p} \times \Gamma_\alpha(R)_{i,t}^* \left\{ Y_{\ell,m}(\theta_{R\vec{k}}, \phi_{R\vec{k}}) \right\}$$

A expressão (IV.8) foi obtida normalizando-se a função de onda relativística dada por (IV.2) e escrevendo-se a função de onda não relativística normalizada como combinações lineares de SAPW's consideradas dentro da esfera.

Os harmônicos-esfericos são expressos em termos de ângulos medidos em relação ao centro da esfera, portanto são autofunções do momento angular  $\vec{L}$  em torno do centro da esfera:

$$L_z Y_{\ell,m}(\theta, \phi) = m Y_{\ell,m}(\theta, \phi)$$

$$L_{\pm} Y_{\ell,m}(\theta, \phi) = [\ell(\ell+1) - m(m\pm 1)]^{1/2} Y_{\ell, m\pm 1}(\theta, \phi)$$

As funções de spin  $\alpha$  e  $\beta$  são funções próprias de  $\vec{\sigma}$ :

$$\sigma_z \alpha = \alpha \quad \sigma_z \beta = -\beta$$

$$\sigma_+ \alpha = 0 \quad \sigma_+ \beta = 2\alpha$$

$$\sigma_- \alpha = 2\beta \quad \sigma_- \beta = 0$$

Então, o elemento de matriz do termo spin-órbita entre duas



funções que se transformam de acordo com a mesma representação ( $\Gamma_d$ ) e o mesmo parceiro (s), dentro da esfera P é: (28)

$$\begin{aligned} \frac{1}{N} \langle \psi_{n,s}^{\Gamma_d} | H_{S-O} | \psi_{n',s}^{\Gamma_d} \rangle &= \frac{\alpha^2}{4} \sum_{\ell=0}^{\infty} \int_0^{R_P} r dr \frac{dV}{dr} \times \\ &\times \frac{u_{\ell,p,En}^{\Gamma_d}(r')}{u_{\ell,p,En}^{\Gamma_d}(R_P)} \times \frac{u_{\ell,p,En'}^{\Gamma_d}(r')}{u_{\ell,p,En'}^{\Gamma_d}(R_P)} \sum_{m=-\ell}^{\ell} \left\{ m \left[ (A_{\ell,m}^{\Gamma_d;s,n})^* \times \right. \right. \\ &\times A_{\ell,m}^{\Gamma_d;s,n'} - (B_{\ell,m}^{\Gamma_d;s,n})^* B_{\ell,m}^{\Gamma_d;s,n'} \left. \right] + [\ell(\ell+1) - m(m+1)]^{1/2} \times \\ &\times (A_{\ell,m}^{\Gamma_d;s,n})^* B_{\ell,m+1}^{\Gamma_d;s,n'} + [\ell(\ell+1) - m(m-1)]^{1/2} (B_{\ell,m}^{\Gamma_d;s,n}) \times \\ &\left. \times A_{\ell,m-1}^{\Gamma_d;s,n'} \right\} \end{aligned} \quad (IV.9)$$

Desde que a expressão acima se anula para  $\ell = 0$ , a somatória pode ser iniciada com  $\ell = 1$ . Porém, como as correções relativísticas dependem fortemente do caracter do momento angular das funções de onda, somente o termo  $\ell = 1$  da expressão acima dá uma contribuição significativa para o elemento de matriz. Porisso basta calcular os coeficientes para  $\ell = 1$  das funções de base espinoriais e calcular o termo para  $\ell = 1$  na expressão (IV.9). Isto reduz bastante o tempo computacional. Pela mesma razão, na expressão dos elementos de matriz de  $H_R$  basta calcular os termos  $\ell = 0, 1$  e  $2$ .

#### IV.4) Resultados

Usando-se a teoria exposta acima, constroeu-se a hamiltoniana relativística e calcula-se os seus elementos de matriz entre as funções de onda relativísticas. Uma vez diagonalizada esta matriz obtêm-se os autovalôres e as autofunções da hamiltoniana relativística.

Os resultados obtidos para os níveis de energia no ponto  $\Gamma$  com a correção dos termos de Darwin e de massa-velocidade são mostrados na Tabela IV.1. Alguns níveis obtidos inicialmente no ponto  $\Gamma$  fo-

Tabela IV.1 - Níveis de energia no ponto  $\Gamma$ , com correções de Darwin e de massa-velocidade.

|                               | E (Ry)  |                 | E (ev)  |
|-------------------------------|---------|-----------------|---------|
| $\Gamma_{12,2}$               | 1.0211  | $\Gamma_{12,2}$ | 13.886  |
| $\Gamma_{15,3}$               | 0.6710  | $\Gamma_{15,3}$ | 9.125   |
| $\Gamma_{1,3}$                | 0.6311  | $\Gamma_{1,3}$  | 8.582   |
| gap $\Gamma_{15,2}$           | 0.5088  | $\Gamma_{15,2}$ | 6.919   |
| inver-<br>tido $\Gamma_{1,2}$ | 0.3983  | $\Gamma_{1,2}$  | 5.416   |
|                               | 0       |                 | 0       |
| $\Gamma_{1,1}$                | -0.2860 | $\Gamma_{1,1}$  | -3.889  |
| $\Gamma_{15,1}$               | -0.8036 | $\Gamma_{15,1}$ | -10.928 |
| $\Gamma_{12,1}$               | -0.8118 | $\Gamma_{12,1}$ | -11.039 |

ram desprezados nestas correções por se encontrarem muito longe dos níveis do gap. A todos os níveis desta tabela deve-se somar o valor do potencial constante  $V_m = -1.230$  Ry.

