

Universidade Estadual Paulista
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de
Materiais

Allan Victor Ribeiro

CÁLCULOS DE ESTRUTURA ELETRÔNICA DE MATERIAIS MEDIANTE
COMBINAÇÃO LINEAR DE ORBITAIS ATÔMICOS

Bauru
2010

Allan Victor Ribeiro

CÁLCULOS DE ESTRUTURA ELETRÔNICA DE MATERIAIS MEDIANTE
COMBINAÇÃO LINEAR DE ORBITAIS ATÔMICOS

Dissertação apresentada ao programa de Pós-graduação Institucional em Ciência e Tecnologia de Materiais da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, como requisito à obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais, sob a orientação do professor Dr. Alexys Bruno Alfonso.

Bauru
2010

Ribeiro, Allan Victor.

Cálculos de estrutura eletrônica de materiais
mediante a combinação linear de orbitais atômicos /
Allan Victor Ribeiro, 2010.

119 f.

Orientador: Alexys Bruno Alfonso

Dissertação (Mestrado)-Universidade Estadual
Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru, 2010

1. Tight binding. 2. Semicondutor. 3. Cadeias
atômicas. I. Universidade Estadual Paulista. Faculdade
de Ciências. II. Título.

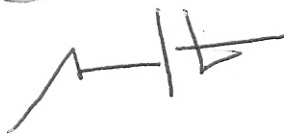
ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE ALLAN VICTOR RIBEIRO, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DO(A) FACULDADE DE CIÊNCIAS DE BAURU.

Aos 07 dias do mês de julho do ano de 2010, às 16:00 horas, no(a) Anfiteatro da Pós-graduação/FC, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. ALEXYS BRUNO ALFONSO do(a) Departamento de Matemática / Faculdade de Ciências de Bauru, Profa. Dra. ANDREA BRITO LATGE do(a) Instituto de Física / Universidade Federal Fluminense, Prof. Dr. JEVERSON TEODORO ARANTES JUNIOR do(a) Centro de Engenharia, Modelagem e Ciências Sociais Aplicadas (Cecs) / Universidade Federal do Abc, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de ALLAN VICTOR RIBEIRO, intitulado "CÁLCULOS DE ESTRUTURA ELETRÔNICA DE MATERIAIS MEDIANTE COMBINAÇÃO LINEAR DE ORBITAIS ATÔMICOS". Após a exposição, o discente foi argüido oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: aprovado. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que, após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.

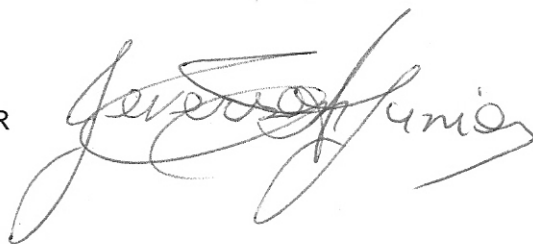
Prof. Dr. ALEXYS BRUNO ALFONSO



Profa. Dra. ANDREA BRITO LATGE



Prof. Dr. JEVERSON TEODORO ARANTES JUNIOR



Em memória de meu filho, Matheus Barbosa Ribeiro, um presente de Deus em minha
vida.

Agradecimentos

Agradeço ao prezado professor Alexys Bruno Alfonso pela orientação, paciência e pelas ricas discussões realizadas ao longo deste trabalho e que muito contribuíram à minha formação pessoal e profissional. Agradeço também a oportunidade de convivência e pela amizade e grande admiração que se firmou ao longo deste trabalho.

Agradeço à minha mãe, Maria Luiza Monteiro, pelos valores e exemplos de superação e perseverança. Aos meus irmãos Lucas Henrique Ribeiro e Luiz Gustavo Ribeiro pelos bons momentos e a constante motivação. À minha namorada, Ellen Cristina Barbosa, pelo carinho e a compreensão.

Agradeço também aos amigos que de certa forma contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho. Em especial, agradeço a Denis R. Nacbar, Gustavo Vanin B. de Souza, Marco Aurélio E. Maria, aos amigos do LFS (Laboratório de Filmes Semicondutores) e aos professores José Humberto Dias da Silva e André Luiz Malvezzi.

Agradeço ainda aos colegas de trabalho do Sesi-Bauru pelo constante incentivo e motivação, à Faculdade de Ciências, aos amigos técnicos de laboratório pelo companheirismo, aos professores Ladir Cândido da Silva, Jeverson Teodoro Arantes Junior e Andrea Brito Latgé, pelas valiosas sugestões para melhoria deste trabalho, e ao Departamento de Física da Unesp - Campus de Bauru.

Ao Programa de Ciência e Tecnologia de Materiais (POSMAT) agradeço as oportunidades.

Ribeiro A. V. **Cálculos de estrutura eletrônica de materiais mediante combinação linear de orbitais atômicos** 2010. Dissertação (Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais). UNESP, Bauru, 2010.

RESUMO

São calculadas as estruturas eletrônicas de arranjos atômicos periódicos unidimensionais, bidimensionais e tridimensionais, através do método de combinação linear de orbitais atômicos (método *tight binding*). Esses orbitais correspondem aos átomos isolados das espécies químicas que compõem o arranjo atômico sob investigação. Combinações lineares deles, com coeficientes apropriados, aproximam a forma das funções de onda eletrônicas do arranjo atômico. Nos casos em que a sobreposição dos orbitais é desprezada, a contribuição de cada orbital atômico para cada função de Bloch é mostrada nas representações gráficas das estruturas de bandas calculadas.

Após uma breve apresentação do método *tight binding*, são calculadas as estruturas de bandas de cadeias lineares de átomos de Carbono que têm um ou dois átomos por célula unitária. Essas cadeias são chamadas de cumuleno e poliino, respectivamente. Dentre os arranjos atômicos bidimensionais de interesse, é calculada a estrutura de bandas do grafeno. Essas energias são comparadas com resultados disponíveis na literatura. Para este material é realizada uma breve discussão sobre as bandas π provenientes dos orbitais p_z e sobre como a sobreposição dos orbitais atômicos afeta a forma das bandas.

O método também é aplicado na modelagem de cristais tridimensionais. São calculadas as estruturas de bandas do diamante, Germânio (com estrutura de diamante), Arseneto de Gálio (com estrutura zincblend) e Nitreto de Gálio (com estrutura de wurtzita). Os resultados obtidos são comparados com aqueles reportados por outros autores que usaram métodos *ab initio*.

Palavras chave: *tight binding*, semicondutor, cadeias atômicas, grafeno, wurtzita.

Ribeiro A. V. **Calculation of the electronic structure of materials by linear combination of atomic orbitals** 2010. Dissertation (Program of Masters Degree in Science and Technology of Materials). UNESP, Bauru, 2010.

ABSTRACT

The electronic structures of periodic arrangements of atoms in one, two and three dimensions are calculated by a linear combination of atomic orbitals (tight binding method). Those orbitals correspond to the isolated atoms of the chemical species composing the atomic arrangement under investigation. Suitable linear combinations of such states approximate the shape of the electronic wave functions of the atomic arrangement. When the overlapping of the atomic orbitals is disregarded, the contribution of each orbital to the Bloch state is displayed in the graphs of the band structures.

After a brief description of the tight binding method, the band structures of linear chains of Carbon atoms are calculated. The cases of one and two atoms per unit cell are considered. They correspond to cumulene and polyene, respectively. Among the two-dimensional atomic arrangements of interest, we focus the calculation of the band structure of graphene. The calculated bands are compared with available results. Some attention is devoted to the π bands associated to the p_z orbitals is presented. The effects of the overlapping of the atomic orbitals are discussed.

The method is also applied to model three-dimensional crystals. The band structures of diamond, germanium (with diamond structure), Gallium Arsenide (with zincblende structure) and Gallium Nitride (with wurtzite structure) are obtained. The results are compared with those reported by other authors who applied *ab initio* methods.

Key words: tight binding, semiconductor, atomic chains, graphene, wurtzite.

Sumário

Sumário	vii
1 Introdução	9
2 Orbitais atômicos	16
2.1 Introdução	16
2.2 Representação dos orbitais atômicos através de superfícies de nível	17
3 O método da combinação linear de orbitais atômicos	20
3.1 Introdução	20
3.2 Função de Bloch do elétron no cristal	21
3.3 Bandas de energia	23
3.4 Funções de Bloch e peso dos orbitais atômicos	28
3.5 Integrais simples envolvendo orbitais s e p	29
4 Cálculo tight binding para cadeias atômicas	32
4.1 Introdução	32
4.2 Cadeia linear com um átomo por célula	34
4.3 Cadeia linear com dois átomos por célula	43
4.4 A estrutura do cumuleno como caso particular do poliino	48
4.5 Conclusões parciais do capítulo	50
5 Cálculo tight binding para planos atômicos	52
5.1 Introdução	52
5.2 Estrutura cristalina do grafeno	55
5.3 Matrizes do método tight binding para o grafeno	57
5.4 Estrutura eletrônica do grafeno	67

5.4.1	Bandas associadas aos orbitais s , p_x e p_y .	67
5.4.2	Bandas associadas aos orbitais p_z .	69
5.4.3	O grafeno como semicondutor de gap nulo	70
5.4.4	Influência dos parâmetros tight binding na estrutura de bandas	72
5.5	Conclusões parciais do capítulo	74
6	Cálculo tight binding para cristais tridimensionais	75
6.1	Introdução	75
6.2	Estrutura cristalina do Germânio e do Arseneto de Gálio	76
6.3	Matrizes do método tight binding para um cristal com estrutura zincblend	76
6.3.1	Método 1: Rotação do sistema de coordenadas no espaço	79
6.3.2	Método 2: Tratamento vetorial	85
6.4	Estrutura de bandas de cristais com estrutura zincblend.	89
6.4.1	Estrutura de bandas do diamante e do germânio.	89
6.4.2	Estrutura de bandas do Arseneto de Gálio	92
6.5	Geometria do Nitreto de Gálio com estrutura de wurtzita	94
6.6	Matrizes do método tight binding para GaN com estrutura de wurtzita	96
6.7	Estrutura de bandas do nitreto de gálio com estrutura de wurtzita	101
6.8	Conclusões parciais do capítulo	105
7	Conclusões e Perspectivas	106
A	Tabela do Estado Sólido	108
	Referências Bibliográficas	112

Capítulo 1

Introdução

A grande demanda por tecnologias inovadoras e a real necessidade de se propor e desenvolver novos materiais, fizeram com que pesquisadores de diversas áreas da ciência somassem seus esforços. Boa parte desses esforços tem sido dedicada à investigação de materiais nanoestruturados. Neles, uma ou mais dimensões lineares da estrutura estão na faixa de 1 a 100 nm. A proposta destes novos materiais nanoestruturados tem crescido vertiginosamente nos últimos anos, devido à expectativa de se explorar propriedades não usuais da matéria.

A contínua diminuição das dimensões físicas dos dispositivos combinadas com o melhor desempenho das propriedades mecânicas e de transporte, constitui a chave para o sucesso da nanoeletrônica. Como salientam Calzolari e colaboradores [1]: “O caminho para produzir dispositivos menores tem levado a pesquisa atual na direção de novas formas de eletrônica, nas quais objetos em nanoescala e dispositivos moleculares substituem os transistores de hoje e sua tecnologia atual baseada no silício.”

Como propostas de novas e promissoras tecnologias pode-se destacar a chamada eletrônica orgânica, que utiliza compostos a base de carbono. Das vantagens advindas da eletrônica orgânica destacam-se a versatilidade dos circuitos eletrônicos orgânicos fabricados sobre substratos plásticos, finos e flexíveis [2], como apresentado na Figura 1.1.

Outra evidência das tendências inovadoras para estabelecer um novo modelo de eletrônica, não mais baseada no silício, pode ser verificada na confecção dos chamados transistores orgânicos (esquema apresentado na Figura 1.2) e de chips, ambos confeccionados a base de grafeno, como apresentado pela IBM, podendo operar com frequências na ordem de grandeza dos terahertz (THz).

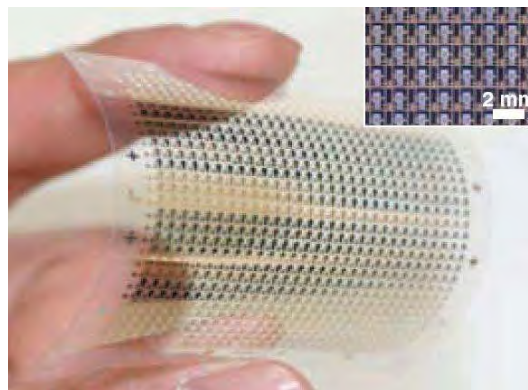


Figura 1.1: Protótipo da memória Flash orgânica flexível, com um conjunto de 26 por 26 células de memória capazes de reter os dados na ausência de alimentação externa [2].

Novos materiais a base de nitretos vêm se consolidando de forma promissora em aplicações de eletrônica de potência, pois conciliam baixo consumo de energia com maior eficiência nas propriedades de transporte eletrônico, suportando grandes fluxos de corrente e tensões elevadas. Podemos destacar os transistores a base de nitreto de gálio (GaN), com uma estrutura de nitreto de gálio-alumínio (AlGaN/GaN), os quais apresentam uma altíssima condutividade elétrica, ultrapassando a velocidade de chaveamento de 108 GHz [3].

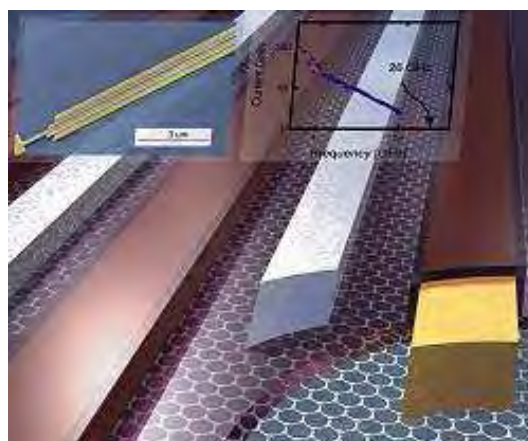


Figura 1.2: Diagrama esquemático do transistor de grafeno que atingiu uma frequência de 26 GHz [4].

Todo esse avanço tecnológico promovido pela Ciência dos Materiais e áreas afins concentram esforços nos fundamentos científicos da correlação entre síntese e processamento, microestrutura e propriedade dos materiais [5]. Neste sentido pode-se afirmar que grande parte das propriedades dos materiais, e principalmente dos materiais avançados, depende

diretamente do arranjo atômico e da estrutura eletrônica resultante.

Torna-se imperativo o desenvolvimento de ferramentas capazes de prever as mais diversas propriedades destes materiais avançados. Neste contexto, a simulação computacional com o uso de métodos *ab initio*, semi-empíricos e semi-clássicos, nestes últimos anos, tem tido um papel de suma importância no desenvolvimento das mais diversas áreas de conhecimento e, principalmente, no campo da nanotecnologia.

O enorme aumento no poder computacional disponível para propostas científicas nas últimas décadas tem levado à proliferação de métodos computacionais. No campo da modelagem de sistemas cristalinos, no estágio prematuro da revolução computacional, as facilidades computacionais eram raras e caras, levando ao desenvolvimento de esquemas que conservassem a essência das bases da Mecânica Quântica, mas com grande redução do tempo computacional.

Um cálculo de estrutura de bandas é geralmente muito laborioso. Aproximações semi-empíricas e esquemas de interpolações são freqüentemente utilizadas como ferramentas subsidiárias para o cálculo de estrutura de bandas. Aproximações semi-empíricas fazem uso de dados experimentais ou provenientes de outras teorias [6], para determinar quantidades difíceis de computar *a priori*. Neste contexto destaca-se o método tight binding que tem provado ser de contínuo interesse, pois combina a transparência física e a sofisticação da Mecânica Quântica com alta velocidade computacional e surpreendente precisão [7].

Através de uma breve revisão bibliográfica sobre o desenvolvimento do método tight binding é possível apreciar a importância do mesmo na investigação de vasta gama de propriedade dos sólidos e moléculas. O método tight binding ou LCAO (Combinação Linear de Orbitais Atômicos) foi inicialmente proposto por Bloch, em 1928, e consiste em fazer uma combinação linear de orbitais atômicos localizados sobre os vários átomos do cristal [8]. Em 1946, Wallace investigou a teoria de bandas do grafite através da aproximação tight binding [9]. Esse autor considerou interações de primeiros vizinhos entre os orbitais $2p_z$ centrados nos átomos dispostos em camadas hexagonais, desprezando a sobreposição entre os orbitais.

Posteriormente em 1954, Slater e Koster [10] deram um dos passos mais significativos para o desenvolvimento do método tight binding. Eles realizaram uma profunda discussão sobre o método LCAO, onde propuseram a substituição das integrais do hamiltoniano por constantes ajustadas através de outros cálculos mais precisos. Dentre as considerações

mais importantes discutidas nesse trabalho estão: (i) as aproximações utilizadas na determinação das interações entre as funções s , p e d , (ii) apresentação das integrais de energia para estruturas cúbica simples, cúbica de face centrada, cúbica de corpo centrado e diamante, em termos de integrais de dois centros e (iii) o cálculo das bandas de energia do diamante e a comparação dos resultados com os do método de ondas planas ortogonalizadas (OPW).

Em 1962 Leman e Friedel [11] investigaram, através da aproximação tight binding, a estrutura de bandas do diamante, do silício e do germânio, reportando bom acordo com dados experimentais para o gap de energia. Nesse artigo foram utilizadas e discutidas as influências dos orbitais com hibridização sp e interações de primeiros vizinhos. Em 1967, Del Re *et al.* [12] desenvolveram um formalismo tight binding de campo auto-consistente para investigar polímeros tridimensionais com muitos átomos por célula unitária, obtendo expressões para a dependência dos níveis de energia e das funções de onda dos polímeros em relação ao vetor de onda.

Em busca de maior precisão da banda de menor energia do problema de Mathieu unidimensional, Halpern [13] propôs uma modificação na combinação linear de orbitais atômicos. Ele utilizou orbitais atômicos caracterizados por parâmetros internos, determinados por um fator de escala em função da distância da função orbital.

Seguindo no ano de 1971, Weire e Thorpe [14] investigaram o Si e Ge amorfos com estrutura tetraédrica. Através de um hamiltoniano tight binding com interações entre estados s e p e interações de primeiros vizinhos, esses autores obtiveram a densidade de estados e determinaram o gap entre os estados ocupados e desocupados.

