

O MÉTODO SEMI-EMPÍRICO "TIGHT BINDING" APLICADO AO CÁLCULO DA  
ESTRUTURA DE BANDAS, DENSIDADE DE ESTADOS, VACANCIA IDEAL E  
FUNÇÃO DIELETRICA EM SEMICONDUTORES

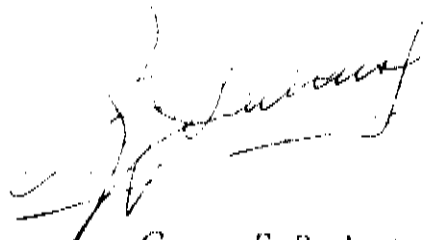
Tese apresentada como pré-requisito  
para a obtenção do grau de mestre em Física pelo Instituto de  
Física Gleb Wataghin da Universidade Estadual de Campinas.

Aluna: Denise Fernandes de Mello

Orientador: Gaston Eduardo Barberis

Março de 1988.

Este exemplar corresponde a  
redução final da tese de Denise Fernandes  
de Mello, aprovada para a obtenção do grau de  
mestre em Física pelo Instituto de Física  
Gleb Wataghin da Universidade Estadual de  
Campinas, em março de 1988.



Gaston E. Barberis

"A meus pais que deram todas as condições e apoio para que eu chegasse até aqui".

## INDICE

Resumo.....	04
Abstract.....	05
Introdução.....	06
I - O método semi-empírico "Tight Binding".....	08
II - Cálculo da estrutura de bandas dos semicondutores com estrutura zinblenda - Modelo de Vogl .....	19
III - Cálculo da Densidade de Estados e Vacâncias Ideal..	50
IV - Cálculo da parte imaginária da função dielétrica.....	71
V - Apêndice - Cálculo da estrutura de bandas do NaCl.....	79
Conclusões.....	83
Referências.....	84

## RESUMO

Usando o método semi-empírico "Tight Binding", aproximação de primeiros vizinhos e uma base  $sp^3s^*$ , onde  $s^*$  é um pseudo-estado excitado, o qual substitui os estados excitados  $d$  e outras interações (modelo de Vogl), recalculamos a estrutura de bandas de 16 semicondutores com estrutura zinblenda e aplicamos o método para o CdTe. A partir da estrutura de bandas, calculamos então, vacâncias ideais nesses mesmos semicondutores, assim como a parte imaginária da função dielétrica. Calculamos também as bandas de valência do composto iônico NaCl.

Os resultados mostram-se em boa concordância com resultados experimentais e teóricos obtidos por outros métodos, o que é altamente satisfatório, visto que com os demais modelos "Tight Binding" não era possível obter resultados realísticos para a maioria das propriedades.

**ABSTRACT**

Using the Vogl's model for the semi-empirical Tight Binding method, we have recalculated the band structure of 15 semiconductors with zinblend structure and that for CdTe. Using these bands we have calculated the density of states, ideal vacancies and the imaginary part of the dielectric function for these compounds. The valence bands of the ionic compound NaCl have been also calculated. The results are very satisfactory and in good agreement with experiments and others calculations.

## INTRODUÇÃO

O conhecimento da estrutura de bandas eletrônica de um cristal é fundamental para o entendimento de muitas propriedades tais como: elétricas, magnéticas, ópticas, térmicas e elásticas. Isso explica os esforços tanto experimentais quanto teóricos dispendidos em estudar a estrutura de bandas.

São vários os métodos existentes para o cálculo da estrutura de bandas dos cristais. Pode-se dizer que de acordo com a variação do grau artístico para a ciência formal, um método pode ser classificado como empírico, semi-empírico ou de primeiros princípios ("ab-initio"). Os dois primeiros ajustam alguns parâmetros com dados experimentais, (ex: pseudopotencial empírico, Tight-Binding) enquanto que os últimos não (APW, OPW, ASW).

O ponto comum para quase todos os métodos, sejam eles empíricos ou não, é a aproximação de um elétron e o trabalho computacional, além do uso do teorema de Bloch.

As primeiras tentativas de se calcular a estrutura de bandas para os cristais, datam do início do século, sendo Bloch (1928) quem deu os passos iniciais nesse sentido; conseguindo alguns resultados qualitativos através do método de combinação linear de orbitais atômicos (LCAO), o qual foi desenvolvido para o estudo de moléculas em Química Quântica.

A diferença entre os vários métodos existentes, consiste basicamente em como cada um assume o potencial de um elétron e a base para a expansão da função de onda.

A escolha do método semi-empírico "Tight Binding" dentre tantos outros, "ab-initio" ou mesmo empíricos, foi devido ao interesse em verificar até que ponto um método relativamente mais simples que os demais, com qualidades como interpretação local do problema e tempo de trabalho computacional pequeno, pode fornecer resultados quantitativos satisfatórios.

Conseguimos com o método semi-empírico "Tight Binding" - modelo de Vogl, calcular boas estruturas de bandas (tanto de valência como condução) para semicondutores com estrutura zinblenda, e com estas calcular densidades de estados, vacâncias ideais e parte imaginária da função dielétrica, além do cálculo das bandas de valência do composto iônico NaCl.

## I - O METODO SEMI-EMPIRICO "TIGHT BINDING"

Quando trazemos os átomos uns para perto dos outros para formar um cristal, os níveis atômicos se quebram formando as bandas de energia.

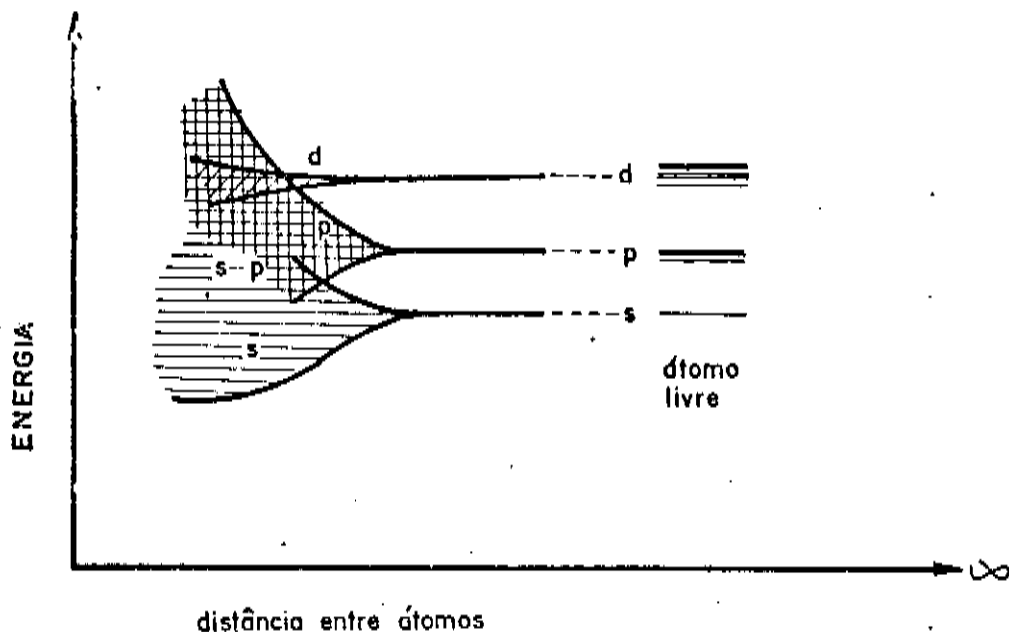


FIG. (01) - Formação das bandas quando juntamos os átomos

O problema de se encontrar os níveis de energia permitidos para um cristal (ou melhor as bandas de energia), consiste a princípio em se resolver a equação de Schrödinger:

$$H\Psi_{\vec{k}} = E_{\vec{k}}\Psi_{\vec{k}} \quad (01)$$



onde o hamiltoniano não relativístico H tem a forma:

$$H = \sum_i \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + \sum_i V(\vec{r}_i) + \sum_{i,j} V(\vec{r}_i, \vec{r}_j) \quad (02)$$

sendo o primeiro termo a energia cinética dos elétrons, o segundo termo a interação de cada elétron com o núcleo e o terceiro, o termo de correlação, que representa a interação elétron-elétron. (As duas primeiras somatórias estendem-se sobre todos os elétrons do cristal, enquanto que a terceira sobre todos os pares de elétrons.) Já estamos aqui fazendo a aproximação de Born-Openheimer de que o movimento dos elétrons é independente do núcleo, o qual permanece estático.

A princípio a solução exata da equação (01) não é possível de ser obtida devido ao termo de correlação; como seria possível no caso de o hamiltoniano H ser dado como a soma de hamiltonianos de partículas independentes  $H_i$ , e a função de onda total o produto de funções de uma partícula. Os métodos em geral usam a aproximação de um elétron, na qual considera-se que cada elétron se move num potencial efetivo  $V(\vec{r})$ , o qual representa a interação de cada elétron com os demais, assim como com o núcleo. O hamiltoniano na aproximação de um elétron fica dado então por:

$$H = \sum_i \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + V(\vec{r}) \quad (03)$$

A maneira como  $V(\vec{r})$  é tomado varia de método para

método, assim como a escolha da base para a expansão da função de onda.

Além da classificação dos sólidos quanto a estrutura cristalina, torna-se valioso um entendimento do comportamento dos elétrons de valência (correspondentes as camadas não completamente cheias), já que são estes os responsáveis por grande parte das propriedades físicas. Esse conhecimento nos permite muitas vezes fazer considerações e aproximações adequadas que facilitarão e mesmo levarão ao sucesso ou fracasso de um cálculo.

No caso de um isolante temos que as funções de onda atômicas correspondentes aos elétrons de valência pouco se sobrepõem (na figura (02) mostramos o caso do Ne, cuja configuração eletrônica é  $1s^2 2s^2 2p^6$ ), enquanto que no caso de um metal a sobreposição das funções de onda atômicas correspondentes aos elétrons de valência é muito grande (na figura (03) mostramos o caso do Na, cuja configuração eletrônica é  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ ). E ainda, se olharmos para a distribuição dos elétrons de valência no caso dos isolantes e dos metais, temos que no primeiro caso os elétrons encontram-se fortemente ligados ao caroço enquanto que no segundo caso, os elétrons de valência encontram-se completamente espalhados (figuras (04) e (05)). Daí ser razoável descrever as bandas de um metal pelo modelo de elétrons quase livres, e as de um isolante por algum modelo que leve em conta o fato dos elétrons de valência permanecerem bastante ligados ao caroço. Nós fizemos o cálculo para o composto NaCl, um isolante, que apresentamos no Apêndice.

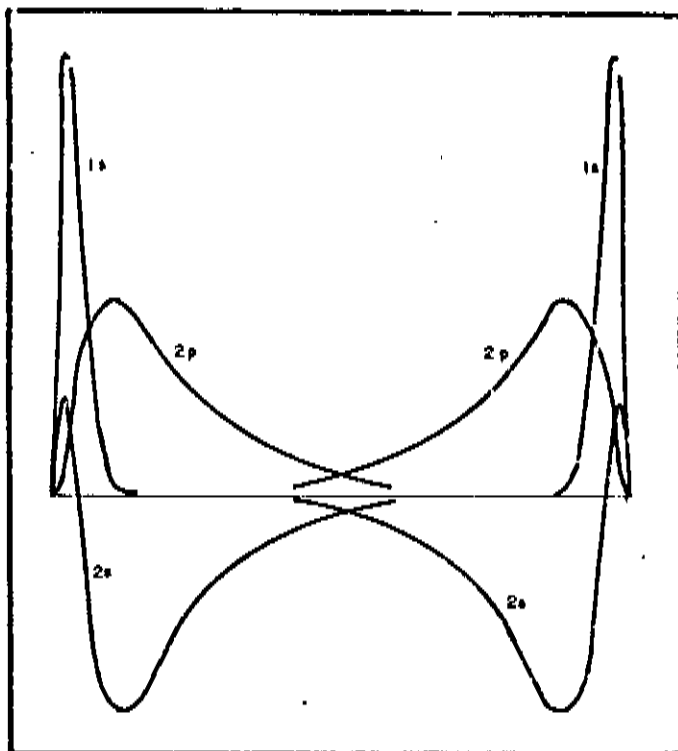


FIG.(02) - Funções de onda atômicas p/o Ne

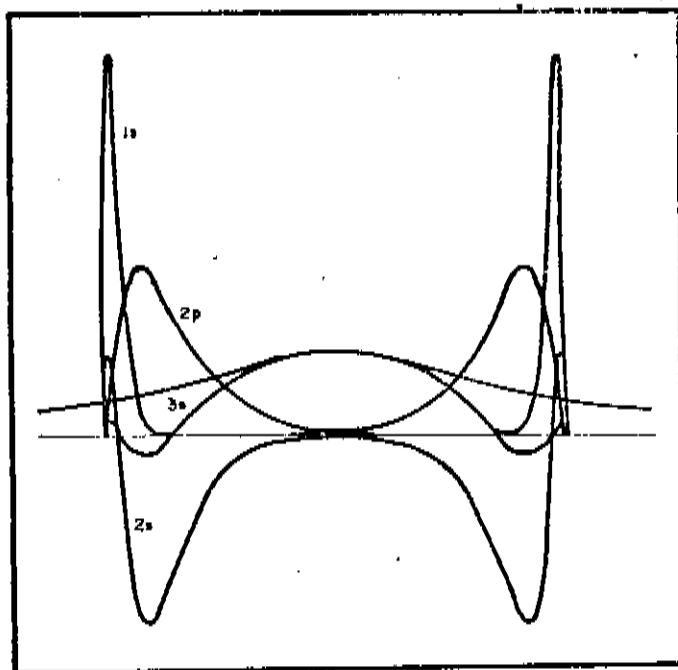


FIG.(03) - Funções de onda atômicas p/o Na

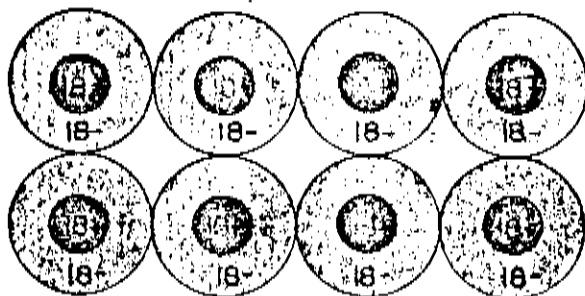


FIG. (O 4) - Distribuição eletrônica do Ar

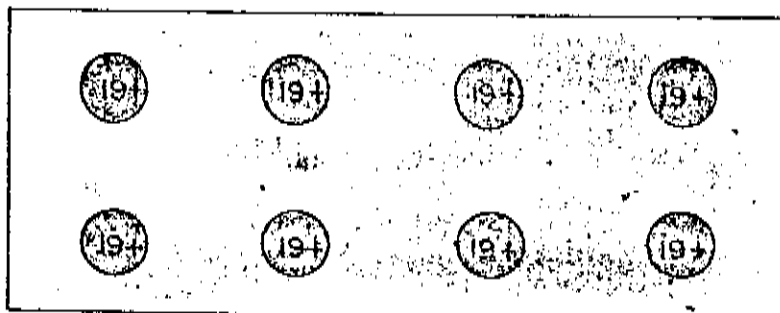


FIG. (O 5) - Distribuição eletrônica do K

Os semicondutores representam um caso intermediário entre os isolantes e os metais, sendo o "overlap" das funções de onda atômicas nem tão pequeno como no caso dos isolantes, nem tão grande como no caso dos metais. A distribuição dos elétrons de valência também apresenta um comportamento intermediário, como mostramos na figura (06) para o caso mais comum, que é o da ligação covalente.

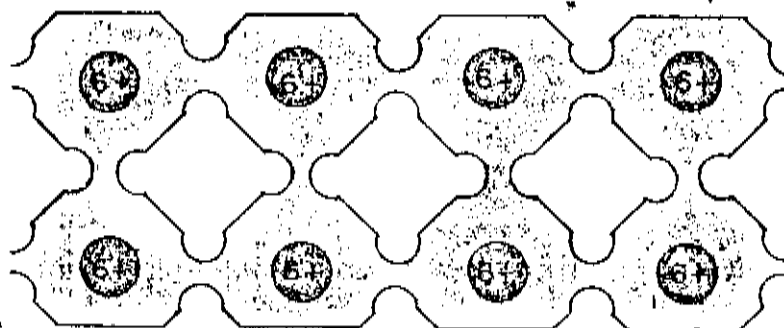


FIG. (06) - Distribuição eletrônica do C

#### O MÉTODO "TIGHT BINDING"

O método "Tight Binding" é baseado na idéia de que quando trazemos os átomos uns para perto dos outros para formar o cristal, eles vão interagir e as funções de onda dos elétrons de valência vão se sobrepor, assim como os potenciais atômicos; de maneira que a função de onda total para o cristal não deve ser muito diferente dos antigos orbitais atômicos.

Tomar como base um conjunto limitado de orbitais

atômicos para a expansão da função de onda total tem no entanto, algumas limitações:

1. Ao se considerar somente estados ligados na expansão, a representação se torna funcionalmente incompleta, pois não leva em conta o espectro contínuo. Assim, não é possível descrever os estados abaixo dos estados de valência (pois em geral considera-se apenas orbitais correspondentes aos elétrons de valência do átomo) ou acima das bandas de condução (pois não incluímos o contínuo). Para nós no entanto, isso não é tão significativo, visto que estamos interessados nas bandas de valência e condução.

2. Ao se representar as funções de onda do cristal em termos das autofunções dos potenciais atômicos que se sobrepõem temos um sério problema: se a sobreposição dos potenciais atômicos é grande, há uma quebra de estados ligados e daí a representação LCAO deixa de ser válida (figuras (7a) e (7b)). Assim, tal método é bom quando o "overlap" de potenciais é pequeno. Isso significa que no caso de metais, onde há grande sobreposição dos potenciais atômicos, tal método falha completamente. No caso em que estamos interessados, os semicondutores, o método é aplicável, assim como para os isolantes.

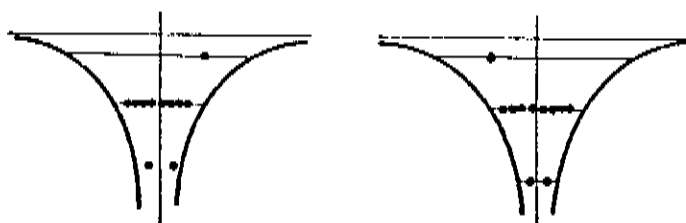


FIG. (7 a). Átomos livres do Na

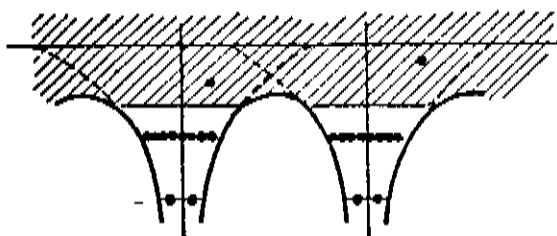


FIG. (7b) - Formação do metal Na

Toma-se então  $V(\vec{r})$  como:

$$V(\vec{r}) = \sum_i v_a(\vec{r}_i) \quad (04)$$

sendo  $v_a(\vec{r}_i)$  potenciais atômicos esfericamente simétricos, localizados sobre os vários átomos do cristal.

A função de onda total  $\Psi_k(\vec{r})$  é tomada como uma combinação linear de somas de Bloch de funções orbitais atômicas:

$$\Psi_k(\vec{r}) = \sum_n a_n \sum_{\vec{R}_j} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_j} \phi_n(\vec{r} - \vec{R}_j) \quad (05)$$

onde  $\vec{R}_j$  dá as posições dos átomos no cristal, e  $\phi_n(\vec{r} - \vec{R}_j)$  corresponde a uma função orbital do tipo  $n$  centrada no átomo na posição  $\vec{R}_j$ .