Vemos pela tabela que o efeito das correções de Darwin e de massa-velocidade, foi deslocar de pequenas quantidades os vários níveis de energia. Ainda, elas afetam muito mais  $\Gamma_{1,2}$  do que  $\Gamma_{15,2}$ , provocando uma inversão ainda maior no gap (passa a  $0.1105$  Ry =  $1.5$  eV). Os níveis com grande percentagem de onda plana nas funções de onda ( $\Gamma_{1,1}$ ,  $\Gamma_{15,2}$  e  $\Gamma_{15,3}$ ) não sofrem grande alteração (vide Tabela III.4). Os níveis mais afetados são aqueles correspondentes à funções de onda mais localizadas perto dos núcleos, levando até a uma inversão entre  $\Gamma_{15,3}$  e  $\Gamma_{1,3}$ .

As correções relativísticas desdobram os níveis de energia degenerados e ainda reduzem o número de simetrias possíveis. Antes tínhamos cinco representações irredutíveis no ponto  $\Gamma$  e agora temos apenas três:  $\Gamma_6$ ,  $\Gamma_7$  e  $\Gamma_8$ . O desdobramento dos níveis se dá da seguinte forma.

$$\begin{aligned} \Gamma_1 &\rightarrow \Gamma_6 \\ \Gamma_{15} &\rightarrow \begin{cases} \Gamma_7 \\ \Gamma_8 \text{ (bidimensional)} \end{cases} \\ \Gamma_{12} &\rightarrow \Gamma_8 \end{aligned}$$

Quando se leva em conta a correção spin-órbita, a distribuição correta dos níveis de energia deve ser:

$$\begin{aligned} &\Gamma_6 \\ &\Gamma_8 \\ &\Gamma_7 \\ &[\Gamma_6] \\ &[\Gamma_8] \\ &[\Gamma_7] \\ &\Gamma_6 \end{aligned}$$

onde  $\Gamma_8 - \Gamma_7$  é o splitting spin-órbita, e  $\Gamma_6 - \Gamma_8$  é o gap. A distribuição desses níveis por nós obtida foi:

$$\begin{array}{c}
 \Gamma_8 \\
 \Gamma_7 \\
 \Gamma_6 \\
 \left. \begin{array}{c} \Gamma_8 \\ \Gamma_7 \\ \Gamma_6 \end{array} \right\} \text{ gap invertido.} \\
 \Gamma_6
 \end{array}$$

Era de se esperar que o splitting spin-órbita do InSb sendo muito grande compensasse a inversão dos níveis  $\Gamma_{1,2}$  e  $\Gamma_{15,2}$ , levando a um valor correto do gap de energia. Tal porém não ocorreu, havendo um abaixamento muito grande do nível  $\Gamma_{1,2}$ . O splitting spin-órbita se dá na ordem correta, sendo que seu valor quantitativo por nós obtido é comparável aos valores encontrados em literatura (5,6,7).

## CAPÍTULO V

### Ionicidade

#### V.1) Introdução

Os semicondutores apresentam, de um modo geral, dois tipos principais de ligações químicas: iônica e covalente.

Se um átomo de um par interatua é eletropositivo e o outro eletronegativo, tal que o primeiro perde um elétron de valência para o segundo, então a força entre os componentes do par é devida à atração eletrostática (coulombiana) entre os dois íons opostamente carregados e uma ligação do tipo iônica é formada. Como resultado desta transferência de elétrons de valência, cada íon tende a ficar rodeado por íons de carga oposta, enquanto que íons de mesma carga ocupam posições mais distantes. Nesta ligação há tendência de serem completadas camadas de elétrons. Um exemplo típico dessa ligação é o NaCl, onde temos um elétron na camada exterior do Na e sete no Cl. O único elétron do átomo de Na emigra para o átomo de Cl e forma lá uma camada fechada de oito elétrons, tal que íons positivos  $\text{Na}^+$  e íons negativos  $\text{Cl}^-$  são formados.

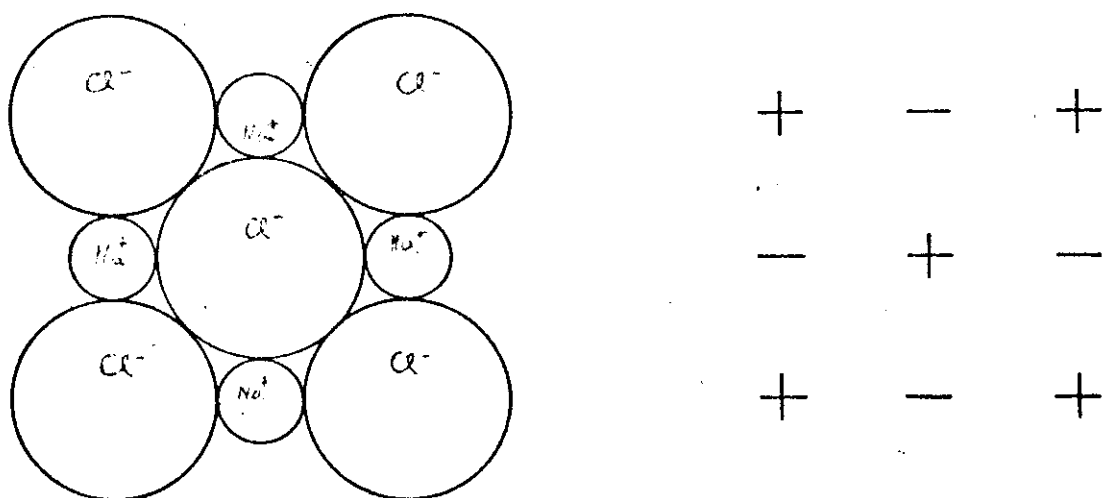


Figura V.1 - Ligação iônica

Na ligação covalente entre dois átomos, temos não uma transferência de elétrons, mas uma compartilhagem de elétrons fornecidos por um ou pelos dois átomos. Esta compartilhagem resulta da superposição dos orbitais, a qual diminui a energia do sistema.

