

ESTA TESE FOI SUBMETIDA À COMISSÃO EXAMINADORA, CONSTITUÍDA
DOS PROFESSORES RAMAZANA GAZZINELLI, MANOEL LOPES DE SIQUEI
RA E DÉLVIO ELISIO LABOZZE E VALLI, ORIENTADOR DO CANDIDATO,
EM DIA 26 DE DEZEMBRO DE 1969, SENDO SENDO O CANDIDATO APRO-
VADO, LAUREANDO-SE DESTA FORMA AO GRÁU DE "MESTRE EM FÍSICA"
DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS.

Belo Horizonte, 29 de dezembro de 1969.

Del. Gab - Vall
Ramazana Gazzinelli
Udhipueller
Ramiro Augusto de Souza

BANDAS DE ENERGIA DOS SEMICONDUTORES
PbTe, PbSe e PbS COM MODELO DE
POTENCIAL A TRÊS PARÂMETROS

Tese de Mestrado apresentada ao Ins-
tituto de Ciências Exatas da UFMG

Nilton Penha Silva

ac 5448

U. F. M. G. - BIBLIOTECA UNIVERSITÁRIA



00116638211

NÃO DANIFIQUE ESTA ETIQUETA

C. i. n.
=/04/06

AGRADECIMENTOS

Agradeço

ao Professor Dálvio Elísio Laborne e Valle, pela sugestão e orientação dêste trabalho;

ao Professor Manoel Lopes Siqueira, pelas valiosas discussões e incentivo, que tornaram possível êste trabalho;

ao Professor Márcio Quintão Moreno e Professor Ramayana Gazzinelli, pelos ensinamentos e incentivos;

ao Instituto de Ciências Exatas da UFMG, na pessoa do seu Diretor, Professor Francisco de Assis Magalhães Gomes, pelo apoio, durante o curso e trabalho;

ao Centro de Cálculo Eletrônico da Escola de Engenharia da UFMG, pelo processamento de dados;

a Coordenação do Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela ajuda financeira, durante o curso de Mestrado;

ao Conselho de Pesquisas da UFMG, pela ajuda financeira que possibilitou a impressão dêste trabalho;

a Maria Auxiliadora Dias Penha, pelo apoio, compreensão e dedicação constantes;

a Alencastro Valle de Carvalho, pelas discussões e amizade;

ao Dr. Décio J. Marri, pelos auxílios proporcionados à confecção gráfica dêste trabalho;

a Carlos Alberto Ferreira Lima, Sra. Carmen Carvalho de Lena e demais pessoas, que de diversos modos ajudaram na impressão dêste trabalho.

S I N O P S E

Usando o método das ondas planas simetrizadas e um modelo simples de potencial, a três parâmetros, que consiste de poços retangulares, envolvendo cada átomo e um potencial delta repulsivo, centrado nos núcleos, simulamos os semicondutores PbTe, PbSe e PbS. Os resultados para as bandas de energia estão em concordância com os dados experimentais. A mesma natureza para as transições nos três compostos é encontrada, em compatibilidade com a relação experimental entre elas e o parâmetro da rede cristalina.

S U M Á R I O

	<u>Pag</u>
CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO.....	4
CAPÍTULO II - ONDAS PLANAS SIMETRIZADAS.....	6
II-1 - Operações de Simetria - Grupo Espacial.....	6
II-2 - Zona de Brillouin.....	8
II-3 - Grupo do Vetor de Onda.....	10
II-4 - Ondas Planas Simetrizadas.....	12
CAPÍTULO III - MATRIZ DO HAMILTONIANO - MODELO DO POTENCIAL.....	18
III-1 - Fatoramento da Matriz do Hamiltoniano.....	18
III-2 - Modelo do Potencial.....	23
III-3 - Elementos de Matriz do Hamiltoniano.....	27
CAPÍTULO IV - CÁLCULO DAS ENERGIAS.....	31
IV-1 - Quadri-vetores de Γ , L e X.....	31
IV-2 - Cálculo dos Níveis de Energia.....	49
IV-3 - Energias do PbTe.....	52
IV-4 - Energias dos PbSe e PbS.....	54
CAPÍTULO V - RESULTADO E CONCLUSÕES.....	56
APÊNDICE A-1.....	69
APÊNDICE A-2.....	70
APÊNDICE A-3.....	73
BIBLIOGRAFIA.....	75

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

Os sais de chumbo, PbTe, PbSe e PbS são semicondutores parcialmente polares que se cristalizam na estrutura do NaCl. Eles têm sido bastante estudados ultimamente e estes estudos são praticamente conclusivos no que diz respeito a identificação do topo da banda de valência e do mínimo de banda de condução, no ponto L da Zona de Brillouin. O interesse que se tem de estudar estes três semicondutores juntos, advém do fato de eles terem propriedades bem afins⁽¹¹⁾ e além disso, as transições óticas processadas nêles obedecem a relações simples⁽¹²⁾ ao se passar do PbTe para o PbSe e PbS. Disto podemos inferir que a natureza das transições seja a mesma e que a configuração das suas bandas de energia seja bastante semelhante.

O propósito dêste trabalho é simular estes três semicondutores, a partir de um modelo de potencial simples, que consiste de poços retangulares, nas posições dos átomos e pulsos positivos de Dirac, no centro dêles. êste modelo-, já usado com sucesso em diversos outros semicondutores⁽⁸⁾ depende de dois parâmetros, relacionados com os poços retangulares e um relacionamento com o pulso positivo, sendo, no total, três parâmetros ajustáveis, para cada composto.

No capítulo II apresentamos o procedimento geral de teoria de grupos para se conseguir as ondas planas simetrizadas.

No capítulo III expandimos a função de onda do problema em ondas planas simetrizadas e fatoramos a matriz do Hamiltoniano. Explicamos o modelo de potencial e calculamos o elemento

de matriz do Hamiltoniano do problema.

No capítulo IV apresentamos os quadrivetores dos pontos de maior simetria da Zona de Brillouin dos nossos semicondutores e apresentamos o procedimento do cálculo dos seus níveis de energia.

No capítulo V apresentamos e discutimos os resultados. Com o potencial a dois parâmetros, simulamos o PbTe. Com o potencial dependendo de três parâmetros, simulamos, com melhor resultado, o PbTe e também o PbSe e o PbS.

CAPÍTULO II

ONDAS PLANAS SIMETRIZADAS

1 - OPERAÇÕES DE SIMETRIA - GRUPO ESPACIAL

O conhecimento das operações de simetria de um cristal, bem como de suas propriedades é de extrema importância para a resolução de problemas relacionados com o estudo de bandas de energia. Isto se deve ao fato de que o Hamiltoniano destes problemas comuta com as operações de simetria do cristal. Daí podemos escolher funções de onda que diagonalizam simultaneamente todas as operações de simetria e o Hamiltoniano. Com a utilização da teoria de grupos (1, 2, 3) somos levados a uma série de simplificações nos cálculos.

Os tipos fundamentais de operações de simetria de um cristal são as translações e as rotações. Estas, simbolizadas por R_λ , quando aplicadas a uma função $\psi(\vec{r})$ dão (1)

$$R_\lambda \psi(\vec{r}) = \psi(\alpha^\lambda \vec{r}) \quad \text{II-1}$$

onde α^λ é uma matriz real ortogonal, de modo que

$$(\alpha^\lambda)^{-1} = (\widetilde{\alpha^\lambda})$$

ou

$$(\alpha^\lambda)^{-1}_{sr} = \alpha^\lambda_{rs} \quad \text{II-2}$$

Se x_1, x_2 e x_3 são as componentes de \vec{r} , podemos ainda escrever (II-1) na seguinte forma:

$$R_\lambda \psi(x_1, x_2, x_3) = \psi(x'_1, x'_2, x'_3) \quad \text{II-3}$$

onde

$$x'_s = \sum \alpha^\lambda_{sr} x_r \quad \text{II-4}$$

Se a operação R_λ é uma rotação pura, o determinante de α^λ é +1; se ela é uma rotação imprópria, isto é, uma rotação mais uma reflexão num plano perpendicular ao eixo de rotação, o determinante é -1.

O conjunto das translações e rotações combinadas constituem um grupo $(1,3)$. É o grupo espacial do cristal em questão. Um elemento genérico neste grupo pode ser simbolizado por

$$[R_\lambda | \vec{T}_n] \quad \text{II-5}$$

\vec{T}_n é o vetor translação, definido por

$$\vec{T}_n = \sum_i n_i \vec{t}_i \quad (i = 1, 2, 3) \quad \text{II-6}$$

onde n_i são números inteiros e \vec{t}_i são os vetores primitivos da rede cristalina.

A aplicação de (II-5) a uma função $\psi(x_1, x_2, x_3)$ dá

$$[R_\lambda | \vec{T}_n] \psi(x_1, x_2, x_3) = \psi(x_1', x_2', x_3') \quad \text{II-7}$$

onde

$$x_s' = \sum_R \alpha_{sr}^\lambda x_r + \tau_s^\lambda + (\vec{T}_n)_s \quad \text{II-8}$$

Este resultado pode ser posto também na forma

$$[R_\lambda | \vec{T}_n] \psi(x_1, x_2, x_3) = \psi(\alpha^\lambda \vec{r} + \vec{\tau}^\lambda + \vec{T}_n) \quad \text{II-9}$$

O vetor $\vec{\tau}^\lambda$ é uma translação não-primitiva associada à operação R_λ . Os grupos espaciais se classificam em simórficos e não simórficos. Se as translações não-primitivas são nulas para todas as rotações R_λ , o grupo se diz simórfico. Caso contrário ele se diz não-simórfico.

O tipo de estrutura cristalina com a qual lidamos neste trabalho tem um grupo espacial simórfico. Logo, para nós,

$$[R_\lambda | \vec{T}_m] \psi(\vec{r}) = \psi(\alpha^\lambda \vec{r} + \vec{T}_m) \quad \text{II-10}$$

Fazendo $\vec{T}_m = 0$, teremos as operações do subgrupo das rotações ou subgrupo de ponto

$$[R_\lambda | 0] \quad \text{II-11}$$

Fazendo $R_\lambda = R_1 =$ identidade, teremos o subgrupo das translações

$$[R_1 | \vec{T}_m] \quad \text{II-12}$$

As operações do subgrupo das translações, aplicadas a $\psi(\vec{r})$ dão

$$[R_1 | \vec{T}_m] \psi(\vec{r}) = \psi(\vec{r} + \vec{T}_m) \quad \text{II-13}$$

2 - ZONA DE BRILLOUIN

Se $\psi(\vec{r})$ é a função de onda do elétron, no método de aproximação de um elétron, então

$$|\psi(\vec{r} + \vec{T}_m)| = |\psi(\vec{r})| \quad \text{II-14}$$

Isto significa que a densidade de probabilidade de localização do elétron tem que ter a simetria de translação da rede cristalina. Assim a função $\psi(\vec{r})$ deve ser colocada na forma

$$\psi(\vec{r} + \vec{T}_m) = e^{i\theta} \psi(\vec{r}) \quad \text{II-15}$$

ou

$$[R_1 | \vec{T}_m] \psi(\vec{r}) = e^{i\theta} \psi(\vec{r}) \quad \text{II-16}$$

onde θ pode ser posto como $\vec{k} \cdot \vec{T}_m$. Então,

$$[R_1 | \vec{T}_m] \psi(\vec{r}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{T}_m} \psi(\vec{r}) \quad \text{II-17}$$

O vetor \vec{k} é usualmente chamado de vetor de onda. Uma operação do

translações. O subgrupo das translações então é abeliano, isto é, as representações irredutíveis são unidimensionais. Cada uma das representações irredutíveis é caracterizada por um vetor \vec{k} . Assim as representações irredutíveis das translações são as representações \vec{k} . Então \vec{k} é um bom número quântico do problema. A função $\psi(\vec{r})$, auto-função das translações, passa a se escrever $\psi_{\vec{k}}(\vec{n})$.

Interessante é que podemos colocar a função $\psi_{\vec{k}}(\vec{n})$ na forma

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{n}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{n}} \mu_{\vec{k}}(\vec{n}) \quad \text{II-18}$$

onde $\mu_{\vec{k}}(\vec{n}) = \mu_{\vec{k}}(\vec{n} + \vec{T}_n)$, ou seja $\mu_{\vec{k}}(\vec{n})$ é uma função periódica de \vec{n} . A relação (II-18) é conhecida como teorema de Bloch.

O estudo do vetor de onda \vec{k} e de suas propriedades, leva à idéia da rede recíproca, um importante conceito que foi introduzido por Gibbs e cuja aplicação à cristalografia foi primeiramente feita por Ewald.

A rede recíproca pode ser dada por três vetores primitivos \vec{b}_1, \vec{b}_2 e \vec{b}_3 análogos a \vec{t}_1, \vec{t}_2 e \vec{t}_3 , tais que

$$\vec{t}_i \cdot \vec{b}_j = \delta_{ij} 2\pi \quad \text{II-19}$$

Cada \vec{b}_j é perpendicular a dois \vec{t}_i com índices diferentes e cada \vec{b}_i e \vec{t}_i são recíprocos, no sentido de que seu produto escalar é a unidade. Nesta rede recíproca um vetor translação é dado por

$$\vec{K}_m = m_1 \vec{b}_1 + m_2 \vec{b}_2 + m_3 \vec{b}_3 \quad \text{II-20}$$

onde m_i são inteiros. De modo análogo ao que se faz na rede cristalina, pode-se definir na rede recíproca, uma célula de Wigner-Seitz. Uma célula de Wigner-Seitz na rede recíproca é conhecida com o nome de primeira Zona de Brillouin ou simplesmente Zona de Brillouin.

Os vetores \vec{k} e \vec{k}_0 , na rede recíproca, relacionados por

$$\vec{k} = \vec{k}_0 + \vec{K}_m \quad \text{II-21}$$

são indistinguíveis, pois

$$e^{i\vec{k} \cdot \vec{T}_m} = e^{i\vec{k}_0 \cdot \vec{T}_m} e^{i\vec{K}_m \cdot \vec{T}_m} = e^{i\vec{k}_0 \cdot \vec{T}_m} \quad \text{II-22}$$

tendo em vista (II-6), (II-19) e (II-20). Assim as autofunções do operador $[R_\lambda | \vec{T}_m]$, $\psi_{\vec{k}_0}(\vec{n})$ e $\psi_{\vec{k}}(\vec{n})$, onde \vec{k} é dado por (II-21), possuem o mesmo autovalor $e^{i\vec{k}_0 \cdot \vec{T}_m} = e^{i\vec{k} \cdot \vec{T}_m}$. Isto vem mostrar que vetores \vec{k} , fora da Zona de Brillouin são equivalentes a vetores \vec{k}_0 , dentro dela, desde que satisfaçam a relação (II-21). Assim podemos focalizar nossa atenção apenas na primeira Zona de Brillouin. Trabalhamos então com vetores \vec{k}_0 "reduzidos". A primeira Zona de Brillouin é por isto chamada também de Zona de Brillouin Reduzida.

3 - GRUPO DO VETOR DE ONDA

Se $\psi_{\vec{k}_0}(\vec{n})$ é auto-função para o subgrupo das translações deve sê-lo também para o grupo espacial (simórfico). Assim vamos aplicar uma operação genérica $[R_\lambda | \vec{T}_m]$ do grupo espacial à função $\psi_{\vec{k}_0}(\vec{n})$, levando em consideração (II-18):

$$\begin{aligned} [R_\lambda | \vec{T}_m] \psi_{\vec{k}_0}(\vec{n}) &= [R_\lambda | \vec{T}_m] e^{i\vec{k}_0 \cdot \vec{n}} \mu_{\vec{k}_0}(\vec{n}) = \\ &= e^{i\vec{k}_0 \cdot (\alpha^\lambda \vec{n} + \vec{T}_m)} \mu_{\vec{k}_0}(\alpha^\lambda \vec{n} + \vec{T}_m) = \\ &= e^{i\vec{k}_0 \cdot \alpha^\lambda \vec{n}} e^{i\vec{k}_0 \cdot \vec{T}_m} \mu_{\vec{k}_0}(\alpha^\lambda \vec{n} + \vec{T}_m) \end{aligned} \quad \text{II-23}$$

O produto escalar $\vec{k}_0 \cdot \alpha^\lambda \vec{n}$ fica inalterado se aplicarmos a ambos os vetores \vec{k}_0 e $\alpha^\lambda \vec{n}$ a operação $(R_\lambda)^{-1}$. Logo,

$$\vec{k}_0 \cdot \alpha^\lambda \vec{n} = (\alpha^\lambda)^{-1} \vec{k}_0 \cdot (\alpha^\lambda)^{-1} \alpha^\lambda \vec{n} = (\alpha^\lambda)^{-1} \vec{k}_0 \cdot \vec{n} \quad \text{II-24}$$

$$[R_\lambda | \vec{T}_m] \psi_{\vec{k}_0}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}_0 \cdot \vec{T}_m} e^{i(\alpha^\lambda)^{-1} \vec{k}_0 \cdot \vec{r}} \mu_{\vec{k}_0}(\alpha^\lambda \vec{r} + \vec{T}_m) \quad \text{II-25}$$

Se a operação considerada é uma translação, isto é, $[R_\lambda | \vec{T}_m]$ a função de onda $\psi_{\vec{k}_0}(\vec{r})$ fica apenas multiplicada por uma constante, já que $\mu_{\vec{k}_0}(\vec{r})$ é uma função periódica. Se a operação é particularmente uma operação do grupo de ponto, $[R_\lambda | 0]$, vem que

$$[R_\lambda | 0] \psi_{\vec{k}_0}(\vec{r}) = e^{i(\alpha^\lambda)^{-1} \vec{k}_0 \cdot \vec{r}} \mu_{\vec{k}_0}(\alpha^\lambda \vec{r}) \quad \text{II-26}$$

ou

$$[R_\lambda | 0] \psi_{\vec{k}_0}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}_0^\lambda \cdot \vec{r}} \mu_{\vec{k}_0}(\alpha^\lambda \vec{r}) \quad \text{II-27}$$

onde
$$\vec{k}_0^\lambda = (\alpha^\lambda)^{-1} \vec{k}_0$$

De acôrdo com (II-18), uma auto-função do grupo espacial pertencente ao vetor de onda \vec{k}_0^λ pode ser escrita como

$$\psi_{\vec{k}_0^\lambda}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}_0^\lambda \cdot \vec{r}} \mu_{\vec{k}_0^\lambda}(\vec{r}) \quad \text{II-28}$$

Comparando (II-28) com (II-27) e identificando $\mu_{\vec{k}_0^\lambda}(\vec{r})$ com $\mu_{\vec{k}_0}(\alpha^\lambda \vec{r})$ (ambas são periódicas - é o que basta) vem que,

$$[R_\lambda | 0] \psi_{\vec{k}_0}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}_0^\lambda \cdot \vec{r}} \mu_{\vec{k}_0^\lambda}(\vec{r})$$

ou

$$[R_\lambda | 0] \psi_{\vec{k}_0}(\vec{r}) = \psi_{\vec{k}_0^\lambda}(\vec{r}) \quad \text{II-29}$$

Isto significa justamente que o resultado de uma operação do grupo de ponto sobre a função $\psi_{\vec{k}_0}(\vec{r})$ gera uma nova função $\psi_{\vec{k}_0^\lambda}(\vec{r})$, onde \vec{k}_0^λ é um vetor de onda que sofreu a operação inversa. Isto dito de outro modo, quer dizer que uma rotação no vetor posição \vec{r} na rede cristalina equivale a uma rotação inversa sobre o vetor de onda \vec{k}_0 da rede recíproca.