Outra aplicação do método foi reportada por Haydock *et al.* [15] em 1972, que através do formalismo tight binding obtiveram uma expressão analítica da densidade local de estados para o estudo de superfícies e impurezas, sem o uso do teorema de Bloch ou da estrutura de bandas. A idéia original desse artigo foi posteriormente redefinida por Haydock *et al.* [16].

O contínuo desenvolvimento científico e a crescente necessidade de investigação das propriedades fundamentais dos sólidos, levaram à determinação de novos parâmetros na implementação do método. Neste contexto um autor de grande importância é Walter A. Harrison que, mantendo o compromisso com a simplicidade inicial do método, contribuiu para o entendimento de diversas propriedades dos sólidos. Em particular, ele analisou

ligações químicas através do método tight binding [17] e investigou sólidos de coordenação tetraédrica, através de um modelo de ligação entre orbitais híbridos.

Em 1974, através de uma reformulação do modelo de ligação orbital, Harrison e Ciraci [18] redefiniram parâmetros mais precisos para determinar a energia de ligação e a energia atômica dos estados s e p . Chadi e Cohen [19], aplicaram o método tight binding para o cálculo das bandas de valência do diamante e cristais com estrutura zinblend. Eles reportaram uma série de parâmetros para interações entre os estados s e p para primeiros e segundos vizinhos.

Posteriormente, em 1979, uma nova expressão foi obtida por Froyen e Harrison [20] para o cálculo das interações entre os estados s e p . Essa expressão contém coeficientes ajustados a partir dos resultados obtidos por Chadi e Cohen [19]. Em 1981, Harrison [21] propôs novos coeficientes ajustados por cálculos Hartree-Fock. Estes parâmetros intitulados de parâmetros universais, subsidiaram os resultados obtidos por Harrison [22] para energia, o comprimento e o outras propriedades da ligação. A grande variedade de parâmetros propostos por Harrison nas referências [20, 21] e [23] estão dispostos em sua Tabela do Estado Sólido. Essa tabela é apresentada no Apêndice A desta dissertação.

Em 1995, Mehl *et al.* [24] desenvolveram um novo método tight binding, aplicando-o aos metais de transição. Para obtenção do hamiltoniano, eles utilizam idéias baseadas no método de Ondas Planas Aumentadas (APW) no cálculo da energia total. Em particular, aplicaram esse método ao manganês, obtendo corretamente a energia total das estruturas α -Mn, β -Mn, FCC, HCP e BCC e a densidade de estados do manganês na fase α .

Outros importantes artigos de revisão do método tight binding foram publicados por Goringe *et al.* [7], em 1997, e por Papaconstantopoulos *et al.* [25], em 2003. Nesses artigos os autores discutem de forma detalhada a implementação do método, juntamente com possíveis adaptações a fim de se obter precisão comparada a métodos de primeiros princípios. Nesses artigos são apresentadas e comparadas as estruturas de bandas de diversos materiais. Devido a dificuldades na obtenção dos parâmetros utilizados no cálculo tight binding, os valores das integrais são determinados através de métodos baseados em primeiros princípios. Recentes propostas vêm estabelecer um método tight binding *ab initio* [26, 27], fazendo uso da formulação da teoria do funcional da densidade (DFT) estabelecida por Kohn e Sham [28].

Na teoria DFT determina-se a energia total do sistema descrita como um funcional

da densidade de elétrons. A minimização deste funcional leva à energia do estado fundamental do sistema multieletrônico. [29]. O método foi aplicado por Arantes *et al.* [30], que investigaram as propriedades estruturais e eletrônicas de impurezas de Mn neutro em uma heteroestrutura Si/Ge.

De maneira geral, no método tight binding (TB) podemos obter boa precisão nas descrições das bandas eletrônicas e a energia total. Esta aproximação assume uma forma para o hamiltoniano e os elementos da matriz sobreposição (*overlapping*), sem a necessidade de especificar qualquer coisa sobre os orbitais, exceto sua simetria.

Os valores dos elementos de matriz podem ser obtidos, aproximadamente, através de expressões como as reportadas por Harrison [31] (ver Apêndice A), ou podem ser ajustados a partir de resultados experimentais ou de outras teorias (métodos teóricos *ab initio*). Portanto, o método tight binding pode ser visto como um método rápido e poderoso para cálculos de estrutura eletrônica.

Nesta dissertação são realizados cálculos de estrutura eletrônica, utilizando o método tight binding, de arranjos atômicos periódicos unidimensionais, bidimensionais e tridimensionais. Os cálculos não levam em conta a interação spin-órbita. Portanto, entende-se que cada energia calculada é duplamente degenerada, devido ao spin.

No Capítulo 2 é realizada uma breve discussão conceitual sobre as funções de base utilizadas no cálculo tight binding: os orbitais atômicos. Em seguida, no Capítulo 3, apresenta-se um desenvolvimento detalhado do método da combinação linear de orbitais atômicos (LCAO, em inglês), que é usado para calcular a estrutura eletrônica dos sistemas abordados no decorrer do trabalho. Nesse capítulo também são discutidas as aproximações utilizadas no desenvolvimento do método tight binding.

No Capítulo 4, o método tight binding é aplicado para investigar uma cadeia unidimensional de átomos de carbono, com um ou dois átomos por célula unitária. Os resultados são comparados com os resultados reportados por Calzolari [1]. No Capítulo 5 aplicamos o método no estudo de um arranjo bidimensional hexagonal de átomos de carbono, focando a estrutura de bandas do grafeno. Consideramos a interação com primeiros vizinhos e desprezamos a sobreposição de orbitais de átomos diferentes.

No Capítulo 6 modelamos cristais tridimensionais de Germânio e Arseneto de Gálio, ambos com rede cristalina cúbica centrada nas faces. Nesse capítulo também é realizado o cálculo de estrutura de bandas de um cristal de nitreto de Gálio com estrutura de

wurtzita.

O Capítulo 7 apresenta as conclusões das diversas situações abordadas neste trabalho, juntamente com as perspectivas de trabalhos futuros.

Também é incluído um apêndice que apresenta e discute as formas de obtenção dos parâmetros de interação tight binding através da Tabela do Estado Sólido proposta por Harrison [31].

Capítulo 2

Orbitais atômicos

2.1 Introdução

Como ponto de partida para a compreensão dos orbitais atômicos, usaremos os orbitais de um átomo hidrogenóide (átomo ou íon formado por um núcleo e um único elétron). Isto é, um elétron de massa m e carga $-e$ interagindo, segundo a lei de Coulomb, com um núcleo de carga $+Ze$. Com o núcleo fixo na origem de coordenadas, o movimento do elétron é descrito pela seguinte equação de Schrödinger [32]:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0|\vec{r}|} \right] \varphi(\vec{r}) = E\varphi(\vec{r}). \quad (2.1)$$

Como o Hamiltoniano comuta com o operador do quadrado do momentum angular, \hat{L}^2 , e com a projeção desse momentum numa direção fixa, associada geralmente ao eixo z , os estados estacionários podem ser escolhidos com essas magnitudes bem definidas [33]. Os autovalores correspondentes são $L^2 = l(l+1)\hbar^2$ e $L_z = m\hbar$, em que $l = 0, 1, 2, \dots$ e $m = -l, \dots, -2, -1, 0, 1, 2, \dots, l$. O espectro energético do átomo tem uma parte contínua (intervalo $E \geq 0$) e uma parte discreta (na região $E < 0$). Para cada par de números quânticos (l, m) , os estados estacionários do espectro discreto são ligados e podem ser ordenados, em ordem crescente, pelo número quântico $n = l + 1, l + 2, \dots$

Os autovalores de (2.1) são:

$$E_{nlm} = E_n = -\frac{Z^2}{n^2} Ry, \quad (2.2)$$

em que $Ry \approx 13.6$ eV é a constante de Rydberg. As autofunções correspondentes têm a seguinte forma:

$$\varphi_{nlm}(\vec{r}) = R_{nl}(r)\Theta_{l,m}(\theta)\Phi_m(\phi), \quad (2.3)$$

em que r , θ e ϕ são as coordenadas esféricas do elétron, sendo r a distância à origem, θ o ângulo polar medido em relação ao eixo z e ϕ o azimute medido em volta do eixo z . Os fatores em (2.3) são:

$$R_{nl}(r) = \left(\frac{2}{a_n}\right)^{3/2} \sqrt{\frac{(n-l-1)!}{(n+l)! 2n}} \left(\frac{2r}{a_n}\right)^l e^{-r/a_n} L_{n-l-1}^{(2l+1)}\left(\frac{2r}{a_n}\right), \quad (2.4)$$

em que $L_n^{(l)}(x)$ é um polinômio associado de Laguerre, $a_B \approx 0.529 \text{ \AA}$ é o raio de Bohr, $a_n = na_B/Z$,

$$\Theta_{lm}(\theta) = \sqrt{\frac{2l+1}{2} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}} P_l^{(|m|)}[\cos(\theta)], \quad (2.5)$$

em que $P_l^{(m)}(x)$ é uma função associada de Legendre, e

$$\Phi_m(\phi) = \frac{e^{im\phi}}{\sqrt{2\pi}}. \quad (2.6)$$

2.2 Representação dos orbitais atômicos através de superfícies de nível

Uma forma de visualizar os orbitais atômicos utiliza as superfícies de nível da densidade de probabilidade $|\psi(\vec{r})|^2$. Para os orbitais em (2.3), temos

$$|\varphi_{nlm}(\vec{r})|^2 = \frac{R_{nl}^2(r)\Theta_{l,m}^2(\theta)}{2\pi}. \quad (2.7)$$

Na Figura 2.1 são mostradas, para os orbitais $2s$ (a), $2p^0$ (b) e $2p^\pm$ (c), as superfícies de nível representando 10% da densidade de probabilidade máxima. Este tipo de representação gráfica foi usada recentemente por de Souza [34].

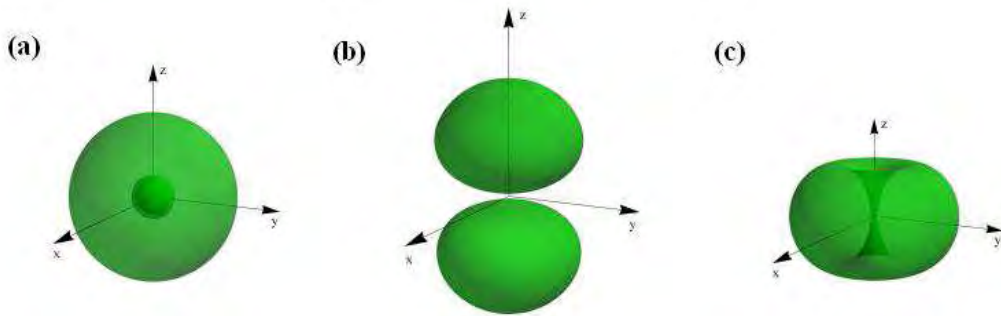


Figura 2.1: Superfícies cujo nível é 10% da densidade de probabilidade máxima: para os orbitais (a) $2s$, (b) $2p^0$ e (c) $2p^\pm$.

Apesar dos estados atômicos que são autofunções de \hat{L}^2 e \hat{L}_z serem suficientes para investigar estados moleculares e de sólidos, muitas vezes prefere-se trabalhar com funções de onda reais. De um lado, os estados com $m = 0$ são reais. Do outro, para $m \neq 0$, os estados $\psi_{n,l,m}$ e $\psi_{n,l,-m}$ podem ser substituídos pelas seguintes combinações:

$$\psi_{nlm}^{(c)}(\vec{r}) = \frac{\psi_{n,l,m}(\vec{r}) + \psi_{n,l,-m}(\vec{r})}{\sqrt{2}} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} R_{nl}(r) \Theta_{lm}(\theta) \cos(m\phi) \quad (2.8)$$

e

$$\psi_{nlm}^{(s)}(\vec{r}) = \frac{\psi_{n,l,m}(\vec{r}) - \psi_{n,l,-m}(\vec{r})}{i\sqrt{2}} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} R_{nl}(r) \Theta_{lm}(\theta) \sin(m\phi), \quad (2.9)$$

com $m > 0$. Assim, os estados np_x , np_y e np_z são:

$$\psi_{n,p_x}(\vec{r}) = \psi_{n,1,1}^{(c)}(\vec{r}) = \frac{R_{n1}(r)}{2r} \sqrt{\frac{3}{\pi}} x, \quad (2.10)$$

$$\psi_{n,p_y}(\vec{r}) = \psi_{n,1,1}^{(s)}(\vec{r}) = \frac{R_{n1}(r)}{2r} \sqrt{\frac{3}{\pi}} y \quad (2.11)$$

e

$$\psi_{n,p_z}(\vec{r}) = \psi_{n,1,0}(\vec{r}) = \frac{R_{n1}(r)}{2r} \sqrt{\frac{3}{\pi}} z. \quad (2.12)$$

Essas expressões evidenciam que os estados p_x , p_y e p_z têm a mesma forma e diferenciam-se pela orientação. Esse caráter direcional é aproveitado no cálculo de estados eletrônicos em moléculas e cristais.

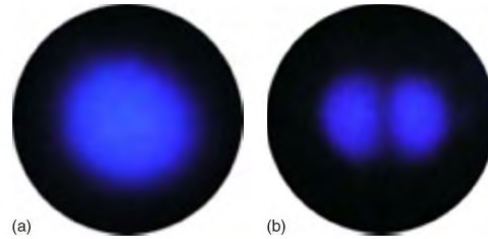


Figura 2.2: Imagem obtida através de microscopia eletrônica de emissão de campo (FEEM). Os pontos brilhantes indicam a forma esperada para (a) um estado $|s\rangle$ e (b) um estado $|p\rangle$ [35].

Para átomos multi-eletrônicos como Carbono, Silício, Fósforo, é possível usar a aproximação mono-eletrônica. Nesse caso, por conta das interações entre os elétrons, o potencial nuclear efetivo não tem a forma de Coulomb. Porém, ele conserva a simetria radial. Portanto, é possível escolher os estados com a mesma dependência angular e $R_{nl}(r)$ diferente. Dessa forma, a degenerescência em (2.2) é afetada; estados com mesmo número quântico n deixam de ter a mesma energia [36].

Através das Figuras 2.1 (a) e (b) e 2.2 temos uma percepção qualitativa das funções de base utilizadas no Capítulo 3 para o desenvolvimento teórico do método da combinação linear de orbitais atômicos. As imagens dos orbitais atômicos tipo s e p mostradas na Figura 2.2 foram obtidas recentemente por Mikhailovskij *et al.* [35] do Instituto Kharkov de Física e Tecnologia, na Ucrânia. Esse orbitais correspondem a um átomo de carbono que faz parte de uma cadeia linear. Neste sentido é esperado que a combinação linear de orbitais atômicos seja uma boa aproximação para a função de onda do elétron nos materiais modelados nesta dissertação.

Capítulo 3

O método da combinação linear de orbitais atômicos

3.1 Introdução

Nesta abordagem, os estados eletrônicos num cristal são calculados a partir de orbitais dos átomos isolados. Supõe-se que, nesses orbitais, os elétrons estão fortemente ligados aos núcleos atômicos da estrutura cristalina. Isso significa que os elétrons ficam praticamente confinados numa região de dimensões lineares pequenas, em comparação com as distâncias inter-nucleares. Portanto, nos textos em língua inglesa o método é denominado de *tight-binding approximation*.

A função de Bloch do elétron no cristal satisfaz a seguinte equação de Schrödinger:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right] \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = E(\vec{k}) \psi_{\vec{k}}(\vec{r}), \quad (3.1)$$

em que $V(\vec{r})$ é o potencial cristalino.

A idéia central do método *tight binding* é aproximar $\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$ por uma combinação linear de orbitais dos átomos que compõem o cristal. Essa abordagem é chamada de LCAO (*Linear Combination of Atomic Orbitals*).

Vamos fixar atenção numa célula unitária primitiva do cristal que contenha a origem de coordenadas. Seja B o número de átomos nessa célula, os quais serão identificados pelo índice $\beta = 1, \dots, B$. O β -ésimo átomo é localizado a partir da origem pelo vetor \vec{t}_β . Ao formar o cristal, segundo a rede cristalina de vetores denotados por \vec{R} , as cópias do β -ésimo átomo ficam nas posições $\vec{\rho}_{\beta, \vec{R}} = \vec{t}_\beta + \vec{R}$. Assim, cada átomo do cristal é

identificado pelo índice β e o vetor \vec{R} .

Seja M_β o número de orbitais do β -ésimo átomo, e seja μ o índice que identifica os diferentes orbitais desse átomo. Cada orbital atômico $\varphi_{\beta,\mu}(\vec{r})$ satisfaz

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_\beta(\vec{r}) \right] \varphi_{\beta,\mu}(\vec{r}) = E_\mu^{(\beta)} \varphi_{\beta,\mu}(\vec{r}), \quad (3.2)$$

em que $V_\beta(\vec{r})$ é o potencial do β -ésimo átomo, com o núcleo está na origem. Os orbitais de cada átomo supõe-se ortonormalizados, isto é:

$$\langle \varphi_{\beta,\mu}(\vec{r}) | \varphi_{\beta',\mu'}(\vec{r}) \rangle = \delta_{\mu,\mu'}. \quad (3.3)$$

A integral é calculada sobre o espaço todo.

Os orbitais do átomo identificado por β e \vec{R} têm a forma $\varphi_{\beta,\mu}(\vec{r} - \vec{\rho}_{\beta,\vec{R}})$. No sentido da aproximação tight binding, supõe-se que os orbitais de diferentes átomos do cristal têm sobreposição desprezível, ou seja, que

$$|\langle \varphi_{\beta,\mu}(\vec{r} - \vec{\rho}_{\beta,\vec{R}}) | \varphi_{\beta',\mu'}(\vec{r} - \vec{\rho}_{\beta',\vec{R}'}) \rangle| \ll 1, \quad (3.4)$$

para $\beta \neq \beta'$ ou $\vec{R} \neq \vec{R}'$.

3.2 Função de Bloch do elétron no cristal

Devido ao potencial periódico, as funções de onda de um elétron num cristal podem ser escolhidas na forma [37]:

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} u_{\vec{k}}(\vec{r}), \quad (3.5)$$

onde $u_{\vec{k}}(\vec{r})$ é uma função complexa com a periodicidade da rede cristalina, ou seja,

$$u_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} u_{\vec{k}}(\vec{r}). \quad (3.6)$$

As funções $\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$ são chamadas de funções de Bloch. De acordo com as equações (3.5) e (3.6), a densidade de probabilidade dos estados de Bloch é periódica, com a periodicidade da rede cristalina, ou seja

$$|\psi_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R})|^2 = |\psi_{\vec{k}}(\vec{r})|^2 = |u_{\vec{k}}(\vec{r})|^2. \quad (3.7)$$

Assim, todas as células unitárias primitivas são equiprováveis nas medições da posição do elétron. Portanto, diz-se que as ondas de Bloch representam estados estendidos pelo cristal.