Ficamos então com um conjunto de equações lineares do tipo:

$$\sum_{n'} \left\{ (E_n - E) D_{nn'}(\vec{k}) + V_{nn'}(\vec{k}) \right\} a_{n'} = 0 \quad (08)$$

onde:

$$V_{nn'}(\vec{k}) = \sum_{\vec{R}_j} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_j} V_{nn'}(\vec{R}_j) \quad (07)$$

$$V_{nn'}(\vec{R}_j) = \sum_{\vec{R}_j=0} \int \phi_n^*(\vec{r}) v_a(\vec{r} - \vec{R}_j) \phi_{n'}(\vec{r} - \vec{R}_j) d^3r \quad (08)$$

$$D_{nn'}(\vec{k}) = \sum_{\vec{R}_j} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_j} D_{nn'}(\vec{R}_j) \quad (09)$$

$$D_{nn'}(\vec{R}_j) = \int \phi_n^*(\vec{r}) \phi_{n'}(\vec{r} - \vec{R}_j) d^3r \quad (10)$$

As integrais em (08) e (09) envolvem funções centradas em dois ou três sítios distintos, sendo o cálculo delas extremamente laborioso. É nesse ponto que deixamos de fazer um cálculo exato e passamos para o método semi-empírico (ou de interpolação ou parametrizado como se queira chamá-lo),



o qual introduz as simplificações:

1. Ao invés de considerarmos os orbitais atômicos, os quais não são ortogonais entre si, consideramos as funções orbitais de Löwdin  $\psi_n$ , as quais conservam as mesmas propriedades de simetria dos antigos orbitais atômicos e têm a vantagem de serem ortogonais entre si, reduzindo as integrais não nulas em (10) somente entre orbitais do mesmo tipo. A consequência disso é que as funções não são agora tão localizadas como as antigas. Isso significa que a aproximação de primeiros vizinhos deveria ser estendida, considerando-se interações com vizinhos mais distantes. O que se observa no entanto é que ao considerar interações com vizinhos mais distantes, as alterações nos resultados são mínimas [2]. Também se verifica que ao se considerar os próprios orbitais atômicos e se levar em conta a não ortogonalidade, os resultados não são afetados significativamente [2].

2. Toma-se as integrais em (08) como constantes a serem ajustadas.

3. Em alguns casos, faz-se a aproximação de dois centros, que significa, considerarmos apenas os potenciais centrados nos átomos sobre os quais estão centrados as funções orbitais. Dessa maneira, pode-se às vezes reduzir o número de parâmetros a ser ajustados. A validade dessa aproximação está relacionada com o "overlap" dos potenciais e funções atômicas, sendo válida quando se tem um "overlap" pequeno.

4. Leva-se em conta, em geral, somente interações com primeiros ou segundos vizinhos.

Considerando-se então orbitais de Löwdin, ao invés

de orbitais atômicos, temos que o elemento de matriz do hamiltoniano  $H$  entre 2 funções de Löwdin dos tipos  $n$  e  $m$  é dado por:

$$H_{n,m} = N^{-1} \sum_{\vec{R}_i, \vec{R}_j} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_j - \vec{R}_i)} \int_{\text{cel. unit.}} \psi_n^*(\vec{r} - \vec{R}_i) H \psi_m(\vec{r} - \vec{R}_j) d^3\vec{r} \quad (11)$$

onde  $N$  é a constante de normalização, sendo igual ao número de células unitárias no cristal e  $\psi_n(\vec{r} - \vec{R}_i)$  as funções de Löwdin do tipo  $n$  centradas nos átomos nas posições  $\vec{R}_i$ .

Uma das somatórias da equação (11) pode ser eliminada substituindo-a por um fator  $N$ . Desse modo ficamos com:

$$H_{n,m} = \sum_{\vec{R}_j} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_j} \int_{\text{cel. unit.}} \psi_n^*(\vec{r}) H \psi_m(\vec{r} - \vec{R}_j) d^3\vec{r} \quad (12)$$

onde a somatória se estende sobre os átomos com os quais estamos considerando que haja interações.

Com essas aproximações o conjunto de equações lineares (06) se reduz a:

$$\sum_{n,m} [H_{n,m} - E\delta_{n,m}] a_{\vec{R}} = 0 \quad (13)$$

## II - CÁLCULO DA ESTRUTURA DE BANDAS DOS SEMICONDUTORES COM ESTRUTURA ZINCBLENDAS - MODELO DE VOGL

### A BASE MINIMA $sp^3$ E A APROXIMAÇÃO DE PRIMEIROS VIZINHOS

Os semicondutores com estrutura tipo diamante (Si, Ge, Sn e C) e os com estrutura zinblenda (SiC, GaP, GaAs, GaSb, InP, InAs, InSb, AlP, AlAs, AlSb, ZnTe, ZnSe e CdTe) têm elétrons de valência correspondentes a orbitais do tipo s e p. A estrutura zinblenda pode ser descrita por uma estrutura cúbica de face centrada (fcc) com dois átomos por célula unitária (figura (08)). (A estrutura do tipo diamante difere da estrutura zinblenda somente pelo fato que no primeiro caso os dois átomos da célula unitária são iguais.)

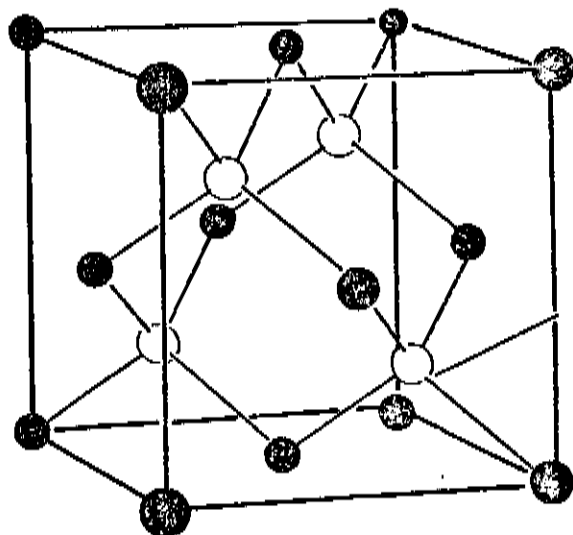


FIG.(08) - Estrutura Zinblenda

Assim, tomamos como base, funções de Löwdin do tipo s e p. Como temos dois átomos por célula unitária, ficamos com uma matriz H nessa base de dimensões 8x8.

Vamos considerar também que só haja interações entre primeiros vizinhos. Para os semicondutores tipo zinblenda, temos para um átomo centrado na origem, quatro primeiros vizinhos, localizados nas posições:  $(a/4, a/4, a/4)$ ,  $(a/4, -a/4, -a/4)$ ,  $(-a/4, a/4, -a/4)$  e  $(-a/4, -a/4, a/4)$ .

Seja:

$$E_{n,m}^*(p, q, r) = \int_{\text{cel. unit.}} \psi_n^*(\vec{r}) H \psi_m(\vec{r} - \vec{R}_j) \quad (14)$$

onde  $\vec{R}_j = pa\vec{i} + qa\vec{j} + ra\vec{k}$ , e  $a =$  constante de rede.

Podemos agora reescrever a equação (12) como:

$$H_{n,m} = \sum_{\vec{R}_j} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_j} E_{n,m}^*(p, q, r) \quad (15)$$

As integrais  $E_{n,m}^*(p, q, r)$  são iguais para p, q, r iguais em módulo. Isso pode ser verificado tomando-se os resultados obtidos por Slater [1] para essas integrais em função das integrais de dois centros (ssσ), (spσ), etc:

$$E_{s,s} = (ss\sigma) \quad (16)$$

$$E_{s,x} = 1/2(sp\sigma) \quad (17)$$

$$E_{x,x} = l'^2(pp\sigma) + (1-l'^2)(pp\pi) \quad (18)$$

$$E_{x,y} = l'm'(pp\sigma) - l'm'(pp\pi) \quad (19)$$

$$E_{x,z} = l'n'(pp\sigma) - l'n'(pp\pi) \quad (20)$$

$$E_{y,z} = m'n'(pp\sigma) - m'n'(pp\pi) \quad (21)$$

onde  $l'$ ,  $m'$  e  $n'$  são os co-senos diretores na direção do vetor  $(\vec{R}_i - \vec{R}_j)$ , dados por:

$$l' = p(p^2 + q^2 + r^2)^{-1/2} \quad (22)$$

$$m' = q(p^2 + q^2 + r^2)^{-1/2} \quad (23)$$

$$n' = r(p^2 + q^2 + r^2)^{-1/2} \quad (24)$$

A matriz hamiltoniana na base  $sp^3$  para os semicondutores com estrutura zinblenda tem a forma dada na tabela I, onde os índices a e c referem-se respectivamente a ânion e cátion (para os semicondutores tipo diamante  $a = c$ ). Foram feitas as seguintes mudanças na notação das integrais

$E_{n,m}$ :

$$E_{s,s} = V(s,s)$$

$$E_{x,x} = V(x,x)$$

$$E_{sa,pc} = V(sa,pc)$$

$$E_{sc,pa} = V(pa,sc)$$

$$E_{x,y} = V(x,y)$$

TABELA I - Matriz H na base  $sp^3$  para semicondutores com estrutura zincblenda

	$s_a$	$s_c$	$p_x^a$	$p_y^a$	$p_z^a$	$p_x^c$	$p_y^c$	$p_z^c$
$s_a$	$E(s,a)$	$V(x,x)g_0$	0	0	0	$V(xa,pc)g_a$	$V(xa,pc)g_c$	$V(xa,pc)g_z$
$s_c$	$V(s,a)g_0^*$	$E(s,c)$	$-V(pa,sc)g_1^*$	$-V(pa,sc)g_2^*$	$-V(pa,sc)g_3^*$	0	0	0
$p_x^a$	0	$-V(pa,sc)g_1$	$E(p,a)$	0	0	$V(x,x)g_0$	$V(x,y)g_1$	$V(x,y)g_2$
$p_y^a$	0	$-V(pa,sc)g_2$	0	$E(p,a)$	0	$V(x,y)g_0$	$V(x,x)g_0$	$V(x,y)g_1$
$p_z^a$	0	$-V(pa,sc)g_3$	0	0	$E(p,a)$	$V(x,y)g_2$	$V(x,y)g_1$	$V(x,x)g_0$
$p_x^c$	$V(xa,pc)g_1^*$	0	$V(x,x)g_0^*$	$V(x,y)g_1^*$	$V(x,y)g_2^*$	$E(p,c)$	0	0
$p_y^c$	$V(xa,pc)g_2^*$	0	$V(x,y)g_1^*$	$V(x,y)g_0^*$	$V(x,y)g_1^*$	0	$E(p,c)$	0
$p_z^c$	$V(xa,pc)g_3^*$	0	$V(x,y)g_2^*$	$V(x,y)g_1^*$	$V(x,x)g_0^*$	0	0	$E(p,c)$

Temos ainda que  $g_0$ ,  $g_1$ ,  $g_2$  e  $g_3$  são dados por:

$$g_0 = e^{i\vec{k} \cdot \vec{d}_1} + e^{i\vec{k} \cdot \vec{d}_2} + e^{i\vec{k} \cdot \vec{d}_3} + e^{i\vec{k} \cdot \vec{d}_4} \quad (25)$$

$$g_1 = e^{i\vec{k} \cdot \vec{d}_1} + e^{i\vec{k} \cdot \vec{d}_2} - e^{i\vec{k} \cdot \vec{d}_3} - e^{i\vec{k} \cdot \vec{d}_4} \quad (26)$$

$$g_2 = e^{i\vec{k} \cdot \vec{d}_1} - e^{i\vec{k} \cdot \vec{d}_2} + e^{i\vec{k} \cdot \vec{d}_3} - e^{i\vec{k} \cdot \vec{d}_4} \quad (27)$$

$$g_3 = e^{i\vec{k} \cdot \vec{d}_1} - e^{i\vec{k} \cdot \vec{d}_2} + e^{i\vec{k} \cdot \vec{d}_3} - e^{i\vec{k} \cdot \vec{d}_4} \quad (28)$$

onde:

$$\vec{d}_1 = \frac{a}{4} (\vec{i} + \vec{j} + \vec{k}) \quad (29)$$

$$\vec{d}_2 = \frac{a}{4} (\vec{i} - \vec{j} - \vec{k}) \quad (30)$$

$$\vec{d}_3 = \frac{a}{4} (-\vec{i} + \vec{j} - \vec{k}) \quad (31)$$

$$\vec{d}_4 = \frac{a}{4} (-\vec{i} - \vec{j} + \vec{k}) \quad (32)$$

O ajuste dos parâmetros  $V(s,s)$ ,  $V(x,x)$ ,  $V(x,y)$ ,  $V(sa,pc)$  e  $V(pa,sc)$  é feito diagonalizando-se a matriz hamiltoniana  $H$  em pontos de alta simetria da Zona de Brillouin. Para o ponto  $\Gamma = (0.,0.,0.)$ , a matriz  $H$  na base  $sp^3$  é dada na tabela II.

TABELA II - Matriz  $H$  na base  $sp^3$  para o ponto  $\Gamma = (0.,0.,0.)$

	$s_a$	$s_c$	$p_x^a$	$p_x^c$	$p_x^a$	$p_x^c$	$p_y^a$	$p_y^c$
$s_a$	$E(s,a)$	$V(s,s)$	0	0	0	0	0	0
$s_c$	$V(s,s)$	$E(s,c)$	0	0	0	0	0	0
$p_x^a$	0	0	$E(p,a)$	$V(x,x)$	0	0	0	0
$p_x^c$	0	0	$V(x,x)$	$E(p,c)$	0	0	0	0
$p_x^a$	0	0	0	0	$E(p,a)$	$V(x,x)$	0	0
$p_x^c$	0	0	0	0	$V(x,x)$	$E(p,c)$	0	0
$p_y^a$	0	0	0	0	0	0	$E(p,a)$	$V(x,x)$
$p_y^c$	0	0	0	0	0	0	$V(x,x)$	$E(p,c)$



Diagonalizando-se cada bloco obtemos:

$$E(\Gamma_1) = \frac{E(s,a) + E(s,c)}{2} + \left[ \left[ \frac{E(s,a) - E(s,c)}{2} \right]^2 + V(s,s)^2 \right]^{1/2} \quad (33)$$

$$E(\Gamma_{15}) = \frac{E(p,a) + E(p,c)}{2} + \left[ \left[ \frac{E(p,a) - E(p,c)}{2} \right]^2 + V(x,x)^2 \right]^{1/2} \quad (34)$$

Fazendo-se um tratamento análogo para o ponto  $X = (1.,0.,0.)$ , obtém-se:

$$E(X_1) = \frac{E(s,a) + E(p,c)}{2} + \left[ \left[ \frac{E(s,a) - E(p,c)}{2} \right]^2 + V(sa,pc)^2 \right]^{1/2} \quad (35)$$

$$E(X_8) = \frac{E(s,c) + E(p,a)}{2} + \left[ \left[ \frac{E(s,c) - E(p,a)}{2} \right]^2 + V(sc,pa)^2 \right]^{1/2} \quad (36)$$

$$E(X_5) = \frac{E(p,a) + E(p,c)}{2} + \left[ \left[ \frac{E(p,a) - E(p,c)}{2} \right]^2 + V(x,y)^2 \right]^{1/2} \quad (37)$$

Usando-se as expressões anteriores, encontramos:

$$V(s,s) = \frac{1}{2} \left\{ \left[ E(\Gamma_1^c) - E(\Gamma_1^v) \right]^2 - \left[ E(s,c) - E(s,a) \right]^2 \right\}^{1/2} \quad (38)$$

$$V(x,x) = \frac{1}{2} \left\{ \left[ E(\Gamma_{15}^c) - E(\Gamma_{15}^v) \right]^2 - \left[ E(p,c) - E(p,a) \right]^2 \right\}^{1/2} \quad (39)$$

$$V(x,y) = \frac{1}{2} \left\{ \left[ E(\Gamma_{15}^c) - 2E(X_5^v) \right]^2 - \left[ E(p,c) - E(p,a) \right]^2 \right\}^{1/2} \quad (40)$$

$$V(sa,pc) = \frac{1}{2} \left\{ \left[ E(s,a) + E(p,c) - 2E(X_1^v) \right]^2 - \left[ E(s,a) - E(p,c) \right]^2 \right\}^{1/2} \quad (41)$$

$$V(pa,sc) = \frac{1}{2} \left\{ \left[ E(s,c) + E(p,a) - 2E(X_3^v) \right]^2 - \left[ E(s,c) - E(p,a) \right]^2 \right\}^{1/2} \quad (42)$$

Os valores das energias nos pontos de alta simetria da Zona de Brillouin foram obtidos de cálculos de pseudopotencial empírico [3], os quais se encontram na tabela IV.

As energias orbitais do sólido  $E(1,c)$  e  $E(1,a)$  (onde  $1 = s,p$ ) são assumidas como funções somente das energias orbitais atômicas  $w(1,c)$  e  $w(1,a)$  [4]. Numa aproximação de primeira ordem temos:

$$E(1,c) - E(1,a) = \beta_1 \cdot [w(1,c) - w(1,a)] \quad (43)$$

O parâmetro  $\beta_1$  foi calculado usando-se a relação

[8]:

$$\beta_1 = \frac{(2\Delta_o - \Delta_a - \Delta_c) \cdot E(\Gamma_{15}^c)}{(\Delta_a - \Delta_c)(w(1,c) - w(1,a))} \quad (44)$$

onde  $\Delta_o$ ,  $\Delta_a$  e  $\Delta_c$  são parâmetros de spin órbita, os quais encontram-se na tabela III. O parâmetro  $\beta_1$  permanece praticamente constante para todos os semicondutores com estrutura zinblenda, sendo para estes  $\beta_s = 0.8$  e  $\beta_p = 0.6$ ; exceto para o ZnSe e CdTe onde encontramos  $\beta_s = 0.66$  e  $\beta_p = 0.8$ . As energias orbitais atômicas encontram-se na tabela V [4]; e os parâmetros  $E(s,a)$ ,  $V(s,s)$ , etc na tabela VII.

TABELA III - Parâmetros spin-órbita (eV) [5]

	$\Delta_o$	$\Delta_a$	$\Delta_c$
AlAs	0.28	0.421	0.024
AlP	0.10	0.067	0.024
GaAs	0.34	0.421	0.174
GaP	0.10	0.067	0.174
GaSb	0.80	0.973	0.179
InAs	0.41	0.421	0.392
InP	0.14	0.067	0.392
InSb	0.28	0.973	0.022
ZnSe	0.45	0.48	0.074
CdTe	0.42	0.48	0.227

TABELA IV - Energias (eV) nos pontos de alta simetria da Zona de Brillouin para semicondutores com estrutura zincblenda [3]

	$\Gamma_1^V$	$\Gamma_1^C$	$\Gamma_{15}^C$	$X_1^V$	$X_9^V$	$X_5^V$	$X_1^C$	$X_9^C$
C	-27.27	18.18	7.68	-16.14	-16.14	-7.83	5.48	5.48
Si	-12.50	4.10	3.43	-7.69	-7.69	-2.86	1.13	1.31
Ge	-12.68	0.90	3.22	-8.76	-8.76	-3.29	0.76	0.76
Sn	-11.34	0.00	2.66	-7.88	-7.88	-2.75	-0.42	-0.42
SiC	-19.20	5.90	6.47	-13.50	-11.20	-2.79	2.33	5.41
AlP	-12.70	3.60	5.60	-9.80	-5.40	-2.26	2.50	3.00
AlAs	-11.73	3.04	4.57	-9.52	-5.69	-2.20	2.30	2.68
AlSb	-10.13	1.88	4.00	-8.30	-5.03	-1.60	1.98	2.41
GaP	-13.19	2.88	5.24	-9.46	-7.07	-2.73	2.35	2.90
GaAs	-12.55	1.55	4.71	-9.83	-6.88	-2.89	2.03	2.38
GaSb	-12.00	0.78	3.77	-9.33	-6.76	-2.37	1.21	1.28
InP	-11.42	1.41	4.92	-8.91	-6.01	-2.06	2.44	2.97
InAs	-12.69	0.43	4.63	-10.20	-6.64	-2.37	2.28	2.66
InSb	-11.71	0.23	3.59	-9.20	-6.43	-2.24	1.71	1.83
ZnSe	-14.50	2.68	7.50	-12.50	-5.60	-2.65	4.54	5.17
ZnTe	-13.31	2.56	6.75	-11.90	-5.67	-2.41	5.97	6.94
CdTe*	-11.07	4.59	5.61	-9.12	-5.05	-1.98	3.48	3.95

\* as energias para o CdTe foram obtidas de cálculos de ASW.

TABELA V - Energias orbitais atômicas (eV) [4]

	$-w(s)$	$-w(p)$	$-w(s^*)$
C	19.1932	11.7868	4.26
Al	10.7011	5.7106	2.57
Si	14.6840	8.0814	3.11
P	18.9425	10.6544	3.27
S	23.9232	11.88963	5.27
Zn	7.9563	3.4816	
Ga	11.5490	5.6712	2.60
Ge	15.0520	7.8156	3.04
As	18.6568	10.0497	3.55
Se	25.7771	10.9575	4.89
In	10.1366	5.3661	2.34
Sn	12.9598	7.2089	2.64
Sb	15.8258	9.1033	3.33
Te	19.0563	9.787	4.19
Cd	7.1043	2.9920	

RESULTADOS PARA ESTRUTURA DE BANDAS COM BASE MÍNIMA  $sp^3$  E APROXIMAÇÃO DE PRIMEIROS VIZINHOS

O que se obtém com a base  $sp^3$  são boas bandas de valência, mas bandas de condução e "gap" pobres (ver figuras (09) e (10)). As duas maneiras de se melhorar as bandas de condução seriam:

1. Considerar interações com vizinhos mais distantes.

2. Considerar os orbitais correspondentes aos estados não ocupados d.

Ambas as alternativas implicam num aumento significativo do número de parâmetros a serem ajustados, o que é indesejável. Nós optamos por introduzir um pseudo-estado excitado  $s^*$ , segundo o modelo de Vogl [4], que é discutido a seguir.