Se
$$\vec{k}_0^\lambda = \vec{k}_0 + \vec{K}_m, \quad \text{II-30}$$

\vec{k}_0^λ e \vec{k}_0 são equivalentes, de acordo com (II-21) e (II-22). Então $\psi_{\vec{k}_0^\lambda}(\vec{r})$ e $\psi_{\vec{k}_0}(\vec{r})$ pertencem à mesma representação irredutível do subgrupo das translações. O Conjunto de operações $[R, |0]$ para as quais (II-30) ocorre, constitui um grupo de ponto especial. É o grupo do vetor de onda \vec{k}_0 .

Como o grupo do vetor de onda \vec{k}_0 é um subgrupo do grupo espacial (simórfico), as funções que são bases para suas representações irredutíveis também o são para representações irredutíveis do grupo espacial.

Cada vetor \vec{k}_0 tem o seu grupo de vetor de onda característico. Assim, por exemplo, o vetor que determina o centro da Zona de Brillouin, e, que pode ser representado por $\vec{k}_0 = (0, 0, 0)$ tem o grupo de vetor de onda, chamado O_h , para o caso da estrutura cristalina cúbica de faces centradas. Nesta mesma estrutura, o vetor $\vec{k}_0 = (1/2, 1/2, 1/2)$, tem o grupo D_{3d}

Se o vetor de onda \vec{k}_0 é qualquer, isto é, se ele determina uma posição não-especial na rede recíproca, a aplicação a ele de um número n de operações do grupo de ponto, vai gerar n vetores de onda distintos, naturalmente de mesmo módulo. Tal conjunto de vetores de onda é dito formar uma "estrêla". Se o vetor de onda \vec{k}_0 é especial, o número de vetores de onda distintos obtidos a partir das n operações do grupo é menor que n . Algumas operações do grupo repetirão o próprio vetor de onda \vec{k}_0 . O caso limite é o do vetor \vec{k}_0 nulo, que determina o centro da zona de Brillouin. Qualquer operação do grupo de ponto leva o vetor nele mesmo. A estrêla deste vetor de onda só tem um elemento.

quação de Schroedinger para um elétron num potencial periódico, típico de um cristal, consiste em expandir a função de onda do problema em uma soma de funções, que se transformem como as funções bases de uma representação irredutível do grupo espacial em questão. Há métodos que empregam ondas planas ortogonalizadas (OPW), ondas planas aumentadas (APW), etc... No nosso trabalho a função de onda é expandida em ondas planas simetrizadas.

Como as operações de simetria de um cristal comutam com o Hamiltoniano de um elétron do problema, qualquer solução da equação de Schroedinger, deve ter a mesma simetria de uma das funções bases para uma das representações irredutíveis do grupo espacial, isto é, elas devem se transformar como a i -ésima parceira da representação irredutível.

Vamos ao mecanismo de gerar ondas planas simetrizadas.

Seja R_λ um dos operadores de um dado grupo de ponto. Uma função u_i^M é dita ser uma função base para uma representação irredutível M do grupo de ponto, quando a aplicação de R_λ sobre ela dá uma combinação linear de funções onde j varre o conjunto de funções bases da mesma representação irredutível M . Matematicamente, isto equivale a

$$R_\lambda u_i^M = \sum_j M(R_\lambda)_{ji} u_j^M \quad \text{II-31}$$

onde $M(R_\lambda)_{ji}$ são os coeficientes da combinação linear e são elementos de matrizes, com número de linhas e colunas igual à dimensão da representação irredutível M .

Pode-se mostrar que se as funções u_i são soluções da equação de Schroedinger, então as funções correspondentes aos

pletos atômicos, sendo que a dimensão da representação irreduzível dá o número de estados degenerados.

Conhecendo as matrizes $M(R_\lambda)$ para todos os operadores do grupo, podemos, a partir de uma função qualquer ψ obter uma função com a simetria de uma das parcelas da representação irreduzível M . Tomamos as funções geradas a partir da aplicação de todas as operações do grupo e fazemos uma combinação linear delas, da seguinte maneira:

$$\phi_{ij}^M = \frac{d_M}{h} \sum_{\lambda} M(R_\lambda)_{ij}^* R_\lambda \psi \quad \text{II-32}$$

d_M e h são respectivamente a dimensão da representação e o número de operações do grupo. A relação acima define o operador projeção

$$P_{ij}^M = \frac{d_M}{h} \sum_{\lambda} M(R_\lambda)_{ij}^* R_\lambda \quad \text{II-33}$$

A função ϕ_{ij}^M se transforma como a função base para a representação M . Podemos ver isto, aplicando uma operação R_μ a ϕ_{ij}^M levando em consideração (II-31),

$$R_\mu \phi_{ij}^M = R_\mu \frac{d_M}{h} \sum_{\lambda} M(R_\lambda)_{ij}^* R_\lambda \psi = \frac{d_M}{h} \sum_{\lambda} M(R_\lambda)_{ij}^* R_\mu R_\lambda \psi \quad \text{II-34}$$

Como $R_\mu R_\lambda = R_\nu$, vem que $R_\lambda = R_\mu^{-1} R_\nu$ e daí podemos escrever que

$$M(R_\lambda)_{ij}^* = M(R_\mu^{-1} R_\nu)_{ij}^* = \sum_l M(R_\mu^{-1})_{il}^* M(R_\nu)_{lj}^* \quad \text{II-35}$$

Considerando que ⁽¹⁾

$$M(R_\mu^{-1})_{il}^* = M(R_\mu)_{li} \quad \text{II-36}$$

vem que

$$M(R_\mu^{-1} R_\nu)_{ij}^* = \sum_l M(R_\mu)_{li} M(R_\nu)_{lj}^* \quad \text{II-37}$$

$$R_\mu \phi_{ij}^M = \frac{dM}{h} \sum_\lambda M(R_\lambda)_{ij}^* R_\mu R_\nu \psi = \frac{dM}{h} \sum_{\lambda, \nu} M(R_\mu)_{ij} M(R_\nu)_{ij}^* R_\nu \psi =$$

$$= \sum_\lambda M(R_\mu)_{ij} \left(\frac{dM}{h} \sum_\nu M(R_\nu)_{ij}^* R_\nu \psi \right) = \sum_\lambda M(R_\mu)_{ij} \phi_{ij}^M \quad \text{II-38}$$

Se ψ é uma onda plana $e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$, ϕ_{ij}^M é uma onda plana simetrizada.

Uma operação do grupo de ponto, R_λ , aplicada a uma onda plana $e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$ gera uma nova onda plana de vetor $\vec{k}^\lambda = (\alpha^\lambda)^{-1} \vec{k}$. O efeito de uma operação translação sobre a onda plana $e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$ deve ser multiplicá-la por um fator $e^{i\vec{k} \cdot \vec{T}_m}$. Assim um operador no grupo espacial (simórfico) vai atuar sobre uma onda plana da seguinte maneira:

$$[R_\lambda | \vec{T}_m] e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} = e^{i\vec{k} \cdot \vec{T}_m} e^{i\vec{k}^\lambda \cdot \vec{r}} \quad \text{II-39}$$

Note o índice \vec{k}_0 sobre R_λ . Isto já significa que estamos concentrando nossa atenção para um dado \vec{k}_0 , dentro de zona de Brillouin. Os $[R_\lambda | 0]$ são operações do grupo do vetor de onda \vec{k}_0 . O \vec{k} da onda plana pode ser qualquer, por enquanto.

O operador projeção definido em (II-33), adaptado para o caso do grupo espacial aplicado em $e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$ deve gerar as nossas ondas planas simetrizadas,

$$\phi_{ij}^M = P_{ij}^M e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} = \frac{dM}{h} \sum_{\lambda, m} M([R_\lambda | \vec{T}_m])_{ij}^* [R_\lambda | \vec{T}_m] e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \quad \text{II-40}$$

O elemento de matriz $M([R_\lambda | \vec{T}_m])_{ij}$ do grupo espacial pode ser escrito como sendo o produto do elemento de matriz da operação $[R_\lambda | 0]$ do grupo de ponto \vec{k}_0 pelo fator $e^{i\vec{k}_0 \cdot \vec{T}_m}$. Logo o seu conjugado complexo pode ser colocado na forma

$$M([R_\lambda | \vec{T}_m])_{ij}^* = M([R_\lambda | 0])_{ij}^* e^{-i\vec{k}_0 \cdot \vec{T}_m}$$

$$\begin{aligned} \phi_{i\ell}^M &= \frac{d_M}{h} \sum_{\lambda, n} M([R_{\lambda}^{\vec{k}_0} | 0])_{i\ell}^* e^{-i\vec{k}_0 \cdot \vec{T}_m} [R_{\lambda}^{\vec{k}_0} | \vec{T}_m] e^{i\vec{k} \cdot \vec{n}} = \\ &= \frac{d_M}{h} \sum_{\lambda, n} M([R_{\lambda}^{\vec{k}_0} | 0])_{i\ell}^* e^{-i\vec{k}_0 \cdot \vec{T}_m} e^{i\vec{k} \cdot \vec{n}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{T}_m} \end{aligned} \quad \text{II-42}$$

Se o vetor \vec{k} da onda plana é do tipo $\vec{k}_m = \vec{k}_0 + \vec{K}_m$ e lembrando que

$$\vec{K} \cdot \vec{T}_m = 2\pi \beta_{mm} \quad \text{II-43}$$

onde β_{mm} é um número inteiro, em vista de (II-6), (II-19) e (II-20), a somatória da equação (II-42) fica:

$$\begin{aligned} \sum_{\lambda, n} M([R_{\lambda}^{\vec{k}_0} | 0])_{i\ell}^* e^{-i\vec{k}_0 \cdot \vec{T}_m} e^{i\vec{k}_m \cdot \vec{n}} e^{i\vec{k}_0 \cdot \vec{T}_m} e^{i\vec{K}_m \cdot \vec{T}_m} = \\ = N \sum_{\lambda} M([R_{\lambda}^{\vec{k}_0} | 0])_{i\ell}^* e^{i\vec{k}_m \cdot \vec{n}} \end{aligned} \quad \text{II-44}$$

O efeito da parte translacional do operador projeção é o de apenas multiplicar o resultado obtido pela parte rotacional por N , número de translações consideradas. Como multiplicar ou dividir tôdas as funções bases por um escalar N não afeta a sua propriedade de serem funções bases, podemos desconsiderar a parte translacional do operador projeção em (II-40). Assim temos:

$$\phi_{i\ell}^M = P_{i\ell}^M e^{i\vec{k}_m \cdot \vec{n}} = \frac{d_M}{h} \sum_{\lambda} M([R_{\lambda}^{\vec{k}_0} | 0])_{i\ell}^* [R_{\lambda}^{\vec{k}_0} | 0] e^{i\vec{k}_m \cdot \vec{n}} \quad \text{II-45}$$

Na verdade, a onda plana simetrizada $\phi_{i\ell}^M$ deve depender do índice m , que numera as ondas planas consideradas.

Para simplificar a notação, o operador projeção pode ser representado, também no nosso caso, na forma (II-33).

O número de ondas simetrizadas que se conseguem para

presentação M . Se M é unidimensional, só se tem uma onda plana simetrizada ϕ_{11}^M , para cada onda plana dada. Se M é tridimensional, por exemplo, teremos três conjuntos de ondas planas simetrizadas:

$$\left\{ \begin{array}{c} \phi_{11} \\ \phi_{21} \\ \phi_{31} \end{array} \right\}, \quad \left\{ \begin{array}{c} \phi_{12} \\ \phi_{22} \\ \phi_{32} \end{array} \right\} \text{ e } \left\{ \begin{array}{c} \phi_{13} \\ \phi_{23} \\ \phi_{33} \end{array} \right\}$$

II-46

Estes conjuntos podem ser linearmente independentes ou não, ou ainda nulos. Como veremos depois, isto vai depender da onda plana considerada.

CAPÍTULO III

MATRIZ DO HAMILTONIANO - MODELO DO POTENCIAL

1 - FATORAMENTO DA MATRIZ DO HAMILTONIANO

O Hamiltoniano de um elétron no potencial médio devido a todos os outros elétrons e a rede cristalina, desprezando efeitos relativísticos, é

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) \quad \text{III-1}$$

onde m é a massa do elétron e $V(\vec{r})$ é o potencial, que tem a periodicidade da rede. As soluções da equação de Schroedinger

$$\mathcal{H} \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r}) \quad \text{III-2}$$

devem ter a simetria do cristal, pois \mathcal{H} comuta com todas as suas operações de simetria. Uma vez resolvida a equação (III-2), os elétrons são colocados nos níveis de energia dos estados resultantes da solução, segundo a estatística de Fermi⁽¹⁸⁾.

Expandindo $\psi(\vec{r})$ em uma combinação linear de um conjunto completo de funções $f_m(\vec{r})$,

$$\psi(\vec{r}) = \sum_m c_m f_m(\vec{r}) \quad \text{III-3}$$

teremos um sistema de equações homogêneas

$$\sum_m c_m (\langle f_m | \mathcal{H} | f_m \rangle - E \langle f_m | f_m \rangle) = 0 \quad \text{III-4}$$

que colocado na forma matricial nos dá

$$HU = EU \quad \text{III-5}$$

operador Hamiltoniano e I é a matriz identidade.

A diagonalização da matriz do Hamiltoniano nos fornece os autovalores da energia. Na realidade, a matriz do Hamiltoniano é de ordem infinita. Podemos, no entanto, cortar a série (III-3) num ponto tal que se consiga boa convergência para os autovalores mais baixos. Tecnicamente, é importante escolher as $f_n(\vec{r})$ de modo que se tenha rápida convergência para matrizes relativamente pequenas, poupando assim tempo. Para o nosso caso, estas são ondas planas simetrizadas, que proporcionam uma convergência razoavelmente boa, conforme podemos constatar, através da tabela (IV-17).

O elemento de matriz genérico do Hamiltoniano, entre duas ondas planas simetrizadas $\phi_{i\ell}^M$ e $\phi_{j\ell}^{M'}$ pode ser escrito como

$$\langle \phi_{i\ell}^M | \mathcal{H} | \phi_{j\ell}^{M'} \rangle = H_{ns} \quad \text{III-6}$$

Substituindo em (III-6) as expressões para as ondas planas simetrizadas (II-45), temos:

$$\begin{aligned} H_{ns} &= \langle P_{i\ell}^M e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} | \mathcal{H} | P_{j\ell}^{M'} e^{i\vec{k}'\cdot\vec{r}} \rangle = \\ &= \langle \frac{dM}{h} \sum_{\lambda} M(R_{\lambda})_{i\ell}^* R_{\lambda} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} | \mathcal{H} | \frac{dM'}{h} \sum_{\gamma} M'(R_{\gamma})_{j\ell}^* R_{\gamma} e^{i\vec{k}'\cdot\vec{r}} \rangle \end{aligned} \quad \text{III-7}$$

Se aplicarmos R_{λ}^{-1} sobre as duas ondas planas, não haverá alteração no elemento de matriz do Hamiltoniano, pois qualquer operação de simetria comuta com o Hamiltoniano. Então, temos,

$$H_{ns} = \frac{dM}{h} \sum_{\lambda} M(R_{\lambda})_{i\ell} \frac{dM'}{h} \sum_{\mu} M'(R_{\lambda} R_{\mu})_{j\ell}^* \langle e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} | \mathcal{H} | R_{\mu} e^{i\vec{k}'\cdot\vec{r}} \rangle$$

onde fizemos $R_{\lambda}^{-1} R_{\gamma} = R_{\mu}$ III-8

Tomando agora

$$M'(R_{\lambda} R_{\mu})_{j\ell} = \sum_q M'(R_{\lambda})_{jq} M'(R_{\mu})_{qp} \quad \text{III-9}$$

e considerando o teorema geral de ortogonalidade dos elementos de matriz das representações irredutíveis de um grupo (1,2,3)

$$\sum_{\lambda} M(R_{\lambda})_{il} M'(R_{\lambda})_{jp}^* = \frac{h}{d_M} \delta_{MM'} \delta_{ij} \delta_{lp} \quad \text{III-10}$$

podemos escrever (III-8) assim:

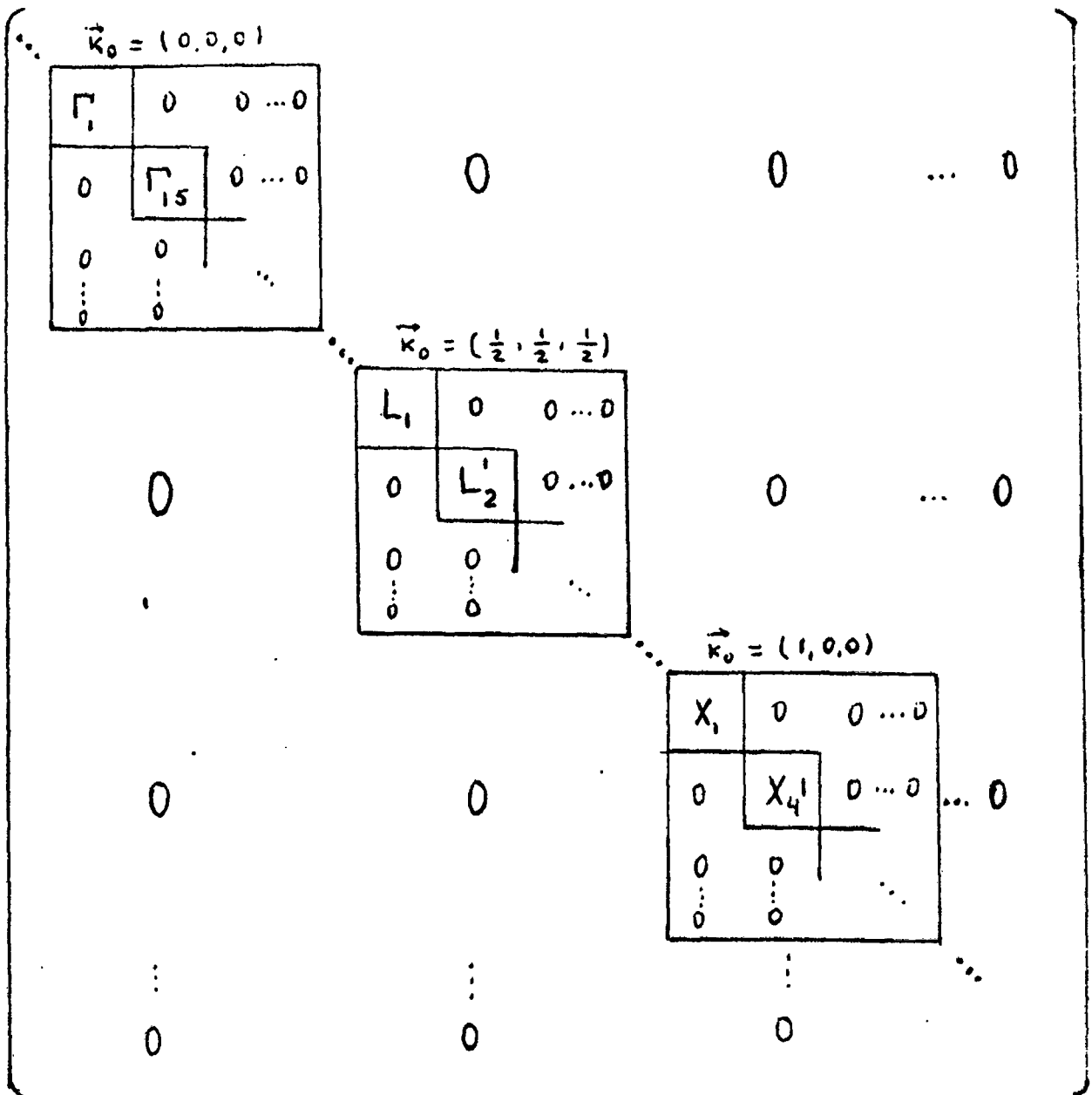
$$\begin{aligned} H_{ns} &= \frac{d_M d_{M'}}{h^2} \sum_{\lambda, \mu, \rho} M(R_{\lambda})_{il} M'(R_{\lambda})_{lp}^* M(R_{\mu})_{qp} \langle e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} | \mathcal{H} | R_{\mu} e^{i\vec{k}' \cdot \vec{r}} \rangle \\ &= \delta_{MM'} \delta_{ij} \frac{d_{M'}}{h} \sum_{\mu} M'(R_{\mu})_{lp}^* \langle e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} | \mathcal{H} | R_{\mu} e^{i\vec{k}' \cdot \vec{r}} \rangle \end{aligned} \quad \text{III-11}$$

De (III-1) podemos concluir que:

- i - não há elementos de matriz do Hamiltoniano entre funções bases de diferentes representações irredutíveis;
- ii - não há elementos de matriz do Hamiltoniano entre parcelas diferentes de uma mesma representação irredutível.
- iii - o elemento de matriz do Hamiltoniano independe da parcela; é o mesmo qualquer que seja i. Consequentemente, representações de dimensão maior que um dão origem a autovalores degenerados. A ordem da degenerescência é igual a dimensão da representação irredutível.

Estas conclusões nos levam ao fatoramento da matriz do Hamiltoniano. Ela fica subdividida em menores matrizes ao longo da diagonal. Podemos diagonalizá-la apenas para cada representação irredutível de cada grupo do vetor de onda \vec{k}_0 . Assim mesmo, dentro de cada representação irredutível, diagona-

Esquemáticamente, a matriz do Hamiltoniano fica:



III-12

3.
 Cada matriz acima correspondente a cada representação irreduzível M tem d_M matrizes não nulas ao longo da sua diago-

Em vista de que a matriz do Hamiltoniano pode ser diagonalizada, para $i = 1$, de cada representação irredutível de cada grupo de vetor de onda \vec{k}_0 , separadamente, podemos, então, caracterizar as nossas ondas planas simetrizadas, apenas pelas três componentes do vetor de onda \vec{k}_m e o índice j da coluna, segundo a qual ela se transforma. Assim a onda plana simetrizada pode ser representada por um quadrivetor:

$$|\vec{k}_m j\rangle = A_{\vec{k}_m j} P_{ij} e^{i\vec{k}_m \cdot \vec{r}} = A_{\vec{k}_m j} \frac{dM}{h} \sum_{\lambda} M(R_{\lambda})^*_{ij} R_{\lambda} e^{i\vec{k}_m \cdot \vec{r}} \quad \text{III-13}$$

onde $A_{\vec{k}_m j}$ é a constante de normalização, que pode ser determinada tornando-se

$$\langle \vec{k}_m j | \vec{k}_m j \rangle = 1 \quad \text{III-14}$$

levando (III-13) em (III-14) e desenvolvendo temos

$$\begin{aligned} 1 &= |A_{\vec{k}_m j}|^2 \frac{dM}{h} \sum_{\mu} M(R_{\mu})^*_{ij} \langle e^{i\vec{k}_m \cdot \vec{r}} | R_{\mu} e^{i\vec{k}_m \cdot \vec{r}} \rangle = \\ &= |A_{\vec{k}_m j}|^2 \frac{dM}{h} \sum_{\mu} M(R_{\mu})^*_{ij} \int_{\text{célula primitiva}} e^{i(\vec{k}_m^{\mu} - \vec{k}_m) \cdot \vec{r}} d\tau \end{aligned} \quad \text{III-15}$$

A integral acima é nula para $\vec{k}_m^{\mu} \neq \vec{k}_m$ e igual ao volume Ω_0 da célula primitiva para $\vec{k}_m^{\mu} = \vec{k}_m$. Assim,

$$|A_{\vec{k}_m j}| = \left[\frac{dM}{h} \sum_{\mu} M(R_{\mu})^*_{ij} \Omega_0 \delta_{\vec{k}_m^{\mu}, \vec{k}_m} \right]^{-\frac{1}{2}} \quad \text{III-16}$$

O volume de célula primitivos para os nossos cristais (PbS, PbSe e PbTe) é $\frac{a^3}{4}$ onde a é o parâmetro da rede. Assim a constante de normalização dos nossos quadrivetores é da forma

$$|A_{\vec{k}_m j}| = a^{-\frac{3}{2}} \left[\frac{4h}{dM \sum_{\mu} M(R_{\mu})^*_{ij} \delta_{\vec{k}_m^{\mu}, \vec{k}_m}} \right]^{\frac{1}{2}} \quad \text{III-17}$$

ou

desde que se faça

$$|C_{\vec{k}_m j}| = \left[\frac{4h}{d_M \sum_{\mu} M(R_{\mu})^*_{jj} \delta_{\vec{k}_m, \vec{k}_m}} \right] \quad \text{III-19}$$

É bom notar que entre todos os quadrivetores que podemos ter, muitos são linearmente dependentes. Tomamos então apenas aqueles que são linearmente independentes para a resolução do problema. Podemos mostrar que para estes quadrivetores ⁽⁸⁾

$$\langle \vec{k}_m j | \vec{k}_{m'} j' \rangle = \delta_{|\vec{k}_m j\rangle, |\vec{k}_{m'} j'\rangle} \quad \text{III-20}$$

2 - MODELO DO POTENCIAL

O maior problema no cálculo de bandas de energia tem sido o potencial cristalino. Aqui usamos um modelo que consiste em imaginar poços retangulares na posição dos átomos e mais um pulso positivo de potencial no centro de cada poço ⁽⁸⁾. Tridimensionalmente estes poços são esferas de potencial, as quais se tomam com raios iguais de tal forma que não haja "overlap" entre elas. No caso dos sais de chumbo PbTe, PbSe e PbS, que têm a estrutura do tipo NaCl (fig. III-1), os raios são iguais a $a/4$, onde a é a constante da rede. Poços que representam átomos diferentes têm profundidades diferentes. Fora deles o potencial é considerado nulo. Veja as figuras III-2, III-3, III-4 e III-5.

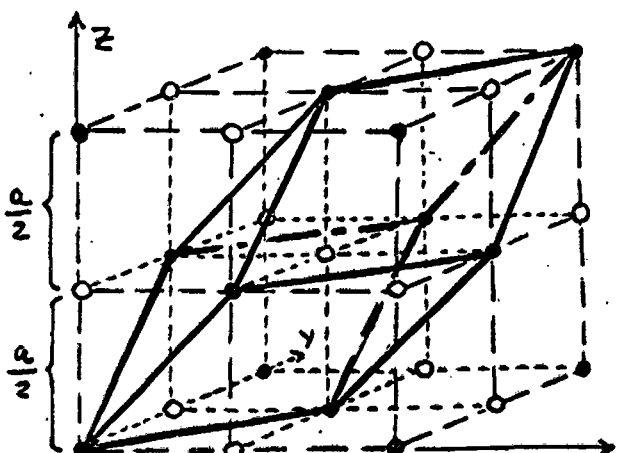


Fig. III-1

Células primitiva e unitária para PbTe, PbSe e PbS. O volume da célula unitária é a^3 e o volume da célula primitiva é $a^3/4$. O Pb é colocado na origem.

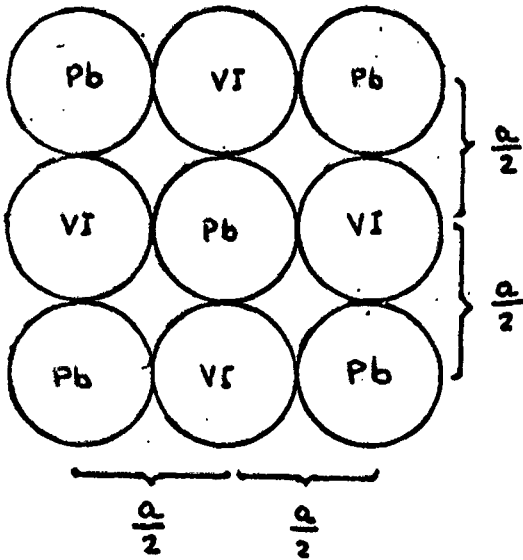


Fig. III-2

Disposição das esfe-
ras de potencial no plano
(100)

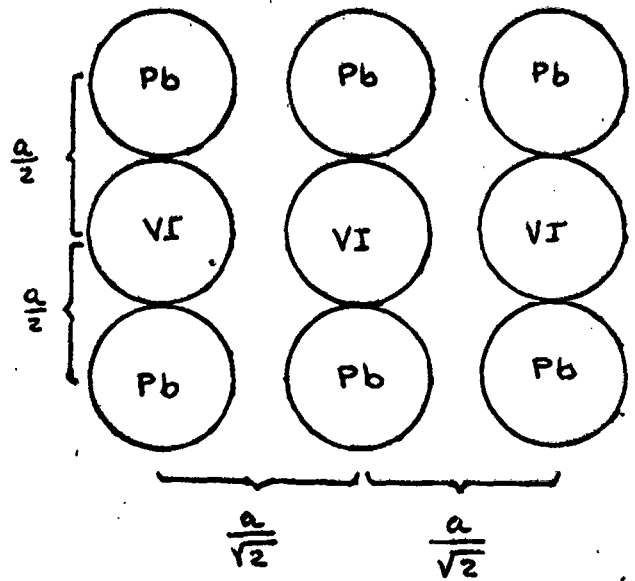


Fig. III-4

Disposição das esferas
de potencial no plano
(110)

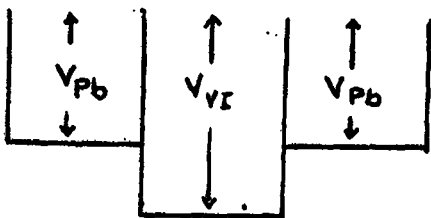


Fig. III-3

Profundidade dos poços
ao longo de direção [100]

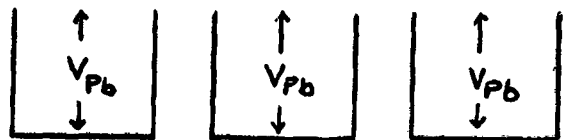


Fig. 5

Profundidade dos poços
ao longo de direção [110]

Se o Pb é colocado na origem, o ânion mais próximo dentro da célula primitiva está colocado na posição \vec{n}_0 dada por

$$\vec{n}_0 = \frac{a}{2} (\hat{i} + \hat{j} + \hat{k}) \quad \text{III-21}$$

O pulso positivo de potencial no centro de cada esfera será definido por

$$a^3 v_{Pb} \delta(\vec{r}) \quad \text{III-22}$$

$$e \quad a^3 v_{VI} \delta(\vec{r} - \vec{n}_0) \quad \text{III-23}$$

onde v_{Pb} e v_{VI} são parâmetros a determinar. Dêste modo, podemos expressar o potencial da seguinte maneira:

Fora das esferas $\rightarrow V(\vec{r}) = 0$

Átomo Pb $\longrightarrow V(\vec{r}) = V_{Pb} + a^3 v_{Pb} \delta(\vec{r})$

Átomo VI $\longrightarrow V(\vec{r}) = V_{VI} + a^3 v_{VI} \delta(\vec{r}) \quad \text{III-24}$

V_{Pb} e V_{VI} são também parâmetros a determinar; eles medem a profundidade dos poços retangulares. Temos portanto quatro parâmetros a determinar. Podemos achar uma relação entre estes 4 parâmetros, reduzindo-os para 3, se considerarmos que os elementos com os quais trabalhamos têm aproximadamente o mesmo "raio médio" definido por

$$\bar{n} = \frac{\int_{\text{esfera}} n V(\vec{r}) d\tau}{\int_{\text{esfera}} V(\vec{r}) d\tau} \quad \text{III-25}$$

(Aqui \vec{r} representa o vetor com origem no centro da esfera de potencial do átomo em questão.)

Assim, por exemplo, para o átomo de chumbo, este "raio médio" será

$$\begin{aligned}
 (\bar{r})_{Pb} &= \frac{\int_{Pb} r [V_{Pb} + a^3 v_{Pb} \delta(\vec{r})] dz}{\int_{Pb} [V_{Pb} + a^3 v_{Pb} \delta(\vec{r})] dz} = \\
 &= \frac{V_{Pb} \int_{Pb} r dz + a^3 v_{Pb} \int_{Pb} r \delta(\vec{r}) dz}{V_{Pb} \int_{Pb} dz + a^3 v_{Pb} \int_{Pb} \delta(\vec{r}) dz} \quad \text{III-26}
 \end{aligned}$$

Efetuada os integrais acima, levando em consideração as propriedades da função de Dirac $\delta(\vec{r})$ e lembrando que r varia de zero a $a/4$, vem

$$(\bar{r})_{Pb} = \frac{\frac{\pi a^4}{4^4} V_{Pb}}{\frac{4\pi a^3}{3 \times 4^3} V_{Pb} + a^3 v_{Pb}} = \frac{3\pi V_{Pb} a}{16\pi V_{Pb} + 3 \times 4^4 v_{Pb}} \quad \text{III-27}$$

O parâmetro v_{Pb} fica então como

$$v_{Pb} = \frac{3\pi V_{Pb} / (\bar{r})_{Pb} - 16\pi V_{Pb}}{3 \times 4^4} \quad \text{III-28}$$

onde fizemos $(\bar{r})_{Pb} = \frac{(\bar{r})_{Pb}}{a}$

Da mesma maneira, chegamos a

$$v_{VI} = \frac{3\pi V_{VI} / (\bar{r})_{VI} - 16\pi V_{VI}}{3 \times 4^4} \quad \text{III-29}$$

Tomando então os "raios médios" iguais, ou seja

$$(\bar{r})_{Pb} = (\bar{r})_{VI} = \bar{r} \quad \text{III-30}$$

vem que

$$v_{Pb} = \frac{\pi V_{Pb}}{3 \times 4^4} \left(\frac{3}{\bar{r}} - 16 \right) \quad \text{III-31}$$

$$V_{VI} = \frac{\pi V_{VI}}{3 \times 4^4} \left(\frac{3}{\bar{e}} - 16 \right)$$

III-32

Se fizemos $\frac{3}{\bar{e}} = 16$ ou seja $\bar{e} = 0,1875$ teremos $V_{Pb} = V_{VI} = 0$ e conseqüentemente não teremos o pulso de potencial; neste caso teremos apenas os poços retangulares⁽⁷⁾. Para termos pulsos positivos, devemos ter $\bar{e} > 0,1875$.

Os nossos parâmetros são então V_{Pb} , V_{VI} e \bar{e} para cada composto. Podemos ainda definir um potencial retangular médio

$$V_0 = \frac{V_{Pb} + V_{VI}}{2}$$

III-33

e uma "ionicidade"

$$b = \frac{-V_{Pb} + V_{VI}}{V_{Pb} + V_{VI}}$$

III-34

Trabalhamos então com V_0 , b e \bar{e} .