Como parte do método LCAO, cada função de Bloch é expressa como combinação linear dos orbitais atômicos, ou seja,

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\beta=1}^B \sum_{\mu=1}^{M_\beta} \sum_{\vec{R}} c_{\beta,\mu,\vec{R}}(\vec{k}) \varphi_{\beta,\mu}(\vec{r} - \vec{\rho}_{\beta,\vec{R}}), \quad (3.8)$$

em que \vec{R} varre a rede cristalina. Dessa maneira, na vizinhança de $\vec{\rho}_{\beta,\vec{R}}$, ou seja, perto do β -ésimo átomo na célula localizada por \vec{R} , a função de Bloch satisfaz:

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) \approx \sum_{\mu=1}^{M_\beta} c_{\beta,\mu,\vec{R}}(\vec{k}) \varphi_{\beta,\mu}(\vec{r} - \vec{\rho}_{\beta,\vec{R}}). \quad (3.9)$$

Essa aproximação é uma combinação linear dos orbitais do átomo em questão. A mistura desses orbitais é justificada pela ação dos outros átomos da estrutura cristalina.

A dependência dos coeficientes $c_{\beta,\mu,\vec{R}}(\vec{k})$ com o vetor \vec{R} é determinada a partir da condição de Bloch, a qual tem a forma:

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \psi_{\vec{k}}(\vec{r}). \quad (3.10)$$

De fato, segundo a Eq. (3.8), o lado esquerdo de (3.10) é:

$$\begin{aligned} \psi_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) &= \sum_{\beta=1}^B \sum_{\mu=1}^{M_\beta} \sum_{\vec{R}'} c_{\beta,\mu,\vec{R}'}(\vec{k}) \varphi_{\beta,\mu}(\vec{r} + \vec{R} - \vec{r}_\beta - \vec{R}') \\ &= \sum_{\beta=1}^B \sum_{\mu=1}^{M_\beta} \sum_{\vec{R}'} c_{\beta,\mu,\vec{R}'+\vec{R}}(\vec{k}) \varphi_{\beta,\mu}(\vec{r} - \vec{\rho}_{\beta,\vec{R}'}), \end{aligned} \quad (3.11)$$

enquanto o lado direito é:

$$e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\beta=1}^B \sum_{\mu=1}^{M_\beta} \sum_{\vec{R}'} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} c_{\beta,\mu,\vec{R}'}(\vec{k}) \varphi_{\beta,\mu}(\vec{r} - \vec{\rho}_{\beta,\vec{R}'}). \quad (3.12)$$

Agora, como os orbitais de diferentes átomos são praticamente ortogonais, aproximação evidenciada na equação (3.4), pode-se considerar que eles são linearmente independentes. Isso permite concluir que

$$c_{\beta,\mu,\vec{R}'+\vec{R}}(\vec{k}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} c_{\beta,\mu,\vec{R}'}(\vec{k}), \quad (3.13)$$

para quaisquer \vec{R} e \vec{R}' . Em particular, a igualdade vale para $\vec{R}' = \vec{0}$, portanto,

$$c_{\beta,\mu,\vec{R}}(\vec{k}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} c_{\beta,\mu,\vec{0}}(\vec{k}). \quad (3.14)$$

Convenientemente, escolhemos $c_{\beta,\mu,\vec{0}}(\vec{k}) = c_{\beta,\mu}(\vec{k}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}_\beta}$ e podemos escrever:

$$c_{\beta,\mu,\vec{R}}(\vec{k}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{\rho}_{\beta,\vec{R}}} c_{\beta,\mu}(\vec{k}). \quad (3.15)$$

Substituindo na Eq. (3.8), concluímos que a função de Bloch tem a forma

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\beta=1}^B \sum_{\mu=1}^{M_\beta} c_{\beta,\mu}(\vec{k}) \phi_{\beta,\mu,\vec{k}}(\vec{r}), \quad (3.16)$$

em que

$$\phi_{\beta,\mu,\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{\rho}_{\beta,\vec{R}}} \varphi_{\beta,\mu}(\vec{r} - \vec{\rho}_{\beta,\vec{R}}) \quad (3.17)$$

é uma função que também satisfaz a condição de Bloch. Porém, $\phi_{\beta,\mu,\vec{k}}(\vec{r})$ é apenas uma combinação linear das cópias do orbital μ do átomo β .

3.3 Bandas de energia

Utilizando o método variacional da Mecânica Quântica [33], a primeira banda corresponde aos coeficientes $c_{\beta,\mu}(\vec{k})$ que minimizam o valor esperado da energia

$$E(\vec{k}) = \frac{\langle \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) | \hat{H} | \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) \rangle_{\text{WS}}}{\langle \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) | \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) \rangle_{\text{WS}}}. \quad (3.18)$$

As integrais são calculadas numa célula unitária primitiva de Wigner-Seitz (WS). Na célula Wigner-Seitz a distância de cada ponto à origem da célula é menor ou igual que a distância a qualquer outro ponto da rede cristalina [37]. Essa propriedade geométrica traz vantagens importantes, pois a forma dessa da célula de Wigner-Seitz depende da rede cristalina mas não depende dos vetores primitivos usados para gerar a rede. Além disso, essa célula apresenta as propriedades de simetria da rede cristalina.

A segunda banda é determinada pelo mesmo processo, com a condição de que sua função de Bloch seja ortogonal à da primeira banda. Portanto, seria necessário repetir o processo de minimização, sendo que cada nova função de Bloch deveria ser ortogonal às anteriores. Felizmente, como será explicado a seguir, técnicas de Álgebra Linear permitem realizar todas as minimizações simultaneamente.

De acordo com a Eq. (3.16), o denominador da Eq. (3.18) pode ser expresso em função dos coeficientes $c_{\beta,\mu}(\vec{k})$, isto é:

$$\langle \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) | \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) \rangle_{\text{WS}} = \sum_{\beta=1}^B \sum_{\mu=1}^{M_\beta} \sum_{\beta'=1}^B \sum_{\mu'=1}^{M_{\beta'}} c_{\beta,\mu}^*(\vec{k}) S_{(\beta,\mu),(\beta',\mu')}(\vec{k}) c_{\beta',\mu'}(\vec{k}), \quad (3.19)$$

em que, de acordo com a Eq. (3.17),

$$\begin{aligned}
S_{(\beta,\mu),(\beta',\mu')}(\vec{k}) &= \langle \phi_{\beta,\mu,\vec{k}}(\vec{r}) | \phi_{\beta',\mu',\vec{k}}(\vec{r}) \rangle_{\text{WS}} \\
&= \sum_{\vec{R},\vec{R}'} e^{i\vec{k}\cdot(\vec{\rho}_{\beta',\vec{R}'}-\vec{\rho}_{\beta,\vec{R}})} \langle \varphi_{\beta,\mu}(\vec{r}-\vec{\rho}_{\beta,\vec{R}}) | \varphi_{\beta',\mu'}(\vec{r}-\vec{\rho}_{\beta',\vec{R}'}) \rangle_{\text{WS}} \\
&= \sum_{\vec{R},\vec{R}'} e^{i\vec{k}\cdot(\vec{\rho}_{\beta',\vec{R}'}-\vec{R}-\vec{\rho}_{\beta,\vec{0}})} \langle \varphi_{\beta,\mu}(\vec{r}-\vec{\rho}_{\beta,\vec{0}}-\vec{R}) | \varphi_{\beta',\mu'}(\vec{r}-\vec{\rho}_{\beta',\vec{R}'-\vec{R}}-\vec{R}) \rangle_{\text{WS}}.
\end{aligned} \tag{3.20}$$

Agora substituindo \vec{R} por $\vec{R}-\vec{R}'$ e usando a propriedade

$$\sum_{\vec{R}} \int_{\text{WS}} f(\vec{r}-\vec{R})dV = \int_{\text{espaço todo}} f(\vec{r})dV, \tag{3.21}$$

obtemos:

$$\begin{aligned}
S_{(\beta,\mu),(\beta',\mu')}(\vec{k}) &= \sum_{\vec{R},\vec{R}''} e^{i\vec{k}\cdot(\vec{\rho}_{\beta',\vec{R}''}-\vec{\rho}_{\beta,\vec{0}})} \langle \varphi_{\beta,\mu}(\vec{r}-\vec{R}-\vec{\rho}_{\beta,\vec{0}}) | \varphi_{\beta',\mu'}(\vec{r}-\vec{R}-\vec{\rho}_{\beta',\vec{R}''}) \rangle_{\text{WS}} \\
&= \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k}\cdot(\vec{\rho}_{\beta',\vec{R}}-\vec{\rho}_{\beta,\vec{0}})} s_{(\beta,\mu),(\beta',\mu')}(\vec{k}),
\end{aligned} \tag{3.22}$$

em que

$$s_{(\beta,\mu),(\beta',\mu')}(\vec{R}) = \langle \varphi_{\beta,\mu}(\vec{r}-\vec{\rho}_{\beta,\vec{0}}) | \varphi_{\beta',\mu'}(\vec{r}-\vec{\rho}_{\beta',\vec{R}}) \rangle. \tag{3.23}$$

Nessa última expressão a integral é calculada no espaço todo. É importante notar que $s_{(\beta,\mu),(\beta',\mu')}(\vec{R})$ mede a sobreposição do μ -ésimo orbital do β -ésimo átomo da célula unitária que contém a origem de coordenadas com o μ' -ésimo orbital do β' -ésimo átomo da célula unitária que contém o ponto \vec{R} da rede cristalina. Pela Eq. (3.3), temos:

$$s_{(\beta,\mu),(\beta',\mu')}(\vec{0}) = \delta_{\mu,\mu'}, \tag{3.24}$$

enquanto, para $\vec{R} \neq \vec{0}$ ou $\beta' \neq \beta$, a expressão (3.4), escreve-se da seguinte forma:

$$|s_{(\beta,\mu),(\beta',\mu')}(\vec{R})| \ll 1. \tag{3.25}$$

Para simplificar a notação, convém notar que a Eq. (3.22) contém o vetor $\vec{d}_{\beta\beta'}(\vec{R}) = \vec{\rho}_{\beta',\vec{R}} - \vec{\rho}_{\beta,\vec{0}} = \vec{R} + \vec{t}_{\beta'} - \vec{t}_{\beta}$. Esse vetor localiza o β' -ésimo átomo da célula que contém o vetor \vec{R} desde o β -ésimo átomo da célula que contém a origem. Como a cada valor de $\vec{d}_{\beta\beta'}$ corresponde um único vetor \vec{R} , podemos escrever

$$S_{(\beta,\mu),(\beta',\mu')}(\vec{k}) = \sum_{\vec{d}_{\beta\beta'}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{d}_{\beta\beta'}} \tilde{S}_{(\beta,\mu),(\beta',\mu')}(\vec{d}_{\beta\beta'}) \tag{3.26}$$

$$\tilde{S}_{(\beta,\mu),(\beta',\mu')}(\vec{d}) = \langle \varphi_{\beta,\mu}(\vec{r}) | \varphi_{\beta',\mu'}(\vec{r} - \vec{d}) \rangle. \quad (3.27)$$

Assim, na Eq. (3.26), a soma é feita sobre todos os vetores que localizam átomos de índice β' desde um átomo fixo de tipo β .

De maneira análoga, e levando em conta a periodicidade do potencial cristalino, o numerador da Eq. (3.18) toma a forma:

$$\langle \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) | \hat{H} | \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) \rangle_{WS} = \sum_{\beta=1}^B \sum_{\mu=1}^{M_\beta} \sum_{\beta'=1}^B \sum_{\mu'=1}^{M_{\beta'}} c_{\beta,\mu}^*(\vec{k}) H_{(\beta,\mu),(\beta',\mu')}(\vec{k}) c_{\beta',\mu'}(\vec{k}), \quad (3.28)$$

em que

$$\begin{aligned} H_{(\beta,\mu),(\beta',\mu')}(\vec{k}) &= \langle \phi_{\beta,\mu,\vec{k}}(\vec{r}) | \hat{H} | \phi_{\beta',\mu',\vec{k}}(\vec{r}) \rangle_{WS} \\ &= \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{\rho}_{\beta',\vec{R}} - \vec{\rho}_{\beta,\vec{0}})} h_{(\beta,\mu),(\beta',\mu')}(\vec{R}), \\ &= \sum_{\vec{d}_{\beta\beta'}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{d}_{\beta\beta'}} \tilde{h}_{(\beta,\mu),(\beta',\mu')}(\vec{d}_{\beta\beta'}), \end{aligned} \quad (3.29)$$

com

$$h_{(\beta,\mu),(\beta',\mu')}(\vec{R}) = \langle \varphi_{\beta,\mu}(\vec{r} - \vec{\rho}_{\beta,\vec{0}}) | \hat{H} | \varphi_{\beta',\mu'}(\vec{r} - \vec{\rho}_{\beta',\vec{R}}) \rangle \quad (3.30)$$

e

$$\tilde{h}_{(\beta,\mu),(\beta',\mu')}(\vec{d}) = \langle \varphi_{\beta,\mu}(\vec{r} - \vec{t}_\beta) | \hat{H} | \varphi_{\beta',\mu'}(\vec{r} - \vec{t}_\beta - \vec{d}) \rangle = \langle \varphi_{\beta,\mu}(\vec{r}) | \hat{H}_\beta | \varphi_{\beta',\mu'}(\vec{r} - \vec{d}) \rangle. \quad (3.31)$$

Aqui

$$\hat{H}_\beta = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r} + \vec{t}_\beta) \quad (3.32)$$

e, novamente, a integral é calculada sobre todo espaço.

É interessante notar que, fazendo a aproximação de que nas proximidades de cada átomo o potencial cristalino reproduz o potencial daquele átomo, obtemos

$$\tilde{h}_{(\beta,\mu),(\beta',\mu')}(\vec{0}) \simeq \langle \varphi_{\beta,\mu}(\vec{r}) | -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_\beta(\vec{r}) | \varphi_{\beta',\mu'}(\vec{r}) \rangle = E_\mu^{(\beta)} \delta_{\mu,\mu'}. \quad (3.33)$$

É conveniente arranjar os coeficientes $c_{\beta,\mu}(\vec{k})$ de forma linear. A nossa lista começa com os M_1 orbitais do primeiro átomo da base, segue com os M_2 orbitais do segundo, e assim, até terminar com os M_B orbitais do B -ésimo átomo, isto é:

$$\begin{aligned} &(c_{1,1}(\vec{k}), \dots, c_{1,M_1}(\vec{k}), c_{1,2}(\vec{k}), \dots, c_{1,M_2}(\vec{k}), \dots, c_{B,1}(\vec{k}), \dots, c_{B,M_B}(\vec{k})) \\ &= (c_1(\vec{k}), c_2(\vec{k}), \dots, c_N(\vec{k})) = c(\vec{k}), \end{aligned} \quad (3.34)$$

em que $N = \sum_{\beta=1}^B M_{\beta}$ é o número de orbitais atômicos coletados da célula unitária para realizar o cálculo dos estados eletrônicos no cristal. Dados os índices β e μ , o índice do arranjo linear é

$$j = \mu + \sum_{\beta'=1}^{\beta-1} M_{\beta'}. \quad (3.35)$$

A mesma idéia permite construir matrizes quadradas $N \times N$, denotadas por $\mathbb{H}(\vec{k})$ e $\mathbb{S}(\vec{k})$, tais que

$$H_{jj'}(\vec{k}) = H_{(\beta,\mu),(\beta',\mu')}(\vec{k}) \quad (3.36)$$

e

$$S_{jj'}(\vec{k}) = S_{(\beta,\mu),(\beta',\mu')}(\vec{k}). \quad (3.37)$$

É relativamente fácil verificar que essas matrizes são hermitianas.

Utilizando o vetor $\vec{c}(\vec{k})$ e as matrizes $\mathbb{H}(\vec{k})$ e $\mathbb{S}(\vec{k})$, a Eq. (3.18) é escrita da seguinte forma:

$$E(\vec{k}) = \frac{\vec{c}^\dagger(\vec{k}) \mathbb{H}(\vec{k}) \vec{c}(\vec{k})}{\vec{c}^\dagger(\vec{k}) \mathbb{S}(\vec{k}) \vec{c}(\vec{k})}, \quad (3.38)$$

em que $\vec{c}^\dagger(\vec{k})$ é o vetor transposto e complexo conjugado de $\vec{c}(\vec{k})$.

Segundo o método variacional, deve-se achar o vetor $\vec{c}(\vec{k})$, com componentes complexas, que minimiza o valor de $E(\vec{k})$. Como as matrizes $\mathbb{H}(\vec{k})$ e $\mathbb{S}(\vec{k})$ são hermitianas, pode-se demonstrar que $E(\vec{k})$ tem valor extremo (mínimo ou máximo), somente se existe um número $\varepsilon(\vec{k})$ tal que

$$\mathbb{H}(\vec{k}) \vec{c}(\vec{k}) = \varepsilon(\vec{k}) \mathbb{S}(\vec{k}) \vec{c}(\vec{k}). \quad (3.39)$$

Portanto, o número $\varepsilon(\vec{k})$ e o vetor $\vec{c}(\vec{k})$ devem ser, respectivamente, um autovalor e um autovetor generalizado da matriz $\mathbb{H}(\vec{k})$ com peso $\mathbb{S}(\vec{k})$.

Substituindo (3.39) em (3.38), obtemos

$$E(\vec{k}) = \frac{\vec{c}^\dagger(\vec{k}) \varepsilon(\vec{k}) \mathbb{S}(\vec{k}) \vec{c}(\vec{k})}{\vec{c}^\dagger(\vec{k}) \mathbb{S}(\vec{k}) \vec{c}(\vec{k})} = \varepsilon(\vec{k}). \quad (3.40)$$

Isto significa que o menor autovalor generalizado é a nossa estimativa da energia da primeira banda. É interessante notar que, dados dois autovetores $\vec{c}^{(j)}(\vec{k})$ e $\vec{c}^{(j')}(\vec{k})$, a sobreposição das funções de Bloch correspondentes é:

$$\langle \phi_{j,\vec{k}}(\vec{r}) | \phi_{j',\vec{k}}(\vec{r}) \rangle = \left[\vec{c}^{(j)}(\vec{k}) \right]^\dagger \vec{c}^{(j')}(\vec{k}). \quad (3.41)$$

Ao mesmo tempo, os autovetores generalizados de matrizes hermitianas satisfazem (ou podem ser escolhidos de forma que satisfaçam):

$$\left[\vec{c}^{(j)}(\vec{k}) \right]^\dagger \vec{c}^{(j')}(\vec{k}) = \delta_{j,j'}. \quad (3.42)$$

Isto significa que cada um dos autovetores corresponde a uma função de Bloch ortogonal às outras. Portanto, cada um dos autovalores generalizados do par de matrizes $\mathbb{H}(\vec{k})$ e $\mathbb{S}(\vec{k})$ fornece uma estimativa de energia de uma banda e dos coeficientes da função de Bloch correspondente. Em outras palavras, a resolução de problemas de autovalores generalizado produz, simultaneamente, soluções variacionais para um conjunto de bandas.