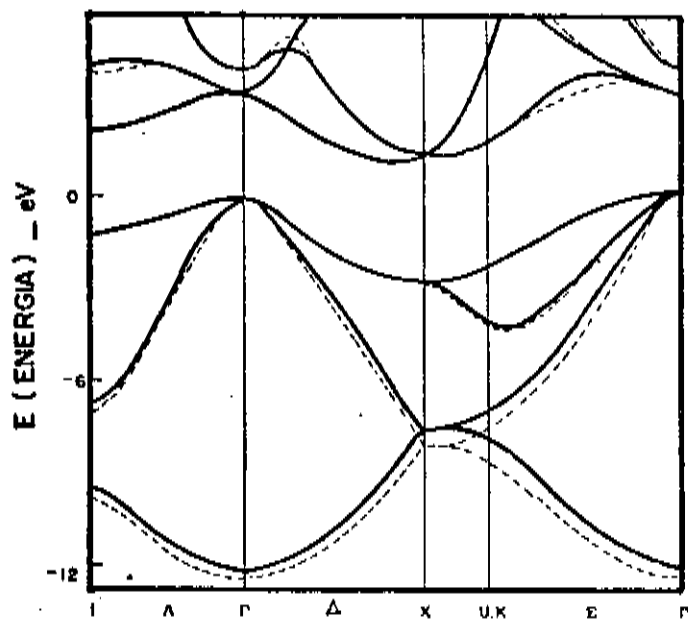


FIG.(09) - Estrutura de bandas do Si obtida pelo método de pseudopotencial [3]

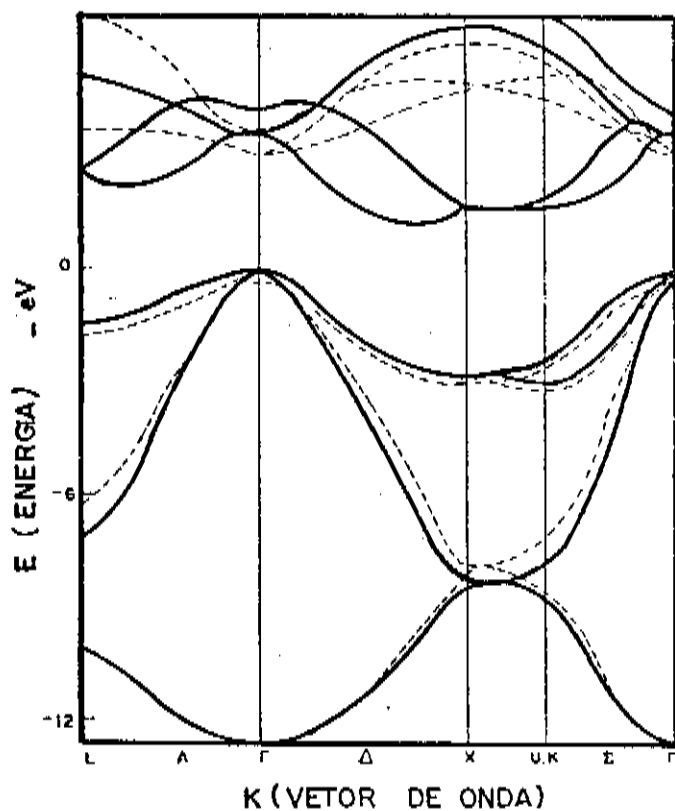


FIG.( 10 ) - Estrutura de bandas do Si  
 — modelo de Vogl  
 ----base sp3 [5]

## MODELO DE VOGL

Um dos pontos fracos e bastante criticado do método semi-empírico "Tight Binding" para o cálculo da estrutura de bandas é que ele fornece bandas de condução e "gap" pobres. Isso é indesejável, principalmente quando se deseja calcular propriedades que envolvam diretamente as bandas de condução.)

Vogl et al. propuseram um modelo no qual, considera-se uma base mínima  $sp^3s^*$ , onde  $s^*$  é um pseudo-estado excitado, que representa os estados não ocupados d. (Com esse modelo temos 13 parâmetros a serem ajustados, enquanto que considerando-se interações com segundos vizinhos teríamos 23.) Considera-se que  $s^*$  só interaja com estados p dos átomos vizinhos. Fica-se então com uma matriz hamiltoniana H na base  $sp^3s^*$  de dimensões  $10 \times 10$ , que difere da matriz H na base  $sp^3$ , pela adição dos elementos de matriz:

$$H(s^*a, p_x^c) = V(s^*a, pc)g_1 \quad (45)$$

$$H(s^*a, p_y^c) = V(s^*a, pc)g_2 \quad (46)$$

$$H(s^*a, p_z^c) = V(s^*a, pc)g_3 \quad (47)$$

$$H(s^*c, p_x^a) = -V(pa, s^*c)g_1 \quad (48)$$

$$H(s^*c, p_y^a) = -V(pa, s^*c)g_2 \quad (49)$$



$$H(s^*c, p_z^a) = -V(pa, s^*c)g_8 \quad (49)$$

$$H(s^*a, s^*a) = E(s^*, a) \quad (50)$$

$$H(s^*c, s^*c) = E(s^*, c) \quad (51)$$

Os parâmetros  $E(s^*, a)$  e  $E(s^*, c)$  são tomados como os valores das energias correspondentes ao ponto  $\Gamma = (0., 0., 0.)$  nas nona e décima bandas; e  $V(s^*a, p_z^a)$  e  $V(pa, s^*c)$  são obtidos diagonalizando-se a matriz  $sp^3s^*$  no ponto  $X = (1., 0., 0.)$ , que tem a forma dada na tabela VI.

TABELA VI - Matriz de H na base  $sp^3s^*$  para o ponto  $X = (1., 0., 0.)$

$p_1$	$p_2$	$p_3$	$p_4$	$p_5$	$p_6$	$p_7$	$p_8$	$p_9$	$p_{10}$
$p_1$	$ECa, a3$	$VCa, pa3$	0	0	0	0	0	0	0
$p_2$	$-VCa, pa31$	$ECp, a3$	$VCa^*, pa31$	0	0	0	0	0	0
$p_3$	0	$-VCa^*, pa31$	$ECa^*, a3$	0	0	0	0	0	0
$p_4$	0	0	$ECa, c3$	$VCpa, pc31$	0	0	0	0	0
$p_5$	0	0	$-VCpa, pc31$	$ECp, a3$	$VCpa, p^*c31$	0	0	0	0
$p_6$	0	0	0	$-VCpa, p^*c31$	$ECa^*, c3$	0	0	0	0
$p_7$	0	0	0	0	0	$ECp, a3$	$VCx, y31$	0	0
$p_8$	0	0	0	0	0	$-VCx, y31$	$ECp, c3$	0	0
$p_9$	0	0	0	0	0	0	0	$ECp, c3$	$-VCx, y31$
$p_{10}$	0	0	0	0	0	0	0	$VCx, y31$	$ECp, a3$

Diagonalizando-se cada bloco separadamente obtemos:

$$V(s^*a, pc) = \left\{ \left[ \left[ E(p, c) - E(X_1^c) \right] \cdot \left[ E(s^*, a) - E(X_1^c) \right] \right] - V(sa, pc)^2 \right\}^{1/2} \quad (53)$$

$$V(pa, s^*c) = \left\{ \left[ \left[ E(p, a) - E(X_2^c) \right] \cdot \left[ E(s^*, c) - E(X_2^c) \right] \right] - V(sc, pa)^2 \right\}^{1/2} \quad (54)$$

TABELA VII - Parâmetros para o CdTe

$$E(s, a) = -8.2956$$

$$E(s, c) = -1.1844$$

$$E(p, a) = 0.0870$$

$$E(p, c) = 5.7269$$

$$V(sa, pc) = 3.4741$$

$$V(sc, pa) = 4.4562$$

$$V(s, s) = -5.2370$$

$$V(x, x) = 0.6990$$

$$V(x, y) = 3.9391$$

$$E(s^*, a) = 11.63$$

$$E(s^*, c) = 8.05$$

$$V(s^*a, pc) = 5.5725$$

$$V(pa, s^*c) = 2.2679$$

TABELA VIII - Parâmetros de Vogl (eV)

	$E(s,a)$	$E(p,a)$	$E(s,c)$	$E(p,c)$	$E(s^*,a)$	$E(s^*,c)$	$V(s,s)$
C	-4.545	3.84	-4.545	3.840	11.370	11.3700	-22.7250
Si	-4.2000	1.715	-4.2000	1.715	6.6850	6.6850	-8.3000
Ge	-5.8800	1.610	-5.8800	1.6100	6.3900	6.3900	-6.7800
Sn	-5.6700	1.330	-5.6700	1.3300	5.9000	5.9000	-5.6700
SiC	-8.4537	2.1234	-4.8463	4.3466	9.6534	9.3166	-12.4197
AlP	-7.8466	1.3169	-1.2534	4.3831	8.7069	7.4231	-7.4535
AlAs	-7.5273	0.9833	-1.1627	3.5867	7.4833	6.7267	-6.6642
AlSb	-6.1714	0.9807	-2.0716	3.0163	6.7607	6.1543	-5.6448
GaP	-8.1124	1.1250	-2.1976	4.1150	8.5150	7.1850	-7.4709
GaAs	-8.3431	1.0414	-2.6569	3.6686	8.5914	6.7386	-6.4513
GaSb	-7.3207	0.8554	-3.8993	2.9146	6.6354	5.9846	-6.1567
InP	-8.5274	0.8735	-1.4826	4.0469	8.2635	7.0665	-5.3614
InAs	-9.5381	0.9099	-2.7219	3.7201	7.4099	6.7401	-5.6052
InSb	-8.0154	0.6738	-3.4643	2.9162	6.5630	5.9362	-5.5193
ZnSe	-11.8383	1.5072	0.0183	5.9928	7.5872	8.9928	-6.2163
ZnTe	-9.8150	1.4834	0.9350	5.2666	7.0834	8.2666	-6.5765

	$V(x,x)$	$V(x,y)$	$V(sa,pc)$	$V(sc,pa)$	$V(s^*a,pc)$	$V(pa,s^*c)$
C	3.8400	11.6700	15.2206	15.2206	8.2109	8.2109
Si	1.7150	4.5750	5.7292	5.7292	5.3749	5.3749
Ge	1.6100	4.9000	5.4649	5.4649	5.2191	5.2191
Sn	1.3300	4.0800	4.5116	4.5116	5.8939	5.8939

SiC	3.0380	5.9216	9.4900	9.2007	8.7138	4.4051
AlP	2.3749	4.8378	5.2451	5.2775	5.2508	4.6388
AlAs	1.8780	4.2919	5.1106	5.4965	4.2516	4.0050
AlSb	1.7199	3.6648	4.9121	4.2137	4.3662	3.0739
GaP	2.1516	5.1369	4.2771	6.3190	4.6541	5.0950
GaAs	1.9545	5.0779	4.4800	5.7839	4.8422	4.8077
GaSb	1.5789	4.1285	4.9601	4.6675	4.9893	4.2180
InP	1.8801	4.2324	2.2265	5.5825	3.4623	4.4814
InAs	1.8398	4.4693	3.0354	5.4389	3.3744	3.9097
InSb	1.4018	3.8761	3.7880	4.5900	3.5666	3.4048
ZnSe	3.0054	5.9942	3.4980	6.3191	2.5891	3.9533
ZnTe	2.7951	5.4670	5.9827	5.8199	1.3196	0.0000

#### RESULTADOS COM O MODELO DE VOGL

Com a base  $sp^3s^*$  e aproximação de primeiros vizinhos, recalculamos a estrutura de bandas de 16 semicondutores com estrutura zinblenda, usando os parâmetros de Vogl (tabela VIII) e aplicamos o método para o CdTe (também com estrutura zinblenda), cujo resultado é mostrado na figura (11) e comparado com o resultado obtido por ASW na figura (12). Nas figuras de (13) a (23) mostramos as bandas calculadas para os outros compostos. Foi possível obter as bandas tanto de valência como condução e "gap" com boa precisão, e como mostraremos nos próximos capítulos, isso será de extremo valor no cálculo das propriedades físicas.