3 - ELEMENTOS DE MATRIZ DO HAMILTONIANO

Passamos a usar, neste trabalho, o sistema de unidades atômicas. O nosso Hamiltoniano (III-1) pode ser escrito, neste sistema, na forma

$$\mathcal{H} = -\nabla^2 + V(\vec{r})$$

III-35

O seu elemento de matriz genérico deve ficar igual a

$$\langle \vec{k}_m | \mathcal{H} | \vec{k}_{m'} \rangle = T_{ns} + V_{ns}$$

III-36

onde

$$T_{ns} = \langle \vec{k}_m | -\nabla^2 | \vec{k}_{m'} \rangle$$

III-37

$$V_{ns} = \langle \vec{k}_m | V(\vec{r}) | \vec{k}_{m'} \rangle$$

III-38

Desenvolvendo (III-37) teremos

$$T_{ns} = A_{\vec{k}_m}^* A_{\vec{k}_{m'}} \frac{dM}{h} \sum_{\mu} M(R_{\mu})_{ij}^* \langle e^{i\vec{k}_m \cdot \vec{r}} | -\nabla^2 | R_{\mu} e^{i\vec{k}_{m'} \cdot \vec{r}} \rangle$$

$$\begin{aligned}
 &= A_{\vec{k}_m}^* A_{\vec{k}_m} \frac{dM}{h} \sum_{\mu} M(R_{\mu})_{ii}^* (\vec{k}_m^{\mu})^2 \langle e^{i\vec{k}_m \cdot \vec{r}} | e^{i\vec{k}_m^{\mu} \cdot \vec{r}} \rangle = \\
 &= A_{\vec{k}_m}^* A_{\vec{k}_m} \frac{dM}{h} \sum_{\mu} M(R_{\mu})_{ii}^* (\vec{k}_m^{\mu})^2 \Omega_0 \delta_{\vec{k}_m^{\mu}, \vec{k}_m}
 \end{aligned}$$

III-39

Utilizando, então III-20, vem:

$$T_{ns} = |\vec{k}_m|^2 \delta_{|\vec{k}_m\rangle, |\vec{k}_m\rangle}$$

Para desenvolver (III-38), temos de levar em consideração o (III-24). Assim

$$V_{ns} = A_{\vec{k}_m}^* A_{\vec{k}_m} \frac{dM}{h} \sum_{\mu} M(R_{\mu})_{ii}^* \langle e^{i\vec{k}_m \cdot \vec{r}} | V(\vec{r}) | e^{i\vec{k}_m^{\mu} \cdot \vec{r}} \rangle$$

III-40

onde

$$\begin{aligned}
 \langle e^{i\vec{k}_m \cdot \vec{r}} | V(\vec{r}) | e^{i\vec{k}_m^{\mu} \cdot \vec{r}} \rangle &= \langle e^{i\vec{k}_m \cdot \vec{r}} | V_{pb} + a^3 v_{pb} \delta(\vec{r}) + \\
 + V_{VI} + a^3 v_{VI} \delta(\vec{r} - \vec{r}_0) | e^{i\vec{k}_m^{\mu} \cdot \vec{r}} \rangle &= V_{pb} \int_{pb} e^{i\vec{r} \cdot \vec{r}} d\tau + \\
 + a^3 v_{pb} \int_{pb} \delta(\vec{r}) e^{i\vec{r} \cdot \vec{r}} d\tau + V_{VI} \int_{VI} e^{i\vec{r} \cdot \vec{r}} d\tau + \\
 + a^3 v_{VI} \int_{VI} \delta(\vec{r} - \vec{r}_0) e^{i\vec{r} \cdot \vec{r}} d\tau
 \end{aligned}$$

III-41

Fizemos em (III-41) $\vec{k}_m^{\mu} - \vec{k}_m = \vec{r}$

A onda plana $e^{i\vec{r} \cdot \vec{r}}$ pode ser expandida em harmônicas esféricas, em torno do ponto determinado pelo vetor \vec{r}_0 , e dá⁽¹⁹⁾

$$e^{i\vec{r} \cdot \vec{r}} = e^{i\vec{r} \cdot \vec{r}_0} 4\pi \sum_{l,m} i^l Y_{lm}^*(\theta_r, \phi_r) Y_{lm}(\theta, \phi) j_l(\rho r')$$

III-42

onde $\vec{r}' = \vec{r} - \vec{r}_0$ é o vetor posição que tem coordenadas polares r', θ e ϕ ; θ_r e ϕ_r são coordenadas de \vec{r} . Em (III-42) $Y_{lm}(\theta, \phi)$ são as harmônicas esféricas e $j_l(\rho r')$ são as funções de Bessel esféricas.

Levando (III-42) em (III-41) e lembrando que $\vec{\kappa}_0$ é nulo para o átomo de chumbo podemos desenvolver a primeira das integrais de (III-41) como

$$\int_{Pb} e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} d\tau = 4\pi \sum_{l,n} i^l Y_{ln}^*(\theta_q, \phi_q) \int_0^{a/4} r^2 j_l(qr) dr \int_0^{2\pi} d\phi$$

$$\cdot \int_0^\pi Y_{ln}(\theta, \phi) \sin\theta d\theta = 4\pi \sum_{l,n} i^l Y_{ln}^*(\theta_q, \phi_q) \int_0^{a/4} r^2 j_l(qr) dr \times$$

$$\times \sqrt{4\pi} \delta_{l,0} = 4\pi \int_0^{a/4} r^2 j_0(qr) dr$$

III-43

Fazendo uma mudança de variável de r para z e lembrando que

$$\frac{d}{dz} [z^2 j_1(z)] = z^2 j_0(z)$$

III-44

vem

$$\int_{Pb} e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} d\tau = \frac{4\pi}{q^3} \int_0^{\frac{qa}{4}} j_1(z) z^2 dz = \frac{\pi a^3}{4q} j_1\left(\frac{qa}{4}\right) = \frac{\pi a^3}{16\left(\frac{qa}{4}\right)} j_1\left(\frac{qa}{4}\right)$$

III-45

Fácilmente chegamos ao resultado das outras integrais

de III-4 1:

$$\int_{VI} e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} d\tau = e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}_0} \frac{\pi a^3}{16\left(\frac{qa}{4}\right)} j_1\left(\frac{qa}{4}\right)$$

III-46

$$\int_{Pb} \delta(\vec{r}) e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} d\tau = 1$$

III-47

$$\int_{VI} \delta(\vec{r} - \vec{r}_0) e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} d\tau = e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}_0}$$

III-48

Assim, III-41, fica

$$\langle e^{i\vec{\kappa}_m\cdot\vec{r}} | V(\vec{r}) | e^{i\vec{\kappa}_m\cdot\vec{r}} \rangle =$$

$$= a^3 \left\{ \frac{\pi}{16\left(\frac{qa}{4}\right)} j_1\left(\frac{qa}{4}\right) \left[V_{Pb} + V_{VI} e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}_0} \right] + \left[v_{Pb} + v_{VI} e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}_0} \right] \right\}$$

III-49

A partir de III-31, III-32, III-33 e III-34 tiramos

V_{Pb} , V_{VI} , v_{Pb} e v_{VI} em função de V_0 , b e $\bar{\rho}$.

$$V_{pb} = V_0(1-b) \qquad V_{pb} = \frac{\pi V_0}{3 \times 4^4} (1-b) \left(\frac{3}{\bar{p}} - 16 \right) \qquad \text{III-50}$$

$$V_{VI} = V_0(1+b) \qquad V_{VI} = \frac{\pi V_0}{3 \times 4^4} (1+b) \left(\frac{3}{\bar{p}} - 16 \right)$$

Levando (III-50) em (III-49) temos

$$\begin{aligned} & \langle e^{i\vec{k}_m \cdot \vec{r}} | V(\vec{r}) | e^{i\vec{k}'_m \cdot \vec{r}} \rangle = \\ & = \alpha^3 \left\{ \left[\frac{\pi}{16 \left(\frac{2a}{4} \right)} j_1 \left(\frac{2a}{4} \right) + \frac{\pi}{3 \times 4^4} \left(\frac{3}{\bar{p}} - 16 \right) \right] \left[V_0(1+e^{i\vec{Q} \cdot \vec{r}_0}) - bV_0(1-e^{i\vec{Q} \cdot \vec{r}_0}) \right] \right\} \end{aligned} \qquad \text{III-51}$$

Lembrando (III-18) podemos escrever então o elemento de matriz do potencial da seguinte maneira:

$$\begin{aligned} V_{ns} = & \sqrt{C_{\vec{k}_m}^* C_{\vec{k}'_m}} \frac{d_M}{h} \sum_{\mu} M(R_{\mu})_{ii'}^* \left\{ \left[\frac{\pi}{16 \left(\frac{2a}{4} \right)} j_1 \left(\frac{2a}{4} \right) + \right. \right. \\ & \left. \left. \frac{\pi}{3 \times 4^4} \left(\frac{3}{\bar{p}} - 16 \right) \right] \left[V_0(1+e^{i\vec{Q} \cdot \vec{r}_0}) - bV_0(1-e^{i\vec{Q} \cdot \vec{r}_0}) \right] \right\} \end{aligned} \qquad \text{III-52}$$

Segue que o elemento de matriz do operador Hamiltoniano é

$$\begin{aligned} H_{ns} = & \sqrt{C_{\vec{k}_m}^* C_{\vec{k}'_m}} \frac{d_M}{h} \sum_{\mu} M(R_{\mu})_{ii'}^* \left\{ \left[\frac{\pi}{16 \left(\frac{2a}{4} \right)} j_1 \left(\frac{2a}{4} \right) + \right. \right. \\ & \left. \left. + \frac{\pi}{3 \times 4^4} \left(\frac{3}{\bar{p}} - 16 \right) \right] \left[V_0(1+e^{i\vec{Q} \cdot \vec{r}_0}) - bV_0(1-e^{i\vec{Q} \cdot \vec{r}_0}) \right] \right\} + (\vec{k}'_m)^2 \delta_{|\vec{k}_m\rangle, |\vec{k}'_m\rangle} \end{aligned}$$

CAPÍTULO IV

CÁLCULO DAS ENERGIAS

1. QUADRIVETORES DE Γ , L e X

A estrutura cristalina dos semicondutores Pbte, PbSe e PbS, que é do tipo NaCl, pode ser considerada como sendo formada por duas redes simples de Bravais, cúbicas de faces centradas, deslocadas uma da outra de $\frac{a}{2}$. Cada rede é formada por uma só espécie de átomos. Os átomos de uma rede são diferentes dos átomos de outra. Os vetores básicos para este tipo de estrutura são

$$\vec{t}_1 = \frac{a}{2} (\hat{i} + \hat{k})$$

$$\vec{t}_2 = \frac{a}{2} (\hat{j} + \hat{k})$$

$$\vec{t}_3 = \frac{a}{2} (\hat{i} + \hat{j})$$

IV-1

A rede recíproca é cúbica de corpo centrado e seus vetores básicos são

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a} (-\hat{i} + \hat{j} + \hat{k})$$

$$\vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a} (\hat{i} - \hat{j} + \hat{k})$$

$$\vec{b}_3 = \frac{2\pi}{a} (\hat{i} + \hat{j} - \hat{k})$$

IV-2

A Zona de Brillouin, neste caso, é o octaedro truncado mostrado na fig. IV-1. Os pontos de maior simetria da Zona de Brillouin são os denominados Γ , L e X, determinados pelos seguintes vetores de ondas

$$\Gamma \rightarrow \frac{2\pi}{a} (0, 0, 0)$$

$$L \rightarrow \frac{2\pi}{a} \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right)$$

$$X \rightarrow \frac{2\pi}{a} (1, 0, 0)$$

IV-3

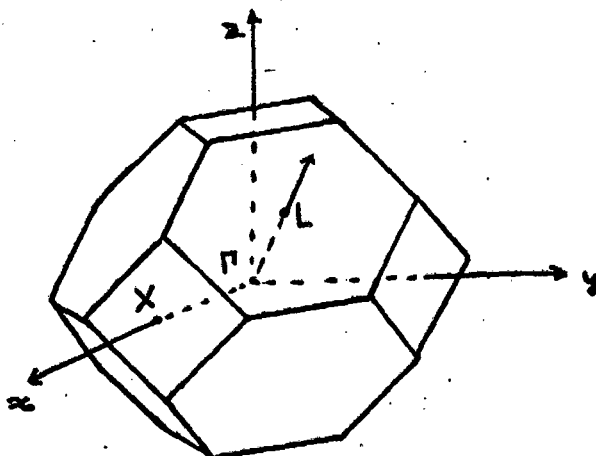


Fig. IV-1

O grupo espacial para êste tipo de estrutura (5) é o denominado O_h^5 , conforme a notação de Schoenflies . O grupo de ponto dêste grupo espacial é o denominado O_h , que consiste em 48 operações, distribuídas em 10 classes. Veja a tabela (IV-1). 24 das operações são as do grupo T_d e as demais podem ser obtidas a partir destas, multiplicando-as pela inversão. As primeiras são comumente representadas por R_λ e a outra por R'_λ . Na terceira coluna da tabela (IV-1), representamos o efeito das operações sôbre as coordenadas. Por exemplo, na décima terceira linha temos \bar{x} e \bar{y} . Isto significa exatamente o seguinte:

$$R_{13}\psi(x, y, z) = \psi(-x, z, -y) \quad \text{IV-4}$$

Convém lembrar que para rodarmos uma onda plana, rodamos, com a operação inversa, o seu vetor de onda \vec{k} .

TABELA IV-1

R_λ	Efeito da operação	Classe	R'_λ	Efeito da operação	Classe
R_1	$x y z$	E	R'_1	$\bar{x} \bar{y} \bar{z}$	J
R_2	$x \bar{y} \bar{z}$	$3C_4^2$	R'_2	$\bar{x} y z$	$3JC_4^2$
R_3	$\bar{x} y \bar{z}$		R'_2	$x \bar{y} z$	
R_4	$\bar{x} \bar{y} z$		R'_4	$x y \bar{z}$	
R_5	$y z x$		$8C_3$	R'_5	
R_6	$\bar{y} z \bar{x}$	R'_6		$y \bar{z} x$	
R_7	$\bar{y} \bar{z} x$	R'_7		$y z \bar{x}$	
R_8	$y \bar{z} \bar{x}$	R'_8		$\bar{y} z x$	
R_9	$z x y$	R'_9		$\bar{z} \bar{x} \bar{y}$	
R_{10}	$\bar{z} \bar{x} y$	R'_{10}		$z x \bar{y}$	
R_{11}	$z \bar{x} \bar{y}$	R'_{11}		$\bar{z} x y$	
R_{12}	$\bar{z} x \bar{y}$	R'_{12}		$z \bar{x} y$	
R_{13}	$\bar{x} z \bar{y}$	$6JC_4$	R'_{13}	$x \bar{z} y$	$6C_4$
R_{14}	$\bar{x} \bar{z} y$		R'_{14}	$x z \bar{y}$	
R_{15}	$\bar{z} \bar{y} x$		R'_{15}	$z y \bar{x}$	
R_{16}	$z \bar{y} \bar{x}$		R'_{16}	$\bar{z} y x$	
R_{17}	$y \bar{x} \bar{z}$		R'_{17}	$\bar{y} x z$	
R_{18}	$\bar{y} x \bar{z}$		R'_{18}	$y \bar{x} z$	
R_{19}	$x z y$	$6JC_2$	R'_{19}	$\bar{x} \bar{z} \bar{y}$	$6C_2$
R_{20}	$x \bar{z} \bar{y}$		R'_{20}	$\bar{x} z y$	
R_{21}	$z y x$		R'_{21}	$\bar{z} \bar{y} \bar{x}$	
R_{22}	$\bar{z} y \bar{x}$		R'_{22}	$z \bar{y} x$	
R_{23}	$y x z$		R'_{23}	$\bar{y} \bar{x} \bar{z}$	

Os caracteres do grupo O_h se encontram na Tabela IV-2 dados para cada uma das dez representações irredutíveis.

TABELA IV-2

O_h	E	$3C_4^2$	$8C_3$	$6C_4$	$6C_2$	J	$3C_4^2$	$8C_3$	$6C_4$	$6C_2^2$
Γ_1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Γ_2	1	1	+1	-1	-1	1	1	1	-1	-1
Γ_{12}	2	2	-1	0	0	2	2	-1	0	0
Γ'_{15}	3	-1	0	1	-1	3	-1	0	1	-1
Γ'_{25}	3	-1	0	-1	1	3	-1	0	-1	1
Γ'_1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1
Γ'_2	1	1	+1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1
Γ'_{12}	2	2	-1	0	0	-2	-2	1	0	0
Γ'_{15}	3	-1	0	-1	1	-3	1	0	1	-1
Γ'_{25}	3	-1	0	1	-1	-3	1	0	-1	1

1 - 11 PONTO Γ

O ponto Γ , por ser centro de Zona de Brillouin é invariante a tôdas as operações do grupo O_h . Assim êste é o seu grupo do vetor de onda. Como vimos os nossos quadrivetores são gerados a partir de ondas planas $e^{i\vec{k}_m \cdot \vec{r}}$, onde

$$\vec{k}_m = \vec{k}_0 + \vec{K}_m \quad \text{IV-5}$$

Como no caso do ponto Γ , o vetor \vec{k}_0 é nulo, os vetores \vec{k}_m das ondas planas dêste ponto são os próprios vetores translação \vec{K}_m da rede recíproca,

$$\begin{aligned} \vec{K}_m &= m_1 \vec{b}_1 + m_2 \vec{b}_2 + m_3 \vec{b}_3 = \frac{2\pi}{a} \left[(-m_1 + m_2 + m_3) \hat{i} + \right. \\ &+ (m_1 - m_2 + m_3) \hat{j} + (m_1 + m_2 - m_3) \hat{k} \left. \right] = \\ &= \frac{2\pi}{a} (A \hat{i} + B \hat{j} + C \hat{k}) \end{aligned} \quad \text{IV-6}$$

onde A, B e C são números inteiros, todos pares ou todos ímpares. Por comodidade, passaremos a representar êstes vetores por (A, B, C), omitindo a constante multiplicativa $\frac{2\pi}{a}$

Podemos classificar os vetores de onda acima em sete tipos diferentes, que não podem ser levados uns nos outros, por operações do grupo:

(0,0,0), (A, 0, 0), (A,A,0), (A,A,A), (A, B, 0), (A, A, B) e (A, B,C) Como o grupo contém a inversão, os vetores (\bar{A} , \bar{B} , \bar{C}) não são incluídos separadamente, pois êles podem ser obtidos a partir de (A, B, C). As ondas planas correspondentes a êstes vetores de onda podem ser representados por

$$(A \ B \ C)$$

O nosso procedimento, agora, deveria ser o de, através do operador projeção, achar as ondas planas simetrizadas, ou melhor, os quadrivetores. No entanto podemos saber, de antemão, em quais representações irredutíveis do grupo de ponto O_h , a pro-

independentes teremos para cada representação irredutível, no qual a projeção é diferente de zero. Para isto aplicamos sobre cada um dos tipos de ondas planas acima, tôdas as operações do grupo, formando uma representação redutível. Decompondo-se cada representação redutível assim formada, nas representações irredutíveis do grupo, teremos conseguido o nosso objetivo. Por exemplo, a representação redutível formada a partir de (A B 0), decomposta dá

$$\Gamma_1 + \Gamma_2 + 2\Gamma_{12} + \Gamma'_{15} + \Gamma'_{25} + 2\Gamma_{15} + 2\Gamma'_{25}$$

IV-7

Isto significa que teremos um quadrivector para cada uma das representações irredutíveis Γ_1 , Γ_2 , Γ'_{15} e Γ'_{25} e dois quadrivetores para Γ_{12} , Γ_{15} e Γ_{25} .