Também é muito importante notar que os autovalores e autovetores generalizados satisfazem:

$$\left[\mathbb{H}(\vec{k}) - E(\vec{k})\mathbb{S}(\vec{k}) \right] \vec{c}(\vec{k}) = \vec{0}. \quad (3.43)$$

Como o autovetor $\vec{c}(\vec{k})$ não pode ser nulo, a matriz $\mathbb{H}(\vec{k}) - E(\vec{k})\mathbb{S}(\vec{k})$ deve ser singular, ou seja, deve-se cumprir a seguinte condição:

$$\det \left[\mathbb{H}(\vec{k}) - E(\vec{k})\mathbb{S}(\vec{k}) \right] = 0. \quad (3.44)$$

Trata-se de uma equação algébrica de grau N (a ordem das matrizes) para a variável $E(\vec{k})$. Como todos os autovalores são reais, a Eq. (3.44) tem N raízes, algumas das quais podem ser repetidas. Isto significa que o método tight binding fornece N bandas do cristal, em que N é o número de orbitais atômicos da célula unitária que são incluídos no cálculo.

Na hora de escrever as matrizes $\mathbb{H}(\vec{k})$ e $\mathbb{S}(\vec{k})$, é conveniente notar que elas podem ser divididas em blocos da forma $\mathbb{H}_{\beta\beta'}(\vec{k})$ e $\mathbb{S}_{\beta\beta'}(\vec{k})$, em que $\beta = 1, \dots, B$ e $\beta' = 1, \dots, B$. Esses blocos relacionam os orbitais do β -ésimo átomo com os do β' -ésimo. Em cada bloco, as filas correspondem aos orbitais do β -ésimo átomo, enquanto as colunas, aos do β' -ésimo. Assim, há um bloco para cada par de átomos da célula unitária, o qual contém as integrais correspondentes a cada par de orbitais. Assim, a matriz $\mathbb{H}(\vec{k})$ é um arranjo $B \times B$ de blocos, e o bloco $\mathbb{H}_{\beta\beta'}(\vec{k})$ é uma matriz $M_\beta \times M_{\beta'}$. A situação é análoga para a matriz $\mathbb{S}(\vec{k})$.

Isto tem interesse do ponto de vista computacional e também permite identificar com maior facilidade, nas matrizes, as interações de cada par de átomos. De fato, devido ao

caráter hermitiano das matrizes $\mathbb{H}(\vec{k})$ e $\mathbb{S}(\vec{k})$, os blocos satisfazem $\mathbb{H}_{\beta\beta'}(\vec{k}) = \mathbb{H}_{\beta\beta'}^\dagger(\vec{k})$ e $\mathbb{S}_{\beta\beta'}(\vec{k}) = \mathbb{S}_{\beta\beta'}^\dagger(\vec{k})$. Portanto, basta obter os blocos $\mathbb{H}_{\beta\beta'}(\vec{k})$ e $\mathbb{S}_{\beta\beta'}(\vec{k})$ para $\beta \leq \beta'$.

Nos capítulos 4, 5 e 6 são enfrentadas algumas dificuldades na implementação do método tight binding para o cálculo da estrutura eletrônica dos arranjos cristalinos propostos. O maior desafio é determinar as interações correspondentes aos termos das matrizes $\mathbb{S}(\vec{k})$ e $\mathbb{H}(\vec{k})$, os quais são calculados através das equações (3.26) e (3.29). Após determinados esses termos, a solução da Eq. (3.39) reduz-se a um problema de autovalores e autovetores generalizado. A baixa ordem das matrizes garante a facilidade de diagonalização destas. Portanto, o problema torna-se simples do ponto de vista computacional.

3.4 Funções de Bloch e peso dos orbitais atômicos

Uma vez calculados os autovetores $\vec{c}^{(j)}(\vec{k})$, com $j = 1 \dots, N$, a Eq. (3.16), pode ser usada para calcular os valores da função de Bloch, isto é:

$$\psi_{j,\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{j'=1}^N c_{j'}^{(j)}(\vec{k}) \phi_{j',\vec{k}}(\vec{r}). \quad (3.45)$$

Esta função é, em geral, complexa e fornece a densidade de probabilidade de achar o elétron perto do ponto \vec{r} . Essa densidade é $|\psi_{j,\vec{k}}(\vec{r})|^2$ e sua representação gráfica tem importância para a descrição dos estados eletrônicos e as ligações químicas no cristal.

No entanto, para compreender os resultados da aplicação do método tight binding, o maior interesse está em determinar a contribuição de cada orbital atômico para cada função de Bloch. Nesta dissertação, esta análise é feita somente no caso em que a sobreposição entre orbitais de átomos diferentes é desprezada. Nesse caso, $\mathbb{S} = \mathbb{I}$ e a Eq. (3.42) toma forma:

$$\left[\vec{c}^{(j)}(\vec{k}) \right]^\dagger \vec{c}^{(j'')}(\vec{k}) = \delta_{j,j''}. \quad (3.46)$$

Em particular, para $j'' = j$, obtemos:

$$\sum_{j'=1}^N |c_{j'}^{(j)}(\vec{k})|^2 = 1, \quad (3.47)$$

Isto indica que $|c_{j'}^{(j)}(\vec{k})|^2$ expressa o peso do orbital $\phi_{j',\vec{k}}(\vec{r})$ na composição da função de Bloch $\psi_{j,\vec{k}}(\vec{r})$. Como $\phi_{j',\vec{k}}(\vec{r})$ é a combinação dos orbitais $\varphi_{j'}(\vec{r})$, esse peso mede a contribuição do orbital atômico $\varphi_j(\vec{r})$ para $\psi_{j,\vec{k}}(\vec{r})$.

Nos capítulos que seguem, os pesos $|c_{j'}^{(j)}(\vec{k})|^2$ serão usados para enriquecer os gráficos da estrutura de bandas de cada material. Atribuindo cores diferentes aos vários orbitais atômicos, a cor correspondente ao orbital $\varphi_{j'}(\vec{r})$ será mais intensa naqueles pontos $(\vec{k}, E_j(\vec{k}))$ da estrutura de bandas em que $|c_{j'}^{(j)}(\vec{k})|^2$ for maior.

Convém ressaltar que a determinação dos pesos dos orbitais atômicos segue um processo mais complicado quando a sobreposição entre orbitais de diferentes átomos é levada em consideração [38].

3.5 Integrais simples envolvendo orbitais s e p

Ao calcularmos a estrutura de bandas de muitos materiais pelo método tight binding, muitas vezes é possível utilizar apenas quatro orbitais por átomo: ns , np_x , np_y e np_z , em que n corresponde à camada de valência de cada átomo. A utilização destes orbitais reais apresenta várias vantagens importantes: (i) as integrais de sobreposição são reais, (ii) como o operador hamiltoniano é real, os seus elementos matriciais também são reais e (iii) as representações gráficas dos orbitais são mais simples. Além disso, esses orbitais apresentam simetrias de inversão, reflexão e rotação que permitem simplificar o cálculo das matrizes $\mathbb{H}(\vec{k})$ e $\mathbb{S}(\vec{k})$.

Quando é possível considerar que o arranjo atômico apresenta simetria de rotação em torno do eixo que passa pelos dois átomos de interesse, que denotaremos pelos índices 1 e 2, as integrais são mais fáceis de calcular [39]. Para fixar as idéias, vamos considerar que o eixo x tem a direção do eixo de rotação. Nesse caso, os orbitais s e p_x têm momentum angular nulo em torno do eixo. Ao mesmo tempo, os orbitais p_y e p_z são combinações lineares de orbitais com momentum angular \hbar e $-\hbar$ em torno desse eixo. Portanto, as integrais $\langle s^{(1)}(\vec{r}) | \hat{H} | p_y^{(2)}(\vec{r}-\vec{d}) \rangle$, $\langle p_y^{(1)}(\vec{r}) | \hat{H} | s^{(2)}(\vec{r}-\vec{d}) \rangle$, $\langle s^{(1)}(\vec{r}) | \hat{H} | p_z^{(2)}(\vec{r}-\vec{d}) \rangle$, $\langle p_z^{(1)}(\vec{r}) | \hat{H} | s^{(2)}(\vec{r}-\vec{d}) \rangle$, $\langle p_x^{(1)}(\vec{r}) | \hat{H} | p_y^{(2)}(\vec{r}-\vec{d}) \rangle$, $\langle p_y^{(1)}(\vec{r}) | \hat{H} | p_x^{(2)}(\vec{r}-\vec{d}) \rangle$, $\langle p_x^{(1)}(\vec{r}) | \hat{H} | p_z^{(2)}(\vec{r}-\vec{d}) \rangle$ e $\langle p_z^{(1)}(\vec{r}) | \hat{H} | p_x^{(2)}(\vec{r}-\vec{d}) \rangle$ são nulas. Também valem zero, independentemente da simetria do arranjo, as seguintes integrais: $\langle s^{(1)}(\vec{r}) | p_y^{(2)}(\vec{r}-\vec{d}) \rangle$, $\langle p_y^{(1)}(\vec{r}) | s^{(2)}(\vec{r}-\vec{d}) \rangle$, $\langle s^{(1)}(\vec{r}) | p_z^{(2)}(\vec{r}-\vec{d}) \rangle$, $\langle p_z^{(1)}(\vec{r}) | s^{(2)}(\vec{r}-\vec{d}) \rangle$, $\langle p_x^{(1)}(\vec{r}) | p_y^{(2)}(\vec{r}-\vec{d}) \rangle$, $\langle p_y^{(1)}(\vec{r}) | p_x^{(2)}(\vec{r}-\vec{d}) \rangle$, $\langle p_x^{(1)}(\vec{r}) | p_z^{(2)}(\vec{r}-\vec{d}) \rangle$ e $\langle p_z^{(1)}(\vec{r}) | p_x^{(2)}(\vec{r}-\vec{d}) \rangle$.

Por sua vez, as integrais que envolvem orbitais p_y e p_z são proporcionais à diferença entre uma integral que envolve estados com momentum angular \hbar e a integral correspondente entre os estados com momentum angular $-\hbar$. Pela simetria de rotação, es-

As últimas integrais são iguais. Portanto, concluímos que $\langle p_y^{(1)}(\vec{r}) | \hat{H} | p_z^{(2)}(\vec{r} - \vec{d}) \rangle = 0$, $\langle p_z^{(1)}(\vec{r}) | \hat{H} | p_y^{(2)}(\vec{r} - \vec{d}) \rangle = 0$, $\langle p_y^{(1)}(\vec{r}) | p_z^{(2)}(\vec{r} - \vec{d}) \rangle = 0$ e $\langle p_z^{(1)}(\vec{r}) | p_y^{(2)}(\vec{r} - \vec{d}) \rangle = 0$. As integrais não nulas são de dois tipos: (σ) as que envolvem orbitais com momentum angular nulo em torno do eixo e (π) as que envolvem orbitais que são combinações lineares de orbitais com momentum angular $\pm\hbar$ e têm a mesma direção (ver Figura 3.1).

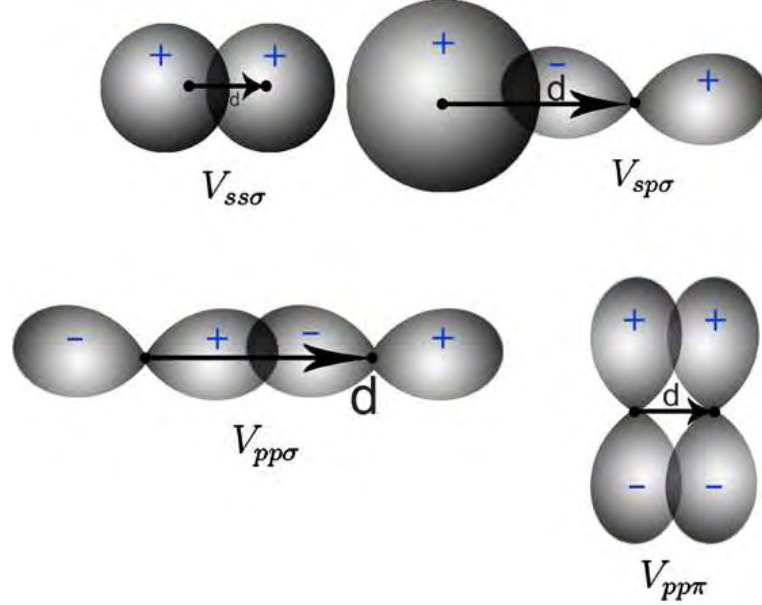


Figura 3.1: Configurações simples dos orbitais de tipo s e p de dois átomos.

As integrais de sobreposição do tipo σ são denotadas do seguinte jeito: $\langle s^{(1)}(\vec{r}) | s^{(2)}(\vec{r} - \vec{d}) \rangle = S_{ss\sigma}$, $\langle s^{(1)}(\vec{r}) | p_x^{(2)}(\vec{r} - \vec{d}) \rangle = S_{sp\sigma}^{(1,2)}$, $\langle s^{(2)}(\vec{r}) | p_x^{(1)}(\vec{r} - \vec{d}) \rangle = S_{sp\sigma}^{(2,1)}$, $\langle p_x^{(1)}(\vec{r}) | p_x^{(2)}(\vec{r} - \vec{d}) \rangle = S_{pp\sigma}$. É interessante notar que, devido à antisimetria dos orbitais p_x na direção x : valem $\langle p_x^{(1)}(\vec{r}) | s^{(2)}(\vec{r} - \vec{d}) \rangle = -S_{sp\sigma}^{(2,1)}$ e $\langle p_x^{(2)}(\vec{r}) | s^{(1)}(\vec{r} - \vec{d}) \rangle = -S_{sp\sigma}^{(1,2)}$. Para os elementos de matriz do Hamiltoniano temos:

$$\langle s^{(1)}(\vec{r}) | \hat{H} | s^{(1)}(\vec{r} - \vec{d}) \rangle = V_{ss\sigma}, \quad (3.48)$$

$$\langle s^{(1)}(\vec{r}) | \hat{H} | p_x^{(2)}(\vec{r} - \vec{d}) \rangle = V_{sp\sigma}^{(1,2)}, \quad (3.49)$$

$$\langle s^{(2)}(\vec{r}) | \hat{H} | s^{(1)}(\vec{r} - \vec{d}) \rangle = V_{sp\sigma}^{(2,1)} \quad (3.50)$$

e

$$\langle p_x^{(1)}(\vec{r}) | \hat{H} | p_x^{(2)}(\vec{r} - \vec{d}) \rangle = V_{pp\sigma}. \quad (3.51)$$

Novamente, se é possível considerar que o arranjo atômico tem simetria de reflexão em relação ao plano que bissecta perpendicularmente o segmento que une os átomos 1 e 2, pode-se demonstrar que $\langle p_x^{(1)}(\vec{r}) | \hat{H} | s^{(2)}(\vec{r}-\vec{d}) \rangle = -V_{sp\sigma}^{(2,1)}$ e $\langle p_x^{(2)}(\vec{r}) | \hat{H} | s^{(1)}(\vec{r}-\vec{d}) \rangle = -V_{sp\sigma}^{(1,2)}$.

Para as integrais de sobreposição do tipo π temos: $\langle p_y^{(1)}(\vec{r}) | p_y^{(2)}(\vec{r}-\vec{d}) \rangle = \langle p_z^{(1)}(\vec{r}) | p_z^{(2)}(\vec{r}-\vec{d}) \rangle = S_{pp\pi}$. Além disso, as integrais do Hamiltoniano são:

$$\langle p_y^{(1)}(\vec{r}) | \hat{H} | p_y^{(2)}(\vec{r}-\vec{d}) \rangle = V_{pp\pi} \quad (3.52)$$

e

$$\langle p_z^{(1)}(\vec{r}) | \hat{H} | p_z^{(2)}(\vec{r}-\vec{d}) \rangle = V_{pp\pi}. \quad (3.53)$$

Nos próximos capítulos são calculadas as estruturas de bandas de vários materiais a partir de valores tabelados das integrais $V_{ss\sigma}$, $V_{sp\sigma}^{(1,2)}$, $V_{sp\sigma}^{(2,1)}$, $V_{pp\sigma}$, $V_{pp\pi}$, $S_{ss\sigma}$, $S_{sp\sigma}^{(1,2)}$, $S_{sp\sigma}^{(2,1)}$, $S_{pp\sigma}$ e $S_{pp\pi}$.

Capítulo 4

Cálculo tight binding para cadeias atômicas

4.1 Introdução

A tendência constante à miniaturização na eletrônica e os recentes avanços advindos da eletrônica orgânica vêm estabelecer um novo paradigma industrial: o regime tradicional de materiais tridimensionais será substituído pelo comportamento de sistemas de baixa dimensionalidade. Esta tendência utiliza como suporte as propostas inovadoras de filmes, substratos e películas cada vez mais finas e menores, tornando imperativo o completo domínio desses sistemas.

Trabalhos recentes verificaram a transição entre os comportamentos bidimensional e unidimensional em sistemas nanométricos, em especial, em nanofios [40]. Particularmente, as cadeias lineares de átomos de carbono têm sido amplamente investigadas na literatura. Elas representam o limite físico de um fio convencional, possuindo uma propriedade importante: a de conduzir corrente elétrica ao longo de um eixo. Dessa forma, estruturas atômicas arrançadas de forma linear podem funcionar como um nanofio, como ilustra a Figura 4.1.