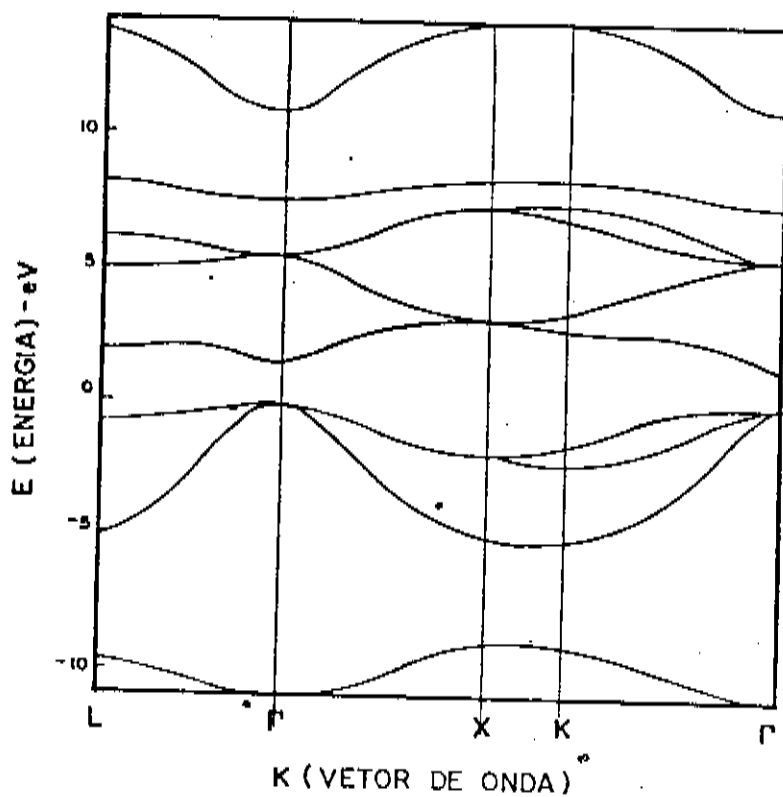


FIG.( 11 ) - Estrutura de bandas do CdTe  
- modelo de Vogl

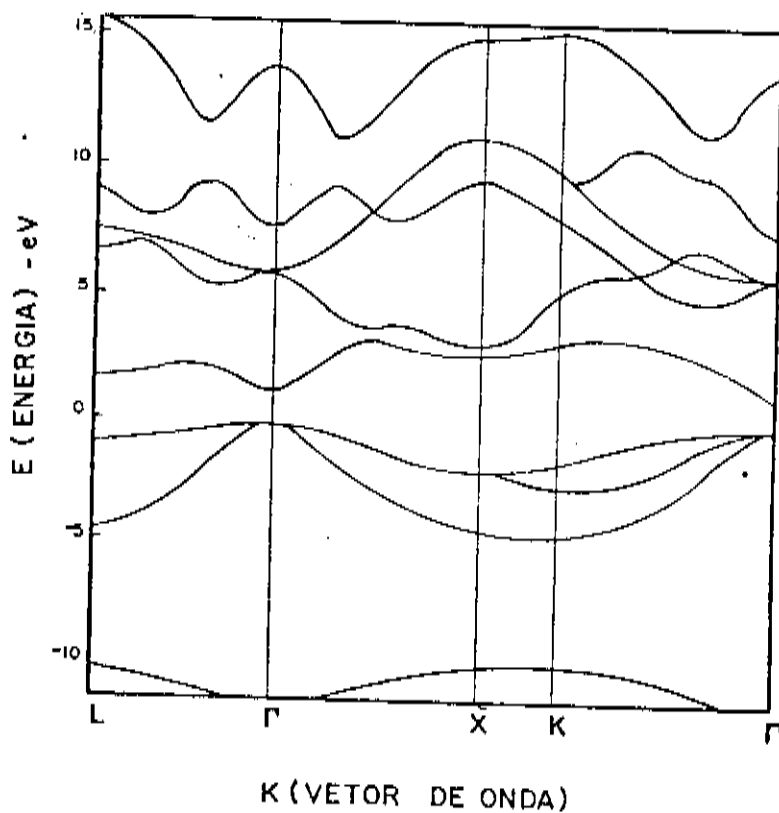


FIG.( 12 ) - Estrutura de bandas do CdTe - ASW

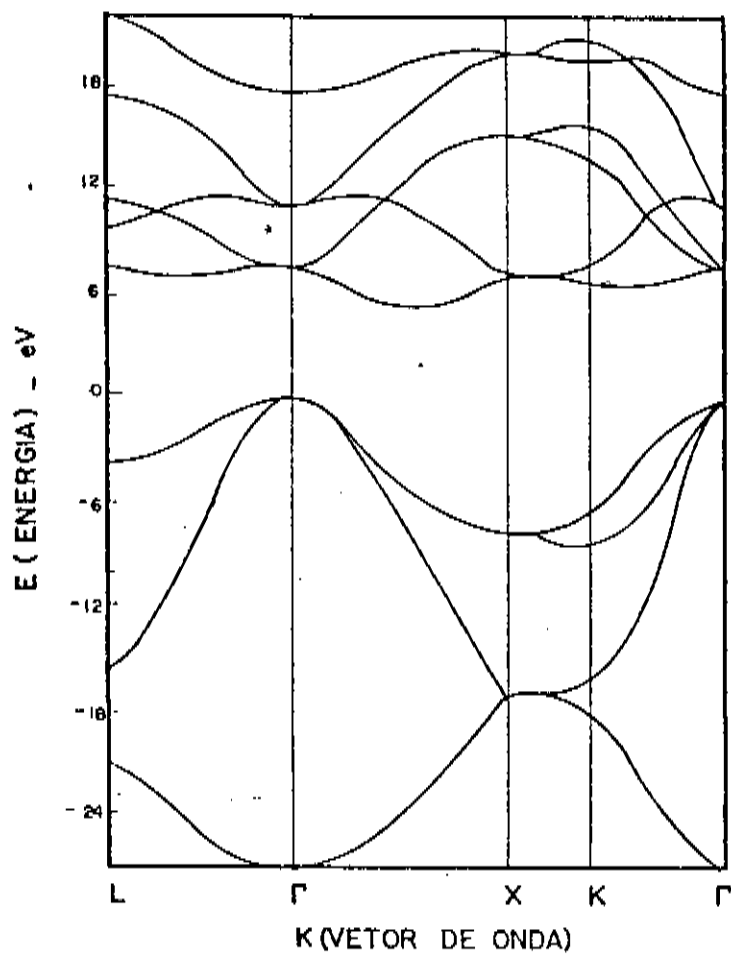


FIG.( 13 ) - C

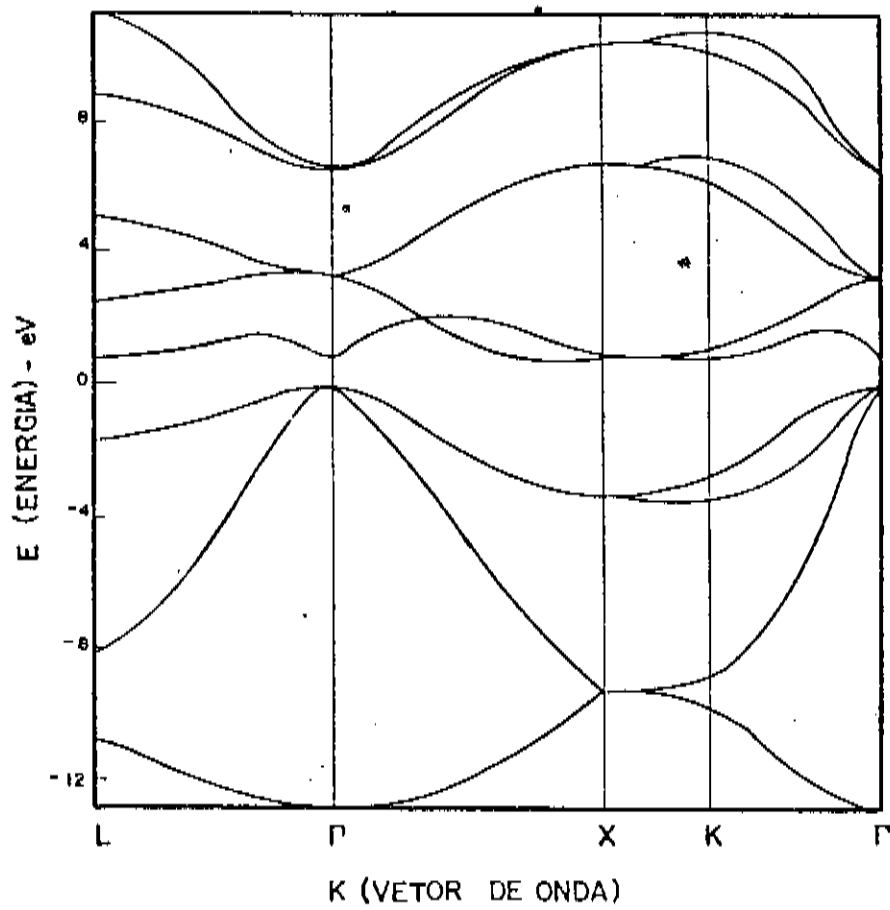


FIG.( 14 ) - Ge



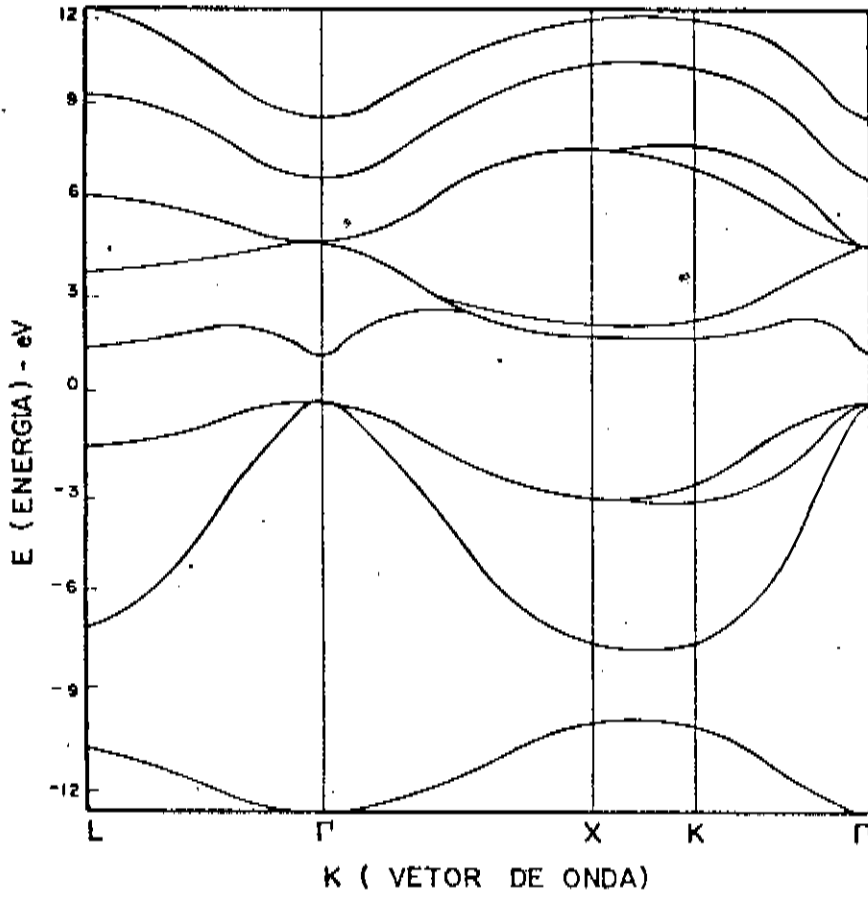


FIG.( 15 ) - GaAs

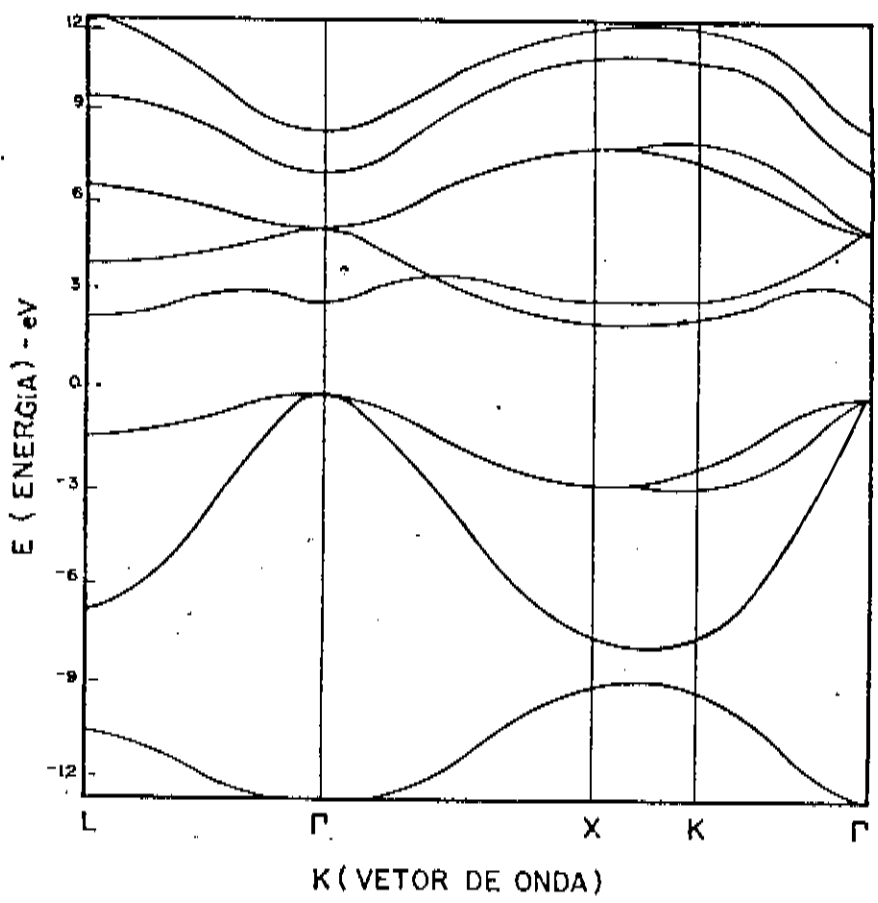


FIG. ( 16 ) - GaP

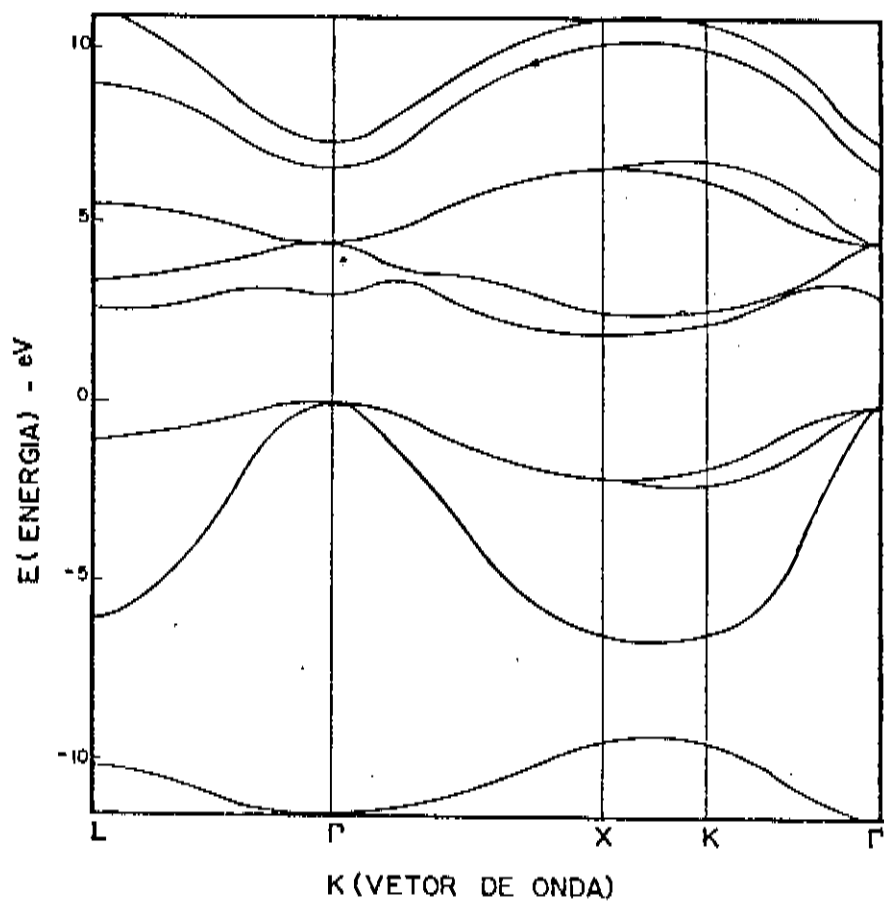


FIG.(17) - AlAs

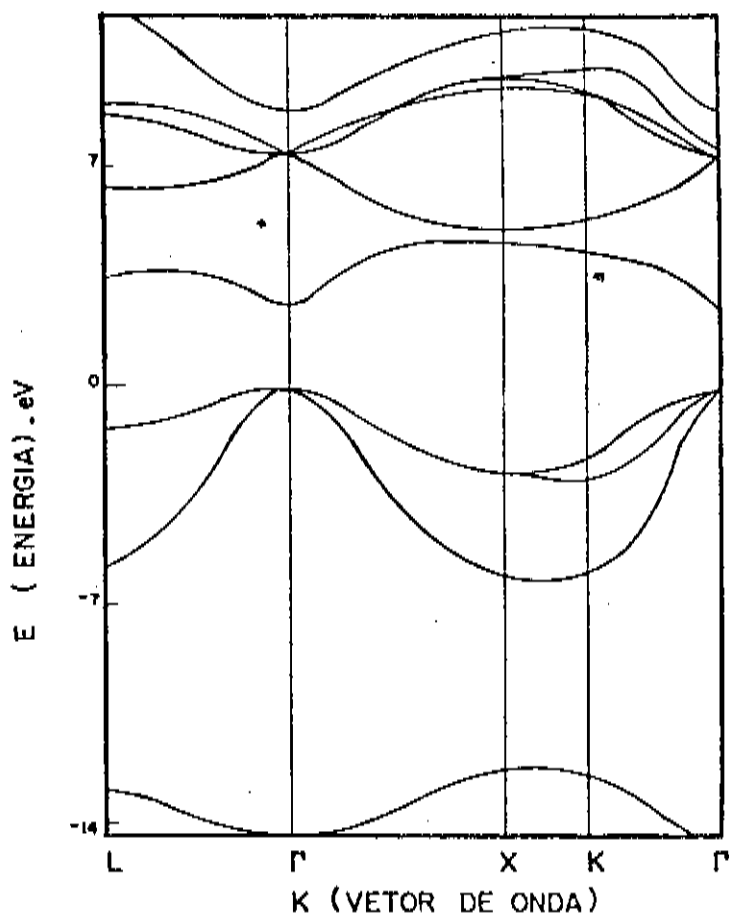


FIG. ( 18 )- ZnSe

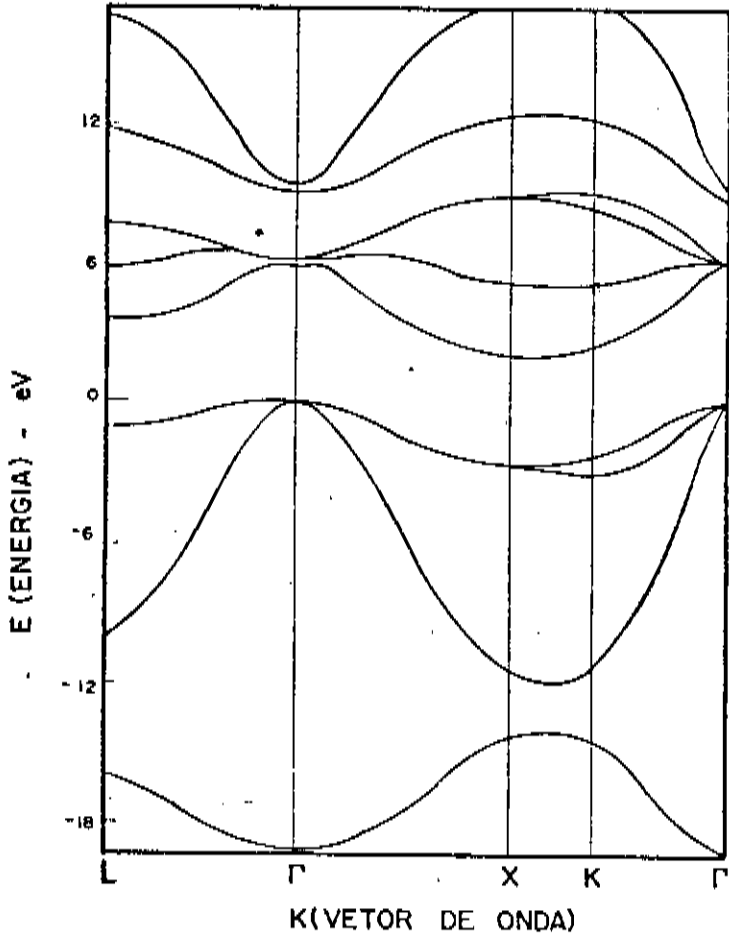


FIG. ( 19 ) - SiC

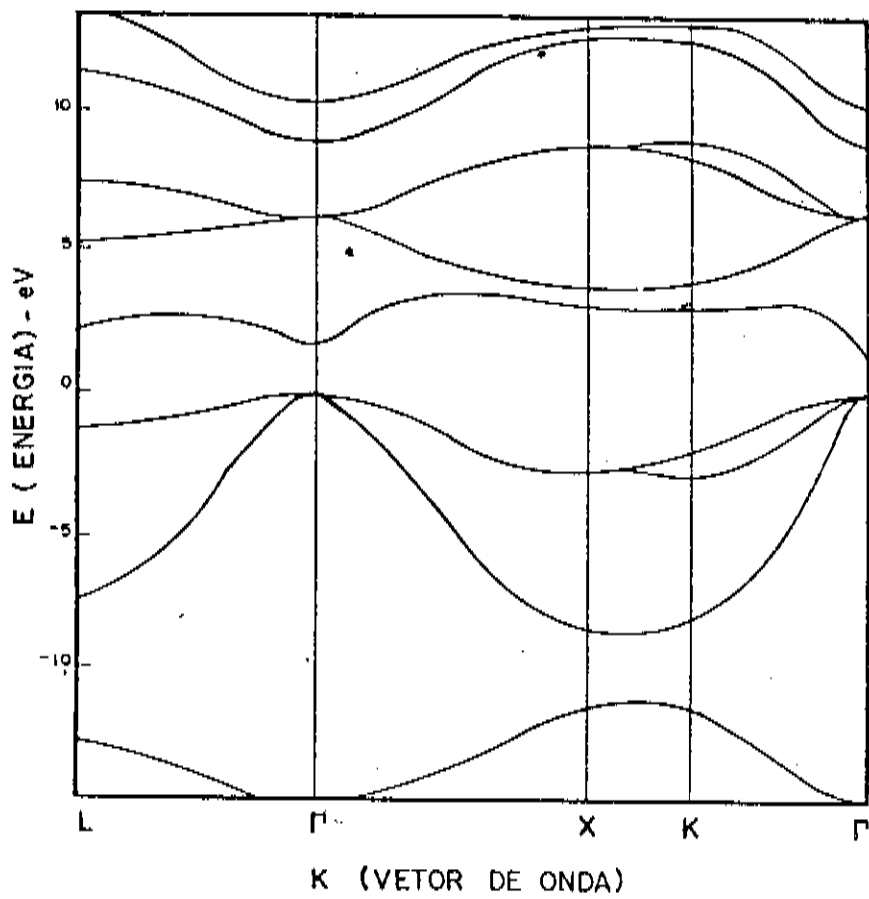


FIG.( 20 ) - InP

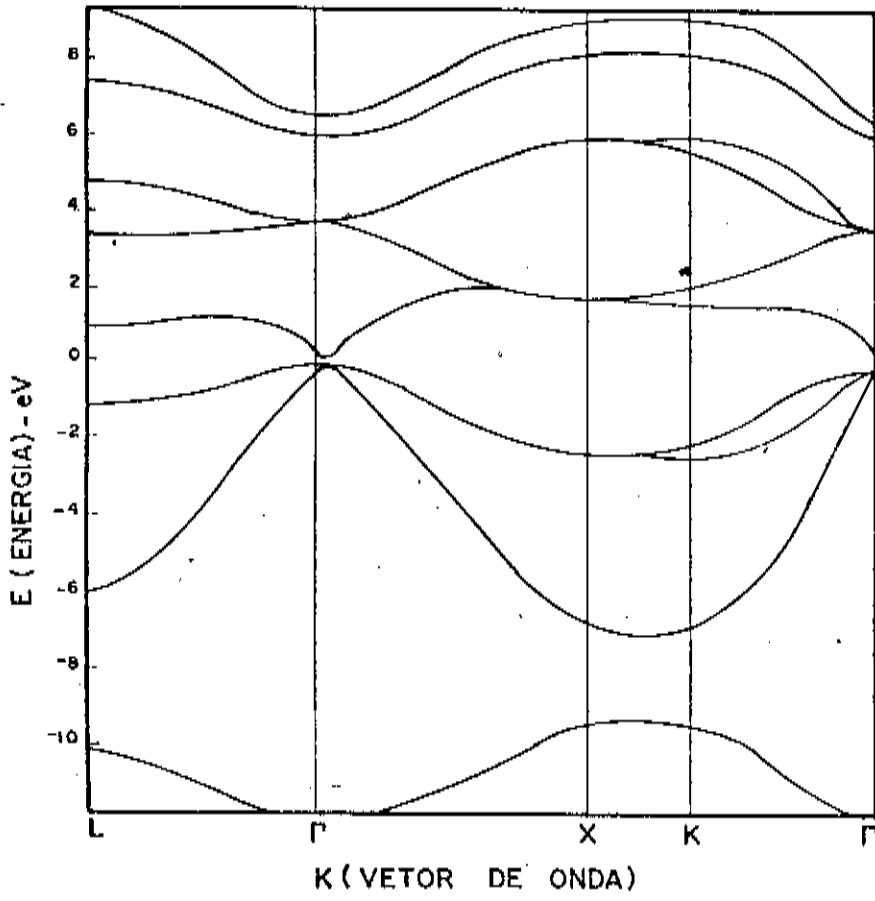


FIG. ( 21 ) - InSb

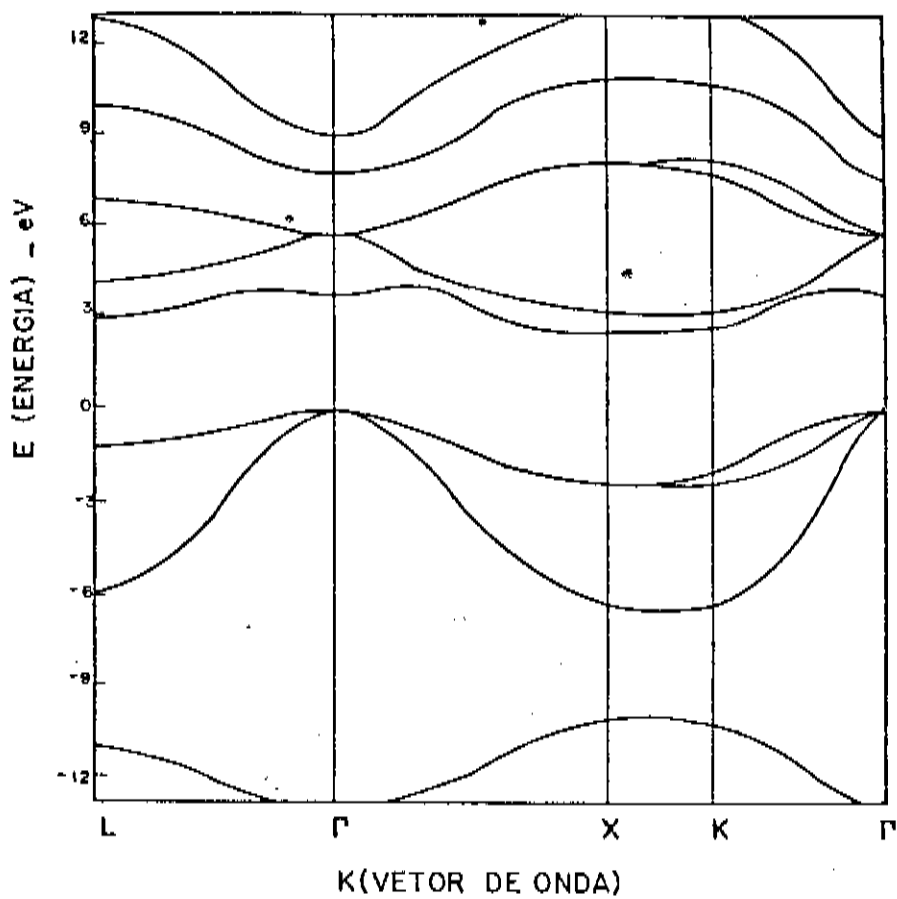


FIG.(22) - AIP



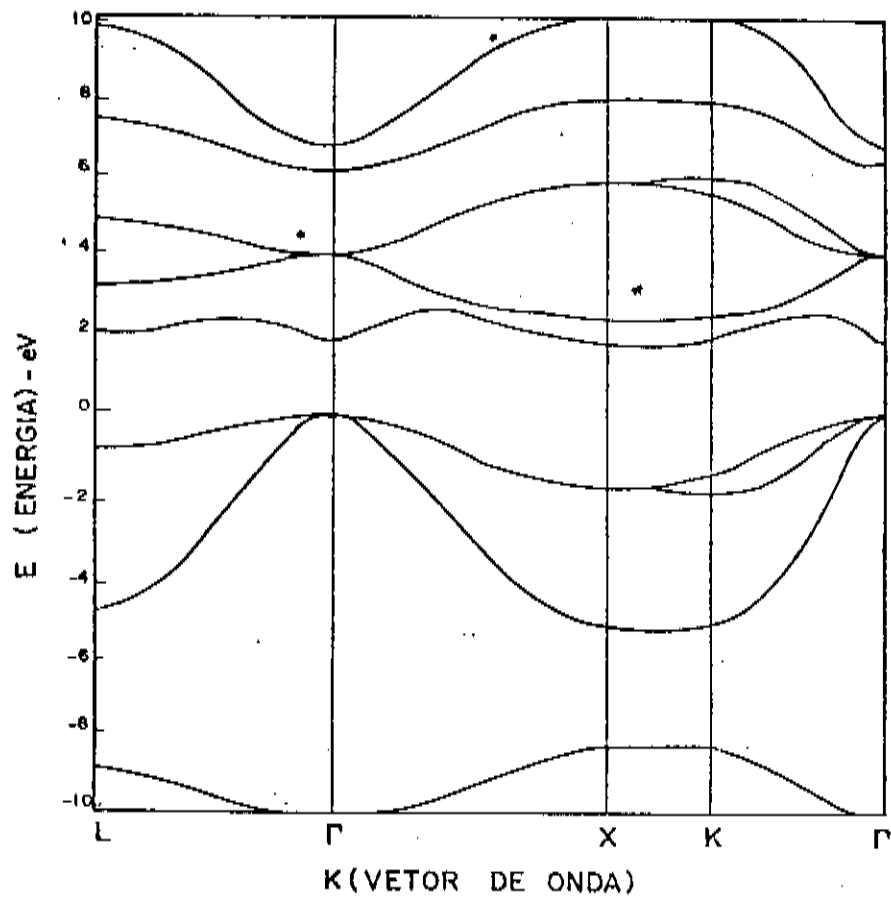


FIG.(23) - AISb

### III - CÁLCULO DA DENSIDADE DE ESTADOS E VACÂNCIAS IDEAIS

Embora não seja possível determinar completamente a estrutura de bandas de um cristal experimentalmente, exceto para alguns pontos de alta simetria da Zona de Brillouin; é possível através de certos experimentos, como por exemplo fotoemissão, determinar a densidade de estados. Torna-se portanto valiosa a comparação de um cálculo de densidade de estados com o resultado obtido experimentalmente.

A densidade de estados é definida como o número de estados permitidos para um determinado valor de energia, sendo matematicamente expressa como:

$$n(E) = \sum_{\vec{k}} \delta(E - E_{\vec{k}}) \quad (55)$$

Podemos reescrever a equação (55) em função das densidades correspondentes a n-ésima banda  $n_n(E)$  como:

$$n(E) = \sum_n n_n(E) \quad (56)$$

onde  $n_n(E)$  é dado por:

$$n_n(E) = \frac{1}{4\pi^3} \int_{E(\vec{k})=E} \frac{dS}{|\vec{\nabla}_{\vec{k}} E_n(\vec{k})|} \quad (57)$$

Para calcular a densidade de estados, usamos o método numérico desenvolvido por Lehman e Taut [7], que é discutido a seguir.

#### MÉTODO DE LEHMAN E TAUT

A idéia básica do método consiste em dividir a parte irredutível da Zona de Brillouin em tetraedros e assumir que a energia dentro de cada tetraedro seja uma função linear.

Aproximando-se a integral sobre superfícies de energia constante na equação (57) por uma somatória, também sobre superfícies de energia constante e somando a contribuição devido a todas as bandas, temos:

$$n(E) = \frac{2\Omega}{(2\pi)^3} \sum_{n,i} \frac{S_n(E, \vec{k}_i)}{|\vec{\nabla}_{\vec{k}} E_n(\vec{k}_i)|} \quad (58)$$