Os semicondutores que possuem uma ligação puramente covalente são os pertencentes ao grupo IV da Tabela Periódica. Têm, portanto, quatro elétrons de valência. Se esses elétrons são compartilhados com os vizinhos mais próximos, teremos então, um grupo de oito elétrons associados a cada átomo e portanto uma estrutura estável. Na Figura V.2 temos uma representação esquemática desta ligação, onde cada linha representa um elétron compartilhado. Um exemplo de semicondutor tendo esta ligação é o Carbono.

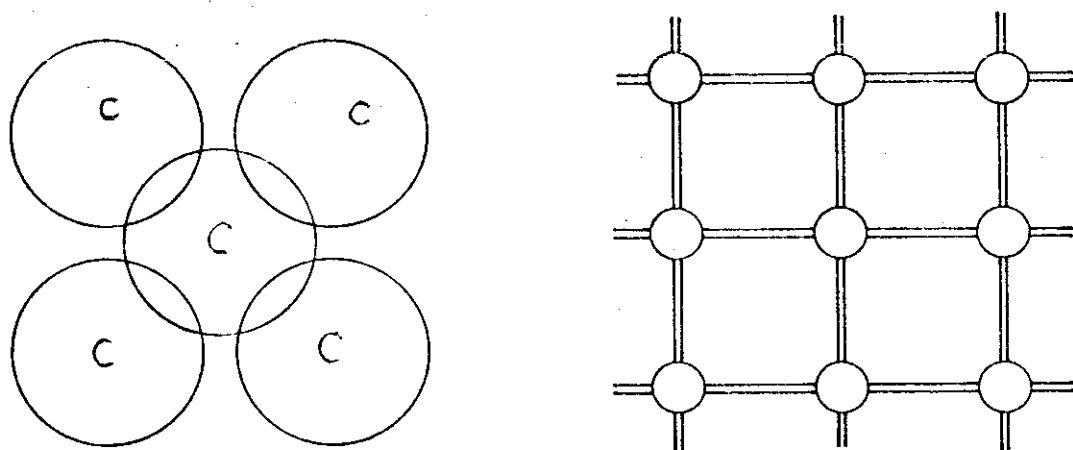


Figura V.2 - Ligação covalente

Na prática não há distinção clara entre sólidos covalentes e iônicos. Num composto II-VI ou III-V covalente sempre há um grau de ligação iônica.

Os semicondutores do grupo III-V, ao qual pertence o InSb, têm a ligação covalente predominante, mas possuem também uma ligação iônica. Que a ligação covalente é predominante resulta da sua estrutura cristalina (zinc-blende), muito similar à dos semi-condutores

do grupo IV, com cada átomo possuindo quatro vizinhos mais próximos (do outro tipo), os quais ocupam os vértices de um tetraedro regular.

No caso do InSb, para se ter grupos fechados de oito eletrons em cada ponto da rede, cada átomo da coluna V (Sb) deve ceder um eletron ao átomo da coluna III (In). Os pontos da rede são ocupados alternadamente por íons  $\text{In}^-$  e  $\text{Sb}^+$ . Assim, além da ligação covalente há também uma ligação iônica devida à atração eletrostática entre os íons. Na Figura V.3 temos uma representação esquemática bidimensional da estrutura do InSb.

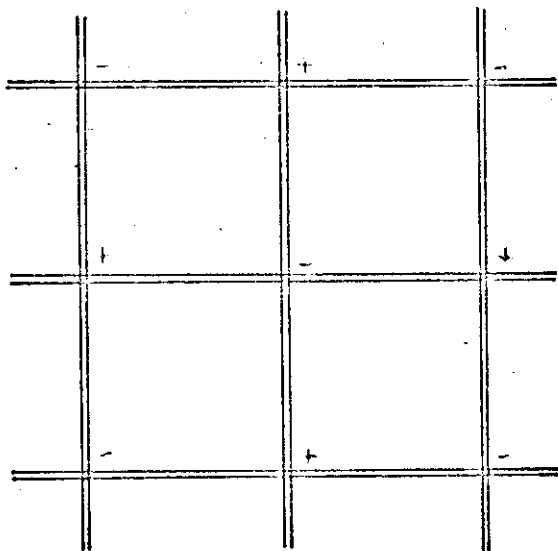


Figura V.3 - Representação esquemática da estrutura do InSb

Tendo em vista esse caráter iônico da ligação do InSb, decidiu-se efetuar o cálculo dos níveis de energia no ponto  $\Gamma$  com um potencial cristalino que levasse em conta a ionicidade. Assim sendo, em lugar de considerarmos átomos neutros de In e Sb, partimos de átomos com um certo grau de ionicidade.

Phillips<sup>(29)</sup>, em seu trabalho sobre a ionicidade de ligações químicas em cristais, apresenta alguns valores do grau de ionicida-

de para o InSb, calculadas através das diversas teorias ali apresentadas. Com base nesses dados, tomamos o valor de 30% para a ionicidade do InSb, ou seja, para o In consideramos um ion negativo com 3.3 eletrons de valência (em lugar de três) e para o Sb, um ion positivo com 4.7 eletrons de valência (em lugar de cinco).

## V.2) Potencial Cristalino Iônico

Os potenciais atômicos dos íons  $\text{In}^-$  e  $\text{Sb}^+$  foram determinados pelas equações de Hartree-Fock-Slater e calculados pelo esquema de Herman-Skillman, conforme já descrito no Capítulo III.

O potencial coulombiano, que difere do potencial visto por um eletron pelo tôrmo de exchange, é dado por:

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

conforme Equação (III.4).