Há dois tipos importantes de cadeias lineares de carbono. O primeiro, denominado de cumuleno, consiste de átomos de carbono se ligando através de ligações duplas, como mostrado na Figura 4.2. O segundo, chamado de poliino, conjuga ligações triplas e simples dispostas alternadamente. Estas cadeias são chamadas de carbinos e possuem pouca estabilidade, sendo neste caso o poliino ligeiramente mais estável que o cumuleno [1]. Por-

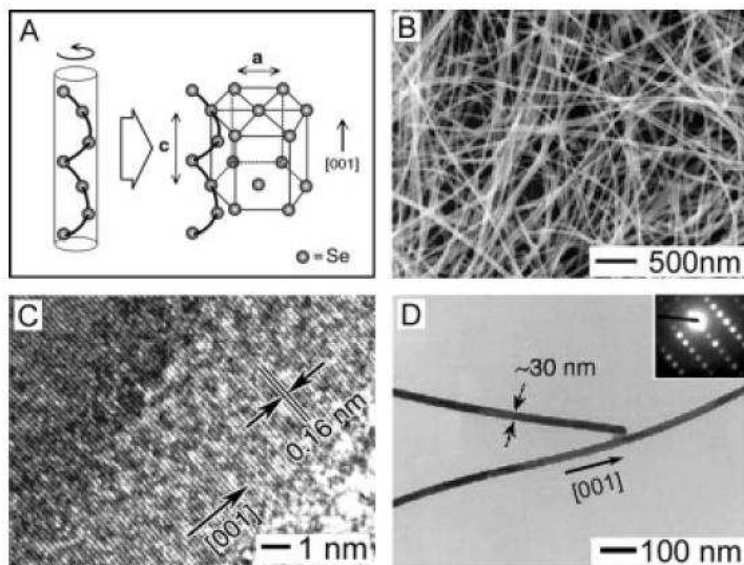


Figura 4.1: (a) Ilustração da estrutura cristalina do t-Se composta de uma rede hexagonal compacta, destacando cadeias helicoidais paralelas de átomos de Se. (b) Imagem de microscopia eletrônica de varredura (Scanning Electron Microscopy-SEM) de nanofios de Se com um diâmetro médio de 32nm. (c) Imagem de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) em alta resolução da borda de um nanofio. O espaçamento de 0.16nm concorda com a distância interplanar entre os planos $\{003\}$ da rede cristalina. (d) Imagem TEM de dois nanofios de t-Se, indicando a unidimensionalidade ao longo de cada fio. Acima, uma imagem de difração de elétrons de um nanofio de t-Se (tomado da referência [41]).

tanto, essas cadeias são raramente encontradas na natureza [42]. Com a potencialização da condutividade elétrica, os cumulenos e os poliinos podem ser aplicados na nanotecnologia, ou seja, no desenvolvimento de equipamentos em escalas nanométricas [43].

Trabalhos anteriores evidenciam o interesse na descrição das propriedades eletrônicas destas cadeias, como reporta Xu *et al.* [44] e Laref *et al.* [45], que obtiveram parâmetros tight binding para o cálculo da estrutura eletrônica destas cadeias. Tais parâmetros apresentam boa transferibilidade para diferentes estruturas de átomos de carbono, reportando um bom acordo com cálculos *ab initio*. Outro trabalho de importância no entendimento destes sistemas foi reportado por Calzolari *et al.* [1]. Eles obtiveram, a partir das estruturas eletrônicas calculadas, as funções de Wannier de cadeias atômicas de Alumínio e de Carbono.

Neste capítulo são investigadas cadeias rígidas de átomos de C (carbono). A estrutura de bandas é calculada através do método tight binding e comparada com os resultados

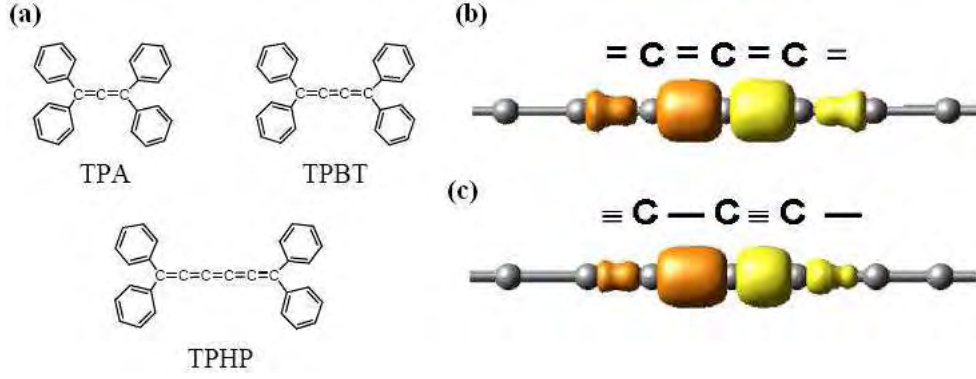


Figura 4.2: (a) Moléculas com estrutura de tipo cumuleno: tetraphenylallene (TPA), tetraphenylbutatriene (TPBT) e tetraphenylhexapentaene (TPHP) [43]. (b) e (c) representam as superfícies de nível das funções de Wannier dos estados σ do cumuleno e poliino, respectivamente [1].

obtidos por outros autores. Ao considerar orbitais de átomos diferentes, as sobreposições são desprezadas e as integrais do Hamiltoniano, com exceção daquelas integrais que envolvem primeiros vizinhos são tomadas nulas.

4.2 Cadeia linear com um átomo por célula

Quando um cristal tem apenas um átomo por célula, temos $B = 1$. Nesse caso, os átomos podem ser considerados nos pontos da rede cristalina, ou seja, pode-se tomar $\vec{t}_1 = \vec{0}$.

Sem perder generalidade, vamos supor que os átomos estão no eixo x , nas posições $\vec{r}_n = n\vec{a}$, em que n é inteiro e $\vec{a} = a\vec{e}_x$. O símbolo \vec{e}_x denota o versor na direção e sentido do eixo x . Além disso, o índice β não é necessário e os índices μ e j coincidem em valor.

As matrizes $\mathbb{S}(\vec{k})$ e $\mathbb{H}(\vec{k})$ são calculadas a partir das expressões.

$$S_{\mu,\mu'}(\vec{k}) = \sum_{\vec{d}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{d}} \tilde{s}_{\mu,\mu'}(\vec{d}) \quad (4.1)$$

e

$$H_{\mu,\mu'}(\vec{k}) = \sum_{\vec{d}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{d}} \tilde{h}_{\mu,\mu'}(\vec{d}), \quad (4.2)$$

em que \vec{d} varre as posições atômicas.

Como \vec{a} é o vetor que gera a rede cristalina, \vec{d} toma os valores $\vec{d}_n = n\vec{a}$, com n sendo

um número inteiro. Além disso,

$$\tilde{s}_{\mu,\mu'}(\vec{d}) = \langle \varphi_\mu(\vec{r}) | \varphi_{\mu'}(\vec{r} - \vec{d}) \rangle \quad (4.3)$$

e

$$\tilde{h}_{\mu,\mu'}(\vec{d}) = \langle \varphi_\mu(\vec{r}) | \hat{H} | \varphi_{\mu'}(\vec{r} - \vec{d}) \rangle. \quad (4.4)$$

Na hora de construir as matrizes $\mathbb{H}(\vec{k})$ e $\mathbb{S}(\vec{k})$ são feitas três simplificações:

(1) são desprezadas as sobreposições entre orbitais de átomos diferentes. Portanto, levando em conta a Eq. (3.24), obtemos

$$\tilde{s}_{\mu,\mu'}(\vec{k}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{0}} \tilde{s}_{\mu,\mu'}(\vec{0}) = \delta_{\mu,\mu'}. \quad (4.5)$$

Isto significa que a matriz $\mathbb{S}(\vec{k})$ é a matriz identidade. Portanto, as bandas correspondem aos autovalores da matriz $\mathbb{H}(\vec{k})$.

(2) são desprezados os valores das integrais de \hat{H} entre orbitais de átomos além dos primeiros vizinhos. Portanto, a expressão (4.2) toma a seguinte forma:

$$H_{\mu,\mu'}(\vec{k}) = e^{ik(-a)} \tilde{h}_{\mu,\mu'}(-\vec{a}) + \tilde{h}_{\mu,\mu'}(\vec{0}) + e^{ika} \tilde{h}_{\mu,\mu'}(\vec{a}), \quad (4.6)$$

e levando em conta que $\vec{k} = k\hat{e}_x$, obtemos:

$$H_{\mu,\mu'}(\vec{k}) = E_\mu \delta_{\mu,\mu'} + e^{ika} \langle \varphi_\mu(\vec{r}) | \hat{H} | \varphi_{\mu'}(\vec{r} - \vec{a}) \rangle + e^{-ika} \langle \varphi_\mu(\vec{r}) | \hat{H} | \varphi_{\mu'}(\vec{r} + \vec{a}) \rangle. \quad (4.7)$$

(3) Como a estrutura eletrônica de um átomo de carbono isolado é $1s^2 2s^2 2p^2$, é razoável que os orbitais da camada incompleta sejam os mais importantes na formação das ligações químicas no cristal. Portanto, usamos apenas os orbitais $2s$, $2p_x$, $2p_y$ e $2p_z$ para calcular as bandas pelo método tight binding. Assim, o número de orbitais por átomo é $N = 4$. Esse número é a dimensão da matriz $\mathbb{H}(\vec{k})$ e, portanto, o número de bandas que o cálculo produz. Convenientemente, considera-se $\mu = 1, 2, 3$ e 4 para os estados $2s$, $2p_x$, $2p_y$ e $2p_z$, respectivamente. De acordo com isso, também são usadas as seguintes notações: $\varphi_1(\vec{r}) = s(\vec{r})$, $\varphi_2(\vec{r}) = p_x(\vec{r})$, $\varphi_3(\vec{r}) = p_y(\vec{r})$ e $\varphi_4(\vec{r}) = p_z(\vec{r})$.

Dado que a matriz $\mathbb{H}(\vec{k})$ é hermitiana, temos $H_{\mu'\mu}(\vec{k}) = H_{\mu\mu'}^*(\vec{k})$. Portanto, é suficiente determinar os valores de $H_{\mu\mu'}(\vec{k})$, para $\mu \leq \mu'$. Esses termos têm as seguintes formas:

$$H_{11}(\vec{k}) = H_{s,s}(\vec{k}) = E_s + e^{ika} \langle s(\vec{r}) | \hat{H} | s(\vec{r} - \vec{a}) \rangle + e^{-ika} \langle s(\vec{r}) | \hat{H} | s(\vec{r} + \vec{a}) \rangle, \quad (4.8)$$

$$H_{12}(\vec{k}) = H_{s,p_x}(\vec{k}) = e^{ika} \langle s(\vec{r}) | \hat{H} | p_x(\vec{r} - \vec{a}) \rangle + e^{-ika} \langle s(\vec{r}) | \hat{H} | p_x(\vec{r} + \vec{a}) \rangle, \quad (4.9)$$

$$H_{13}(\vec{k}) = H_{s,p_y}(\vec{k}) = e^{ika} \langle s(\vec{r}) | \hat{H} | p_y(\vec{r} - \vec{a}) \rangle + e^{-ika} \langle s(\vec{r}) | \hat{H} | p_y(\vec{r} + \vec{a}) \rangle, \quad (4.10)$$

$$H_{14}(\vec{k}) = H_{s,p_z}(\vec{k}) = e^{ika} \langle s(\vec{r}) | \hat{H} | p_z(\vec{r} - \vec{a}) \rangle + e^{-ika} \langle s(\vec{r}) | \hat{H} | p_z(\vec{r} + \vec{a}) \rangle, \quad (4.11)$$

$$H_{22}(\vec{k}) = H_{p_x,p_x}(\vec{k}) = E_p + e^{ika} \langle p_x(\vec{r}) | \hat{H} | p_x(\vec{r} - \vec{a}) \rangle + e^{-ika} \langle p_x(\vec{r}) | \hat{H} | p_x(\vec{r} + \vec{a}) \rangle, \quad (4.12)$$

$$H_{23}(\vec{k}) = H_{p_x,p_y}(\vec{k}) = e^{ika} \langle p_x(\vec{r}) | \hat{H} | p_y(\vec{r} - \vec{a}) \rangle + e^{-ika} \langle p_x(\vec{r}) | \hat{H} | p_y(\vec{r} + \vec{a}) \rangle, \quad (4.13)$$

$$H_{24}(\vec{k}) = H_{p_x,p_z}(\vec{k}) = e^{ika} \langle p_x(\vec{r}) | \hat{H} | p_z(\vec{r} - \vec{a}) \rangle + e^{-ika} \langle p_x(\vec{r}) | \hat{H} | p_z(\vec{r} + \vec{a}) \rangle, \quad (4.14)$$

$$H_{33}(\vec{k}) = H_{p_y,p_y}(\vec{k}) = E_p + e^{ika} \langle p_y(\vec{r}) | \hat{H} | p_y(\vec{r} - \vec{a}) \rangle + e^{-ika} \langle p_y(\vec{r}) | \hat{H} | p_y(\vec{r} + \vec{a}) \rangle, \quad (4.15)$$

$$H_{34}(\vec{k}) = H_{p_y,p_z}(\vec{k}) = e^{ika} \langle p_y(\vec{r}) | \hat{H} | p_z(\vec{r} - \vec{a}) \rangle + e^{-ika} \langle p_y(\vec{r}) | \hat{H} | p_z(\vec{r} + \vec{a}) \rangle \quad (4.16)$$

e

$$H_{44}(\vec{k}) = H_{p_z,p_z}(\vec{k}) = E_p + e^{ika} \langle p_z(\vec{r}) | \hat{H} | p_z(\vec{r} - \vec{a}) \rangle + e^{-ika} \langle p_z(\vec{r}) | \hat{H} | p_z(\vec{r} + \vec{a}) \rangle, \quad (4.17)$$

em que E_s e E_p são, respectivamente, as energias dos orbitais $2s$ e $2p$.

Para determinar os valores desses elementos matriciais é importante levar em conta que o potencial da cadeia linear é: (i) periódico na direção x , com período a , (ii) simétrico em relação aos planos de coordenadas $x = 0$, $y = 0$ e $z = 0$. Além disso, deve-se considerar as simetrias dos orbitais atômicos.

Dessa maneira, chega-se nos seguintes resultados:

$$\langle s(\vec{r}) | \hat{H} | s(\vec{r} \mp \vec{a}) \rangle = V_{ss\sigma}, \quad (4.18)$$

$$\langle s(\vec{r}) | \hat{H} | p_x(\vec{r} \mp \vec{a}) \rangle = \pm V_{sp\sigma}, \quad (4.19)$$

$$\langle s(\vec{r}) | \hat{H} | p_y(\vec{r} \mp \vec{a}) \rangle = \langle s(\vec{r}) | \hat{H} | p_z(\vec{r} \mp \vec{a}) \rangle = 0, \quad (4.20)$$

$$\langle p_x(\vec{r}) | \hat{H} | p_x(\vec{r} \mp \vec{a}) \rangle = V_{pp\sigma}, \quad (4.21)$$

$$\langle p_x(\vec{r}) | \hat{H} | p_y(\vec{r} \mp \vec{a}) \rangle = \langle p_x(\vec{r}) | \hat{H} | p_z(\vec{r} \mp \vec{a}) \rangle = 0, \quad (4.22)$$

$$\langle p_y(\vec{r}) | \hat{H} | p_y(\vec{r} \mp \vec{a}) \rangle = \langle p_z(\vec{r}) | \hat{H} | p_z(\vec{r} \mp \vec{a}) \rangle = V_{pp\pi} \quad (4.23)$$

e

$$\langle p_y(\vec{r}) | \hat{H} | p_z(\vec{r} \mp \vec{a}) \rangle = 0. \quad (4.24)$$

Portanto, os elementos da matriz $\mathbb{H}(k)$ tomam as seguintes formas:

$$H_{11}(k) = E_s + g_0 V_{ss\sigma}, \quad (4.25)$$

$$H_{12}(k) = g_1 V_{sp\sigma}, \quad (4.26)$$

$$H_{13}(k) = H_{14}(k) = H_{23}(k) = H_{24}(k) = H_{34}(k) = 0, \quad (4.27)$$

$$H_{22}(k) = E_p + g_0 V_{pp\sigma}, \quad (4.28)$$

e

$$H_{33}(k) = H_{44}(k) = E_p + g_0 V_{pp\pi}, \quad (4.29)$$

em que

$$g_0 = \exp(ika) + \exp(-ika) = 2 \cos(ka) \quad (4.30)$$

e

$$g_1 = \exp(ika) - \exp(-ika) = 2i \operatorname{sen}(ka). \quad (4.31)$$

A matriz do Hamiltoniano tem a seguinte forma:

$$\mathbb{H}(k) = \begin{pmatrix} E_s + g_0 V_{ss\sigma} & g_1 V_{sp\sigma} & 0 & 0 \\ g_1^* V_{sp\sigma} & E_p + g_0 V_{pp\sigma} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & E_p + g_0 V_{pp\pi} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & E_p + g_0 V_{pp\pi} \end{pmatrix}. \quad (4.32)$$

Basta diagonalizar a matriz $\mathbb{H}(k)$, para determinar as energias em função do vetor de onda k . Essa matriz evidência que os orbitais p_y e p_z estão desacoplados entre si e desacoplados, também, dos orbitais s e p_x . Além disso, os autovalores correspondentes a p_y e p_z são idênticos.

De fato,

$$E_{p_y}(k) = E_{p_z}(k) = E_p + g_0 V_{pp\pi} = E_p + 2V_{pp\pi} \cos(ka). \quad (4.33)$$

Por outro lado, os orbitais s e p_x ficam acoplados e as energias correspondentes satisfazem:

$$\begin{vmatrix} E_s + g_0 V_{ss\sigma} & g_1 V_{sp\sigma} \\ g_1^* V_{sp\sigma} & E_p + g_0 V_{pp\sigma} \end{vmatrix} = 0. \quad (4.34)$$

Portanto, os autovalores devidos aos orbitais s e p_x são:

$$E_{\pm}(k) = \frac{E_p + E_s}{2} + (V_{pp\sigma} + V_{ss\sigma}) \cos(ka) \pm \sqrt{\left[\frac{E_p - E_s}{2} + (V_{pp\sigma} - V_{ss\sigma}) \cos(ka) \right]^2 + 4V_{sp\sigma}^2 \operatorname{sen}^2(ka)}. \quad (4.35)$$

Para o caso unidimensional faremos uma análise de como as bandas se comportam com a mudança dos valores das integrais. Para isso, usaremos os valores listados na Tabela 4.1. É importante salientar que, exceto aqueles fornecidos por Harrison [31], os parâmetros correspondem a cálculos de estrutura eletrônica realizados por métodos *ab initio* com LDA (Local-Density Approximation) [45, 44].

Para reforçar a idéia da mistura de orbitais na obtenção da estrutura de bandas, a cor de cada ponto das bandas é determinada pelo peso dos orbitais s , p_x , p_y e p_z . Os pontos mais azuis correspondem aos estados dominados pelos orbitais s ; nos pontos vermelhos

Tabela 4.1: Parâmetros tight binding para o carbono, em eV.