Para conhecermos a quarta componente do quadrivector, isto é, o índice j , devemos "projetar" cada onda plana, nas representações irredutíveis determinadas pelo processo acima. Aproveitando o último exemplo, devemos projetar (AB0) nas representações (IV-7). Obtemos, então o seguinte resultado:

$$\Gamma_1 \rightarrow |AB01\rangle \qquad \Gamma_{12} \rightarrow |AB01\rangle \text{ e } |AB02\rangle$$

$$\Gamma_2 \rightarrow |AB01\rangle \qquad \Gamma_{15} \rightarrow |AB01\rangle \text{ e } |AB02\rangle$$

$$\Gamma'_{15} \rightarrow |AB01\rangle \qquad \Gamma_{25} \rightarrow |AB01\rangle \text{ e } |AB02\rangle$$

$$\Gamma'_{25} \rightarrow |AB01\rangle$$

Veja tabela IV-3 de decomposição.

TABELA IV-3

	Γ_1	Γ_2	Γ_{12}	Γ'_{15}	Γ'_{25}	Γ'_1	Γ'_2	Γ'_{12}	Γ'_{15}	Γ'_{25}
(000)	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
(A00)	1	0	1	0	0	0	0	0	1	0
(AA0)	1	0	1	0	1	0	0	0	1	1
(AAA)	1	0	0	0	1	0	1	0	1	0
(AB0)	1	1	2	1	1	0	0	0	2	2
(AAB)	1	0	1	1	2	0	1	1	2	1
(ABC)	1	1	2	3	3	1	1	2	3	3

A tabela IV-4 mostra os tipos de quadrivetores do ponto Γ , bem como os valores $C_{\vec{w}_m}$ calculados pela expressão (III-19). Os 20 quadrivetores, cujos vetores de onda têm os módulos mais baixos estão na tabela IV-5.

TABELA IV-4

Γ_1	Γ_2	Γ_{12}	Γ'_{15}	Γ'_{25}	Γ'_1	Γ'_2	Γ'_{12}	Γ'_{15}	Γ'_{25}
$1 >$	$1 >$	$1 >$	$1 >$	$1 >$	$1 >$	$1 >$	$1 >$	$1 >$	$1 >$
0001	4 AB01	96 A001	32 AB03	16 AA03	192 ABC1	192 AAA1	32 AAB2	64 A001	8 AAD1
0001	24 ABC1	192 AA01	64 AAB1	32 AAA1	AA01	96 ABC1	96 ABC1	96 AA01	32 AB01
AA01	48	AB01	64 ABC1	32 AB03	ABC1	192 ABC2	96 ABC2	96 AAA1	32 AB02
AA1	32	AB02	64 ABC2	64 AAB1				AB01	32 AAB1
B01	96	AAB1	64 ABC3	32 AAB3				AB02	32 ABC1
AB1	96	ABC1		64 ABC1				AAB1	64 ABC2
BC1	192	ABC2		64 ABC2				AAB3	32 ABC3
				64 ABC3				ABC1	64
								ABC2	64
								ABC3	64

TABELA IV-5-A

Γ_1	Γ_2	Γ_{12}	Γ'_{15}	Γ'_{25}
0 0 0 1	2 4 0 1	2 0 0 1	1 1 3 1	1 1 1 1
1 1 1 1	1 3 5 1	2 2 0 1	3 3 1 1	2 2 0 3
2 0 0 1	2 6 0 1	1 1 3 1	2 4 0 3	1 1 3 1
2 2 0 1	4 6 0 1	4 0 0 1	2 2 4 1	1 1 3 3
1 1 3 1	2 4 6 1	3 3 1 1	1 1 5 1	2 2 2 1
2 2 2 1	1 3 7 1	2 4 0 1	1 3 5 1	3 3 1 1
4 0 0 1	2 8 0 1	2 4 0 2	1 3 5 2	3 3 1 3
3 3 1 1	1 5 7 1	2 2 4 1	1 3 5 3	2 4 0 3
2 4 0 1	4 8 0 1	1 1 5 1	4 4 2 1	2 2 4 1
2 2 4 1	3 5 7 1	4 4 0 1	2 6 0 3	2 2 4 3
1 1 5 1	2 4 8 1	1 3 5 1	3 3 5 1	3 3 3 1
3 3 3 1	1 3 9 1	1 3 5 2	2 2 6 1	1 1 5 1
4 4 0 1	6 8 0 1	4 4 2 1	1 1 7 1	1 1 5 3
1 3 5 1	2 6 8 1	6 0 0 1	5 5 1 1	4 4 0 3
4 4 2 1	1 5 9 1	2 6 0 1	4 6 0 3	1 3 5 1
6 0 0 1	3 5 9 1	2 6 0 2	2 4 6 1	1 3 5 2
2 6 0 1	4 6 8 1	4 6 0 1	2 4 6 2	1 3 5 3
3 3 5 1	1 7 9 1	4 6 0 2	2 4 6 3	4 4 2 1
2 2 6 1	1 3 1 1 1	2 4 6 1	5 5 3 1	4 4 2 3
4 4 4 1	3 7 9 1	2 4 6 2	5 5 3 2	2 6 0 3

Γ_1'	Γ_2'	Γ_{12}'	Γ_{15}	Γ_{25}
1 3 5 1	1 1 1 1	1 1 3 2	1 1 1 1	2 2 0 1
2 4 6 1	1 1 3 1	3 3 1 2	2 0 0 1	1 1 3 1
1 3 7 1	2 2 2 1	2 2 4 2	2 2 0 1	3 3 1 1
1 5 7 1	3 3 1 1	1 1 5 2	1 1 3 1	2 4 0 1
3 5 7 1	2 2 4 1	1 3 5 1	1 1 3 3	2 4 0 2
2 4 8 1	1 1 5 1	1 3 5 2	2 2 2 1	2 2 4 1
1 3 9 1	3 3 3 1	4 4 2 2	4 0 0 1	1 1 5 1
2 6 8 1	1 3 5 1	3 3 5 2	3 3 1 1	4 4 0 1
1 5 9 1	4 4 2 1	2 2 6 2	3 3 1 3	1 3 5 1
3 5 9 1	3 3 5 1	1 1 7 2	2 4 0 1	1 3 5 2
4 6 8 1	2 2 6 1	5 5 1 2	2 4 0 2	1 3 5 3
1 7 9 1	4 4 4 1	2 4 6 1	2 2 4 1	4 4 2 1
1 3 11 1	1 1 7 1	2 4 6 2	2 2 4 3	2 6 0 1
3 7 9 1	5 5 1 1	1 3 7 1	3 3 3 1	2 6 0 2
1 5 11 1	2 4 6 1	1 3 7 2	1 1 5 1	3 3 5 1
5 7 9 1	5 5 3 1	5 5 3 2	1 1 5 3	2 2 6 1
3 5 11 1	3 3 7 1	1 3 7 1	1 3 5 1	1 1 7 1
1 7 11 1	1 3 7 1	3 3 7 2	1 3 5 2	5 5 1 1
3 7 11 1	2 2 8 1	1 3 7 2	1 3 5 3	4 6 0 2
5 7 11 1	1 1 9 1	2 2 8 2	6 0 0 1	2 4 6 1

1 - 11 PONTO L

O grupo D_{3d} , subgrupo de O_h , é o grupo do vetor de onda: $\frac{2\pi}{a} (1/2, 1/2, 1/2)$, que determina o ponto L, na Zona de Brillouin. As operações deste grupo se encontram na Tabela IV-6.

TABELA IV-6

R_λ	Efeito da operação	Classe	R'_λ	Efeito da operação	Classe
R_1	x y z	E	R'_1	$\bar{x} \bar{y} \bar{z}$	J
R_5	y z x	$2C_3$	R'_5	$\bar{y} \bar{z} \bar{x}$	2JC
R_9	z x y		R'_9	$\bar{z} \bar{x} \bar{y}$	
R_{19}	x z y	$3C_2$	R'_{19}	$\bar{x} \bar{z} \bar{y}$	$3C_2$
R_{21}	z y x		R'_{21}	$\bar{z} \bar{y} \bar{x}$	
R_{23}	y x z		R'_{23}	$\bar{y} \bar{x} \bar{z}$	

Os caracteres deste grupo para cada uma das suas representações irredutíveis são os da tabela IV-7.

TABELA IV-7

L	E	$2C_3$	$3C_2$	J	$2C_3$	$3C_2$
L_1	1	1	1	1	1	1
L_2	1	1	-1	1	1	-1
L_3	2	-1	0	2	-1	0
L'_1	1	1	-1	-1	-1	1
L'_2	1	1	1	-1	-1	-1
L'_3	2	-1	0	-2	1	0

Os vetores de onda das ondas planas do ponto L são do tipo

$$\begin{aligned} \vec{k}_m &= \vec{k}_0 + \kappa_m = \frac{2\pi}{a} (1/2 \hat{i} + 1/2 \hat{j} + 1/2 \hat{k}) + (m_1 \vec{b}_1 + m_2 \vec{b}_2 \\ &+ m_3 \vec{b}_3) = \frac{\pi}{a} [(-2m_1 + 2m_2 + 2m_3 + 1) \hat{i} + (2m_1 - 2m_2 + 2m_3 + 1) \\ &+ (2m_1 + 2m_2 - 2m_3 + 1) \hat{k}] = \frac{\pi}{a} (A, B, C) \end{aligned}$$

onde A, B e C são todas inteiras ímpares. Estes vetores podem ser simbolizados por (A, B, C), fazendo-se a omissão da constante multiplicativa $\frac{\pi}{a}$.

Há três tipos não equivalentes destes vetores: (A, A, A), (A, A, B) e (A, B, C). A decomposição das representações redutíveis formadas pelas ondas planas, correspondentes a estes vetores de onda se encontra na Tabela IV-8.

TABELA IV-8

	L_1	L_2	L_3	L_1'	L_2'	L_3'
(A A A)	1	0	0	0	1	0
(A A B)	1	0	1	0	1	1
(A B C)	1	1	2	1	1	2

Os tipos de quadrivetores deste ponto, bem como os valores de $C_{k_m i}$, estão na tabela IV-9.

TABELA IV-9

L_1	C_{K_mj}	L_2	C_{K_mj}	L_3	C_{K_mj}	L'_1	C_{K_mj}	L'_2	C_{K_mj}	L'_3	C_{K_mj}
AAA1	8	ABC1	48	AAB1	48	ABC1	48	AAA1	8	AAB1	48
AAB1	24	-	-	ABC1	24	-	-	AAB1	24	ABC1	24
ABC1	48	-	-	ABC2	24	-	-	ABC1	48	ABC2	24

TABELA IV-10

L_1	L_2	L_3	L'_2	L'_1	L'_3
1 1 1 1	1 $\bar{3}$ 5 1	1 1 $\bar{3}$ 1	1 1 1 1	1 $\bar{3}$ 5 1	1 1 $\bar{3}$ 1
1 1 $\bar{3}$ 1	$\bar{1}$ 3 7 1	3 3 $\bar{1}$ 1	1 1 $\bar{3}$ 1	$\bar{1}$ 3 7 1	3 3 $\bar{1}$ 1
3 3 $\bar{1}$ 1	1 5 $\bar{7}$ 1	1 1 5 1	3 3 $\bar{1}$ 1	1 5 $\bar{7}$ 1	1 1 5 1
3 3 3 1	3 $\bar{5}$ 7 1	1 $\bar{3}$ 5 1	3 3 3 1	3 $\bar{5}$ 7 1	1 $\bar{3}$ 5 1
1 1 5 1	1 $\bar{3}$ 9 1	1 $\bar{3}$ 5 2	1 1 5 1	1 $\bar{3}$ 9 1	1 $\bar{3}$ 5 2
1 $\bar{3}$ 5 1	1 5 9 1	3 3 $\bar{5}$ 1	1 $\bar{3}$ 5 1	1 5 9 1	3 3 $\bar{5}$ 1
3 3 $\bar{5}$ 1	$\bar{3}$ 5 9 1	5 5 1 1	3 3 $\bar{5}$ 1	$\bar{3}$ 5 9 1	5 5 1 1
5 5 1 1	1 $\bar{7}$ 9 1	1 1 $\bar{7}$ 1	5 5 1 1	1 $\bar{7}$ 9 1	1 1 $\bar{7}$ 1
1 1 $\bar{7}$ 1	$\bar{1}$ 3 1 1 1	5 5 $\bar{3}$ 1	1 1 $\bar{7}$ 1	$\bar{1}$ 3 1 1 1	5 5 $\bar{3}$ 1
5 5 $\bar{3}$ 1	3 7 9 1	$\bar{1}$ 3 7 1	5 5 $\bar{3}$ 1	3 7 9 1	$\bar{1}$ 3 7 1
$\bar{1}$ 3 7 1	1 5 $\bar{1}$ 1 1	$\bar{1}$ 3 7 2	$\bar{1}$ 3 7 1	1 5 $\bar{1}$ 1 1	$\bar{1}$ 3 7 2
3 3 7 1	5 $\bar{7}$ 9 1	3 3 7 1	3 3 7 1	5 $\bar{7}$ 9 1	3 3 7 1
5 5 5 1	3 $\bar{5}$ 1 1 1	1 5 $\bar{7}$ 1	5 5 5 1	3 $\bar{5}$ 1 1 1	1 5 $\bar{7}$ 1
1 5 $\bar{7}$ 1	$\bar{1}$ 7 1 1 1	1 5 $\bar{7}$ 2	1 5 $\bar{7}$ 1	$\bar{1}$ 7 1 1 1	1 5 $\bar{7}$ 2
3 $\bar{5}$ 7 1	3 7 1 1 1	3 $\bar{5}$ 7 1	3 $\bar{5}$ 7 1	3 7 1 1 1	3 $\bar{5}$ 7 1
1 1 9 1	1 $\bar{3}$ 1 3 1	3 $\bar{5}$ 7 2	1 1 9 1	1 $\bar{3}$ 1 3 1	3 $\bar{5}$ 7 2
1 $\bar{3}$ 9 1	-	1 1 9 1	1 $\bar{3}$ 9 1	-	1 1 9 1
3 3 9 1	-	1 $\bar{3}$ 9 1	3 3 9 1	-	1 $\bar{3}$ 9 1
5 5 7 1	-	1 $\bar{3}$ 9 2	5 5 7 1	-	1 $\bar{3}$ 9 2
$\bar{1}$ 7 7 1	-	3 3 9 1	$\bar{1}$ 7 7 1	-	3 3 9 1

I - iii PONTO X

O ponto X, da Zona de Brillouin é invariante ao grupo do ponto D_{4h} . Suas operações, bem como seus caracteres se acham nas tabelas IV-11, IV-12, respectivamente⁽¹⁾.

TABELA IV-11

R_λ	Efeito da operação	Classe	R'_λ	Efeito da operação	Classe
R_1	$x y z$	E	R'_1	$\bar{x} \bar{y} \bar{z}$	J
R_2	$x \bar{y} \bar{z}$	$C_{4//}^2$	R'_2	$\bar{x} y z$	$JC_{4//}^2$
R_3	$\bar{x} y \bar{z}$	$2C_{4\perp}^2$	R'_3	$x \bar{y} z$	$2JC_{4\perp}^2$
R_4	$\bar{x} \bar{y} z$		R'_4	$x y \bar{z}$	
R_{13}	$\bar{x} z \bar{y}$	$2JC_{4//}$	R'_{13}	$x \bar{z} \bar{y}$	$2C_{4//}$
R_{14}	$\bar{x} \bar{z} y$		R'_{14}	$x z \bar{y}$	
R_{19}	$x z y$	$2JC_2$	R'_{19}	$\bar{x} \bar{z} \bar{y}$	$2C_2$
R_{20}	$x \bar{z} \bar{y}$		R'_{22}	$\bar{x} z \bar{y}$	

TABELA IV-12

X	E	$C_{4//}^2$	$2C_{4\perp}^2$	$2JC_4$	$2JC_2$	J	$JC_{4//}^2$	$2JC_{4\perp}^2$	$2C_4$	$2C_2$
X_1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
X_2	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1
X_3	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	1
X_4	1	1	-1	1	-1	1	1	-1	1	-1
X_5	2	-2	0	0	0	2	-2	0	0	0
X'_1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1
X'_2	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1
X'_3	1	1	-1	1	-1	-1	-1	1	-1	1
X'_4	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	1	-1
X'_5	2	-2	0	0	0	-2	2	0	0	0

Os vetores de onda \vec{k}_m são do tipo

$$\vec{k}_m = \vec{k}_0 + K_m = \frac{2\pi}{a} [(-m_1 + m_2 + m_3 + 1)\hat{i} + (m_1 - m_2 + m_3)\hat{j} + (m_1 + m_3 - m_3)\hat{k}] = \frac{2\pi}{a} (A, B, C)$$

onde A é par e B e C são ímpares ou A é ímpar e B e C são pares. Estes podem ser dos seguintes tipos:

(A, 0, 0) (0, A, A), (0, A, B) (A, B, 0), (A, B, B), (A, B, C).

A tabela IV-13 mostra a decomposição das representações redutíveis das ondas planas correspondentes aos vetores de onda acima.

TABELA IV-13

	X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X'_1	X'_2	X'_3	X'_4	X'_5
(AOO)	1	0	0	0	0	0	0	0	1	0
(OAA)	1	0	1	0	0	0	0	0	0	1
(OAB)	1	1	1	1	0	0	0	0	0	1
(ABO)	1	1	0	0	1	0	0	1	1	1
(ABB)	1	0	1	0	1	0	1	0	1	1
(ABC)	1	1	1	1	2	1	1	1	1	2

Os tipos de quadrivetores, bem como os vetores de $C_{\vec{k}_m j}$ são os da tabela IV-14.

A tabela IV-15 mostra os 20 quadrivetores, cujos vetores de onda são os de módulos mais baixos.