No potencial cristalino, devido à natureza iônica do cristal, devemos incluir agora o efeito de Madelung,  $V_M = -\frac{4z\alpha}{\sqrt{3}a}$ , onde

$\alpha = 1.6381$  é a constante de Madelung para a estrutura zinc-blende (30)

$z$  é a ionicidade do composto

$a$  é a constante da rede ( $6.47877 \text{ \AA}$ ). (22)

Inicialmente a energia de Madelung é somada ou subtraída ao potencial coulombiano iônico original. Essa energia representa a soma da contribuição de todos os íons vizinhos na aproximação pontual. (31)

Para os íons de  $\text{Sb}^+$

$$V(\vec{r}) = V(\text{coulombiano Herman-Skillman})_{\text{Sb}^+} - V_M$$

Para os íons de  $\text{In}^-$

$$V(\vec{r}) = V(\text{coulombiano Herman-Skillman})_{\text{In}^-} + V_M$$

Em seguida, somamos à cada potencial acima a média esférica



dos potenciais coulombiano, corrigida da forma assintótica  $\pm \frac{2}{r}$ , de acôrdo com o mêtodo de Löwdin (32).

Como resultado temos a mēdia esfērica do potencial coulombiano centrado, por exemplo, no íon  $Sb^+$ , escolhido como origem:

$$\begin{aligned} \tilde{V}_{c_1}(r) = & V_{c_1}(r) + \frac{4\alpha Z}{\sqrt{3}a} + \sum_{n,i} \frac{N_i}{2ra_i} \int_{|a_i-r|}^{|a_i+r|} (V_{c_n}(r') \pm \\ & \pm \frac{2}{r'}) r' dr' \end{aligned} \quad (V.1)$$

onde a soma  $i$  se refere ã todos os íons vizinhos e  $n$  ao tipo de íon  $n = 1, Sb^+$  ;  $n = 2, In^-$

Ã este potencial coulombiano somamos o potencial de exchange

$$V_{exch} = - 6 |3\rho_m(r)/8\pi|^{1/3}$$

onde  $\rho_m(r)$  é a mēdia esfērica das densidades de carga, somada também sôbre todos os íons mais prôximos.

Temos então, que o potencial cristalino de cada íon é dado por:

$$\begin{aligned} V_n(\vec{r}) = & V_{c_n}(\vec{r}) \pm \frac{4\alpha Z}{\sqrt{3}a} + \sum_{i,n} \int_{|a_i-r|}^{|a_i+r|} (V_{c_n}(r') \pm \frac{2}{r'}) \times \\ & \times r' dr' - 6 |3\rho_m(r) \frac{1}{8\pi}|^{1/3} . \end{aligned} \quad (V.2)$$

Para o número, o tipo de vizinhos e a distância de cada camada de vizinhos, para cada íon tomado como origem, usamos as quatro primeiras camadas da Tabela III.1, pois as camadas extras afetam pouco os resultados finais.

Os raios das esferas APW são determinados pelo ponto de cruzamento dos potenciais cristalinos, em tôrno dos íons de  $In$  e  $Sb$ , na direção  $\{1\ 1\ 1\}$ .

Os valores obtidos foram:

$$\text{raio do } In^- = 2.310 \text{ ua}$$

$$\text{raio do } Sb^+ = 2.993 \text{ ua}$$

O potencial cristalino iônico na superfície das esferas APW

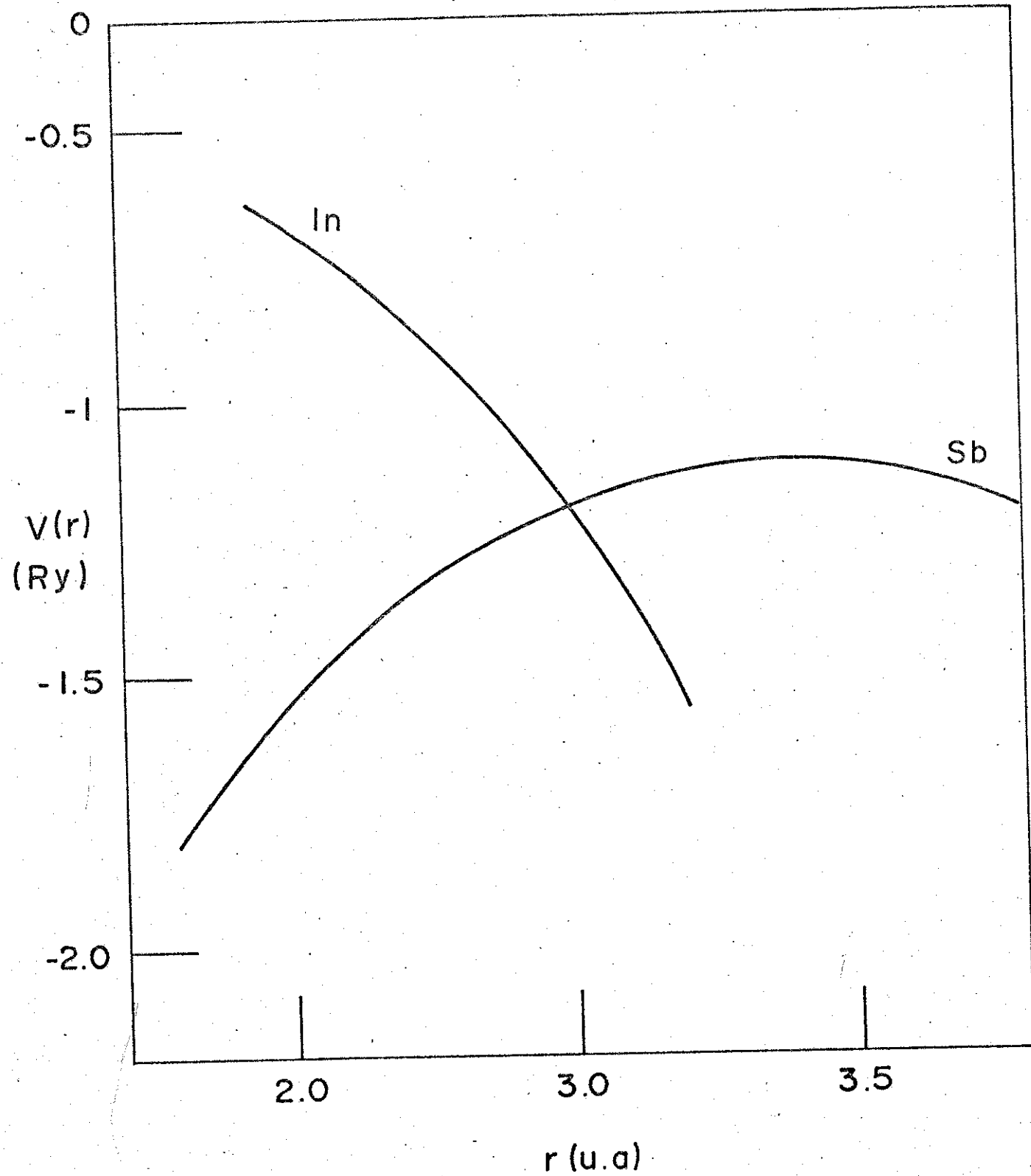


Fig. V.4 - Potencial Cristalino do  $\text{In}^- \text{Sb}^+$  e Raio das Esferas APW

obtido foi:

$$V_c = -1.190 \text{ Ry} .$$

O potencial constante na região fora das esferas, tomado como a média do potencial cristalino iônico em cerca de 700 pontos desta região, deu o seguinte valor:

$$V_m = -0.8132 \text{ Ry} .$$

O potencial cristalino para o  $\text{In}^- \text{Sb}^+$  é mostrado na Figura V.4.

Na Tabela V.1 mostramos os valores dos raios das esferas APW e de  $V_c$  e  $V_m$  para o InSb neutro e para o  $\text{In}^- \text{Sb}^+$ .

|         | InSb      | $\text{In}^- \text{Sb}^+$ |
|---------|-----------|---------------------------|
| raio In | 2.583 ua  | 2.310 ua                  |
| raio Sb | 2.720 ua  | 2.993 ua                  |
| $V_c$   | -1.288 Ry | -1.190 Ry                 |
| $V_m$   | -1.230 Ry | -0.8132 Ry                |

Tabela V.1 - Comparação dos parâmetros usados para o InSb e  $\text{In}^- \text{Sb}^+$ .

Vemos que os raios das esferas APW e o potencial na superfície dessas esferas variam da ordem de 10%, enquanto que o potencial médio varia de 42%.

### V.3) Níveis de Energia do $\text{In}^- \text{Sb}^+$

Usando o método descrito nos Capítulos II e III, foram calculados os níveis de energia correspondentes ao gap, no ponto  $\Gamma$ , para diversos valores do potencial constante fora das esferas APW. Esta variação do potencial constante foi feita para verificar se era

obtida uma distribuição correta dos níveis de energia (desinverção do gap) e na tentativa de reproduzir o gap experimental.

O potencial constante que melhor reproduz o valor do gap experimental ( $0.23 \text{ eV} = 0.017 \text{ Ry}$ ) é o de  $-1.100 \text{ Ry}$ , dando um erro da ordem de 5% em relação ao gap experimental ( $0.0186 \text{ Ry}$ ). Os resultados obtidos para as diversas representações no ponto  $\Gamma$  encontram-se na Tabela V.2. A todos os valores desta Tabela deve-se somar  $V_0 = -1.100 \text{ Ry}$ .

Na Tabela V.3 mostramos a variação dos níveis  $\Gamma_{1,2}$  e  $\Gamma_{15,2}$  com o potencial constante. Vemos que a inversão desses níveis se mantém para o potencial na superfície das esferas. Para potenciais maiores estabelece-se a ordem correta dos níveis de energia. A variação desses níveis com  $V_0$  não é linear, como mostrado na Figura V.5.

| $V_0$           | -0.595<br>(1/2 superfície<br>das esferas) | -0.8132<br>(média fora<br>das esferas) | -1.100<br>(gap experi-<br>mental) | -1.190<br>(superfície<br>das esferas) |
|-----------------|---|--|-----------------------------------|---------------------------------------|
| $\Gamma_{1,2}$  | -0.3895                                   | -0.4957                                | -0.6554                           | -0.7900                               |
| $\Gamma_{15,2}$ | -0.5760                                   | -0.6097                                | -0.6740                           | -0.7400                               |

Tabela V.3 - Variação dos níveis do gap com  $V_0$ .

Nas Figuras V.6 mostramos os gráficos das derivadas logarítmicas em função da energia para  $V_0 = -0.595 \text{ Ry}$ .

Tabela V.2 - Níveis de energia do  $\text{In}^{-}\text{Sb}^{+}$  no ponto  $\Gamma$ .

| E (Ry)                  |         | E (eV)          |         |
|-------------------------|---------|-----------------|---------|
| $\Gamma_{15,5}$         | 1.3783  | $\Gamma_{15,5}$ | 18.744  |
| $\Gamma_{25,1}$         | 1.3359  | $\Gamma_{25,1}$ | 18.168  |
| $\Gamma_{12,2}$         | 1.0356  | $\Gamma_{12,2}$ | 14.084  |
| $\Gamma_{1,4}$          | 1.0172  | $\Gamma_{1,4}$  | 13.833  |
| $\Gamma_{15,4}$         | 0.9207  | $\Gamma_{15,4}$ | 12.521  |
| $\Gamma_{1,3}$          | 0.8876  | $\Gamma_{1,3}$  | 11.971  |
| $\Gamma_{15,3}$         | 0.6734  | $\Gamma_{15,3}$ | 9.158   |
| gap $\Gamma_{1,2}$      | 0.4446  | $\Gamma_{1,2}$  | 6.046   |
| correto $\Gamma_{15,2}$ | 0.4260  | $\Gamma_{15,2}$ | 5.793   |
|                         | 0       |                 | 0       |
| $\Gamma_{1,1}$          | -0.3195 | $\Gamma_{1,1}$  | -4.345  |
| $\Gamma_{15,1}$         | -0.8352 | $\Gamma_{15,1}$ | -11.358 |
| $\Gamma_{12,1}$         | -0.8357 | $\Gamma_{12,1}$ | -11.365 |