onde  $S_n(E, \vec{k}_i)$  é a área da superfície dentro do  $i$ -ésimo tetraedro, correspondente a  $n$ -ésima banda.

A energia  $E(\vec{k})$  é linearmente expandida dentro de cada tetraedro, sendo que os coeficientes da expansão são determinados em termos das energias nos vértices dos tetraedros:

$$E(\vec{k}) = E(\vec{k}_4) + \vec{B} \cdot (\vec{k} - \vec{k}_4) \quad (59)$$

onde:

$$\vec{B} = \sum_{i=1}^3 [E(\vec{k}_i) - E(\vec{k}_4)] \vec{r}_i \quad (60)$$

$$\vec{r}_1 = (\vec{k}_2 \times \vec{k}_3) / v \quad (61)$$

$$\vec{r}_2 = (\vec{k}_3 \times \vec{k}_1) / v \quad (62)$$

$$\vec{k}_j = \vec{k}_j - \vec{k}_4, \quad j = 1, 2, 3 \quad (63)$$

$$v = \vec{k}_1 \cdot (\vec{k}_2 \times \vec{k}_3) \quad (64)$$

$$\vec{r}_i \cdot \vec{k}_j = \delta_{i,j} \quad (65)$$

onde  $E_i = E_n(\vec{k}_i)$ , sendo que  $E_4 \leq E_3 \leq E_2 \leq E_1$ .

A contribuição do  $i$ -ésimo tetraedro correspondente a

n-ésima banda é dada por:

$$N_{n,i} = \frac{1}{4\pi^3} \frac{dS(E)}{|\vec{B}|} \quad (66)$$

Através de considerações sobre propriedades geométricas da área de secção transversal de um plano interceptando um poliedro, expressões analíticas para  $dS(E)$  foram obtidas por Lehman [7]:

$$dS(E) = \begin{cases} f_0, & E_4 \leq E \leq E_3 \\ f_0 - f_1, & E_3 \leq E \leq E_2 \\ f_1, & E_2 \leq E \leq E_1 \\ 0, & E \leq E_4 \text{ e } E_1 \leq E \end{cases} \quad (67)$$

onde:

$$f_0 |\vec{B}|^{-1} = \frac{v}{2} \frac{(E - E_4)^2}{(E_3 - E_4)(E_2 - E_4)(E_1 - E_4)} \quad (68)$$

$$f_1 |\vec{B}|^{-1} = \frac{v}{2} \frac{(E - E_3)^2}{(E_3 - E_4)(E_2 - E_3)(E_1 - E_3)} \quad (69)$$

$$f_p |\vec{b}|^{-1} = \frac{v}{2} \frac{(E-E_1)^2}{(E_1-E_4)(E_1-E_3)(E_1-E_2)} \quad (70)$$

Com esse método numérico, obtivemos as densidades de estado para os semicondutores com estrutura zincblenda. Nas figuras (24) e (25) mostramos o resultado obtido com o modelo de Vogl e comparamos com resultado experimental e teórico para o GaAs, e nas figuras (26) e (27) para o Si.

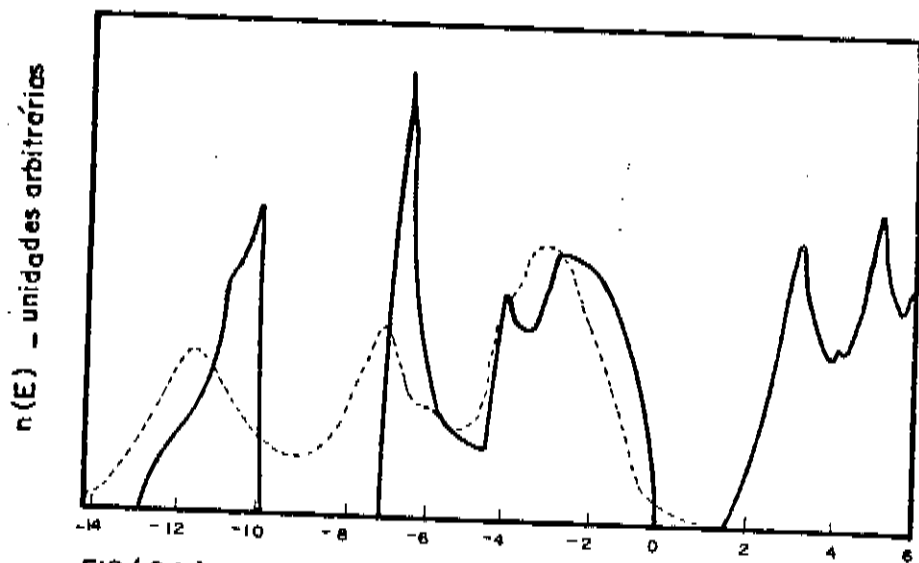


FIG.(24) - Densidade de estados do GaAs  
 — pseudopotencial empirico [3]  
 - - experimental [3]

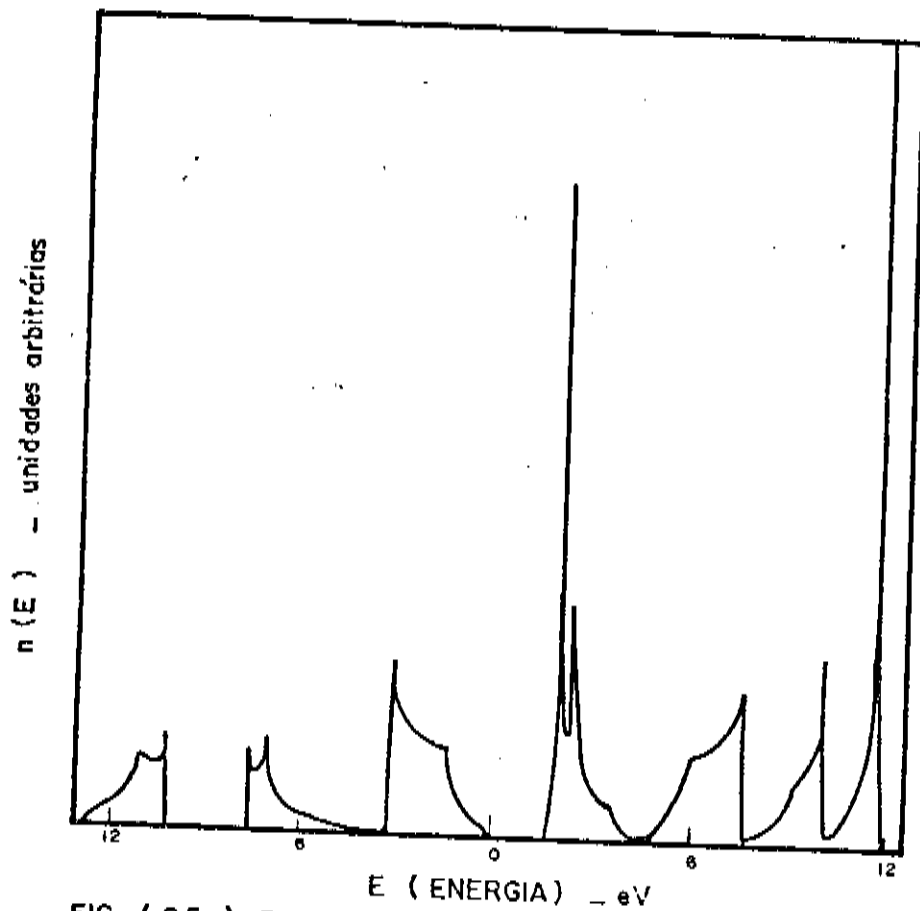


FIG. (25) - Densidade de estados do GaAs - modelo de Vogl

n(E), unidades arbitrárias

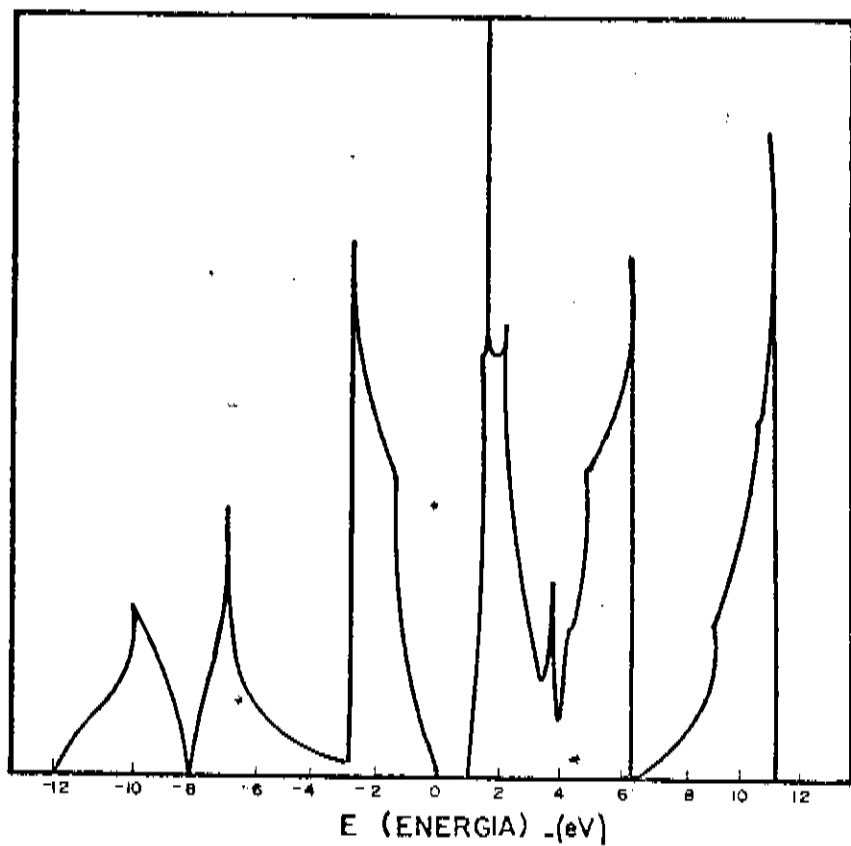


FIG.(26) - Densidade de estados do Si - modelo de Vogl

n(E), unidades arbitrárias

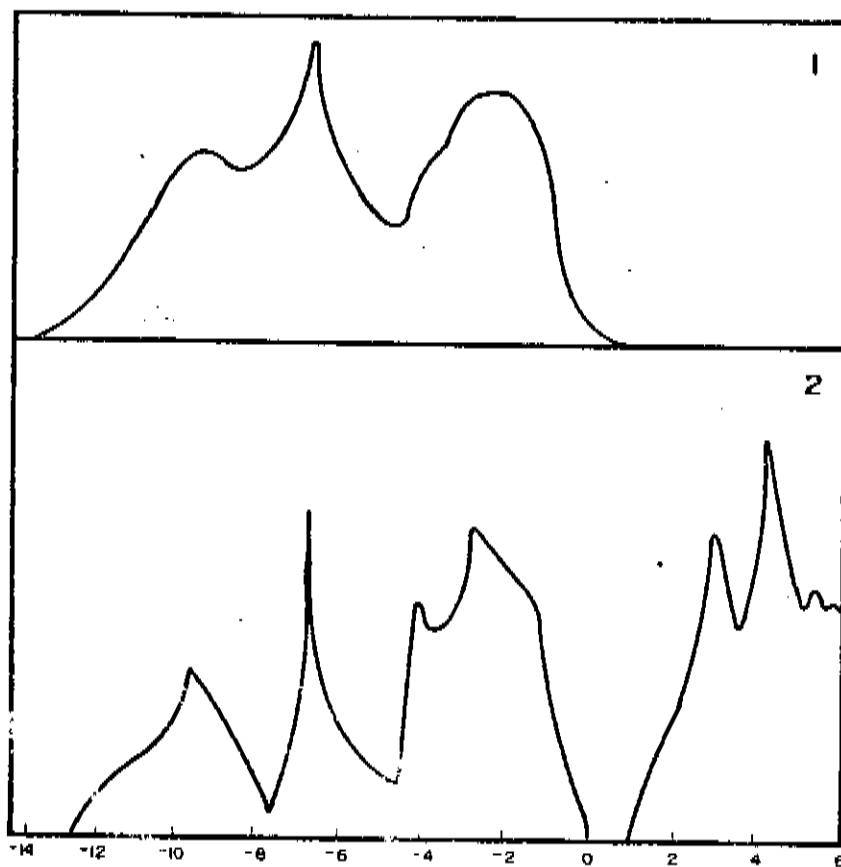


FIG.(27) - Densidade de estados do Si - [3]