TABELA IV-15

x_1	x_2	x_3	x_4	x_5
1 0 0 1	1 2 0 1	0 1 1 1	0 1 3 1	1 2 0 1
0 1 1 1	0 1 3 1	2 1 1 1	2 1 3 1	2 1 1 1
1 2 0 1	3 2 0 1	1 2 2 1	1 2 4 1	1 2 2 1
2 1 1 1	2 1 3 1	0 1 3 1	4 1 3 1	3 2 0 1
1 2 2 1	1 4 0 1	2 1 3 1	0 1 5 1	2 1 3 1
3 0 0 1	1 2 4 1	3 2 2 1	3 2 4 1	2 1 3 2
0 1 3 1	3 4 0 1	4 1 1 1	2 1 5 1	1 4 0 1
3 2 0 1	0 1 5 1	0 3 3 1	0 3 5 1	3 2 2 1
2 1 3 1	4 1 3 1	1 2 4 1	2 3 5 1	4 1 1 1
3 2 2 1	5 2 0 1	2 3 3 1	1 2 6 1	1 2 4 1
1 4 0 0	3 2 4 1	4 1 3 1	4 1 5 1	1 2 4 2
0 3 3 1	2 1 5 1	0 1 5 1	5 2 4 1	2 3 3 1
4 1 1 1	0 3 5 1	3 2 4 1	6 1 3 1	3 4 0 1
1 2 4 1	1 6 0 1	2 1 5 1	3 2 6 1	4 1 3 1
2 3 3 1	2 3 5 1	1 4 4 1	4 3 5 1	4 1 3 2
3 4 0 1	1 2 6 1	5 2 2 1	2 1 7 1	3 2 4 1
5 0 0 1	5 4 0 1	0 3 5 1	0 3 7 1	3 2 4 2
4 1 3 1	4 1 5 1	4 3 3 1	2 3 7 1	5 2 0 1
0 1 5 1	5 2 4 1	6 1 1 1	4 1 7 1	2 1 5 1
3 2 4 1	3 6 0 1	2 3 5 1	0 5 7 1	2 1 5 2

TABELA IV-15 (continuação)

X'_1	X'_2	X'_3	X'_4	X'_5
2 1 3 1	2 1 1 1	1 2 0 1	1 0 0 1	0 1 1 1
1 2 4 1	1 2 2 1	3 2 0 1	1 2 0 1	1 2 0 1
4 1 3 1	2 1 3 1	2 1 3 1	2 1 1 1	2 1 1 1
3 2 4 1	3 2 2 1	1 4 0 1	1 2 2 1	1 2 2 1
2 1 5 1	1 2 4 1	1 2 4 1	3 0 0 1	0 1 3 1
2 3 5 1	2 3 3 1	3 4 0 1	3 2 0 1	3 2 0 1
1 2 6 1	4 1 3 1	4 1 3 1	2 1 3 1	2 1 3 1
4 1 5 1	3 2 4 1	5 2 0 1	1 4 0 1	2 1 3 2
5 2 4 1	2 1 5 1	3 2 4 1	3 2 2 1	1 4 0 1
6 1 3 1	1 4 4 1	2 1 5 1	4 1 1 1	3 2 2 1
3 2 6 1	5 2 2 1	1 6 0 1	1 2 4 1	4 1 1 1
4 3 5 1	4 3 3 1	2 3 5 1	2 3 3 1	0 3 3 1
1 4 6 1	6 1 1 1	5 4 0 1	5 0 0 1	1 2 4 1
2 1 7 1	2 3 5 1	1 2 6 1	3 4 0 1	1 2 4 2
3 4 6 1	3 4 4 1	4 1 5 1	4 1 3 1	2 3 3 1
2 3 7 1	1 2 6 1	5 2 4 1	5 2 0 1	3 4 0 1
4 1 7 1	4 1 5 1	3 6 0 1	3 2 4 1	4 1 3 1
6 1 5 1	5 2 4 1	6 1 3 1	2 1 5 1	4 1 3 2
6 3 5 1	6 1 3 1	1 4 6 1	1 4 4 1	0 1 5 1
4 3 7 1	1 4 6 1	5 6 0 1	5 2 2 1	3 2 4 1

2 - CÁLCULO DOS NÍVEIS DE ENERGIA

Os elementos de matriz do Hamiltoniano (III-54) são calculados pelo programa HMT (Apêndice A-2), no computador IBM-1130 do Centro de Cálculo Eletrônico da UFMG. Com os elementos de matriz calculados por HMT, montamos a matriz do Hamiltoniano e diagonalizamos-a através do programa DIAG (Apêndice A-3), obtendo assim os níveis de energia do problema. Como já dissemos, os cálculos são feitos, separadamente, para cada representação irreduzível de cada um dos pontos Γ , L e X.

Pôdemos interpretar as Bandas de Energia como provenientes das orbitais atômicas s, p, d, etc.. Para tal, devemos tomar combinações simetrizadas das orbitais atômicas (LCAO) e formar com elas representações redutíveis e decompô-los nas representações irreduzíveis dos grupos dos pontos Γ , L e X. Procedendo assim⁽⁷⁾ temos:

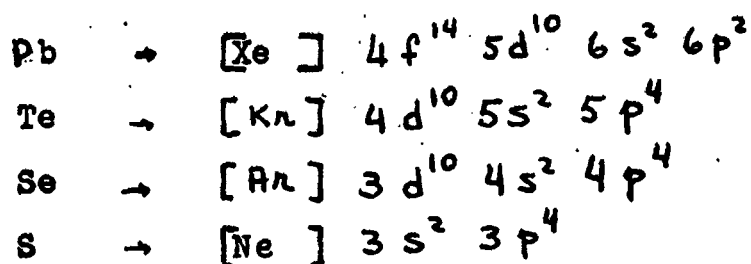
TABELA 16

	L	Γ	X
s_{pb} e s_{vi}		Γ_1	X_1
p_{pb} e p_{vi}		Γ_{15}	$X_4 + X_5$
d_{pb} e d_{vi}		$\Gamma_{12} + \Gamma_{25}$	$X_1 + X_2 + X_3 + X_5$
s_{pb}	L_1		
s_{vi}	L_2'		
p_{pb}	$L_2' + L_3'$		
p_{vi}	$L_3 + L_1$		
d_{pb}	$L_1 + 2L_3$		
d_{vi}	$L_2' + 2L_3'$		

Como o número de quadrivetores escolhidos vai até 20 para cada representação irredutível, as matrizes do Hamiltoniano poderão ser no máximo 20x20. Variando a dimensão da matriz diagonalizada, obtivemos uma convergência razoável nos autovalores mais baixos. Na tabela (IV-17) apresentamos os autovalores mais baixos obtidos para algumas das representações irredutíveis mais importantes, para matrizes 5 x 5, 10 x 10, 15 x 15 e 20 x 20.

Variar o valor de a , não altera a configuração do gráfico de E (autovalor energia) em função do potencial V , ou melhor, significa apenas "mudar de escala" (7,8). Por isto faremos nossos cálculos para um valor cômodo $a = 10$.

Nós tentamos, com o presente modelo, simular os semicondutores mencionados, que possuem cerca de dez elétrons de valência. A configuração eletrônica para os elementos que compõem os nossos semicondutores é



A banda de valência de cada composto deve acomodar estes dez elétrons, sem contar a degenerescência do spin. Entre a banda de valência e a banda de condução deve existir um intervalo proibido ("gap"). Se conseguirmos isto, com o nosso modelo, teremos conseguido simular os tais semicondutores.

TABELA IV-17

REPRESENTAÇÃO	V_0	b	\bar{p}	5 x 5	10 x 10	15 x 15	20 x 20
$\Gamma_1(1)$	- 1.000	0.1000	0.1925	- 0.58848	- 0.60295	- 0.60301	- 0.60322
$\Gamma_1(2)$				0.32257	0.31243	0.30429	0.30328
$\Gamma_1(3)$				1.22043	1.20925	1.20449	1.20028
$\Gamma_{15}(1)$	- 1.000	0.1000	0.1925	- 0.43116	- 0.42905	- 0.42851	- 0.42840
$\Gamma_{15}(2)$				0.94753	0.94445	0.93997	0.93989
$\Gamma_{15}(3)$				2.71921	2.66508	2.66070	2.66067
$L_2^1(1)$	- 1.000	0.1000	0.1925	- 0.27144	- 0.27620	- 0.28691	- 0.28914
$L_2^1(2)$				0.58821	0.58092	0.57789	0.57576
$L_2^1(3)$				1.35087	1.32973	1.32455	1.32441
$L_1(1)$	- 1.000	0.1000	0.1925	- 0.35166	- 0.35848	- 0.36535	- 0.36838
$L_1(2)$				0.57155	0.56221	0.55676	0.55432
$L_1(3)$				1.38850	1.37196	1.36626	1.36573
$L_3^1(1)$	- 1.000	0.1000	0.1925	+ 0.44255	0.43489	0.43362	0.43318
$L_3^1(2)$				1.40429	1.37047	1.31822	1.31705
$L_3^1(3)$				2.0587	2.03925	2.03700	2.02896

3 - ENERGIAS DO PbTe

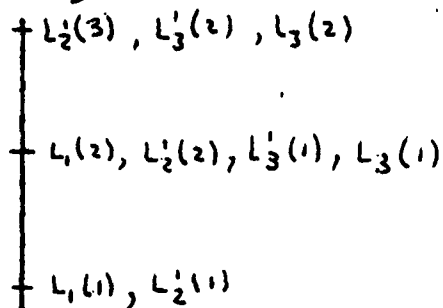
O primeiro semiconductor que tentamos simular foi o telureto de chumbo. Fizemos nossos cálculos para as seguintes representações irredutíveis:

$$\Gamma_1, \Gamma_{15}, \Gamma_{25}', L_1, L_3, L_2', L_3', X_1, X_4, X_5' \text{ e } X_3$$

As demais representações irredutíveis não nos interessam porque os vetores de onda de seus quadrivetores têm módulos relativamente grandes, de modo a dar origem a níveis de energia muito altos, acima da região de interesse. Fomos ajudados também, no critério de escolher as representações irredutíveis pela bibliografia (7,10,11,12).

Dados experimentais (12) e teóricos (10, 11, 14) indicam que o intervalo ("gap") E_0 entre a banda de valência e a banda de condução, é direto e está situado no ponto L da Zona de Brillouin. O cálculo dos níveis de energia, neste ponto, para a rede vazia ($V_0 = 0$), mostra que há uma degenerescência entre

$L_1(2), L_2'(2), L_3(1)$ e $L_3'(1)$. Esquemáticamente, temos:



Preenchendo com elétrons os níveis ^{de} mais baixas energias chegamos a conclusão que o intervalo referido deve estar entre dois dos níveis citados acima. Acontece que nem todas as transições entre estes níveis são permitidas, segundo pode-se constatar utilizando conhecimentos da teoria de grupos (20). As permitidas são

$$L_1(2) - L_2'(2); L_1(2) - L_3'(1); L_3(1) - L_2'(2); L_3(1) - L_3'(1)$$

Boa parte da literatura (21, 10, 11) concorda com o fato de que o tópo da banda de valência deve ser L_1 . Assim as possibilidades do intervalo E_0 ficam restritas a

$$L_1(2) - L_2(2) \quad \text{e} \quad L_1(2) - L_3(1).$$

Na procura do melhor conjunto de valores para os nossos parâmetros, que pudesse dar E_0 entre os níveis acima, descobrimos que os intervalos denominados E_1 , E_2 e E_3 ⁽¹²⁾ poderiam também ser identificados com outras transições no mesmo ponto L.

Obtivemos, por fim, o resultado que se acha na Tabela V-6 . As demais transições, são discutidas no cap. V.

Interessante é que se colocarmos $\bar{p} = 0,1875$ teremos apenas poços retangulares e apenas dois parâmetros V_0 e b para variar. Este modelo a dois parâmetros foi tentado, anteriormente ⁽⁷⁾ para o PbTe, com resultado negativo. Nossos cálculos no entanto, indicam que, com apenas estes parâmetros, é também possível simular o PbTe. O resultado obtido, com três parâmetros é melhor.

4 - ENERGIAS DO PbSe e PbS

Os dados experimentais sôbre o PbTe, PbSe e PbS sugerem uma estreita relação entre as propriedades dêstes três semicondutores. A figura IV-1, extraída de um artigo (12) de M. Cardona, sugere a mesma natureza para as transições observadas nestes semicondutores.

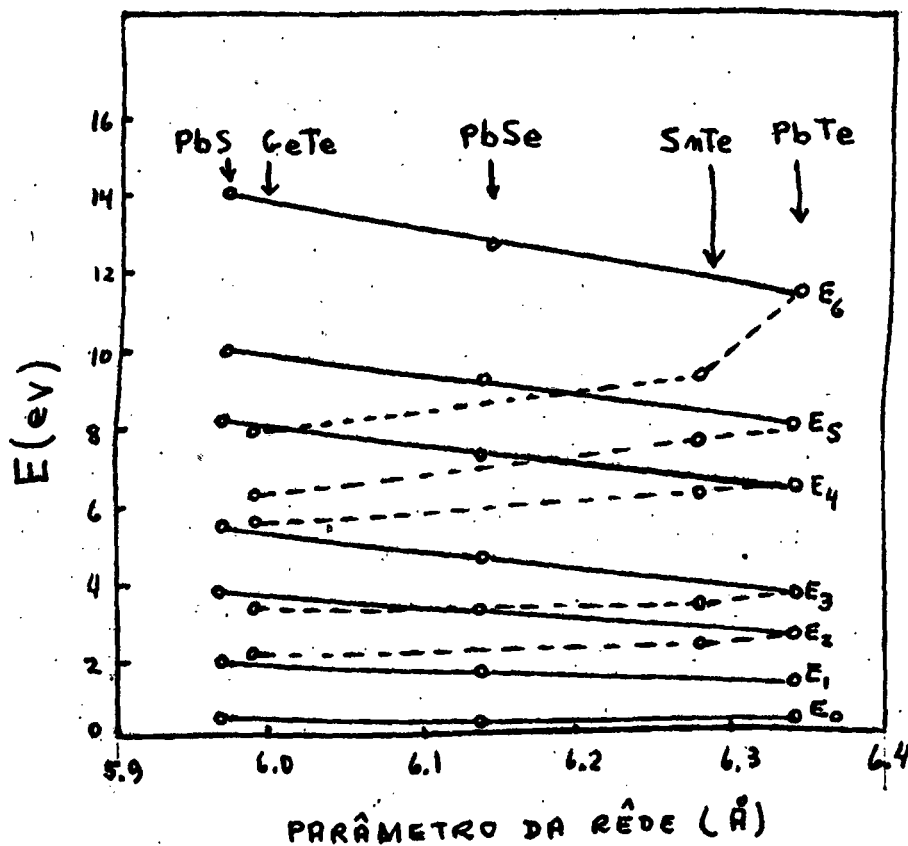


Fig IV - I

Em vista do bom resultado obtido, para o PbTe, fomos tentados a estender os nossos cálculos para o PbSe e PbS.

Admitimos, em princípio, a mesma natureza para as transições dos três compostos. Observamos que \bar{e} deixa invariante a transição $L_3(1) - L_3'(1)$ e faz crescer $L_2'(2) - L_3(1)$ e faz diminuir $L_1(2) - L_3'(1)$ e $L_1(2) - L_2'(2)$. Ajustamos então os valores de V_0 e b , deixando $\bar{e} = 0,1875$, de modo a identificar $L_3(1) - L_3'(1)$ com a transição E_2 do PbSe. Em seguida, variando \bar{e} , conseguimos chegar ao resultado para as outras transições do mesmo composto.

De posse dos valores dos parâmetros para os quais, foi possível a simulação do PbTe e PbSe e admitindo, como tentativa, uma linearidade, na relação entre cada um dos parâmetros V_0 e b , com o parâmetro a da rede dos três semicondutores, calculamos quais deveriam ser os valores de V_0 e b para o PbS. Ajustamos, em seguida, o valor de \bar{e} , a fim de conseguir um melhor resultado.

CAPÍTULO V

RESULTADO E CONCLUSÕES

O modelo de poços retangulares mais pulso positivo de potencial, nos dá resultados compatíveis com os dados experimentais, para as bandas de energia dos semicondutores PbTe, PbSe e PbS. Comparamos nossos resultados com os dados obtidos, a partir de medidas de refletividade, por Cardona e Greenaway⁽¹²⁾.

Fazendo o parâmetro $\bar{p} = 0,1875$ constante, não temos pulso positivo de potencial. Assim o modelo se reduz a apenas poços retangulares, dependendo de dois parâmetros V_0 e b . Contrariando trabalho anteriormente feito⁽⁷⁾ conseguimos simular o telureto de chumbo também com este modelo mais simples, com os seguintes valores para os parâmetros

$$V_0 = -2.200 \text{ Ry}$$

$$b = 0.0640$$

Na tabela (V-1) apresentamos os níveis de energia mais baixos para o PbTe, obtidos para os pontos L, Γ e X da Zona de Brillouin, com o modelo simples de dois parâmetros. A figura (V-1) mostra as bandas de energia deste semiconductor, correspondente a este cálculo. A forma das curvas, para pontos intermediários aos pontos L, Γ e X, é baseada na literatura (10, 11).

Os níveis de energia mais baixos, calculados para os pontos de maior simetria L, Γ e X, a partir do modelo de potencial com três parâmetros, são dados nas tabelas (V-2), (V-3) e (V-4) para o PbTe, PbSe e PbS, respectivamente.

curvas para pontos não calculados depende da literatura^(10, 11).

Os valores dos parâmetros V_0 , b e $\bar{\rho}$ com os quais conseguimos simular os semicondutores referidos, se acham na tabela (V-5). Também os valores dos parâmetros da rede cristalina, são dados nesta tabela. Eles são tirados da referência (1).

Como já dissemos no capítulo anterior, o telureto de chumbo foi o primeiro que tentamos simular. Identificamos primeiramente os picos E_0 , E_1 , E_2 e E_3 , obtidos por Cardona, com as transições

$L_1(2) - L_3'(1)$, $L_1(2) - L_2'(2)$, $L_3(1) - L_3'(1)$ e $L_3(1) - L_2(2)$, respectivamente.

Estendemos os cálculos para o seleneto de chumbo e sulfeto de chumbo, e identificamos para estes, os mesmos picos acima, considerando a mesma natureza para as transições. Fomos ajudados nesta extensão, por uma relação linear entre cada um dos parâmetros V_0 e b , e o parâmetro da rede cristalina dos sais de chumbo.

Para estes quatro picos, a discrepância entre o resultado experimental e o teórico é mínima. O maior erro está em E_3 para o PbS, que é menor que 3%.