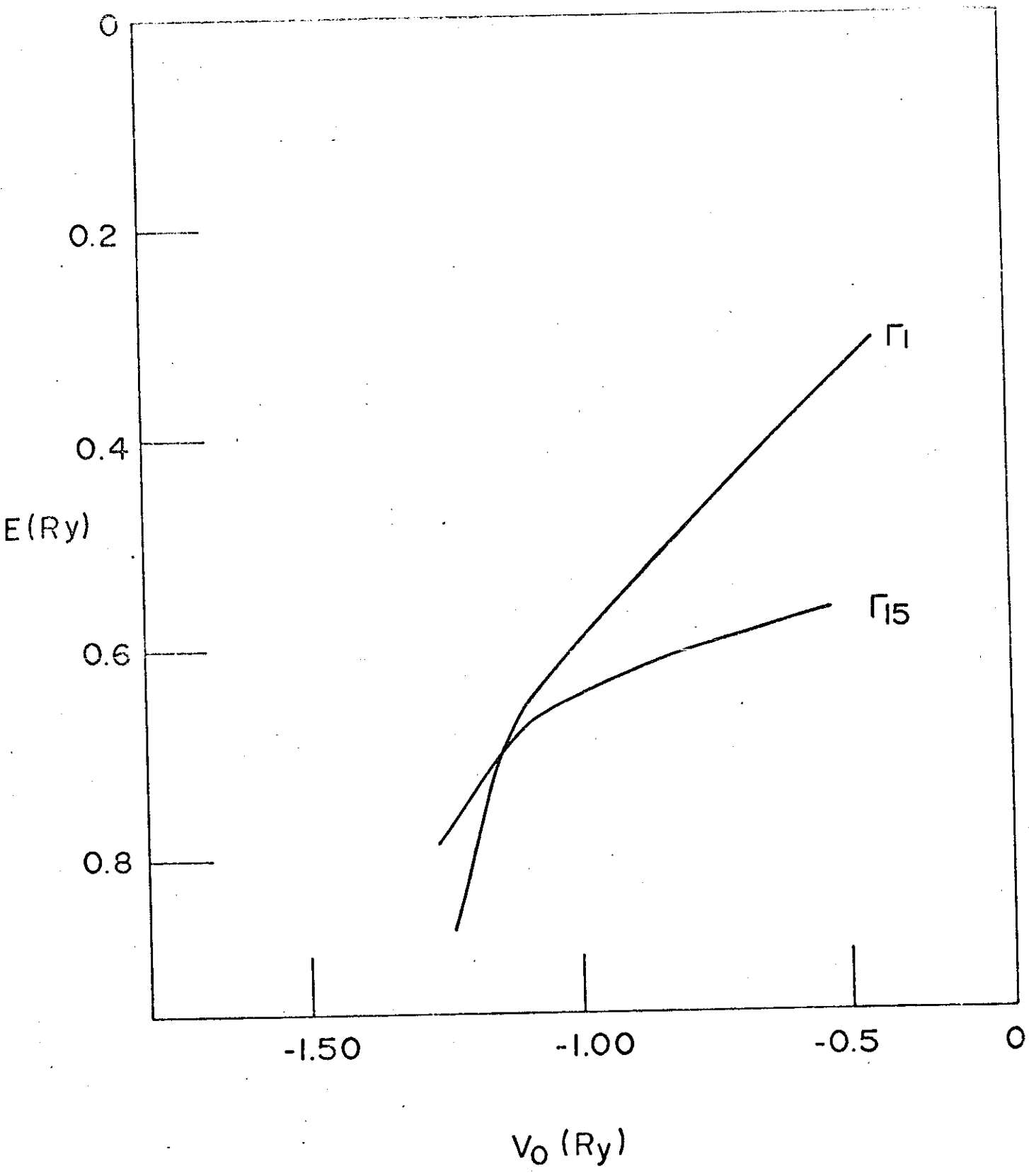
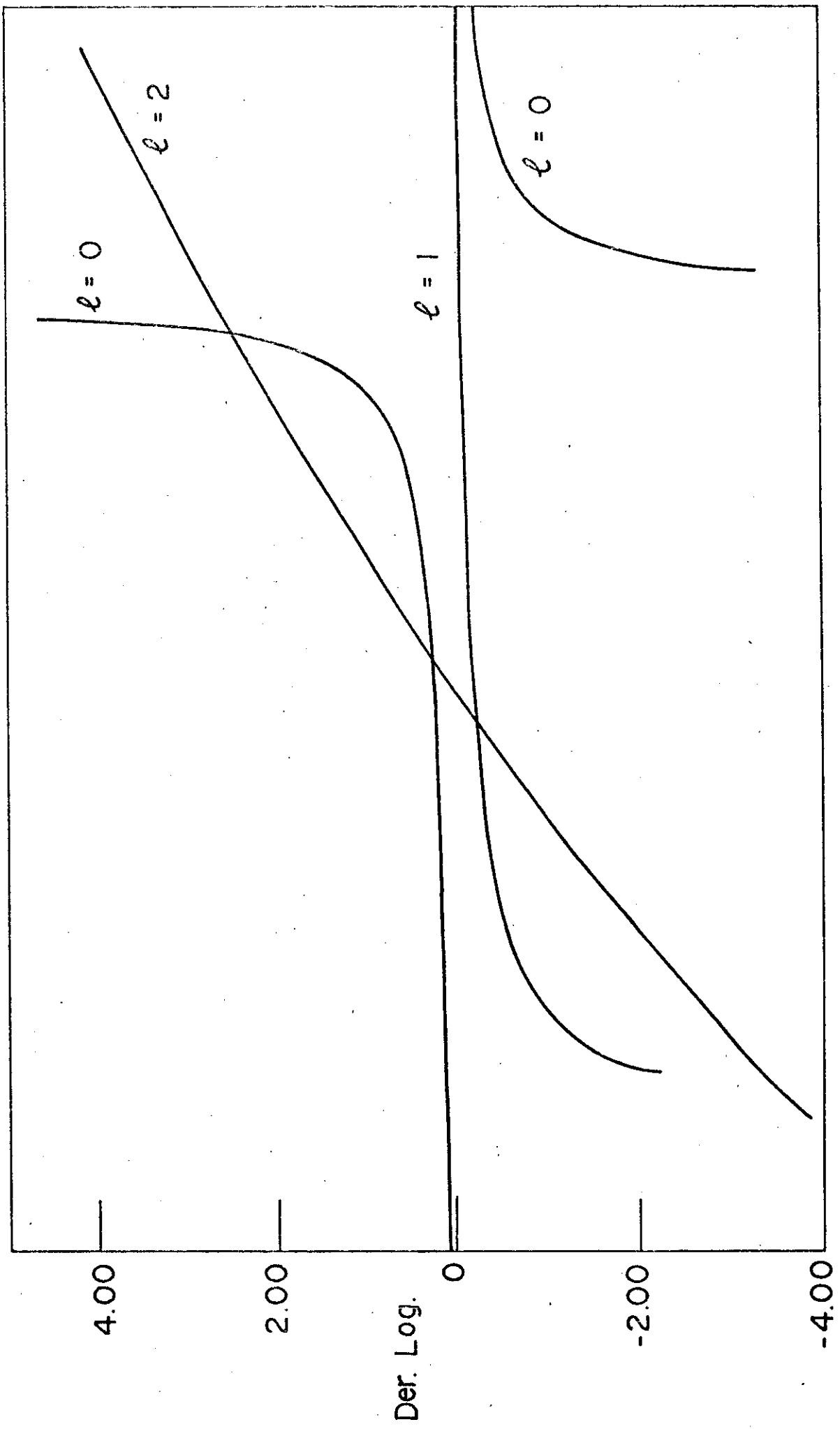