1 - Experimental

2 - Teórico



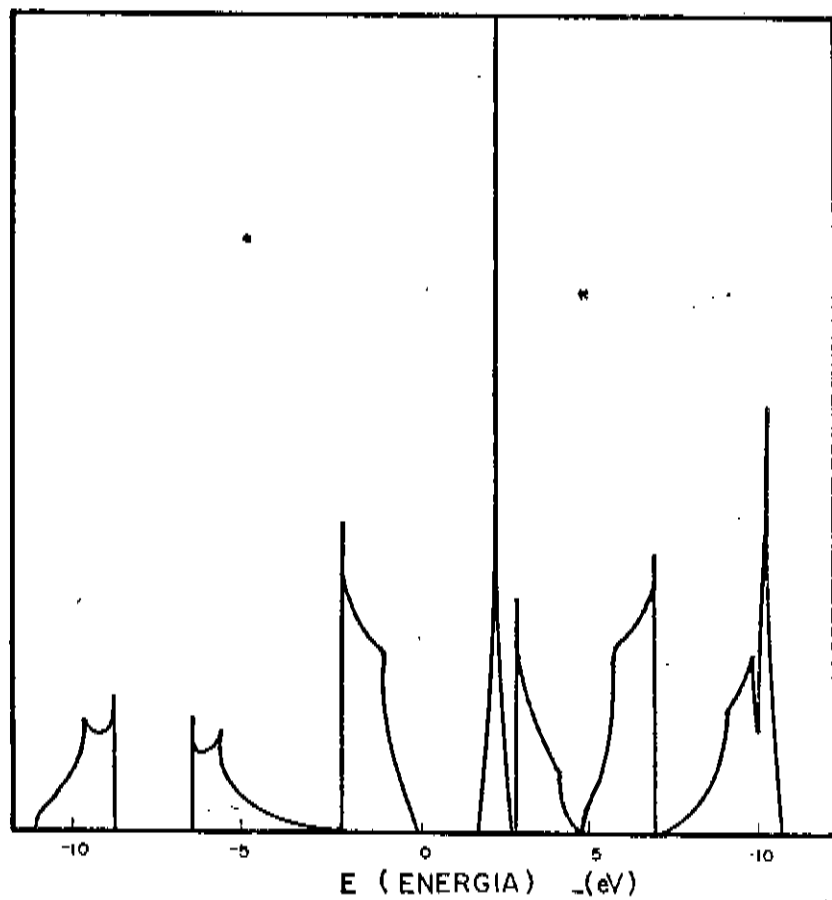
$n(E)$ , unidades arbitrárias

FIG.( 28 ) - Densidade de estados do InP \_modelo de Vogl

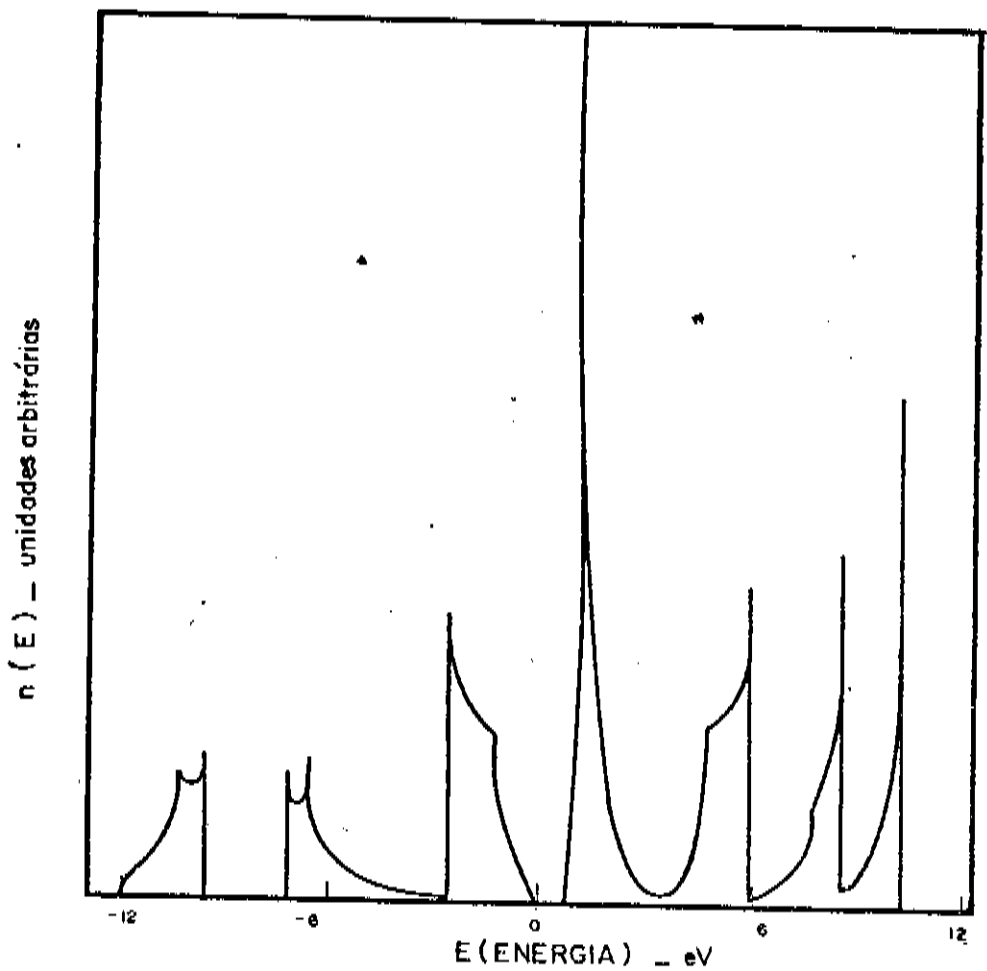
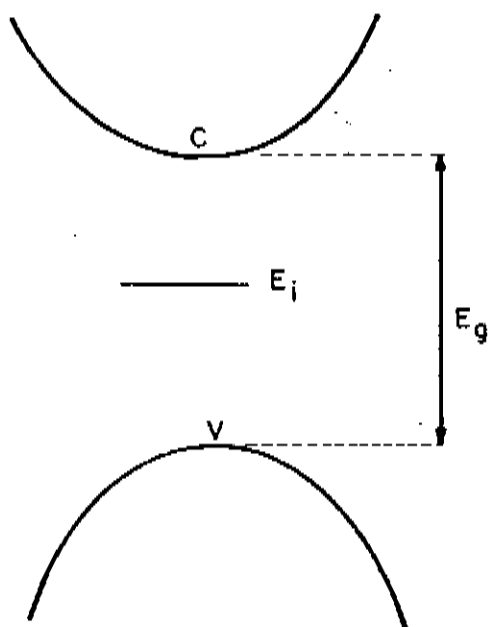


FIG.( 29 )- Densidade de estados do GaSb\_ modelo de Vogl

## VACÂNCIA IDEAL

À temperatura absoluta  $T = 0K$ , os semicondutores têm as bandas de valência completamente cheias e as bandas de condução vazias. Um dos grandes interesses em semicondutores é que com a introdução de impurezas (ou defeitos), obtém-se efeitos interessantes, tais como o aparecimento de estados localizados no "gap".

Um cristal perfeito, consiste em um arranjo periódico. Quando introduzimos um defeito, o que fazemos é quebrar a periodicidade da rede, como mostramos na figura (30) para o caso de uma vacância ideal.



V = topo da banda de valência

C = topo da banda de condução

FIG. (31) - Estados localizados no gap

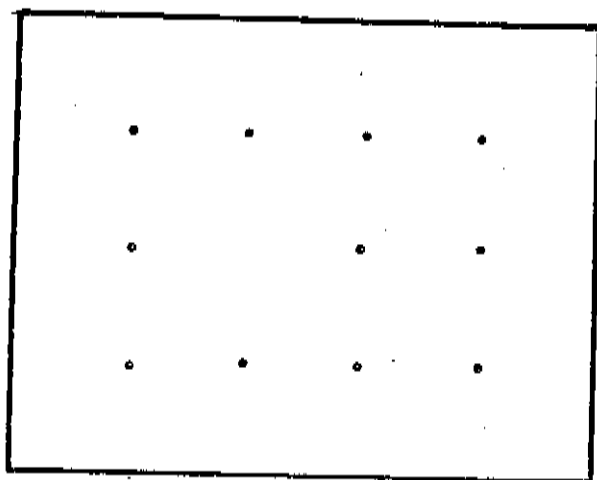


FIG. (30) - Quebra de periodicidade da rede  
com introdução de uma vacância  
ideal

Dependendo se  $E_i \ll E_g$  ou  $E_i \leq E_g$  ( $E_i$  = energia de ionização,  $E_g$  = energia do "gap"), dizemos que temos níveis rasos ou profundos, respectivamente. Para o caso de defeitos rasos, temos a teoria de massa efetiva, amplamente utilizada. No caso de defeitos profundos, podemos citar os métodos de "clusters" e o método da Função de Green, que foi o utilizado para o estudo da vacância ideal neste trabalho.

Para os níveis profundos, a função de onda decai rapidamente fora do sítio do defeito.

Os defeitos podem ser pontuais (falta (vacância), troca (substitucional) ou inserção (intersticial) de um átomo) ou lineares (ao invés de alterarmos um átomo, temos uma linha de alterações).

A vacância ideal é definida como a falta de um átomo no cristal perfeito, sendo que os demais átomos permanecem nas mesmas posições, inalterados (figura (30)).

## MÉTODO DA FUNÇÃO DE GREEN

O método da Função de Green foi originalmente proposto por Slater [1], e é apresentado aqui segundo a generalização feita por Pantelides [8].

Seja  $H_0$  o hamiltoniano do cristal perfeito e  $(H = H_0 + V)$  o hamiltoniano do cristal perturbado (onde  $V$  é a perturbação introduzida pelo defeito).

Define-se o operador de Green correspondente a  $H_0$  como:

$$G^0(E) = \lim_{\eta \rightarrow 0^+} (E - H_0 + i\eta)^{-1} \quad (71)$$

No caso em que  $E$  não coincide com um autovalor de  $H_0$  o operador de Green pode ser escrito como :

$$G^0(E) = (E - H_0)^{-1} \quad (72)$$

A equação de Schrodinger para o cristal perturbado é dada por:

$$(H_0 + V)\Psi = E\Psi \quad (73)$$

que em termos do operador de Green  $G^0(E)$  pode ser expressa como:

$$(1 - G^0(E)V)\Psi = 0 \quad (74)$$

Para um potencial localizado, temos que  $G^0(E)V$  tem a mesma dimensão de  $V$ . Se consideramos que o potencial para a vacância é dado por:

$$V = \begin{pmatrix} E_0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & E_0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & E_0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & E_0 \end{pmatrix} \quad (75)$$

onde fazemos  $E_0 \rightarrow \infty$ , o que corresponde a tirarmos um átomo do cristal e levá-lo para o infinito.

A parte de  $G^0(E)$  de interesse que fica é:

$$G^0(E) = \begin{pmatrix} G_{aa}^0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & G_{pp}^0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & G_{pp}^0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & G_{pp}^0 \end{pmatrix} \quad (77)$$

onde:

$$G_{\alpha\alpha'}^0(E) = \langle \alpha | (E - H^0)^{-1} | \alpha' \rangle \quad (77)$$

sendo que  $G_{\alpha\alpha'}^0(E)$  é nulo exceto para  $\alpha = \alpha'$  (  $\alpha$  identifica um orbital do tipo  $\alpha$ ).

As soluções não triviais de (74) existem se:

$$\det [ 1 - G^0(E)V ] = 0 \quad (78)$$

o que pode ser expresso como:

$$(1 - G_{ss}^0(E)V) \cdot (1 - G_{pp}^0(E)V) \cdot (1 - G_{pp}^0(E)V) \cdot (1 - G_{pp}^0(E)V) = 0 \quad (79)$$

ou:

$$G_{\alpha\alpha}^0 = \frac{1}{E_0} \quad (80)$$

Como  $E_0 \rightarrow \infty$ , os estados ligados no "gap" são dados

para:

$$G_{\alpha\alpha}^0 = 0 \quad (81)$$

A equação (77) pode ser reescrita, adicionando-se a

relação de completudeza  $\sum_{\vec{n}\vec{k}} |n\vec{k}\rangle \langle n\vec{k}|$  como:

$$G_{\alpha\alpha'}^0(E) = \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \sum_{n\vec{k}} \frac{\langle \alpha | n\vec{k} \rangle \langle n\vec{k} | \alpha' \rangle}{E - E_{n\vec{k}}^0 + i\eta} \quad (82)$$

a qual pode ser expressa em termos da densidade de estados parcial, definida por:

$$A_{\alpha\alpha'} = \sum_{n\vec{k}} \langle \alpha | n\vec{k} \rangle \langle n\vec{k} | \alpha' \rangle \delta(E - E_{n\vec{k}}^0) \quad (83)$$

como:

$$G_{\alpha\alpha'}^0(E) = \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \int \frac{dE'}{E - E' + i\eta} A_{\alpha\alpha'}(E') \quad (84)$$

O cálculo dessas densidades é feito da mesma maneira que o cálculo da densidade de estados total, pelo método numérico desenvolvido por Lehman e Taut [7].

A integral na equação (32) é resolvida, utilizando-se a identidade de Dirac:

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \int \frac{f(t)}{t + i\epsilon} dt = P \int \frac{f(t)}{t} dt - i\pi f(0) \quad (84)$$

onde P representa o valor principal, e é dado por:

$$P \int_a^b \frac{f(t')}{t-t'} dt' = \int_a^b \frac{f(t') - f(t)}{t-t'} dt + f(t) \ln \frac{b-t}{t-a} \quad (85)$$



a qual é computada pela regra de Simpson.

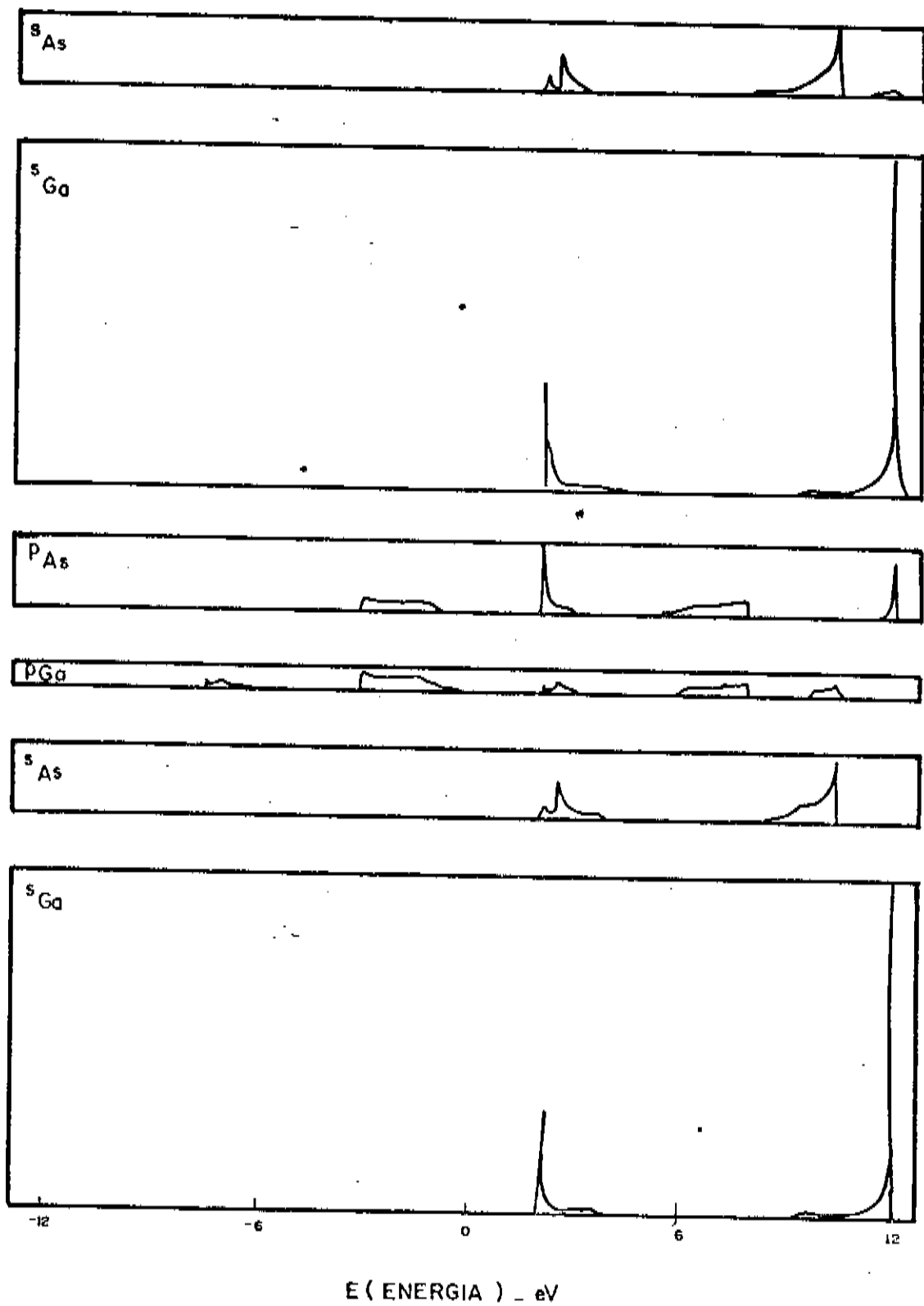
Nas figuras (32) e (33) mostramos as densidades de estados parciais para o GaAs e GaSb respectivamente; e nas figuras (34) e (35) a parte real da função de Green para a vacância de Ga e As em GaAs.

Os resultados obtidos para as vacâncias de ânions e cátions nos semicondutores com estrutura zinblenda encontram-se na tabela IX, onde são comparados com os resultados obtidos por outros métodos. Os resultados não são comparados com dados experimentais, porque o cálculo foi feito para o caso de vacância ideal, ou seja não estamos considerando efeitos de relaxação da rede (efeito Jahn-Teller). Os resultados obtidos são considerados bastante satisfatórios.

TABELA IX - Níveis introduzidos no gap por vacâncias ideais em semicondutores zinoblenda

Composto	Vogl		[12]		[13]		[14]		[15]		[16]	
	A <sub>1</sub>	T <sub>2</sub>	A <sub>1</sub>	T <sub>2</sub>	A <sub>1</sub>	T <sub>2</sub>	A <sub>1</sub>	T <sub>2</sub>	A <sub>1</sub>	T <sub>2</sub>	A <sub>1</sub>	T <sub>2</sub>
Si	-	0.69	-	0.27			-	0.7				
C	-	3.11										
Ge	-	-	-	0.11								
GaAs: V <sub>Ga</sub>	-	0.01	-	0.02	-	0.44			-	0.01	-	-
GaAs: V <sub>As</sub>	0.61	1.48	0.71	1.47	0.34	1.21			0.57	1.47	0.61	1.46
AlP: V <sub>Al</sub>	-	0.33							-	0.42		
AlP: V <sub>P</sub>	-	-							1.19	2.08		
AlAs: V <sub>Al</sub>	-	0.17			-	0.81			-	0.19		
AlAs: V <sub>As</sub>	-	-			0.77	1.58			0.82	1.71		
InSb: V <sub>In</sub>	1.52	-							-	-		
InSb: V <sub>Sb</sub>	-	-							0.15	0.99		
GaSb: V <sub>Ga</sub>	0.10	-							-	0.19		
GaSb: V <sub>Sb</sub>	-	-							0.10	1.00		

Obs.: os valores estão em eV e são tomados em relação ao topo da banda de valência.