	Harrison [31]	Harrison [31]	Laref [45]	Xu [44]
E_s	-17.52	-17.52	-5.16331	-2.99
E_p	-8.97	-8.97	2.28887	3.71
$V_{ss\sigma}$	-4.49823	-5.68384	-4.43338	-5.0
$V_{sp\sigma}$	5.91196	7.47019	3.78614	4.7
$V_{pp\sigma}$	10.4102	13.154	5.65984	5.5
$V_{pp\pi}$	-2.60255	-3.28851	-1.82861	-1.55
d (Å)	1.54	1.37	1.54	1.54

há predominância dos estados p_x e nos verdes estão caracterizados os estados p_y e p_z . A mudança gradativa de cores mostra que a natureza da função de Bloch depende do vetor de onda.

Nas figuras subseqüentes é mostrado, ao lado da estrutura de bandas, o gráfico da densidade de estados. Essa densidade é o número de estados eletrônicos em cada intervalo pequeno de energia dividido pelo comprimento desse intervalo e pela extensão da célula unitária. No caso dos arranjos unidimensionais, essa densidade tem unidades de inverso de energia vezes inverso de comprimento. Nesta seção os gráficos de densidade de estados são obtidos através de um histograma das energias calculadas pelo método tight binding. Estes resultados são apresentados em unidades arbitrárias.

A estrutura de bandas apresentada na Figura 4.3 é obtida utilizando os parâmetros indicados na primeira coluna da Tabela 4.1. Eles foram determinados a partir da Tabela do Estado Sólido elaborada por Harrison [31]. O procedimento de obtenção destes parâmetros é descrito no Apêndice A. Nos cálculos realizados nesta seção, foram tomados valores de k entre os pontos de simetria $\Gamma(k = 0)$ e X ($k = \frac{\pi}{a}$) da primeira zona de Brillouin.

Aplicando os valores estabelecidos por Laref *et al.* [45], os quais são indicados na terceira coluna da Tabela 4.1, obtemos a estrutura de bandas e a densidade de estados mostradas na Figura 4.4. Esses resultados apresentam boa concordância com a estrutura de bandas na Figura 4.5, reportada por Laref *et al.* [45].

A Figura 4.6 mostra a sobreposição das bandas obtidas por Laref *et al.* [45] (linhas

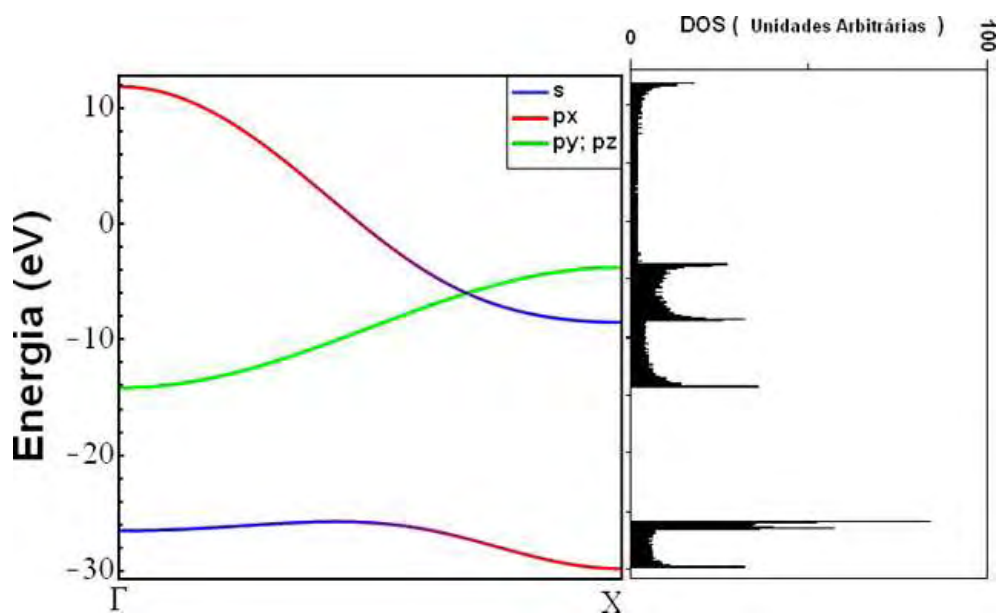


Figura 4.3: Bandas do cumuleno calculadas com os parâmetros indicados na primeira coluna da Tabela 4.1. As cores evidenciam o peso de cada orbital na estrutura de bandas. Ao lado é mostrado a densidade de estados (DOS).

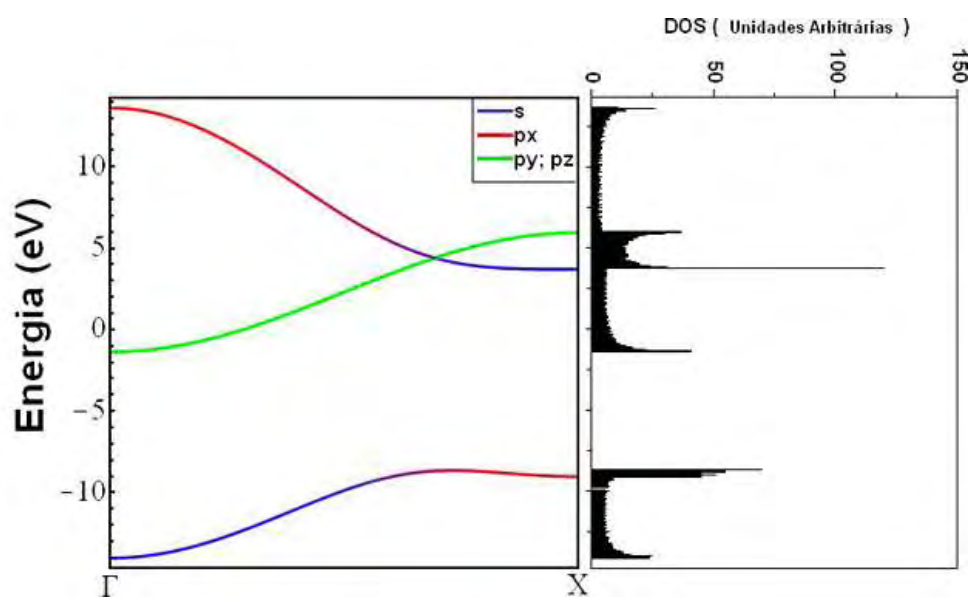


Figura 4.4: Estrutura de bandas do cumuleno calculada através do parâmetros indicados na terceira coluna da Tabela 4.1. As cores evidenciam o peso de cada orbital na estrutura de bandas. Ao lado é mostrada a densidade de estados (DOS).

sólidas) e resultados obtidos pelo modelo apresentado neste capítulo (linhas pontilhadas). É possível apreciar que existe bom acordo qualitativo entre os resultados.

Utilizando o mesmo procedimento para a representação da estrutura de bandas, a Figura 4.7(a) mostra apenas o peso dos orbitais de tipo s e p_x . A ausência de cor (preto)

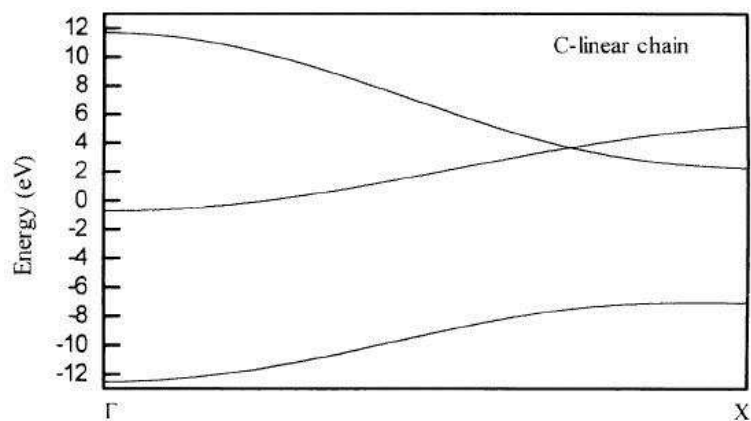


Figura 4.5: Estrutura de bandas reportada por Laref *et al.* [45].

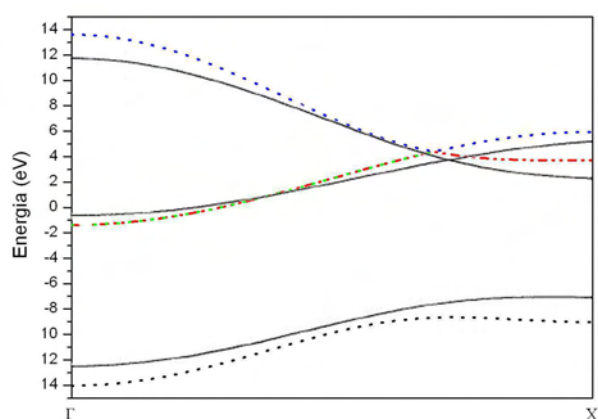


Figura 4.6: Comparação entre a estrutura de bandas obtidas por Laref *et al.* (linhas contínuas) e resultados obtidos pelo modelo apresentado neste capítulo (linhas pontilhadas).

evidência a participação de outros estados para o respectivo autovalor. Na Figura 4.7(b) é mostrado o peso dos orbitais s , p_x , p_y e p_z . Convém destacar que a linha verde é duplamente degenerada. Isto é, para cada nível de energia, há um estado formado por orbitais p_y e outro formado por orbitais p_z .

Finalmente, através dos parâmetros obtidos por Xu *et al.* [44], indicados na quarta coluna da Tabela 4.1, é obtida a estrutura de bandas do cumuleno. Os resultados são mostrados na Figura 4.8. Para representação das bandas foi adotado o mesmo procedimento utilizado anteriormente.

Através das Figuras 4.3 e 4.4 verifica-se uma notável mudança de comportamento da banda de menor energia onde os valores mínimos de energia estão em diferentes pontos da zona de Brillouin. Nas Figuras 4.4 e 4.8 não se verifica este comportamento para a banda de menor energia. Na Figura 4.8 verifica-se, através da densidade de estados, que

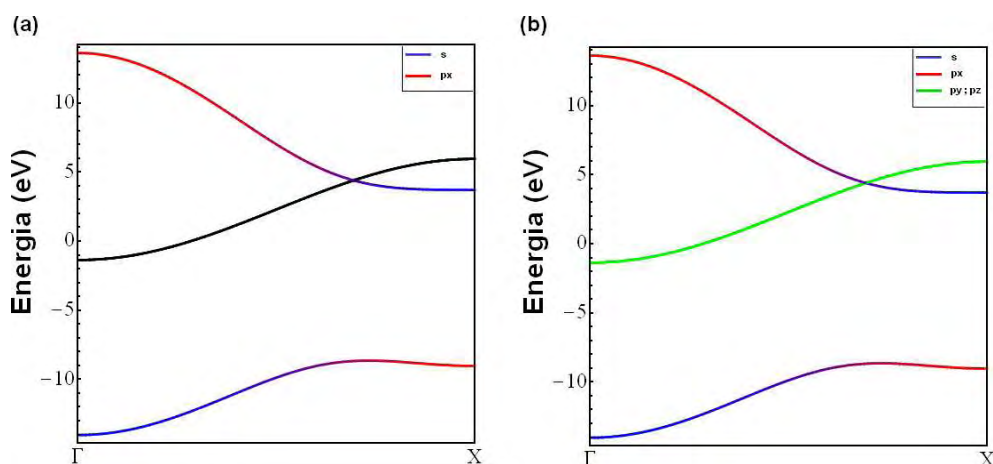


Figura 4.7: Estrutura de bandas do cumuleno calculada através dos parâmetros indicados na terceira coluna da Tabela 4.1: (a) contribuição dos orbitais s e p_x , (b) contribuição dos orbitais s , p_x , p_y e p_z .

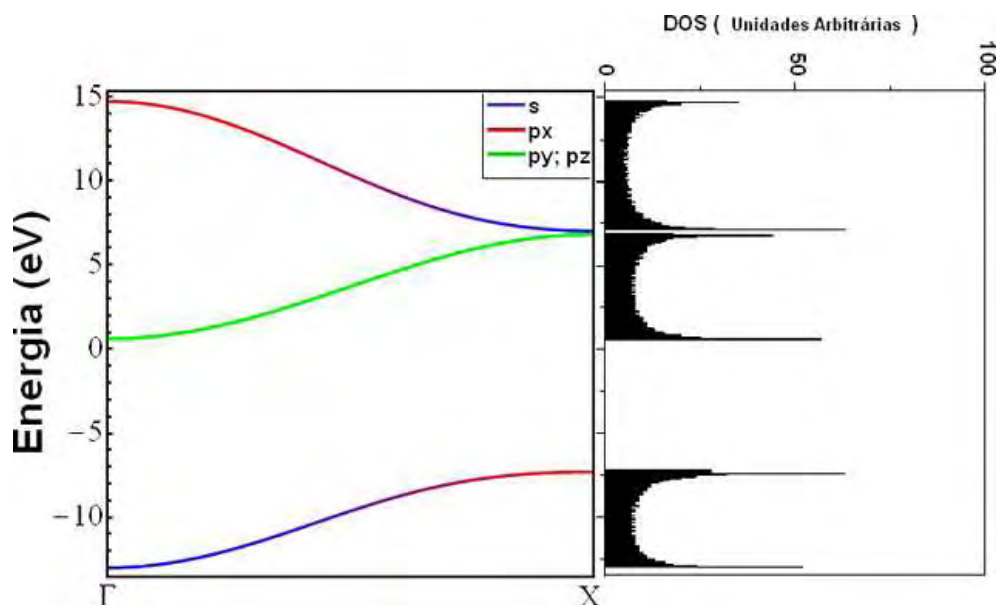


Figura 4.8: Bandas do cumuleno calculada através dos parâmetros indicados na quarta coluna da Tabela 4.1. As cores evidenciam o peso de cada orbital na estrutura de bandas. Ao lado é mostrada a densidade de estados (DOS).

não há cruzamento entre as bandas.

4.3 Cadeia linear com dois átomos por célula

A estrutura do poliino é mostrada esquematicamente na Figura 4.2(c) e consiste em um arranjo de átomos de carbono que se encontram unidos, alternadamente, por ligações simples e triplas. Portanto, apresenta uma alternância de diferentes distâncias interatômicas.

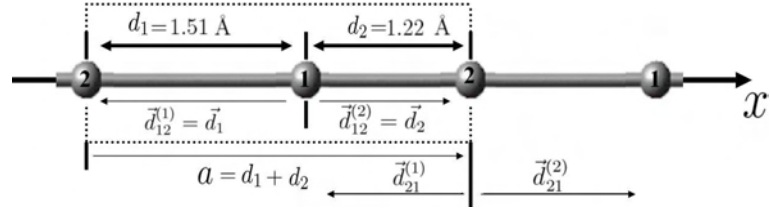


Figura 4.9: Representação de uma célula unitária de dois átomos, com diferentes distâncias interatômicas, ilustrando ligações simples e triplas. O retângulo tracejado delimita a extensão da célula unitária, onde \vec{d}_1 e \vec{d}_2 indicam os vetores de ligação e a é o parâmetro de rede.

A Figura 4.9 ilustra uma célula unitária de dois átomos, com os valores das distâncias interatômicas obtidos por Calzolari *et al.* [1]. Há dois átomos por célula unitária ($B = 2$), que identificamos pelos índices $\beta = 1$ e $\beta = 2$. Cada átomo de índice 1 tem dois átomos de índice 2, como vizinhos mais próximos. O vizinho da esquerda à distância $d_1 = 1.51 \text{ \AA}$ e o da direita, a $d_2 = 1.22 \text{ \AA}$.

Como na seção anterior, são feitas três importantes simplificações:

(1) desprezar a sobreposição entre orbitais de átomos diferentes. Isso significa que $\mathbb{S}(k)$ é a matriz identidade e as energias são os autovalores de $\mathbb{H}(k)$.

(2) desprezar as integrais de \hat{H} entre orbitais, além dos primeiros vizinhos. Como os primeiros vizinhos de cada átomo de índice 1 são de índice 2, e vice-versa, a aplicação da Eq. (3.29) produz:

$$H_{(1,\mu),(1,\mu')}(\vec{k}) = \tilde{h}_{(1,\mu),(1,\mu')}(\vec{0}) = E_{\mu}^{(1)} \delta_{\mu,\mu'} \quad (4.36)$$

e

$$H_{(2,\mu),(2,\mu')}(\vec{k}) = \tilde{h}_{(2,\mu),(2,\mu')}(\vec{0}) = E_{\mu}^{(2)} \delta_{\mu,\mu'}. \quad (4.37)$$

Isto significa que os blocos $\mathbb{H}_{11}(k)$ e $\mathbb{H}_{22}(k)$ da matriz $\mathbb{H}(k)$ são diagonais. Os vetores que localizam os vizinhos do átomo de índice 1 são $\vec{d}_{12}^{(1)} = \vec{d}_1 = d_1 \hat{e}_x$ e $\vec{d}_{12}^{(2)} = \vec{d}_2 = d_2 \hat{e}_x$

(ver Figura 4.9). Então, mediante a Eq. (3.29), obtemos:

$$\begin{aligned} H_{(1,\mu),(2,\mu')}(\vec{k}) &= e^{i\vec{k}\cdot\vec{d}_1} \tilde{h}_{(1,\mu),(2,\mu')}(\vec{d}_1) + e^{i\vec{k}\cdot\vec{d}_2} \tilde{h}_{(1,\mu),(2,\mu')}(\vec{d}_2) \\ &= e^{-ikd_1} \langle \varphi_\mu^{(1)}(\vec{r}) | \hat{H} | \varphi_{\mu'}^{(2)}(\vec{r} - \vec{d}_1) \rangle + e^{ikd_2} \langle \varphi_\mu^{(1)}(\vec{r}) | \hat{H} | \varphi_{\mu'}^{(2)}(\vec{r} - \vec{d}_2) \rangle. \end{aligned} \quad (4.38)$$

Isto permite construir o bloco $\mathbb{H}_{12}(k)$. O bloco $\mathbb{H}_{21}(k)$ vale $\mathbb{H}_{12}^\dagger(k)$. É importante notar que as duas integrais na expressão de $H_{(1,\mu),(2,\mu')}(k)$ têm a mesma forma. No entanto, as diferenças na orientação e no módulo de \vec{d}_1 e \vec{d}_2 devem ser observadas. Em particular, como $\vec{d}_1 > \vec{d}_2$, as integrais com \vec{d}_1 devem ser menores que aquelas com \vec{d}_2 .