Fig. V.5 - Variação dos Níveis do Gap. com  $V_0$



E

Fig. V.6.a - Derivadas Logarítmicas para o  $Sb^+$

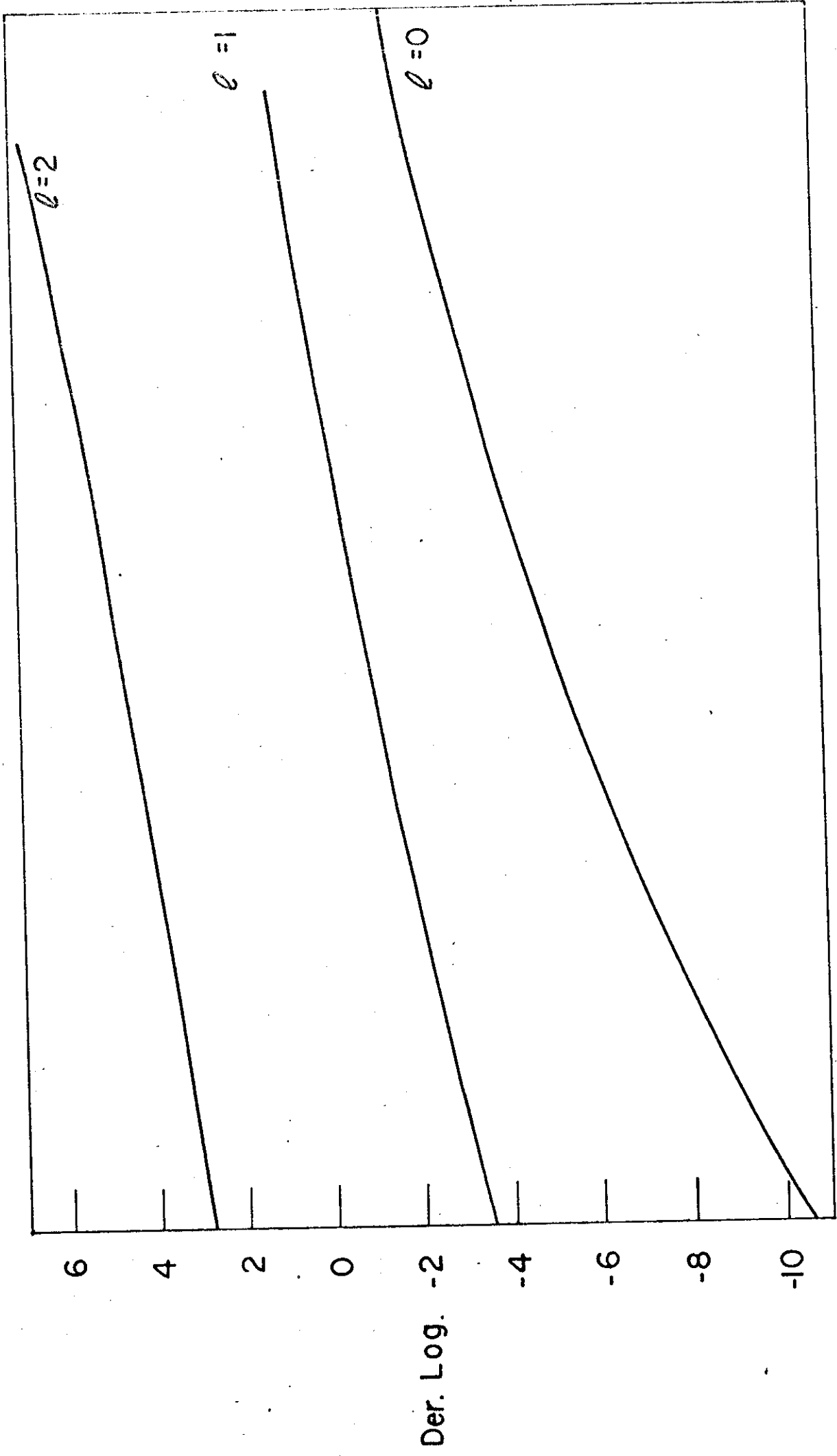


Fig.V6 b - Derivadas Logarítmicas para o  $In^-$



## CAPÍTULO VI

### Conclusões

Ao analisarmos os resultados apresentados no presente trabalho, notamos que:

1) O cálculo realizado com o potencial cristalino obtido dos potenciais atômicos de Herman-Skillman não apresenta bons resultados, tanto no que se refere aos níveis de energia quanto às funções de onda.