FIG(32) \_ Densidade de estados parcial do GaAs

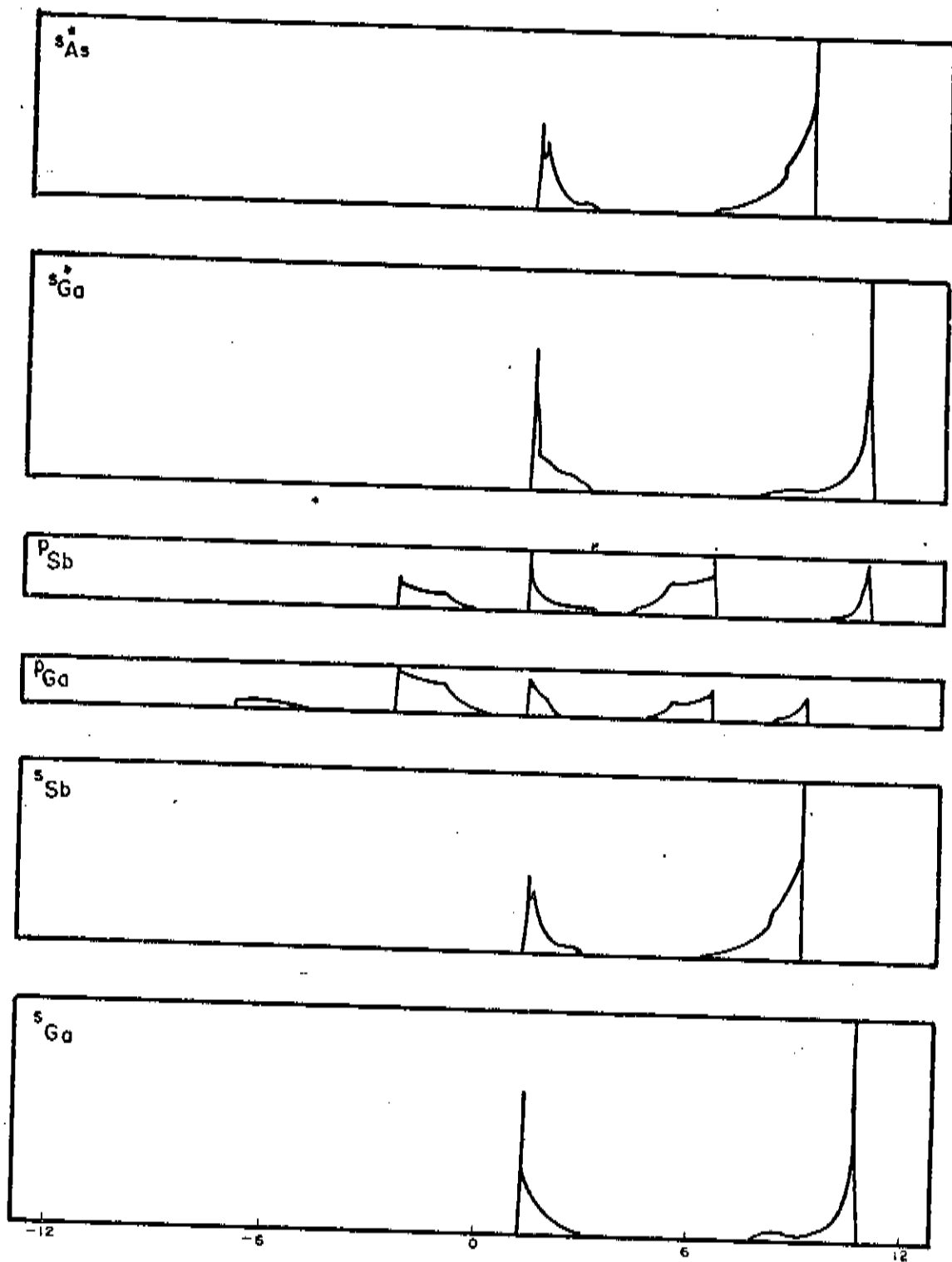


FIG. (33) — Densidade de estados parcial do GaSb

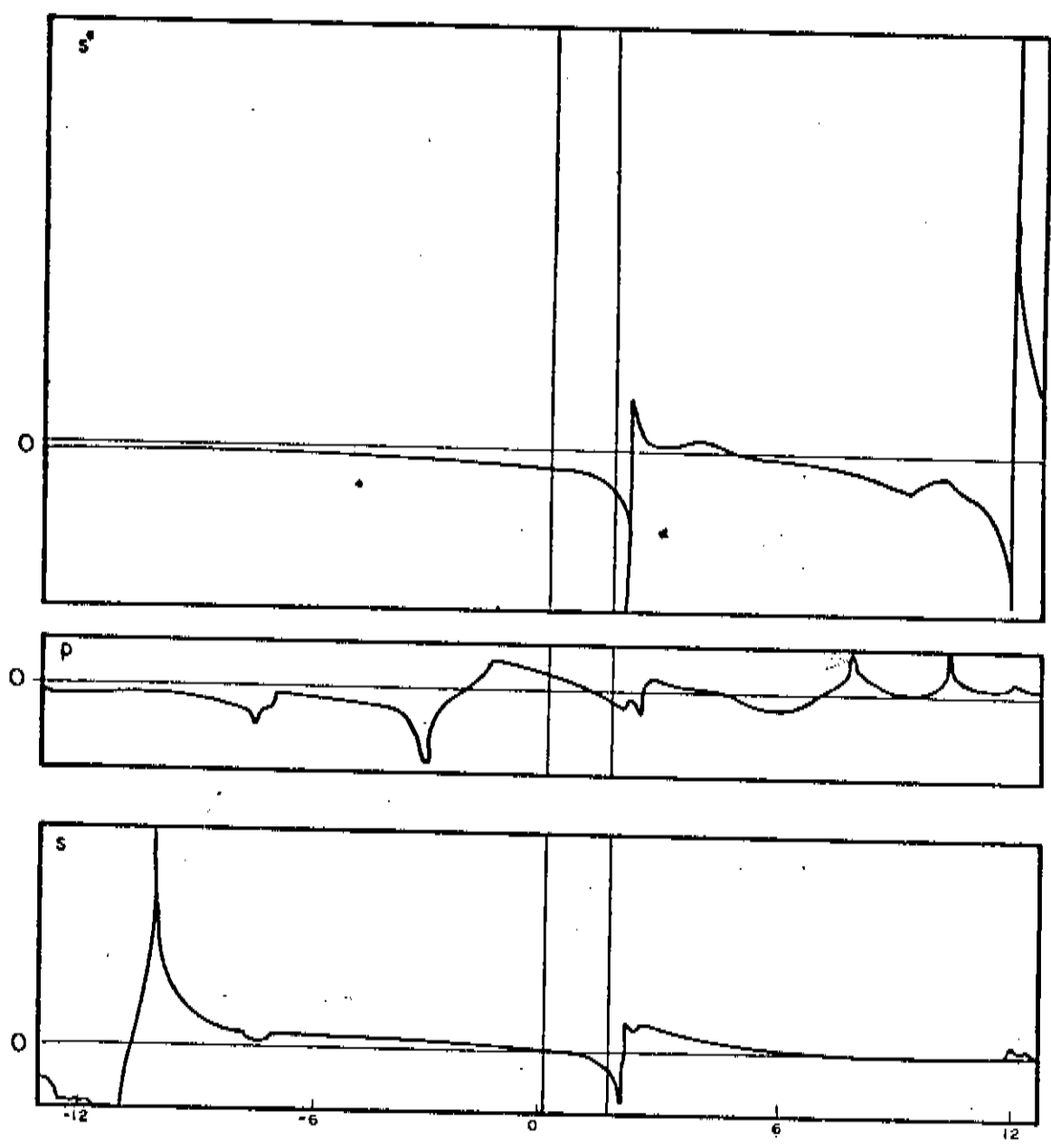
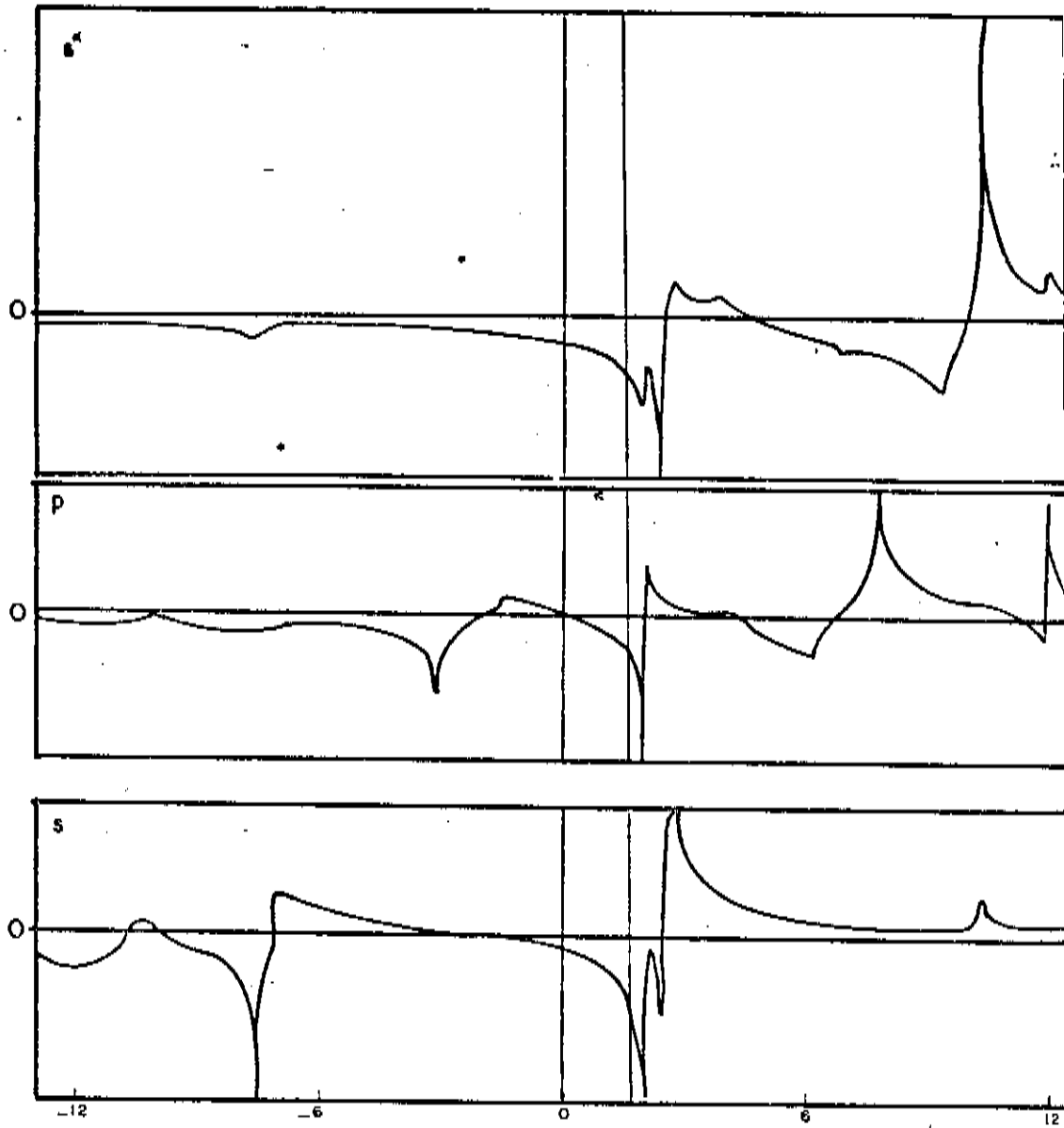


FIG. ( 34) \_Parte Real da função de Green para vacância de Ga em GaAs



$E$  (ENERGIA) eV .

FIG.(35) - Parte real da funcao de Green para vacancia de As em GaAs

#### IV - CÁLCULO DA PARTE IMAGINÁRIA DA FUNÇÃO DIELETRICA

Ao aplicarmos um campo elétrico a um meio constituído por partículas carregadas, estas sofrerão uma força, sendo que as partículas positivas se deslocarão num sentido e as negativas no sentido oposto. No entanto, estes deslocamentos são limitados, devido a fortes forças restauradoras, causadas pela mudança na configuração das cargas. O efeito total do ponto de vista macroscópico, é um deslocamento no meio, de toda a carga positiva em relação a carga negativa. Diz-se então que o meio está polarizado com uma polarização  $\vec{P}$ , e que mesmo eletricamente neutro produz um campo, tanto interior como exterior.

Do ponto de vista macroscópico, o comportamento do material é completamente determinado pela equação:

$$\vec{P} = \chi \vec{E} \quad (86)$$

onde  $\vec{E}$  é o vetor campo elétrico e  $\chi$  a função dielétrica (ou susceptibilidade elétrica). Para cristais cúbicos a polarização é paralela a direção do campo elétrico e  $\chi$  é uma função linear. No caso de cristais não cúbicos  $\chi$  é um tensor e a polarização não tem mesma direção do campo elétrico.

Vamos considerar aqui, campos elétricos uniformes espacialmente (ou com comprimento de onda muito maior que a distância interatômica). Não vamos considerar correções de campo local (efeito devido a modificação do campo pela

polarização do átomo vizinho) que reduzem a constante dielétrica  $\epsilon$  em torno de 10% ( $\epsilon = 1 + 4\pi\chi$ ).

Fazendo um tratamento análogo ao de circuitos de corrente alternada, vamos representar a dependência temporal do campo elétrico como:

$$\vec{E} = \vec{E}_0 e^{-i\omega t} \quad (87)$$

Escrevemos a função dielétrica como:

$$\chi(\omega) = \chi_1(\omega) + i\chi_2(\omega) \quad (88)$$

onde a parte real está relacionada com a parte imaginária pela relação de Kramers-Kronig:

$$\chi_1(\omega) = \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\omega' \chi_2(\omega')}{\omega' - \omega^2} d\omega' \quad (88)$$

Tratando-se o campo elétrico como uma perturbação, obtém-se a parte imaginária da função dielétrica [11]:

$$\chi_2(\omega) = \frac{4\pi e^2 \hbar}{3m^2 \omega^2} \sum_{n,s} \int_{\text{ZB}(2\pi)^3} \frac{2}{\omega_{n,s}(\vec{k}) - \omega} |M_{n,s}(\vec{k})|^2 d^3\vec{k} \quad (89)$$



onde:

$$\omega_{n,s}(\vec{k}) = (E_s(\vec{k}) - E_n(\vec{k}))/\hbar \quad (90)$$

$$|M_{n,s}(\vec{k})|^2 = |\langle \Psi_{k,n} | \vec{\nabla} | \Psi_{k,s} \rangle|^2 \quad (91)$$

sendo que n corresponde aos estados ocupados e s aos estados vazios.

Um cálculo exato de  $\chi_2(\omega)$ , requer o conhecimento das energias e funções de onda (esse cálculo é praticamente feito pelo método de pseudopotencial empírico). No nosso caso as funções de onda não foram obtidas explicitamente; dessa maneira utilizamos uma aproximação para calcular a parte imaginária da função dielétrica que consiste em assumir  $|M_{n,s}(\vec{k})|^2 \times 1/\omega^2$  como constantes. Essa aproximação é razoável para semicondutores covalentes (que é o nosso caso), visto que  $M_{n,s}(\vec{k})$  permanece praticamente constante como mostrado em cálculos de pseudopotencial [9]. Com essa aproximação,  $\chi_2(\omega)$  passa a ser diretamente proporcional a densidade de estados associada ("joint density of states"):

$$\chi_2(\omega) = \text{JDOS}(\omega) = \int dE' n_v(E') n_c(E' + \hbar\omega) \quad (93)$$

onde  $n_v(E')$  é a densidade de estados de valência e  $n_c(E' + \hbar\omega)$  a

densidade de estados de condução.

As densidades de estado de valência e condução foram calculadas usando-se o método numérico de Lehman e Taut [7], discutido na parte III deste trabalho ; a integral na equação (93) também é feita numericamente.

As figuras (36), (37), (38) e (39) mostram respectivamente as densidades de estado de valência e condução para o Ge e o InAs.

Apesar da aproximação usada ser um tanto quanto simples, podemos ver comparando as figuras (40) e (41) para o InAs que o resultado obtido é razoável. Pode-se observar os dois picos esperados, como os encontrados nos resultados experimentais e cálculos mais exatos. E ainda, foi possível, utilizando o modelo de Vogl para o cálculo da estrutura de bandas (base  $sp^3s^*$ , aproximação de primeiros vizinhos), obter a forma desejada da parte imaginária da função dielétrica, o que não se consegue com o modelo  $sp^3$ , aproximação de primeiros vizinhos (ver figuras (42), (43) e (44)).