Uma vez identificados os quatro picos de energia mais baixas, tentamos identificar os três outros de energia mais altas. Fomos guiados, aqui, mais uma vez, pela consideração de que a natureza das transições permanece a mesma, ao se passar de um composto para o outro. Deste modo identificamos E_5 e E_6 com as transições $X_5^0(1) - X_3(1)$ e $X_4^1(1) - X_3(1)$, respectivamente. O pico de energia E_4 não foi identificado com nenhuma das transições permitidas nos nossos cálculos. Isto pode significar que a

Lin e Kleinman ⁽¹¹⁾, num trabalho mais sofisticado, considerando a interação spin-órbita, identificaram E_4 e E_5 com as transições entre $\Gamma_1(2)$ e os níveis oriundos do "splitting" de $\Gamma_{15}(2)$, pela interação spin-órbita. Poderíamos, então, tentar identificar a média ponderada de E_4 e E_5 com a transição $\Gamma_1(2) - \Gamma_{15}(2)$. Rejeitamos esta possibilidade, porque o intervalo referido diminui ao passar do PbTe para o PbS, em vez de aumentar ⁽¹²⁾.

O erro cometido nos picos de energias mais altas é maior que o cometido nos de menor energia. O maior erro foi de 15% cometido em E_6 do PbS.

Os resultados para as transições óticas dos três semicondutores são apresentados na tabela (V-6), juntamente, com os dados experimentais obtidos através de medidas de refletividade, por Cardona ⁽¹²⁾. O valor de E_0 , experimental foi tirado da referência ⁽¹³⁾.

TABELA V-1

L	Γ	X
$L_1(1) - 1.24227$	$\Gamma_1(1) - 1.58160$	$X_1(1) - 1.43223$
$L_1(2) - 0.35840$	$\Gamma_1(2) - 0.94108$	$X_1(2) - 1.12725$
$L_1(3) - 0.68507$	$\Gamma_1(3) - 0.57672$	$X_1(3) - 0.67502$
$L_2^1(1) - 1.44061$	$\Gamma_{25}^1(1) - 0.23449$	$X_5^1(1) - 0.61787$
$L_2^1(2) - 0.26400$	$\Gamma_{25}^1(2) - 1.51573$	$X_5^1(2) - 0.15334$
$L_2^1(3) - 0.63107$	$\Gamma_{25}^1(3) - 3.21144$	$X_5^1(3) - 1.39169$
$L_3^1(1) - 0.34359$	$\Gamma_{15}(1) - 0.56304$	$X_4^1(1) - 0.82245$
$L_3^1(2) - 0.62505$	$\Gamma_{15}(2) - 0.00464$	$X_4^1(2) - 0.30411$
$L_3^1(3) - 1.07612$	$\Gamma_{15}(3) - 2.06750$	$X_4^1(3) - 1.09194$
$L_3(1) - 0.50408$		$X_3(1) - 0.06594$
$L_3(2) - 0.74338$		$X_3(2) - 1.63291$
$L_3(3) - 1.13735$		$X_3(3) - 1.86492$

Níveis de energia mais baixos para o PbTe, com dois parâmetros:

$$V_0 = -2.200\text{Ry} \quad e \quad b = 0.064. \quad (\text{Matriz } 20 \times 20)$$

(Ry) PbTe $V_0 = -2.200$ Ry $b = 0.0640$ $\bar{p} = 0.1875$

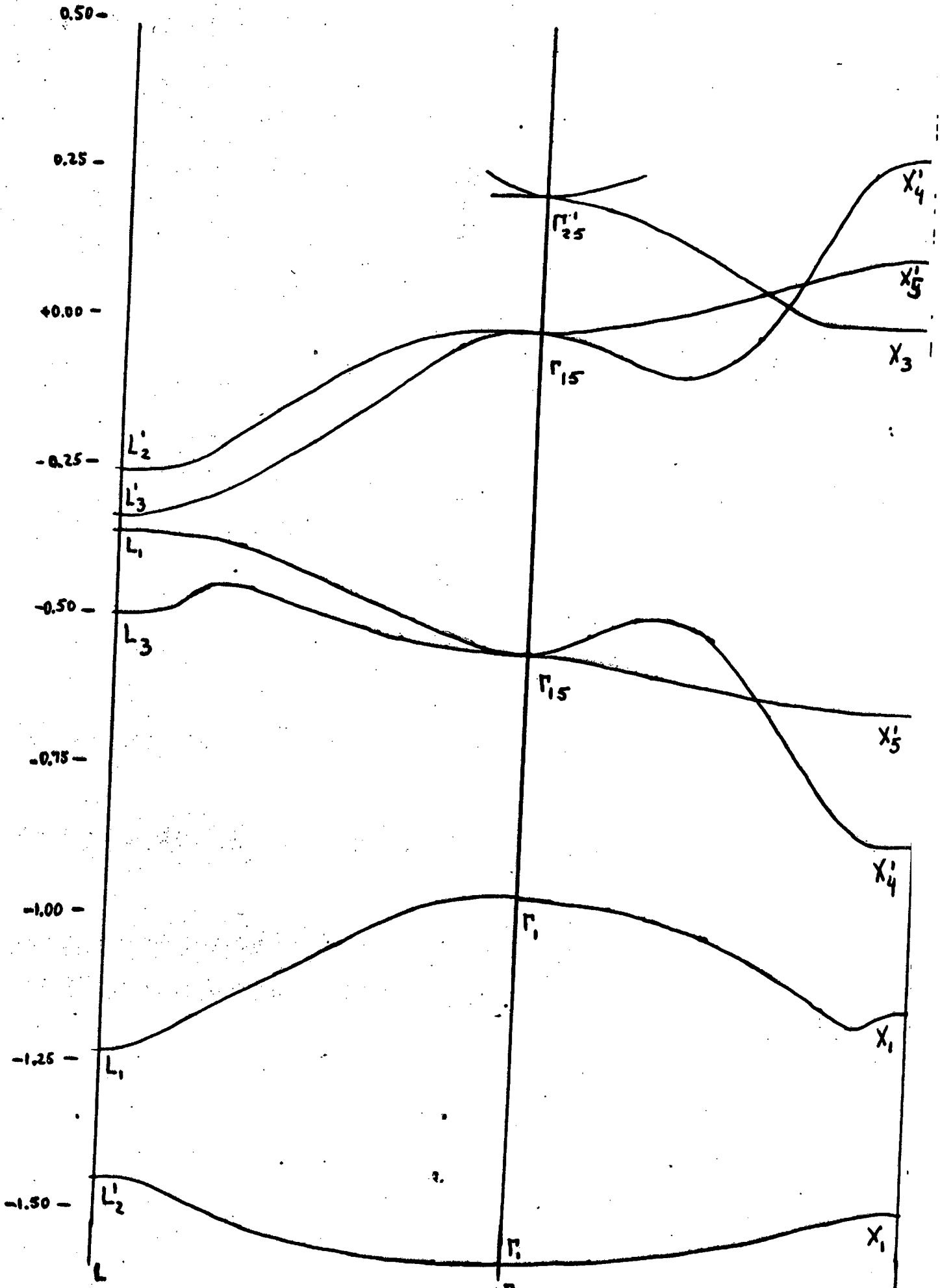


TABELA V-2

L	Γ	X
$L_1(1) - 1.04732$	$\Gamma_1(1) - 1.40810$	$X_1(1) - 1.25196$
$L_1(2) - 0.19136$	$\Gamma_1(2) - 0.71002$	$X_1(2) - 0.91075$
$L_1(3) - 0.79445$	$\Gamma_1(3) - 0.71311$	$X_1(3) - 0.81417$
$L_2(1) - 1.26534$	$\Gamma_{15}(1) - 0.40408$	$X_5'(1) - 0.47841$
$L_2(2) - 0.10131$	$\Gamma_{15}(2) - 0.17722$	$X_5'(2) - 0.33457$
$L_2(3) - 0.75568$	$\Gamma_{15}(3) - 2.16987$	$X_5'(3) - 1.47795$
$L_3(1) - 0.17603$	$\Gamma_{25}'(1) - 0.34015$	$X_4'(1) - 0.68557$
$L_3(2) - 0.73913$	$\Gamma_{25}'(2) - 1.68175$	$X_4'(2) - 0.49469$
$L_3(2) - 1.23777$	$\Gamma_{25}'(3)$	$X_4'(3) - 1.16992$
$L_3(1) - 0.35875$		$X_3(1) - 0.15555$
$L_3(2) - 0.86714$		$X_3(2) - 1.79277$
$L_3(3) - 1.30312$		$X_3(3)$

Níveis de energia mais baixos para o PbTe com três parâmetros $V_0 = -2.000\text{Ry}$, $b = 0.083$ e $\bar{p} = 0.1882$.

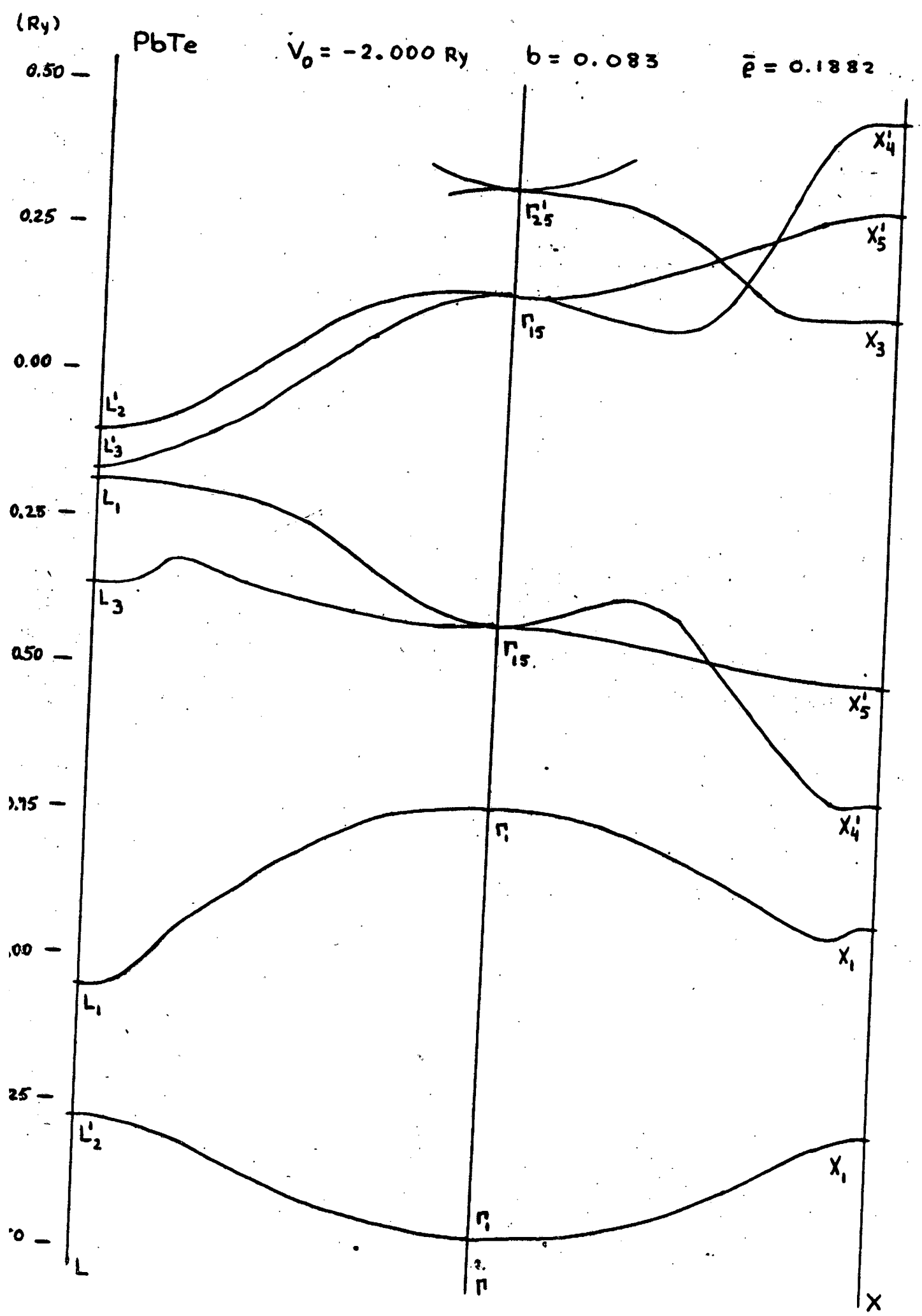


Fig V-2

TABELA V-3

L	Γ	X
$L_1(1) - 1.03856$	$\Gamma_1(1) - 1.42791$	$X_1(1) - 1.27415$
$L_1(2) - 0.20868$	$\Gamma_1(2) - 0.66907$	$X_1(2) - 0.88094$
$L_1(3) + 0.77357$	$\Gamma_1(3) + 0.78588$	$X_1(3) + 0.82445$
$L_2(1) - 1.29033$	$\Gamma_{15}(1) - 0.46103$	$X_5(1) - 0.52402$
$L_2(2) - 0.09350$	$\Gamma_{15}(2) + 0.14918$	$X_5(2) + 0.29871$
$L_2(3) + 0.72793$	$\Gamma_{15}(3) + 2.14155$	$X_5(3) + 1.45509$
$L_3(1) - 0.19553$	$\Gamma_{25}'(1) + 0.30869$	$X_4'(1) - 0.72812$
$L_3(2) + 0.68913$	$\Gamma_{25}'(2) + 1.64208$	$X_4'(2) + 0.45180$
$L_3(3) + 1.18903$		$X_4'(3) + 1.15109$
$L_3(1) - 0.42472$		$X_3(1) + 0.12975$
$L_3(2) + 0.85217$		$X_3(2) + 1.74433$
$L_3(3) + 1.27164$		$X_3(3)$

Níveis de energia mais baixos para o PbSe, com três parâmetros
 $V_0 = -2.050\text{Ry}$ $b = 0.101$ e $\bar{p} = 0.1906$.

(Ry) PbSe $V_0 = -2.050$ Ry $b = 0.101$ $\bar{p} = 0.1906$

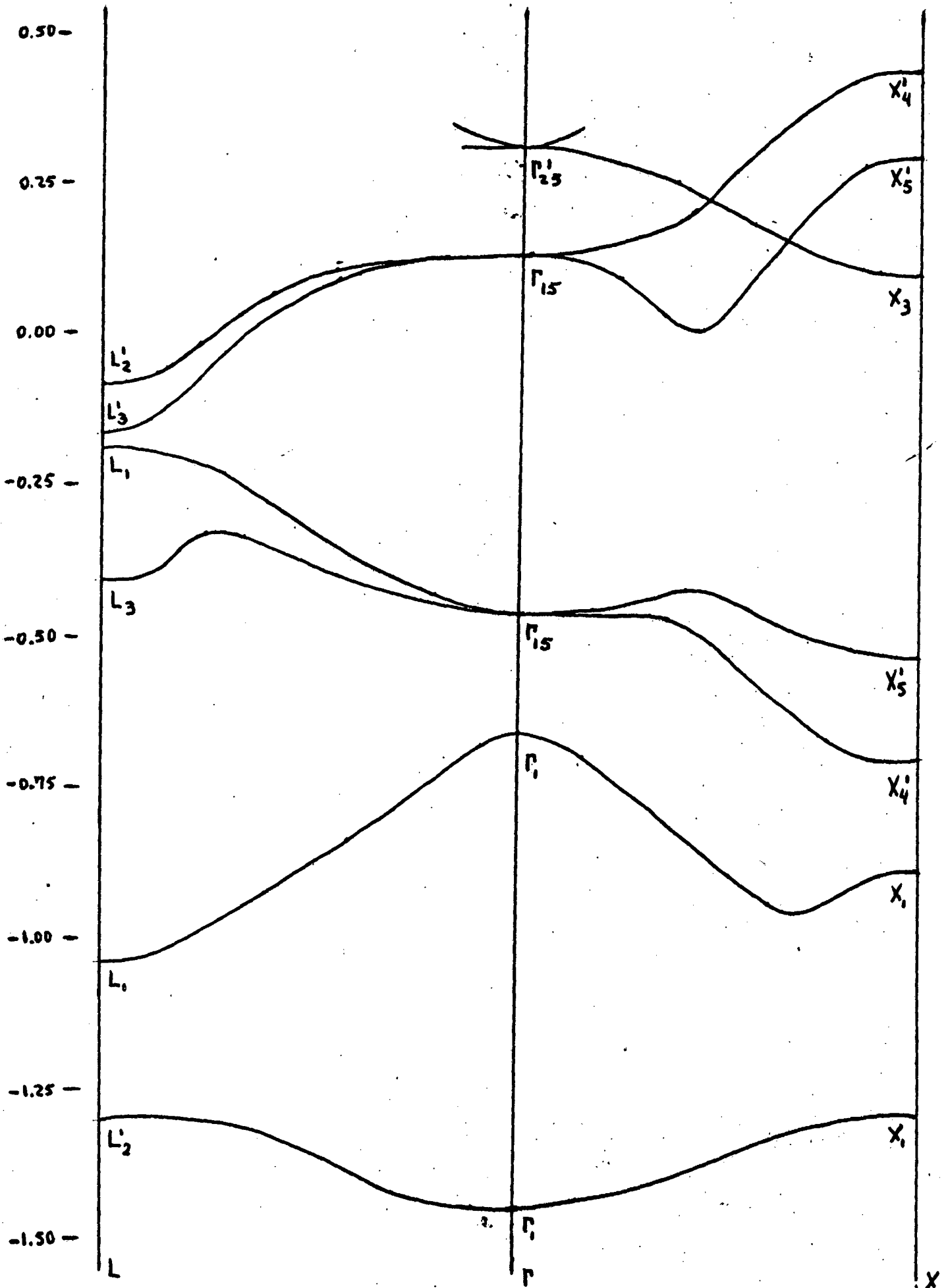


TABELA V-4

L	Γ	X
$L_1(1)$ -1.04440	$\Gamma_1(1)$ -1.45868	$X_1(1)$ -1.30985
$L_1(2)$ -0.23308	$\Gamma_1(2)$ -0.66387	$X_2(2)$ -0.87387
$L_1(3)$ 0.75631	$\Gamma_1(3)$ 0.80708	$X_1(3)$ 0.80925
$L_2(1)$ -1.32667	$\Gamma_{1s}(1)$ -0.50884	$X_5(1)$ -0.56234
$L_2(2)$ -0.09842	$\Gamma_{1s}(2)$ 0.12843	$X_5(2)$ 0.27145
$L_2(3)$ 0.70108	$\Gamma_{1s}(3)$ 2.11819	$X_5(3)$ 1.43649
$L_3(1)$ -0.21151	$\Gamma'_{2s}(1)$ 0.28233	$X'_4(1)$ -0.76389
$L_3(2)$ 0.64788	$\Gamma'_{2s}(2)$ 1.61070	$X'_4(2)$ 0.41859
$L_3(3)$ 1.14989		$X'_4(3)$ 1.13579
$L_3(1)$ -0.47856		$X_3(1)$ 0.10809
$L_3(2)$ 0.84019		$X_3(2)$ 1.70570
$L_3(3)$ 1.24658		$X_3(3)$

Níveis de energia mais baixos para o PbS, com três parâmetros $V_0 = -2.090\text{Ry}$, $b = 0.115$ e $\bar{P} = 0.1920$.