2) A introdução da ionicidade, tornando o potencial cristalino mais real, melhora consideravelmente a distribuição dos níveis de energia, obtendo-se o gap experimental. Podemos dizer ainda que a fração de ionicidade da ligação química do InSb poderia ser melhor determinada de modo a se obter o gap experimental com um potencial mais representativo da parte fora das esferas APW, ou seja, o potencial médio dessa região.

3) Se levarmos em conta as correções relativísticas para o  $\text{In}^-\text{Sb}^+$ , o potencial constante para o qual se obteve o gap experimental, pode não ser o mesmo. Ou seja, obteremos o gap para um potencial mais representativo da região fora das esferas APW.

4) Cálculo de faixas de energia são especialmente difíceis para materiais de gap estreito, devido à grande precisão que é requerida. Cálculos de faixas baseados em primeiros princípios geralmente apresentam uma precisão que é da própria ordem de grandeza, ou às vezes menor, do gap de energia.

5) O InSb, de estrutura zinc-blende, apresenta pequeno fator de empilhamento. O método APW aplicado a outros materiais do mesmo tipo apresentou resultados que evidenciam claramente a necessidade de correções ao potencial muffin-tin, tanto na parte fora das esferas APW como no interior das mesmas.

6) Justifica-se portanto um cálculo autoconsistente do potencial cristalino: partindo-se de um dado potencial, calculam-se as funções de onda que são utilizadas num novo cálculo do potencial, repetindo-se o processo até a convergência, isto é, até que o potencial de partida e o potencial recalculado não difiram significativamente entre si.

BIBLIOGRAFIA

- 1) R.K. Willardson and A.C. Beer - Physics of III-V Compounds, Academic Press, New York - London, 1966.
- 2) G. Dresselhaus, A.F. Kip, C. Kittel and Wagoner - Phys. Rev., 98, 556 (1955).
- 3) H.Y. Fan and G.W. Gobeli - Bull. Americ. Phys. Soc. 3 111 (1956).
- 4) V. Roberts and J.E. Quarrington - J. Electronics, 1, 152 (1958).
- 5) E.O. Kane - J. Phys. Chem. Solids - 1, 249 (1957).
- 6) R.L. Zucca and Y.R. Shen - Phys. Rev. B, 1, 2668 (1970).
- 7) M. Cardona, K. Shaklle and F. Pollak - Phys. Rev., 154, 696 (1967).
- 8) M.L. Cohen and T.K. Bergstresser - Phys. Rev., 141, 789 (1966).
- 9) C.V. Alvarez, J.P. Walter, R.W. Boyd and M.L. Cohen - J. Phys. Chem. Solids, 34, 337 (1973).
- 10) C.W. Higginbotham, F.H. Pollak and M. Cardona - Proceedings of IX International Conference on the Physics of Semiconductors, Moscow, 1968.
- 11) O. Madelung and J. Treusch - Proceedings of IX International Conference on the Physics of Semiconductors, Moscow, 1968.
- 12) J.C. Slater - Phys. Rev., 51, 846 (1937).
- 13) D.R. Hartree - Proc. Cambridge Phil. Soc. 24, 111 (1928).
- 14) J.C. Slater and H.M. Krutter - Phys. Rev. 47, 559 (1935).
- 15) J.C. Slater - Phys. Rev. 81, 385 (1951).
- 16) W. Kohn and L. Sham - Phys. Rev., 140, A1133 (1965).
- 17) L.G. Ferreira, J. Phy. Chem. Solids, 30, 1113 (1969).
- 18) T. Loucks, Augmented Plane Wave Method, W.A. Benjamin, Inc. - New York.
- 19) D. Lida - Tese de Mestrado, USP (1972).

- 20) J.D. Jackson - Classical Electrodynamics, J. Wiley & Sons, Inc. New York (1967).
- 21) E.P. Wigner - Group theory and its application to the Quantum Mechanics of Atomic Spectra - Academic Press, New York (1959).
- 22) G. Giesecke and H. Pfister - Acta Cryst. 11, 369 (1958).
- 23) F. Herman and S. Skillman - Atomic Structure Calculations - Prentice Hall - New Jersey (1962).
- 24) D. Long - Energy Bands in Semiconductors.
- 25) M. Cardona - J. Phys. Chem. Solids - 24, 1543 (1963).
- 26) J.B. Conklin, Jr. - Ph.D. Thesis - MIT (1964).
- 27) J.D. Bjorken and S.D. Drell - Relativistic Quantum Mechanics - Mc Graw-Hill, 1964.
- 28) J.B. Conklin, Jr., L.E. Johnson and G.W. Pratt, Jr. - Phys. Rev. 137, A1282 (1965).
- 29) J.C. Phillips - Rev. of Modern Phys., 42, 317 (1970).
- 30) C. Kittel - Introduction to Solids State Physics - J. Wiley and Sons (1966).
- 31) P.D. De Cicco - Phys. Rev. 153, 931 (1967).
- 32) P.O. Löwdin, Adv. Physics 5, 1 (1956).