(3) Levando em conta a estrutura eletrônica do átomo de carbono, usamos os orbitais $2s$, $2p_x$, $2p_y$ e $2p_z$ de cada um dos dois átomos da célula unitária. Portanto, o número de orbitais na célula unitária é $N = 8$, que é a dimensão de $\mathbb{H}(k)$ e o número de bandas produzidas no cálculo tight binding. Convenientemente, usamos os índices $j = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7$ e 8 para os orbitais $\varphi_{1,1}(\vec{r}) = s(\vec{r})$, $\varphi_{1,2}(\vec{r}) = p_x(\vec{r})$, $\varphi_{1,3}(\vec{r}) = p_y(\vec{r})$, $\varphi_{1,4}(\vec{r}) = p_z(\vec{r})$, $\varphi_{2,1}(\vec{r}) = s(\vec{r})$, $\varphi_{2,2}(\vec{r}) = p_x(\vec{r})$, $\varphi_{2,3}(\vec{r}) = p_y(\vec{r})$ e $\varphi_{2,4}(\vec{r}) = p_z(\vec{r})$.

Com essas simplificações, obtemos

$$\mathbb{H}_{11}(k) = \mathbb{H}_{22}(k) = \begin{pmatrix} E_s & 0 & 0 & 0 \\ 0 & E_p & 0 & 0 \\ 0 & 0 & E_p & 0 \\ 0 & 0 & 0 & E_p \end{pmatrix}. \quad (4.39)$$

Novamente, levando em conta as simetrias do potencial cristalino e dos orbitais atômicos, obtemos

$$\mathbb{H}_{12}(k) = \begin{pmatrix} V_{ss}(k) & V_{sx}(k) & 0 & 0 \\ -V_{sx}(k) & V_{xx}(k) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & V_{yy}(k) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & V_{zz}(k) \end{pmatrix}, \quad (4.40)$$

em que

$$V_{ss}(k) = H_{(1,s),(2,s)}(k) = V_{ss\sigma}^{(1)} e^{-ikd_1} + V_{ss\sigma}^{(2)} e^{ikd_2}, \quad (4.41)$$

$$V_{sx}(k) = H_{(1,s),(2,p_x)}(k) = -V_{sp\sigma}^{(1)} e^{-ikd_1} + V_{sp\sigma}^{(2)} e^{ikd_2}, \quad (4.42)$$

$$V_{xx}(k) = H_{(1,p_x),(2,p_x)}(k) = V_{pp\sigma}^{(1)} e^{-ikd_1} + V_{pp\sigma}^{(2)} e^{ikd_2} \quad (4.43)$$

e

$$V_{yy}(k) = V_{zz}(k) = H_{(1,p_y),(2,p_y)}(k) = V_{pp\pi}^{(1)} e^{-ikd_1} + V_{pp\pi}^{(2)} e^{ikd_2}. \quad (4.44)$$

Os valores dos acoplamentos $V_{ss\sigma}, V_{sp\sigma}, V_{pp\sigma}$ e $V_{pp\pi}$ dependem da distância interatômica e são indicados na Tabela 4.2 para as distâncias d_1 e d_2 .

A estrutura de bandas resulta de achar os autovalores da matriz:

$$\mathbb{H}(k) = \left(\begin{array}{cccc|cccc} E_s & 0 & 0 & 0 & V_{ss}(k) & V_{sx}(k) & 0 & 0 \\ 0 & E_p & 0 & 0 & -V_{sx}(k) & V_{xx}(k) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & E_p & 0 & 0 & 0 & V_{yy}(k) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & E_p & 0 & 0 & 0 & V_{zz}(k) \\ \hline V_{ss}^*(k) & -V_{sx}^*(k) & 0 & 0 & E_s & 0 & 0 & 0 \\ V_{sx}^*(k) & V_{xx}^*(k) & 0 & 0 & 0 & E_p & 0 & 0 \\ 0 & 0 & V_{yy}^*(k) & 0 & 0 & 0 & E_p & 0 \\ 0 & 0 & 0 & V_{zz}^*(k) & 0 & 0 & 0 & E_p \end{array} \right). \quad (4.45)$$

É conveniente notar que os orbitais p_y e p_z estão desacoplados entre si e desacoplados dos orbitais s e p_x . De um lado, como $V_{zz}(k) = V_{yy}(k)$, as bandas correspondentes são soluções da mesma equação:

$$\begin{vmatrix} E_p - E & V_{yy}(k) \\ V_{yy}^*(k) & E_p - E \end{vmatrix} = 0, \quad (4.46)$$

isto é,

$$\begin{aligned} E_{p_y}^{\pm}(k) &= E_{p_z}^{\pm}(k) = E_p \pm |V_{yy}(k)| = E_p \pm |V_{pp\pi}^{(1)} e^{-ikd_1} + V_{pp\pi}^{(2)} e^{ikd_2}| \\ &= E_p \pm \sqrt{[V_{pp\pi}^{(1)}]^2 + [V_{pp\pi}^{(2)}]^2 + 2V_{pp\pi}^{(1)}V_{pp\pi}^{(2)} \cos(ka)}. \end{aligned} \quad (4.47)$$

A Figura 4.10 mostra as bandas devidas aos orbitais p_y e p_z , nos painéis (a) e (b), respectivamente. Vale ressaltar que em relação com as curvas, os painéis são idênticos. A separação em painéis ajuda na contagem do número de bandas calculadas.

Do outro lado, as energias das bandas em que os orbitais s e p_x estão misturados são os autovalores da matriz

$$\mathbb{H}_{s,p_x}(k) = \begin{pmatrix} E_s & 0 & V_{ss}(k) & V_{sx}(k) \\ 0 & E_p & -V_{sx}(k) & V_{xx}(k) \\ V_{ss}^*(k) & -V_{sx}^*(k) & E_s & 0 \\ V_{sx}^*(k) & V_{xx}^*(k) & 0 & E_p \end{pmatrix}. \quad (4.48)$$

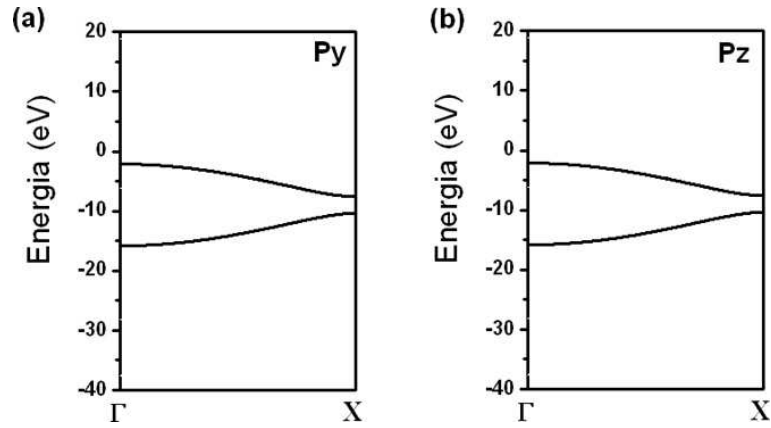


Figura 4.10: Bandas do poliino que são devidas (a) aos orbitais p_y e (b) aos orbitais p_z .

Tabela 4.2: Parâmetros tight binding obtidos através da Tabela do Estado Sólido (ver Apêndice A), para o carbono, calculados para diferentes distâncias interatômicas entre os vizinhos mais próximos, em eV.

d_1 (Å)	1.51	d_2 (Å)	1.22
$V_{ss\sigma}^{(1)}$	-4.68	$V_{ss\sigma}^{(2)}$	-7.17
$V_{sp\sigma}^{(1)}$	6.15	$V_{sp\sigma}^{(2)}$	9.42
$V_{pp\sigma}^{(1)}$	10.83	$V_{pp\sigma}^{(2)}$	16.59
$V_{pp\pi}^{(1)}$	-2.71	$V_{pp\pi}^{(2)}$	-4.15

A Figura 4.11 mostra as quatro bandas devidas aos orbitais s e p_x , utilizando $E_s = -17.52$ eV e $E_p = -8.97$ eV juntamente com os parâmetros indicados na Tabela 4.2.

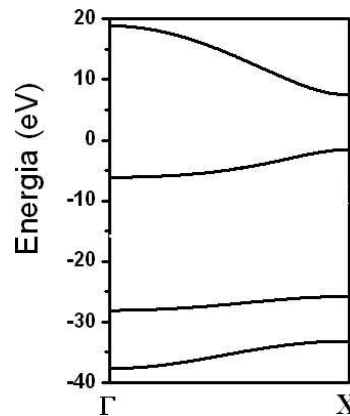


Figura 4.11: Bandas do poliino que são devidas aos orbitais s e p_x .

A Figura 4.12 mostra as oito bandas calculadas para o poliino. Essa figura é uma

sobreposição das Figuras 4.10 e 4.11. Portanto, deve-se notar que as bandas em negro são duplamente degeneradas.

Para reforçar a idéia da mistura de orbitais, a cor de cada ponto da banda é determinada pelo peso dos orbitais s , p_x , p_y e p_z . Os pontos mais azuis (vermelhos) correspondem aos estados dominados pelos orbitais s (p_x) e os pontos destacados em verde correspondem à contribuição dos estados p_y e p_z . A mudança gradativa de cores mostra que a natureza da função de Bloch depende do vetor de onda.

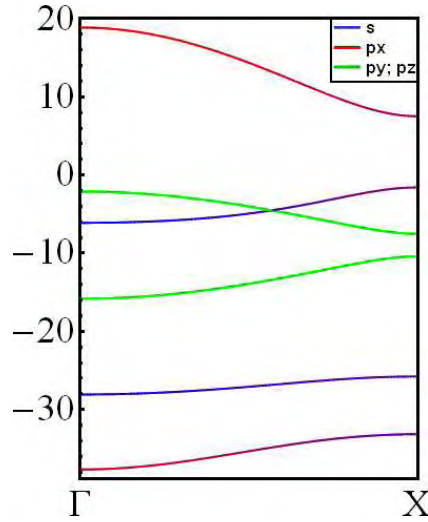


Figura 4.12: Bandas de uma cadeia linear de Carbono considerando dois átomos por célula unitária com diferentes distâncias interatômicas, obtidas com os parâmetros indicados na Tabela 4.2.

A informação mais importante nessa figura é que, em temperatura próxima do zero absoluto, as quatro bandas inferiores estão completamente ocupadas. Ao mesmo tempo, as quatro bandas superiores estão completamente vazias. Isto é consequência de haver oito elétrons por célula unitária, enquanto cada estado de Bloch admite dois elétrons, devido ao spin. Assim, o poliino é um material semiconductor. Segundo a Eq. (4.47), a largura do gap é

$$E_g = 2 |V_{pp\pi}^{(2)} - V_{pp\pi}^{(1)}| \simeq 2.88 \text{ eV}. \quad (4.49)$$

Adicionalmente, vemos que as bandas de valência e de condução são degeneradas nas bordas devido aos orbitais p_y e p_z . As massas efetivas de elétrons de condução e de buracos são idênticas e valem

$$m^* = \frac{\hbar^2}{a^2} \left| \frac{1}{V_{pp\pi}^{(1)}} - \frac{1}{V_{pp\pi}^{(2)}} \right|. \quad (4.50)$$

Portanto, usando os valores da Tabela 4.2, obtemos $\frac{m^*}{m_0} \simeq 0.13$, em que m_0 é a massa do elétron livre.

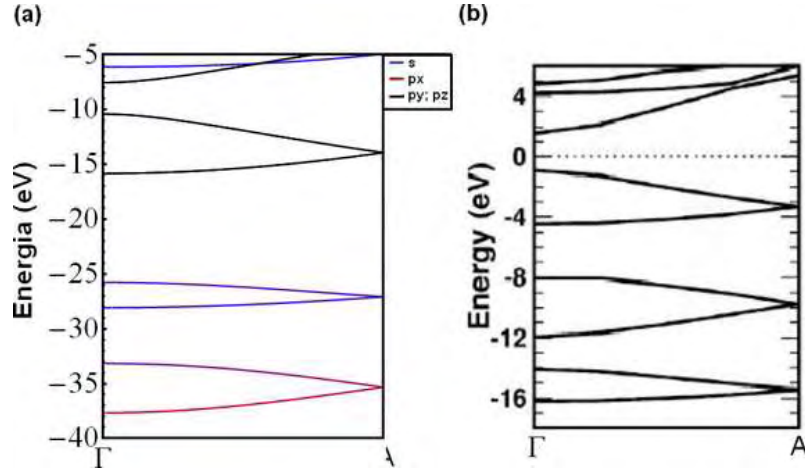


Figura 4.13: Estrutura de bandas do poliino: (a) obtidas com os parâmetros indicados na Tabela 4.2 (b) obtidas por Calzolari *et al.* [1].

Através da Figura 4.13 verifica-se uma boa concordância, qualitativa entre os nossos resultados, Figura 4.13(a), e os reportados por Calzolari *et al.*, Figura 4.13(b). Porém, do ponto de vista quantitativo, as diferenças são apreciáveis. Isto sugere que os parâmetros tight binding podem ser melhor ajustados.

4.4 A estrutura do cumuleno como caso particular do poliino

O cumuleno pode ser considerado um caso particular para um arranjo com dois átomos idênticos por célula unitária, com as distâncias interatômicas iguais. Como já discutido no início desta seção, os valores das integrais de interação variam em função da distância entre os átomos. Sendo assim, para o cumuleno, podemos usar as expressões da seção anterior, com $V_{ss\sigma}^{(1)} = V_{ss\sigma}^{(2)}$, $V_{sp\sigma}^{(1)} = V_{sp\sigma}^{(2)}$, $V_{pp\sigma}^{(1)} = V_{pp\sigma}^{(2)}$ e $V_{pp\pi}^{(1)} = V_{pp\pi}^{(2)}$.

As estruturas de bandas apresentadas nas Figuras 4.14 e 4.15 foram obtidas utilizando os parâmetros indicados na Tabela 4.1 com distâncias interatômicas de 1.54 Å. A diferença entre as estruturas de bandas apresentadas nas Figuras 4.3, 4.4 e 4.8, e as reportadas nas Figuras 4.14 e 4.15, se dá pelo aumento do número de átomos por célula unitária, que pode ser interpretado como um dobramento da primeira zona de Brillouin. Isso foi

realizado para uma comparação direta com resultados reportados por Calzolari *et al.* [1] (ver Figura 4.16).

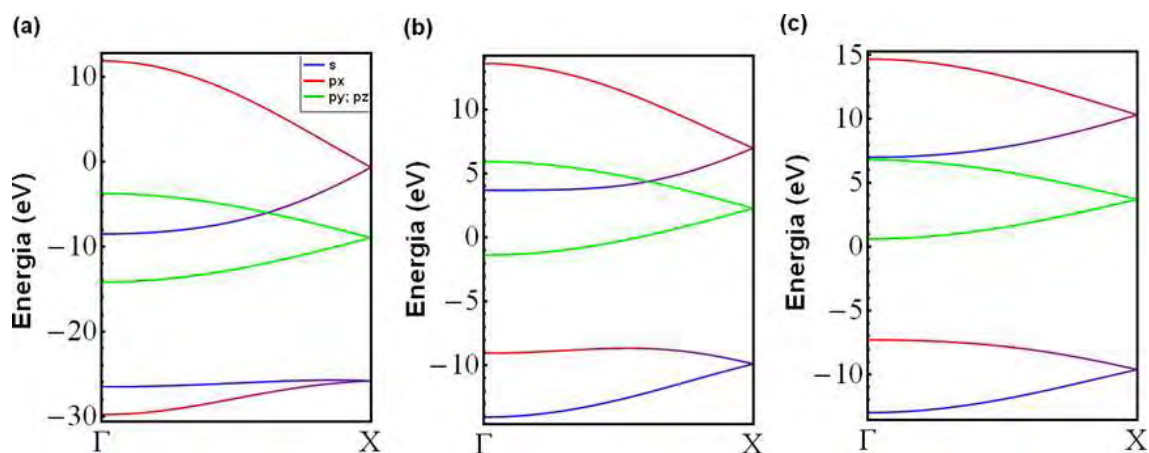


Figura 4.14: Estrutura de bandas do cumuleno calculadas com dois átomos de carbono por célula unitária e distâncias interatômicas de 1.54 Å. Os valores das integrais de acoplamento listadas (a) na segunda coluna, (b) na terceira coluna e (c) na quarta coluna da Tabela 4.1.

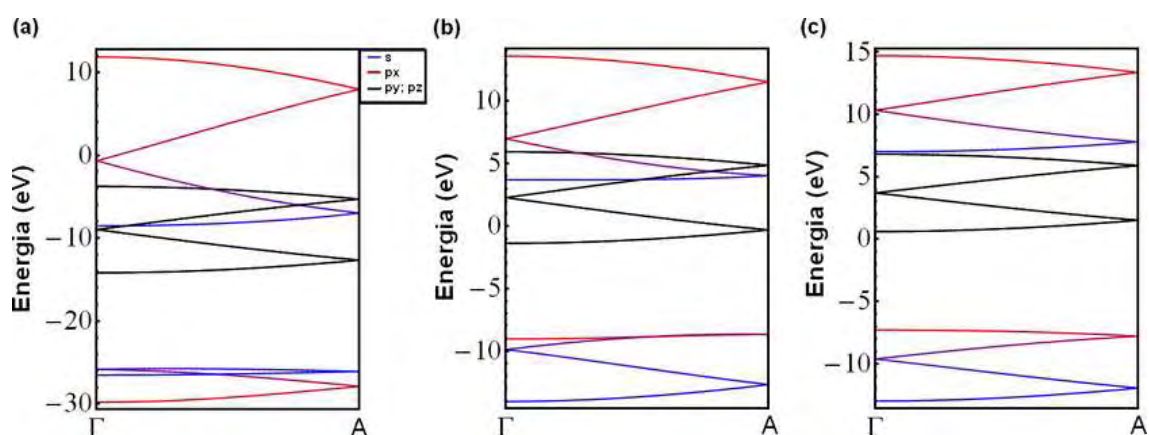


Figura 4.15: Estrutura de bandas do cumuleno calculadas com quatro átomos de carbono por célula unitária e distâncias interatômicas de 1.54 Å. Os valores das integrais de acoplamento listadas (a) na segunda coluna, (b) na terceira coluna e (c) na quarta coluna da Tabela 4.1.