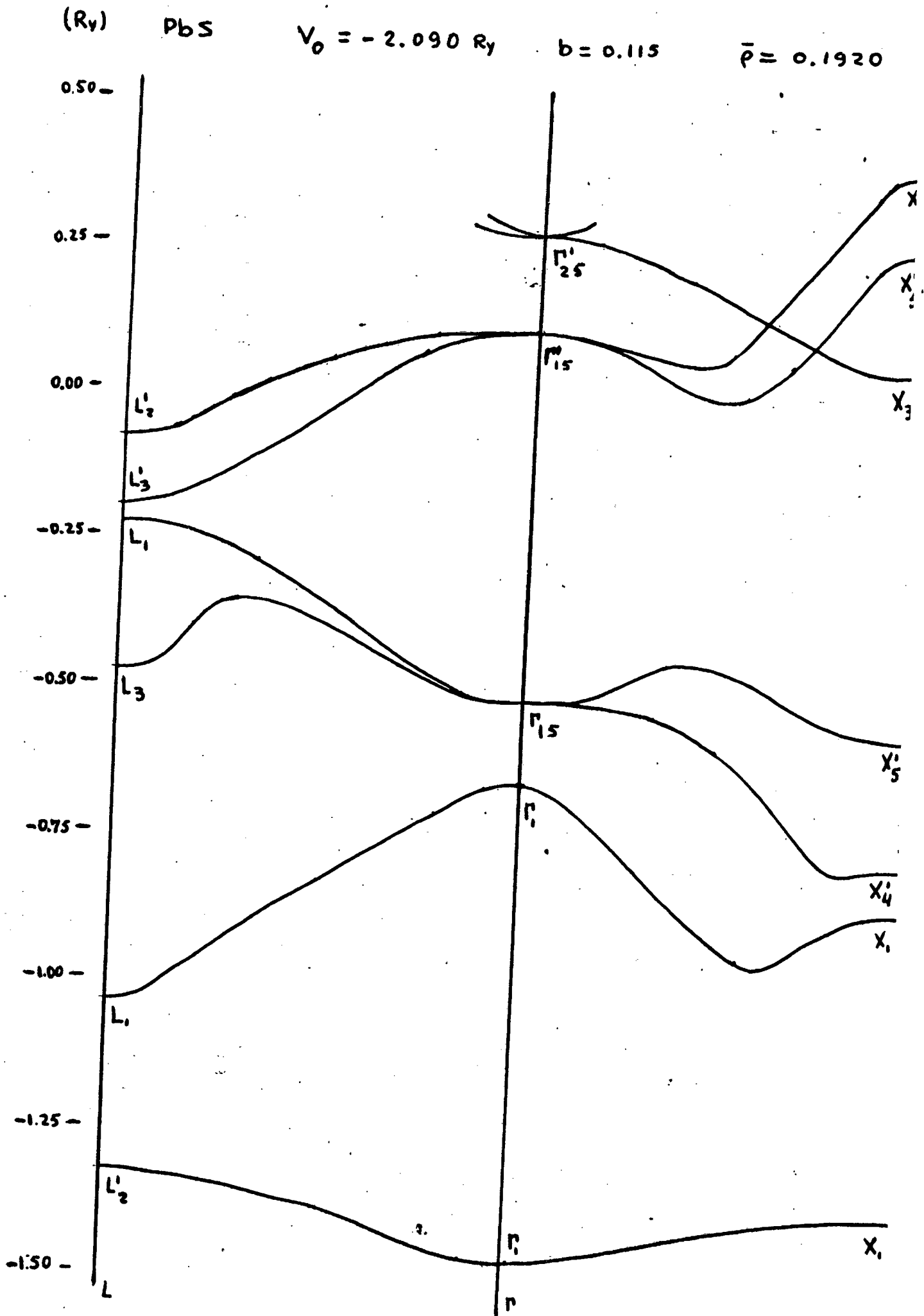


TABELA V-5

SEMICONDUTOR	V_0 (Ry)	b	\bar{p}	a (Å)
PbTe	-2.000	0.0830	0.1882	6.34
PbSe	-2.050	0.1010	0.1906	6.12
PbS	-2.090	0.1150	0.1920	5.94

Os parâmetros V_0 e b têm uma dependência aproximadamente linear com o parâmetro da rede, a.

TABELA V-6

	PbTe		PbSe		PbS		Transições
	Experimental	Teórico	Experimental	Teórico	Experimental	Teórico	
E_0	0.015	0.015	0.013	0.013	0.022	0.022	$L_1(2)-L_3'(1)$
E_1	0.091	0.090	0.113	0.115	0.136	0.135	$L_1(2)-L_2'(2)$
E_2	0.180	0.183	0.229	0.229	0.269	0.267	$L_3(1)-L_3'(1)$
E_3	0.257	0.257	0.331	0.331	0.390	0.380	$L_3(1)-L_2'(1)$
E_4	0.463	*	0.522	*	0.596	*	*
E_5	0.573	0.634	0.669	0.654	0.721	0.670	$X_4^2(1) - X_3(1)$
E_6	0.823	0.742	0.919	0.858	1.022	0.872	$X_4'(1)-X_3(1)$

As energias são medidas em Rydbergs.

* Veja o texto.

APÊNDICE A-1

VARIÁVEIS DOS PROGRAMAS DE COMPUTAÇÃO

- RT(I) - elemento de matriz da representação irredutível.
- NS(I) - variável de opção; se for igual a 1, a operação pertence ao grupo; se for zero, não pertence.
- KA(I), KB(I), KC(I), KD(I) - quatro componentes de um quadrivetor.
- XIR(I,J), XPR(I,J), XR(I,J), XP(I,J) - resultados que irão compor o elemento de matriz do Hamiltoniano.
- ECIN(I,J) - energia cinética.
- BSX(I) - função de Bessel de x, sobre x.
- N - número de quadrivetores.
- P - pi.
- NR - variável que designa o ponto de simetria; se for igual a 1 designa o ponto L; se for igual a 2 designa Γ ou X.
- LR - dimensão da representação irredutível.
- NOME - nome das representações irredutíveis.
- NG - ordem do grupo.
- NEL - número de elementos de matriz da representação irredutível.
- LU - maior quadrado do módulo de \vec{Q} .
- SINAL - sinal.
- CK(I) - constante de normalização.
- A - $a = 10$
- CRIT - critério para diagonalização.
- RMI, BI, VOI - parâmetros $\bar{\rho}$, b e V_0 .
- DRM, DB, DVO - variação dos parâmetros.
- MJK, MJK, MKK - inteiros que limitam o intervalo de variação dos parâmetros.
- LM - dimensão da matriz.

```

// JOB
// FOR
*EXTENDED PRECISION
*IOCS(CARD,1132PRINTER)
*IOCS(DISK)
*ONE WORD INTEGERS
C      NILTON PENHA SILVA

C      HMT

C      CALCULO DOS ELEMENTOS DE MATRIZ DO HAMILTONIANO
DIMENSION RT(216), NS(24)
DIMENSION KA(20), KB(20), KC(20), KD(20), CK(20)
DIMENSION XIR(20,20), XPR(20,20), ECIN(20,20), XR(20,20), XP(20,20)
COMMON RSX(430)
DEFINE FILE 1(220, 15, U, MADP)
CALL YEKI
READ(2,100) N, P
100  FORMAT(14,F12.8)
READ(2,105) NR, NG
105  FORMAT(2I4)
READ(2,110) LR, NOME, NEL, LU, SINAL
110  FORMAT(4I4, F12.8)
WRITE (3, 120) NR, NOME
120  FORMAT (2I4)
DO 3 I = 1, 24, 4
3    READ (2, 107) NS(I), NS(I+1), NS(I+2), NS(I+3)
107  FORMAT (4I4)
DO 5 I = 1, NEL, 6
5    READ (2, 109) RT(I), RT(I+1), RT(I+2), RT(I+3), RT(I+4), RT(I+5)
109  FORMAT (6F12.8)
DO 7 I = 1, N
7    READ (2, 111) KA(I), KB(I), KC(I), KD(I), CK(I)
111  FORMAT (4I4, F13.8)
      NCT=1
DO 73 I = 1, N
DO 73 J = I, N
XIRA= 0.
XPRA= 0.
XRA= 0.
XPA= 0.
DO 61 K = 1, 24
IF (NS(K)) 13, 61, 13
13  KDJ = KD(J)
KDI = KD(I)
GO TO (17, 16, 15), LR
15  LAB = (K - 1) * 9
LC = (KDI - 1) * 3 + KDJ
LAB = LAB + LC
GO TO 18
16  LAB = (K - 1) * 4
LC = (KDI - 1) * 2 + KDJ
LAB = LAB + LC
GO TO 18
17  LAB = K
18  VMT = RT(LAB)
IF(VMT) 21,61,21
21  M = (K - 1) / 12 + 1
MRE = K - 12 * (M - 1)

```

```
JC = (MRE - 1) / 3 + 1
KCC = MRE - 3 * (JC - 1)
LL = KA(J)
MM = KB(J)
NN = KC(J)
DO 27 L = 1, M
LA = LL
LL = NN
27 NN = LA
DO 29 L = 1, JC
MM = -MM
LA = LL
LL = -NN
29 NN = LA
DO 31 L = 1, KCC
LA = LL
LL = NN
NN = MM
31 MM = LA
DO 60 KIN = 1, 2
IF (KIN - 1) 24, 23, 24
23 LL = LL - KA(I)
MM = MM - KB(I)
NN = NN - KC(I)
GO TO 25
24 LL = -LL - 2*KA(I)
MM = -MM - 2*KB(I)
NN = -NN - 2*KC(I)
VMT = SINAL * VMT
25 XRA = XRA & VMT
MOD = LL * LL + MM * MM + NN * NN
IF (MOD - LU) 33, 33, 32
32 Z = 0.9999E&38
GO TO 39
33 IF (MOD) 37, 34, 37
34 Z = 0.33333333
GO TO 39
37 Z = RSX(MOD)
39 JK = LL + MM + NN
GO TO (41,43), NR
41 JK=JK/2
43 IF (JK) 56, 55, 55
56 JK = -JK
55 SJK = ((JK / 2) * 2 - JK) * 2 + 1
XIRA = XIRA & VMT * Z * (1. & SJK)
XPRA = XPRA + VMT * Z * (1. - SJK)
XPA = XPA + VMT * SJK
60 CONTINUE
61 CONTINUE
G = NG
R = LR
YD = (R / G) * SQRT(CK(I) * CK(J))
Y = 0.19634954 * YD
XIR(I,J) = XIRA * Y
XPR(I,J) = XPRA * Y
XR(I,J) = XRA * YD
XP(I,J) = XPA * YD
IF (I - J) 69, 63, 69
63 ECIN(I,J) = KA(I)*KA(I) + KB(I)*KB(I) + KC(I)*KC(I)
GO TO (65, 67), NR
```



```
65 ECIN(I,I) = 0.25 * ECIN(I,I)
GO TO 67
69 ECIN(I,J) = 0.
67 WRITE(1,NCT) XIR(I,J),XPR(I,J),ECIN(I,J), XR(I,J), XP(I,J)
NCT = NCT + 1
73 CONTINUE
CALL EXIT
END
```

```
// DUP
*STORE WS UA HMT
// XEQ HMT 1
*FILES(1,NPS)
```

```
// JOB
// FOR
*EXTENDED PRECISION
*ONE WORD INTEGERS
```

```
C CALCULO DE BSX(MOD)
SUBROUTINE YEKI
COMMON BSX(430)
READ(2,510) NR, LU
510 FORMAT(2I4)
P = 3.14159265
DO 19 I = 1, LU
X = I
X = SQRT(X) * P / 2.
GO TO (7, 9), NR
7 Y = X / 2.
GO TO 11
9 Y = X
11 FBSX = SIN(Y)
FRSX = FBSX - Y * COS(Y)
BSX(I) = FBSX / (Y* Y* Y)
19 CONTINUE
RETURN
END
```

```
// DUP
*STORE WS UA YEKI
```

APENDICE A-3 - 73 -

```

// JOB
// DUP
*DELETE          DIAG
// FOR
*IOCS(CARD,1132PRINTER)
*IOCS(DISK)
*EXTENDED PRECISION
*ONE WORD INTEGERS
C   NILTON PENHA SILVA

C   DIAG

C   DIAGONALIZACAO DA MATRIZ H(I,J)
DIMENSION H(20,20)
DEFINE FILE 1(220, 15, U, MADP)
READ(2,1005) NR, NOME
1005  FORMAT(2I4)
WRITE(3,1005) NR, NOME
READ(2,1000) A, P, CRIT
1000  FORMAT(2F13.8, E16.8)
111  READ(2,1015) RMI, BI, VOI, DRM, DB, DVO, MIK, MJK, MKK
1015  FORMAT(6F8.4, 3I4)
READ(2,1010) LM
1010  FORMAT(I4)
RM = RMI
DO 170 IK = 1, MIK
RM = RM + DRM
R = BI
DO 170 JK = 1, MJK
R = R + DR
VO = VOI
DO 170 KK = 1, MKK
VO = VO - DVO
VOB = VO * B
ARM = (0.0039062500 / RM - 0.020833333) * P
ETA1 = ARM * (VO - VOB)
ETA2 = ARM * (VO + VOB)
NCT=1
DO 10 I= 1,20
DO 10 J = 1,20
READ(1,NCT) XIRA,XPRA,ECIN, XRA,XPA
NCT = NCT + 1
H(I,J) = VO * XIRA - VOB * XPRA + ETA1 * XRA + ETA2 * XPA
H(I,J) = H(I,J) + 4. * P * P * ECIN / (A * A)
10  H(J,I) = H(I,J)
22  X = 0.
LA = 1
LB = 2
KLM = LM - 1
DO 40 I = 1,KLM
LMK = I + 1
DO 40 J = LMK, LM
Y = ABS(H(I,J))
IF (Y - X) 40,40,30
30  X = Y
LA = I
LB = J
40  CONTINUE
IF (Y - CRIT) 100, 50, 50

```

```
50   S = H(LA,LA) - H(LB,LB)
     S = S * S
     X = H(LA,LB) * 2.
     X = X * X
     C = S + X
     C = S / C
     C = SQRT(C)
     C = 0.5 * (C + 1.)
     S = 1. - C
     C = SQRT(C)
     SINAL = 1.
     IF (H(LA,LB) * (H(LB,LB) - H(LA,LA))) 70, 70, 80
70   SINAL = -1.
80   S = SQRT(S)
     S = S * SINAL
     SOMA = H(LA,LA) + H(LB,LB)
     SINAL = C * C * H(LA,LA) + S * S * H(LB,LB)
     SINAL = SINAL - 2. * C * S * H(LA,LB)
     DO 90 I = 1, LM
     X = H(I,LA) * C - H(I,LB) * S
     H(I,LR) = H(I,LB) * C + H(I,LA) * S
     H(I,LA) = X
     H(LA,I) = H(I,LA)
90   H(LB,I) = H(I,LB)
     H(LA,LR) = 0.
     H(LR,LA) = 0.
     H(LA,LA) = SINAL
     H(LB,LR) = SOMA - SINAL
     GO TO 22
100  WRITE(3,1020) VO,B, RM, LM
1020  FORMAT(F77.4, 2F12.4, I4)
     WRITE(3,1100)(I,H(I,I),I=1,LM)
1100  FORMAT(10(I3, F9.5))
170  CONTINUE
     GO TO 111
     END
```

```
// DUP
*STORE      WS  UA  DIAG
// XEQ DIAG      1
*FILES(1,NPS)
```

BIBLIOGRAFIA

- 1 - SLATER, J.C. - Quantum theory of molecules and solids. McGRAW-HILL, 1965. v. 1 e 2.
- 2 - HAMMERMERSCH, M. Group theory. Addison-Wesley, 1962
- 3 - TINKHAN, M. Group theory and quantum mechanics. McGraw-Hill, 1964.
- 4 - BOUCKAERT, L.P., SMOLUCHOWSKI, R., and WIGNER, E. Phys. Rev. 50, 58(1936)
- 5 - KOSTER, G.F. Solid state physics. v. 5. p. 173, Academic Press, 1957.
- 6 - BELL, D.B. Rev. Modern Phys, 26, 311 (1954)
- 7 - SAKANAKA, P.H. Modelo de Kronig - Penney tridimensional Tese - ITA, 1965.
- 8 - LABORNE, D.E.V. Modelo dos semicondutores IV—III - V—II - VI— Tese - USP - 1966.
- 9 - CALLAWAY, J. Energy Band theory - Academic Press, 1964.
- 10 - CONKLIN, J.G., JOHNSON, L.E. and PRATT, G.W. Jr., Phys. Rev. 137, A 1282 - A 1294 - 1965.
- 11 - LIN, P.J., KLEINMAN L. Phys. Rev. 142, 478, 1964.
- 12 - CARDONA, M., GREENAWAY, D.L., Phys. Rev. 133, A 1685, 1964
- 13 - SCANLON, W.W., Solid state physics - v. 9, Academic Press, 1959.
- 14 - SPICER, W.E., LAPEYRE, G.J. Physics Rev. 139, A 565, 1965.
- 15 - SLATER, J.C. Revs. Modern Phys, 37, 68(1965)
- 16 - WOODRUFF, T.O. Solid state physics. v. 4, p. 367, 1957
- 17 - REITZ, J.R. Solid state physics. v. 1, p. 1, 1955
- 18 - DEKKER, A.J. Solid state physics - Prentice-Hall, 1965.

- 19 - POWELL, J. I., Craseman B., - Quantum mechanics - Addison Wesley, 1962
- 20 - LAX, M. & HOPFIELD, J.J. Phys. Rev. 124, 115, 1961.
- 21 - FERREIRA, L.G. Phys. Rev. 137, A 1601- A 1609, 1965.