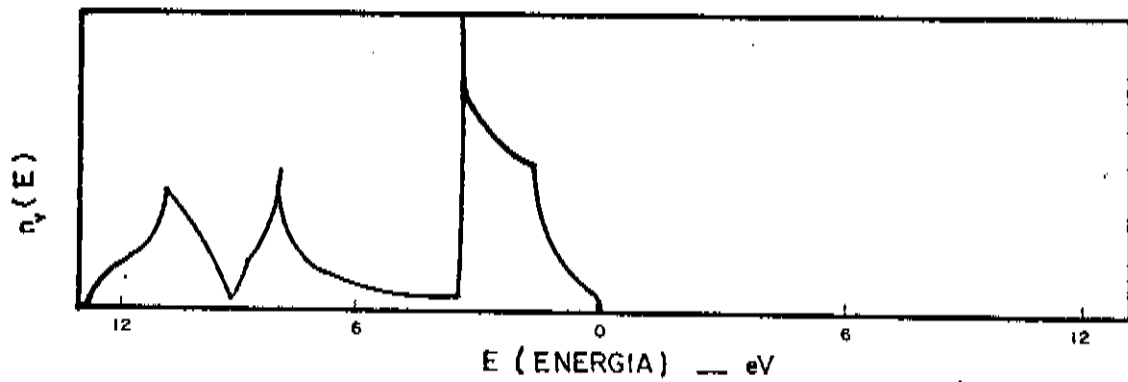


FIG.( 36 )- Densidade de estados de valência do Ge

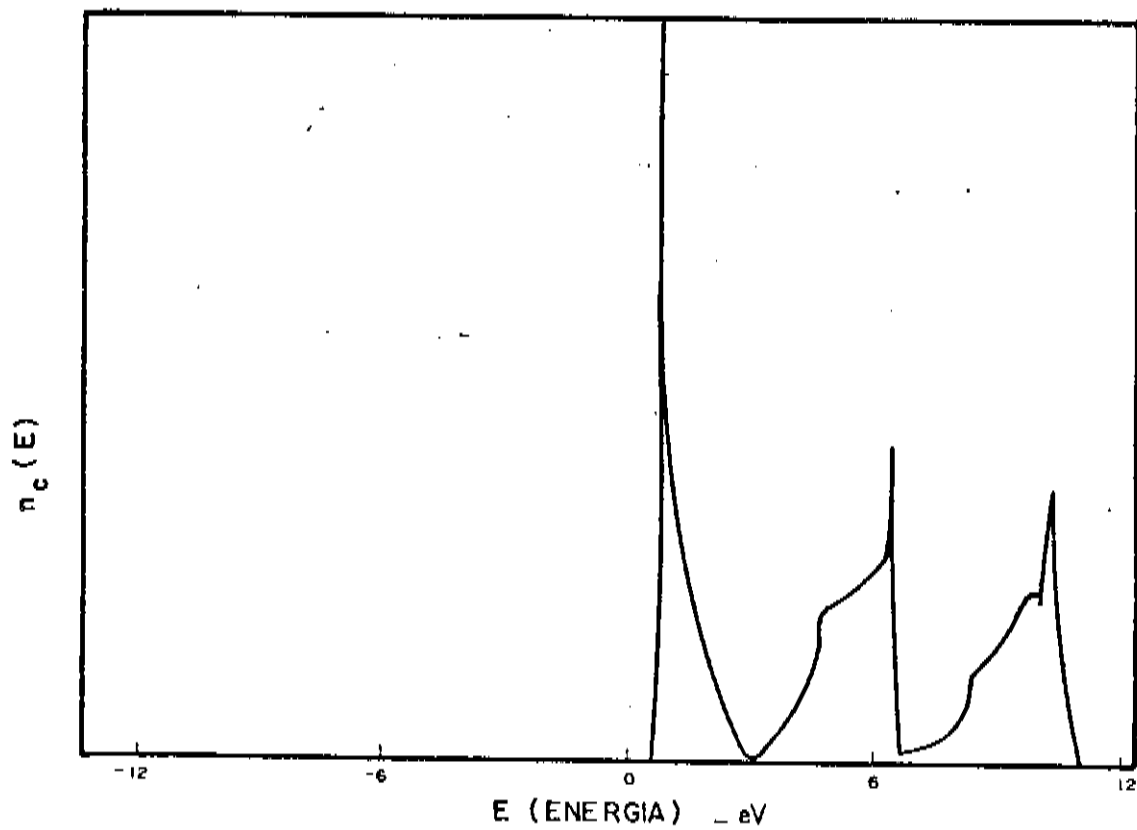


FIG. ( 37 ) - Densidade de estados de condução do Ge

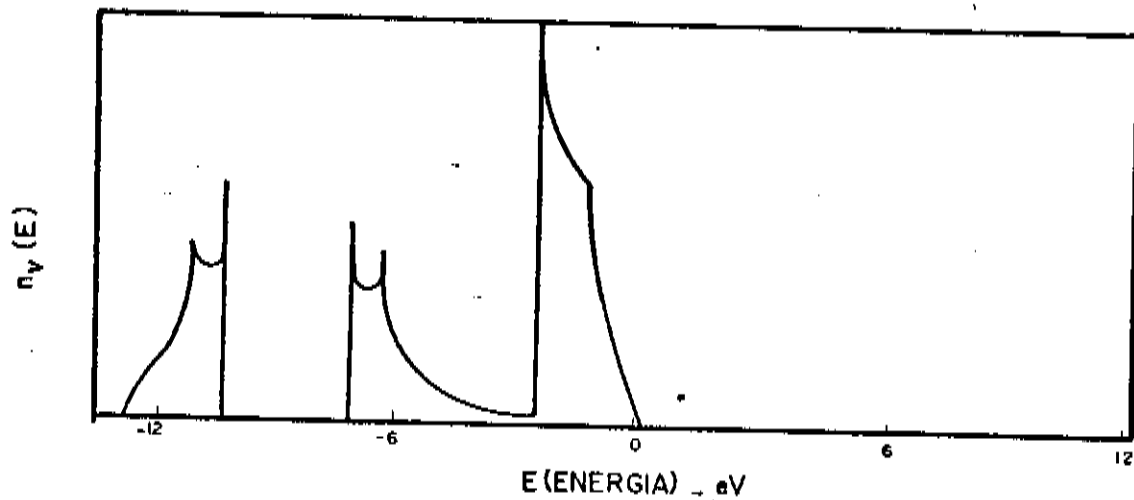


FIG. ( 38 ) - Densidade de estados de valência do InAs

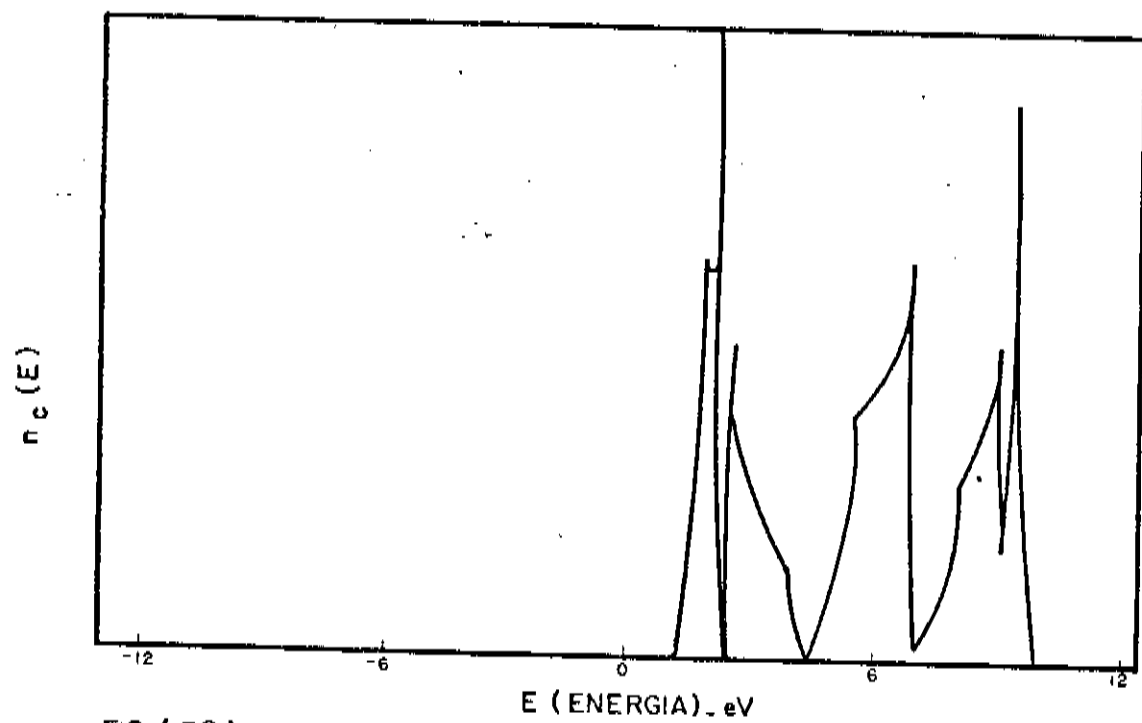


FIG. ( 39 ) - Densidade de estados de condução do InAs

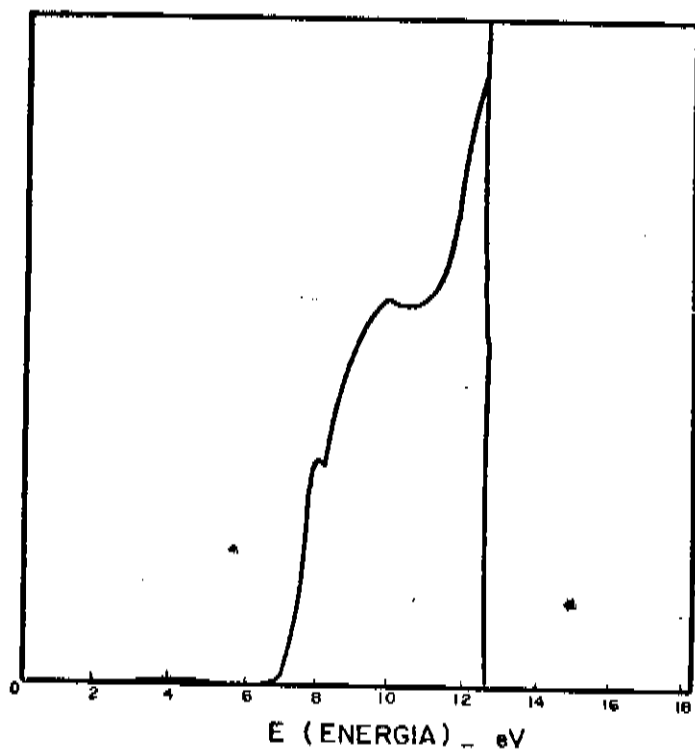


FIG.(40) - Parte imaginária da função dielétrica do InAs

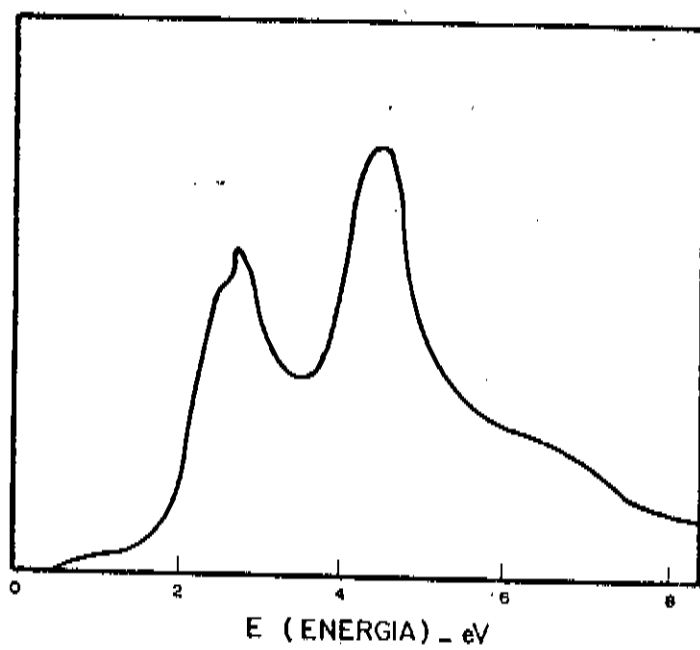


FIG.(41) - Parte imaginária da função dielétrica do InAs. experimental [9]

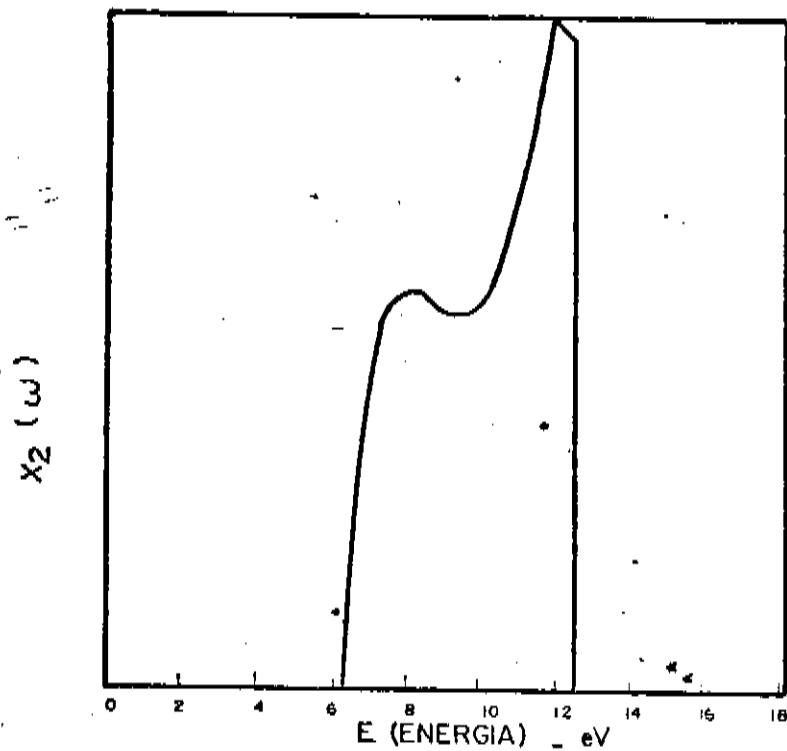


FIG. (42) - Parte imaginária da função dielétrica do Ge - modelo de Vogl.

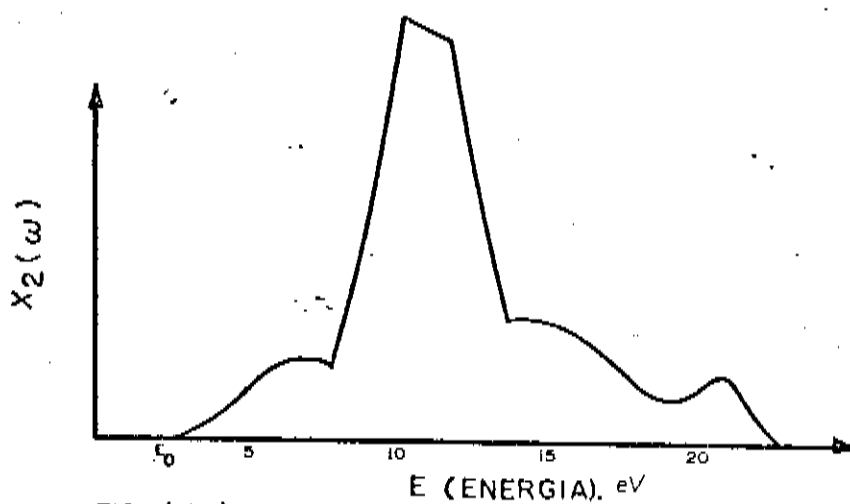


FIG. (43) - Parte imaginária da função dielétrica do Ge base \$sp^3\$ [5]

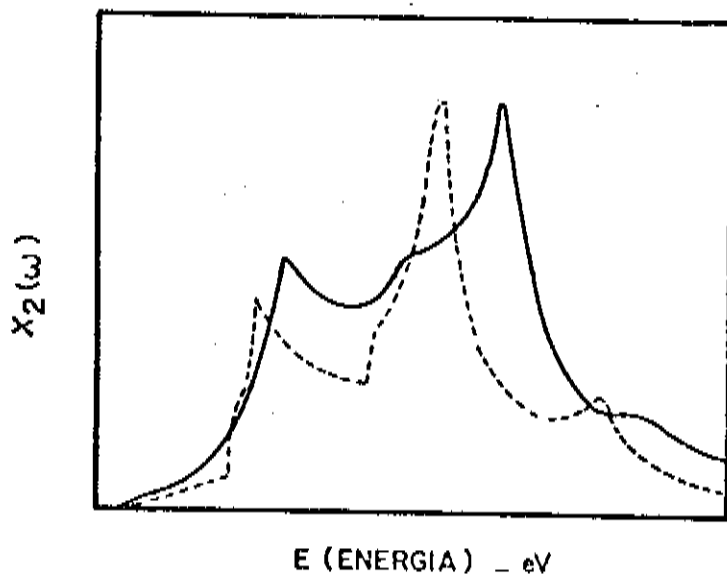
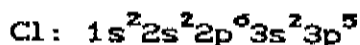


FIG. (44) - Parte imaginária da função dielétrica do Ge [11]

— experimental  
 --- teórico

## V - CÁLCULO DA ESTRUTURA DE BANDAS DO NaCl

O NaCl é um composto tipo iônico, cujos átomos constituintes tem a seguinte configuração eletrônica:



Quando o composto é formado, um elétron do Na é doado para o Cl, e ficamos com os dois íons  $\text{Na}^+$  e  $\text{Cl}^-$ . O que se tem nesse caso em geral é que as ligações ânion-ânion são mais fortes que as interações ânion-cátion [9]. Baseado nesse fato, e usando o método semi-empírico "Tight Binding", conforme apresentado na parte I deste trabalho, escolhemos como nossa base mínima funções orbitais do tipo s e p do ânion, usamos a aproximação de primeiros vizinhos e a aproximação de dois centros, segundo Slater [1]. A matriz hamiltoniana resultante nesse caso tem dimensões  $4 \times 4$ .

A estrutura do NaCl (ver figura (45)) é descrita por uma rede cúbica de face centrada (fcc), com base constituída por dois átomos. Para um ânion centrado na origem, temos doze primeiros vizinhos (ânions) centrados nas posições:  $(0, a/2, a/2)$ ,  $(0, a/2, -a/2)$ ,  $(0, -a/2, a/2)$ ,  $(0, -a/2, -a/2)$ ,  $(a/2, 0, a/2)$ ,  $(a/2, 0, -a/2)$ ,  $(-a/2, 0, a/2)$ ,  $(-a/2, 0, -a/2)$ ,  $(a/2, a/2, 0)$ ,  $(a/2, -a/2, 0)$ ,  $(-a/2, a/2, 0)$ ,  $(-a/2, -a/2, 0)$ , onde  $a$  é a constante de rede.

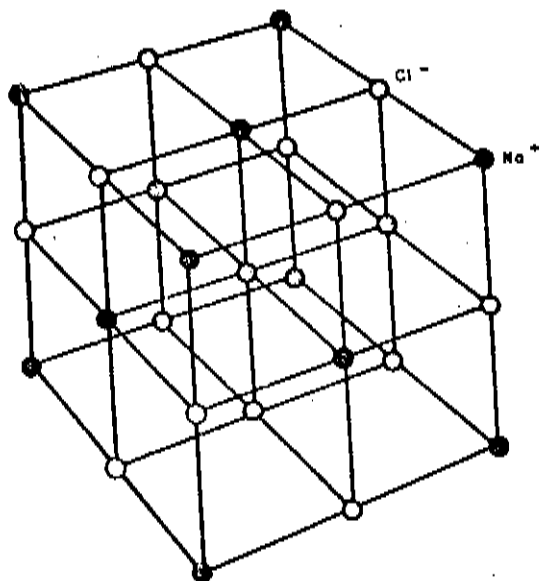


FIG. (45) - Estrutura do NaCl

Os elementos de matriz  $H(n,m)$  entre funções orbitais foram obtidos usando-se as equações de (15) a (21) da parte II deste trabalho, que são:

$$H(s,s) = E(s,a) + \sum_{j=1}^{12} f_j \quad (94)$$

$$H(s,p_x) = \frac{\sqrt{2}}{2} (sp\sigma) \left\{ f_5 + f_6 + f_9 + f_{10} - f_7 - f_8 - f_{11} - f_{12} \right\} \quad (95)$$

$$H(s,p_y) = \frac{\sqrt{2}}{2} (sp\sigma) \left\{ f_5 + f_6 + f_9 - f_8 - f_4 - f_{12} \right\} \quad (96)$$



$$H(s, p_z) = \frac{\sqrt{2}}{2} (sp\sigma) \left\{ f_1 + f_3 + f_7 - f_2 - f_4 - f_8 \right\} \quad (97)$$

$$H(x, x) = \sum_{j=1}^4 f_j (p_1 p \pi) + \sum_{j=5}^{12} \left[ \frac{1}{2} (pp\sigma) + \frac{1}{2} (pp\pi) \right] + E(p, a) \quad (98)$$

$$H(y, y) = \sum_{j=1}^8 f_j (pp\pi) + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^4 f_j \left[ (pp\sigma) + (pp\pi) \right] + \frac{1}{2} \sum_{j=9}^{12} f_j \left[ (pp\sigma) + (pp\pi) \right] + E(p, a) \quad (99)$$

$$H(z, z) = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^8 f_j \left[ (pp\sigma) + (pp\pi) \right] + \sum_{j=9}^{12} f_j (pp\pi) + E(p, a) \quad (100)$$

$$H(y, z) = \frac{1}{2} (pp\sigma) \left[ f_1 - f_2 - f_3 + f_4 \right] + \frac{1}{2} (pp\pi) \left[ -f_1 + f_2 + f_3 - f_4 \right] \quad (101)$$

$$H(x, y) = \frac{1}{2} (pp\sigma) \left[ f_9 - f_{10} - f_{11} + f_{12} \right] + \frac{1}{2} (pp\pi) \left[ -f_9 + f_{10} + f_{11} - f_{12} \right] \quad (102)$$

$$H(x, z) = \frac{1}{2} (pp\sigma) \left[ f_5 - f_6 - f_7 + f_8 \right] + \frac{1}{2} (pp\pi) \left[ -f_5 + f_6 + f_7 - f_8 \right] \quad (103)$$

onde  $f_j = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_j}$ .

Os parâmetros  $E(s, a)$  e  $E(p, a)$  são energias orbitais atômicas [9], e  $(ss\sigma)$ ,  $(sp\sigma)$ ,  $(pp\sigma)$  e  $(pp\pi)$  são parâmetros

universais obtidos por Harrison [9], os quais para o NaCl tem os valores:

$$E(s, a) = -24.63$$

$$E(p, a) = -12.31$$

$$C(ss\sigma) = -1.3415$$

$$C(sp\sigma) = 1.7631$$

$$C(pp\sigma) = 3.1046$$

$$C(pp\pi) = -0.7781$$

Com esse modelo, obtivemos as quatro últimas bandas de valência do NaCl, as quais são mostradas na figura (46).

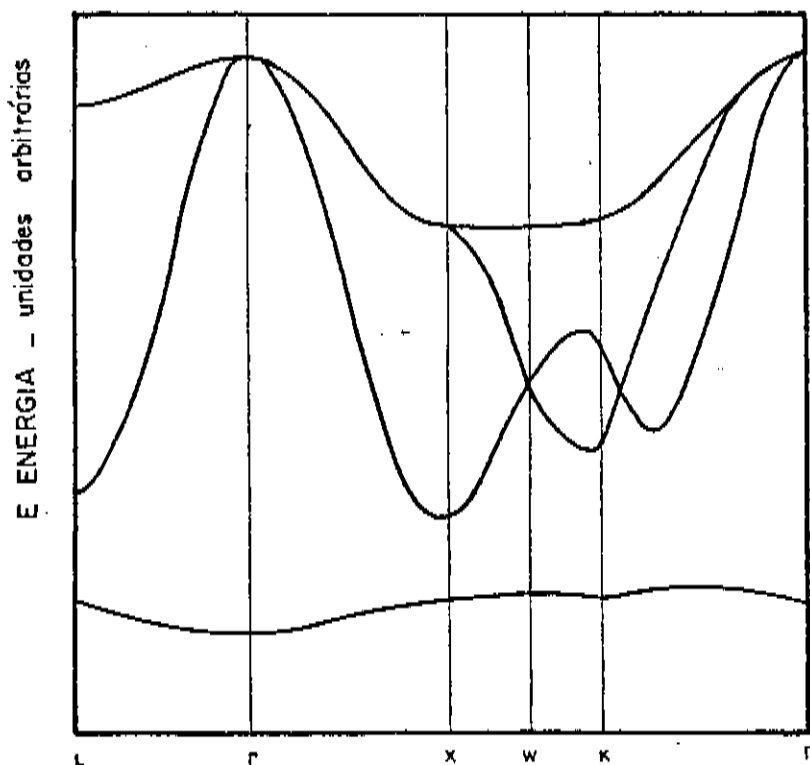


FIG. (46) - Estrutura de bandas do NaCl

## CONCLUSÕES

Com certeza, a utilização de métodos semi-empíricos, não tem como principal razão a dificuldade computacional de outros métodos. Tais métodos são capazes de fornecer uma interpretação qualitativa física essencial, que outros métodos mais exatos não são capazes de fornecer. Assim qualquer método semi-empírico deve ter um compromisso com a simplicidade, rapidez, precisão de resultados e interpretação qualitativa dentre outros.

A utilização do método semi-empírico Tight Binding, modelo de Vogl, mostrou ser este método altamente satisfatório para os nossos propósitos. Com ele, obtivemos a estrutura de bandas do CdTe, que é bastante boa, quando comparada com a obtida por outros métodos. Calculamos também as densidades de estado para os semicondutores com estrutura zinblenda, que confirmam a boa qualidade da estrutura de bandas. Fizemos também o cálculo das vacâncias ideais nesses mesmos semicondutores, cujos resultados também são bastante significativos. Ainda, com o modelo de Vogl, conseguimos obter a forma correta da parte imaginária da função dielétrica, o que não é conseguido com o modelo  $sp^3$ . Finalizando, fizemos um cálculo inicial da estrutura de bandas do NaCl.

## REFERENCIAS

- [1] - Slater J.C. and Koster G.F. - Phys. Rev. 94, 1498 (1954)
- [2] - Pantelides S.T. and Pollmann J. - J. Vac. Sci. Technol. 16 (1978)
- [3] - Chelikowsky J.R. and Cohen M.L. - Phys. Rev. 14, 556 (1976)
- [4] - Vogl P. and Hjamarson H.P. - J. Phys. Chem. Solids 44, 5, 365 (1983)
- [5] - Chadi D. J. - Phys. Rev B16, 2, 530 (1973)
- [6] - Talwar D.N. and Ting C.S. - Phys. Rev. 25, 4, 2660 (1982)
- [7] - Lehman G. and Taut M. - Phys. Stat. Solidi (b), 54, 469 (1972)
- [8] - Bernholc J. and Pantelides - Phys. Rev. B18, 4, 1780 (1978)
- [9] - Harrison W.A. - Electronic Structure and properties of solids
- [10] - Brust D. Phys. Rev 134, a1337 (1964)
- [11] - Harrison W.A. - Solid State Theory
- [12] - Bernholc J. and Pantelides T. Sokrates - Phys. Rev B18, 4 (1978)
- [13] - Lin-Chung P.J. and Reinecke T.L. - Phys. Rev. B27, 2 (1983)
- [14] - Baraff G.A. and Schlüter M. - Phys. Rev. Letters, 41, 3 (1978)
- [15] - Pötz W. and Ferry D.K. - Phys. Rev B31, 2 (1985)
- [16] - Ho E.S. and Dow J.D. - Phys. Rev. B27, 2 (1983)
- [17] - Sol. St. Phys., 26 (1971)
- [18] - idem. 24 (1970)
- [19] - Van Vleck - Electric and Magnetic Susceptibilities

- [20] - Chadi D.J., Phys. Rev. B, 16, 2, 790(1977)
- [21] - Sol. St. Phys., 35 (1980)
- [22] - Lanco, Point Defects in Semiconductors
- [23] - Economou, Green Functions
- [24] - Aschcroft, Solid State Physics

Este trabalho foi realizado no período correspondente a março de 1986 a março de 1988 e foi parcialmente financiado pela FAPESP.