A Figura 4.17 mostra as estruturas de bandas do poliino (linhas contínuas) e do cumuleno (linhas tracejadas). Ali é possível apreciar os efeitos mais importantes da alternância das distâncias interatômicas. Dentre eles, destaca-se a quebra da degenerescência das bandas na fronteira da primeira zona de Brillouin, degenerescência que ocorre somente quando as distâncias interatômicas são iguais. Dessas quebras, a mais importante ocorre na energia E_p , onde fica o nível de Fermi do cumuleno, que é condutor. O gap de energia

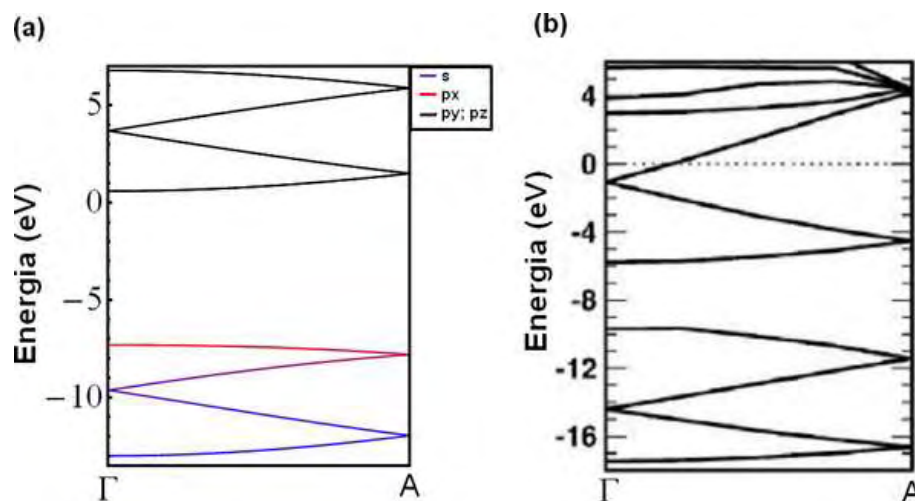


Figura 4.16: Estrutura de bandas do cumuleno com quatro átomos de carbono por célula unitária e distâncias interatômicas de 1.37 Å: (a) utilizando os parâmetros da quarta coluna da Tabela 4.1 (b) reportada por Calzolari *et al.* [1].

apresentado na Figura 4.17 esta associado a distorção de Peierls [46]. Também vemos que ao alternar as distâncias interatômicas o novo material, o poliino, é um semicondutor.

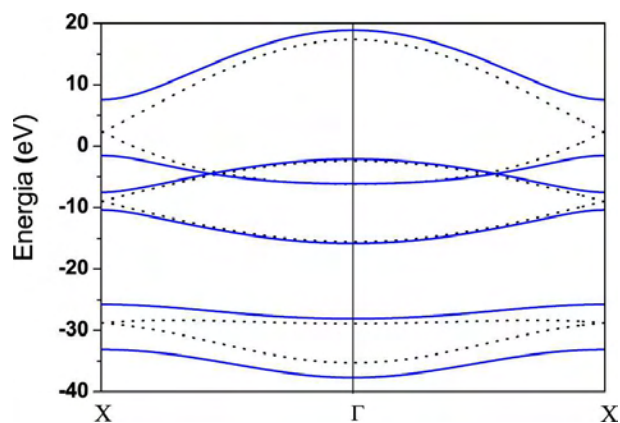


Figura 4.17: Bandas da cadeia linear de átomos de carbono. As linhas contínuas (tracejadas) correspondem ao caso das distâncias interatômicas diferentes (iguais).

4.5 Conclusões parciais do capítulo

A banda inferior obtida com o uso dos parâmetros fornecidos por Harrison [31] não reproduzem a forma da banda inferior calculada com os parâmetros de Xu *et al.* [44] e Laref *et al.* [45]. É bom salientar que a Tabela do Estado Sólido é mais confiável para os cristais tridimensionais. Em princípio, os elementos matriciais dependem da estrutura

do cristal, e não somente das espécies atômicas envolvidas. Por outro lado, usando os parâmetros reportados por Laref *et al.* [45], conseguiu-se bom acordo com os resultados desses autores.

Para o cumuleno verificamos que os parâmetros que melhor reproduzem as bandas obtidas por Calzolari *et al.* [1] são os determinados por Xu *et al.* [44]. Para o poliino os parâmetros fornecidos por Harrison reproduzem qualitativamente a forma das bandas. Tanto para o cumuleno quanto para o poliino, encontramos poucas diferenças qualitativas com os resultados reportados por Calzolari *et al.* [1]. O ajuste dos parâmetros do método tight binding e um estudo mais aprofundado das cadeias lineares de átomos ainda é necessário.

Capítulo 5

Cálculo tight binding para planos atômicos

5.1 Introdução

Os arranjos bidimensionais de átomos, há décadas, vêm sendo estudados e modelados através de diversos métodos computacionais. Porém evidências experimentais destes sistemas só foram constatadas há poucos anos.

O grafeno é considerado uma importante forma cristalina do carbono e, recentemente vem sendo muito estudado por apresentar propriedades únicas de transporte, bem como uma relativa facilidade em sua fabricação. Ele é utilizado em uma grande gama de aplicações em nano-eletrônica, opto-eletrônica, supercondutividade, junções Josephson e transporte balístico [47].

Como ilustrado na Figura 5.1, o grafeno é formado por uma camada única de átomos de carbono dispostos em arranjos hexagonais e ligados covalentemente, na configuração de ligações entre orbitais sp^2 . A investigação desta estrutura é justificada pelo grande potencial tecnológico associado às suas propriedades e sua importância no estudo dos nanotubos de carbono. Estes, devido às suas propriedades mecânicas, eletrônicas e químicas, vêm despertando grandes interesses científicos e econômicos.

Os nanotubos de carbono são constituídos por folhas de grafeno enroladas de maneiras especiais. Há três tipos de nanotubos: “armchair”, “zigzag” e “quiral”, cujas estruturas são apresentadas na Figura 5.2. Dependendo da geometria, eles apresentam características metálicas ou semicondutoras.

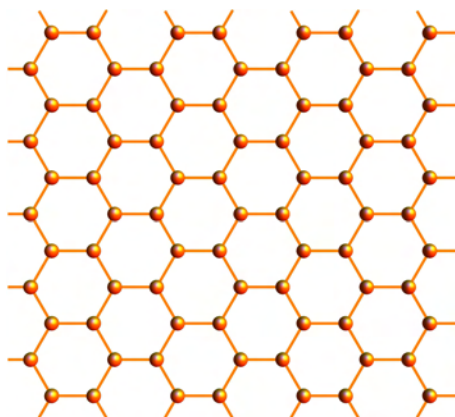


Figura 5.1: Estrutura honeycomb do Grafeno.

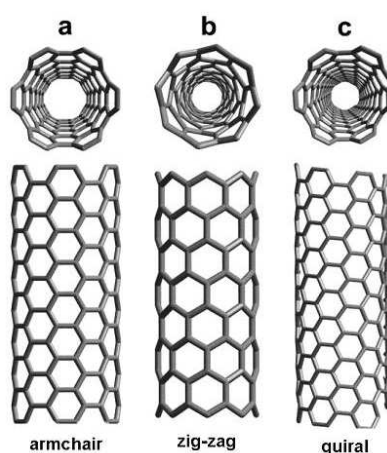


Figura 5.2: Estruturas geométricas de nanotubos de paredes simples: (a) nanotubo armchair, (b) nanotubo zig-zag e (c) nanotubo quiral. Reproduzidos da Ref. [48].

Historicamente, a primeira descrição tight-binding do grafeno foi dada por Wallace em 1947 [9]. Ele considerou as interações entre vizinhos mais próximos para os orbitais p_z , e descartou a sobreposição entre as funções de onda centradas em átomos diferentes.

Artigos recentes mostram que a aproximação tight binding é uma boa opção para descrever as bandas eletrônicas dos nanotubos de carbono e do grafeno. Latgé *et al.* [49, 50] utilizaram a aproximação tight binding para descrever as propriedades eletrônicas dos nanotubos de carbono de parede dupla. No estudo do grafeno, Reich *et al.* [51] apresentaram uma aproximação tight binding de terceiros vizinhos, compararam-na com cálculos de Pseudopotencial de Ondas Planas e verificaram uma boa concordância, principalmente perto do ponto K da zona de Brillouin [32]. Posteriormente, em 2008, Gharekhanlou *et al.* [47] propuseram uma aproximação tight binding que incluía os cinco primeiros vizinhos

e, incluindo defeitos, verificaram o comportamento do gap de energia próximo ao ponto K. Para os cálculos apresentados neste capítulo é utilizada uma aproximação de primeiros vizinhos.

A primeira constatação experimental do grafeno deu-se em 2004: Novoselov *et al.* [52] produziram o grafeno através de uma esfoliação mecânica do grafite. Atualmente é possível obter o grafeno por diversas maneiras, tais como; crescimento epitaxial [53], clivagem mecânica [54], deposição química a vapor [55] e esfoliação química [56, 57, 58]. A Figura 5.3, reportada por Lauffer *et al.* [59] através de um Microscópio de Tunelamento (STM), mostra a estrutura honeycomb do grafeno. Os átomos dispostos em hexágonos foram identificados para (a) uma monocamada de grafeno, (b) uma camada tripla de grafeno sobre o SiC (0001) (c) uma camada dupla de átomos não-equivalentes. Nos casos onde há multicamadas de grafeno, o empilhamento dessas camadas causa a quebra de simetria, levando à não equivalência dos dois átomos de carbono por célula unitária.

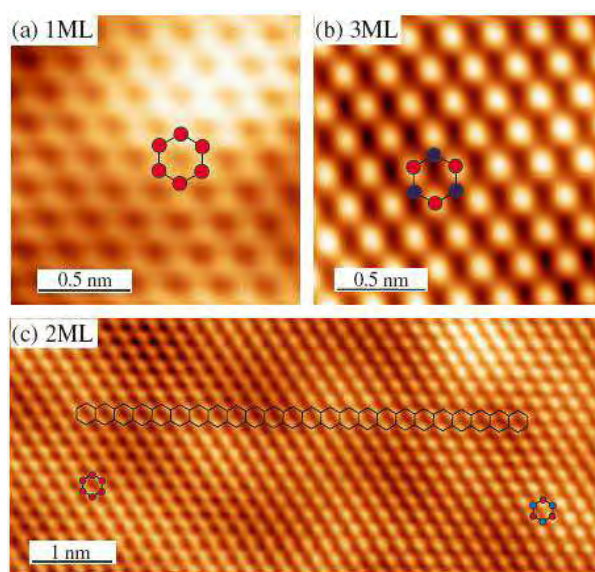


Figura 5.3: Imagem obtida através de Microscopia de Tunelamento (STM), da estrutura honeycomb do grafeno, indicando os átomos dispostos em hexágonos, crescidas sobre o SiC (0001) para (a) uma monocamada de grafeno, (b) uma camada tripla de grafeno com átomos de C não-equivalentes (por célula unitária), (c) uma camada dupla de grafeno com átomos de C não-equivalentes (por célula unitária) [59].

Como salienta Saito [60], a maioria das propriedades eletrônicas mais relevantes nos materiais constituídos de carbono remetem-se aos elétrons de valência que participam das ligações π . Esse fato é evidenciado no presente capítulo.

Nas próximas seções deste capítulo é obtida, através do método tight binding, a estrutura eletrônica do grafeno. Nos cálculos apresentados são discutidas algumas características das bandas π do grafeno e propriedades do ponto K. Na última seção é calculado o cone de Dirac, destacando também a influência dos parâmetros tight binding na estrutura eletrônica do material.

5.2 Estrutura cristalina do grafeno

Um material cristalino, independente do tipo de ligação encontrado no mesmo, caracteriza-se pelo arranjo ordenado e periódico de seus átomos. O grafite possui uma estrutura cristalina hexagonal de átomos de carbono, como mostra a Figura 5.4. Tal estrutura pode ser melhor visualizada como constituída de camadas ou folhas em que os átomos de carbono formam uma estrutura honeycomb. Uma camada desse tipo é chamada de grafite 2D ou grafeno.

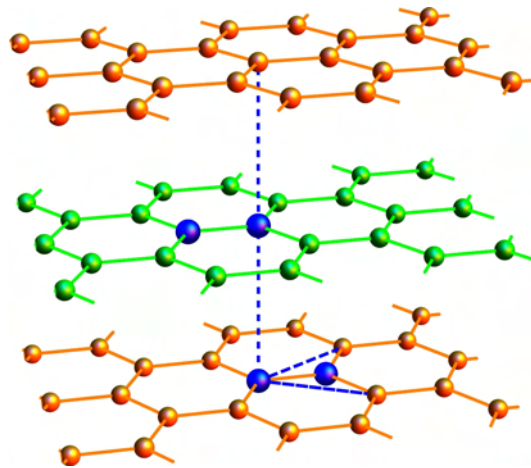


Figura 5.4: Representação da estrutura cristalina do grafite. Os pontos azuis indicam os átomos da célula unitária do grafite.

No grafite tridimensional as interações entre dois planos adjacentes é pequena comparada com as interações provenientes do mesmo plano atômico [60]. Isso se dá pelo fato de que distância de separação entre os planos, 3.35 \AA , como mostra Figura 5.4, é muito maior que a distância entre os primeiros vizinhos no grafeno, que é $d = 1.42 \text{ \AA}$ [61].

A estrutura cristalina do grafeno é chamada de honeycomb e está representada na Figura 5.5 (a). Os centros de todos os átomos estão no mesmo plano, no qual definimos os eixos cartesianos x e y . A estrutura honeycomb tem rede cristalina hexagonal e dois

átomos por célula unitária. Esses átomos são identificados pelos índices 1 e 2 e, sem perder generalidade, as suas posições na célula unitária que contém a origem são escolhidas como $\vec{t}_1 = \vec{0}$ e $\vec{t}_2 = d\hat{e}_x$. Os vetores primitivos da rede hexagonal são escolhidos da seguinte forma:

$$\vec{a}_1 = \left(\frac{a\sqrt{3}}{2}, \frac{a}{2} \right) \text{ e } \vec{a}_2 = \left(\frac{a\sqrt{3}}{2}, -\frac{a}{2} \right). \quad (5.1)$$

Aqui o parâmetro de rede é $a = |\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| = d\sqrt{3} = 2.46 \text{ \AA}$. Conseqüentemente, os vetores geradores da rede recíproca são:

$$\vec{b}_1 = \left(\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, \frac{2\pi}{a} \right) \text{ e } \vec{b}_2 = \left(\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, -\frac{2\pi}{a} \right). \quad (5.2)$$

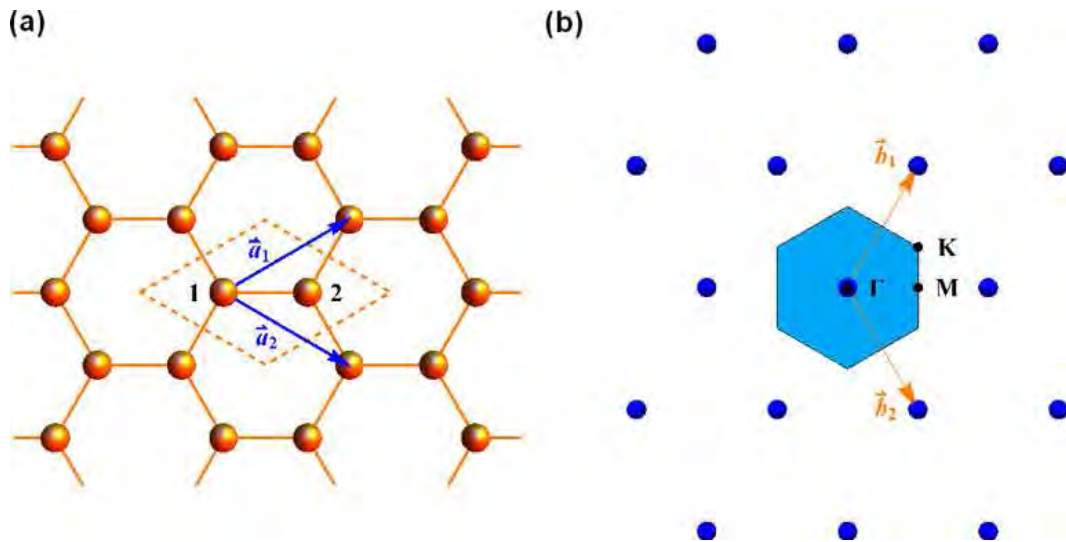


Figura 5.5: (a) Estrutura honeycomb do grafeno. Uma célula típica é delimitada pelo losango pontilhado, onde \vec{a}_1 e \vec{a}_2 são vetores primitivos. (b) Rede recíproca do grafeno, o hexágono hachurado corresponde à primeira zona de Brillouin. Nela são mostrados os pontos Γ , M e K . Os vetores \vec{b}_1 e \vec{b}_2 são vetores primitivos rede recíproca.

Como mostra a Figura 5.5 (b), a direção dos vetores \vec{b}_1 e \vec{b}_2 está rotacionada em 90° dos vetores do espaço real \vec{a}_1 e \vec{a}_2 , respectivamente. Nesta figura, o hexágono hachurado corresponde à primeira zona de Brillouin. Nela são mostrados os pontos de simetria Γ , M e K usados para estabelecer os caminhos na primeira zona de Brillouin. Esses caminhos são usados no cálculo das estruturas eletrônicas do grafeno apresentadas nas seções subseqüentes.

5.3 Matrizes do método tight binding para o grafeno

Para realizar o cálculo da estrutura eletrônica do grafeno pelo método tight binding, fazemos as seguintes simplificações:

(1) desprezar as sobreposições e as integrais do hamiltoniano entre orbitais de átomos além dos primeiros vizinhos. Como os primeiros vizinhos de cada átomo de índice 1 são de índice 2, a aplicação das Eqs. (3.26) e (3.29) levam às seguintes expressões:

$$S_{(1,\mu),(1,\mu')}(\vec{k}) = \tilde{s}_{(1,\mu),(1,\mu')}(\vec{0}) = \delta_{\mu,\mu'} \quad (5.3)$$

e

$$H_{(1,\mu),(1,\mu')}(\vec{k}) = \tilde{h}_{(1,\mu),(1,\mu')}(\vec{0}) = E_{\mu}^{(1)}\delta_{\mu,\mu'}. \quad (5.4)$$

Portanto, o bloco $\mathbb{S}_{11}(\vec{k})$ é a matriz identidade de ordem 4, enquanto o bloco $\mathbb{H}_{11}(\vec{k})$ é diagonal. Como os primeiros vizinhos de cada átomo de índice 2 são de índice 1, as mesmas conclusões valem para os blocos $\mathbb{S}_{22}(\vec{k})$ e $\mathbb{H}_{22}(\vec{k})$.

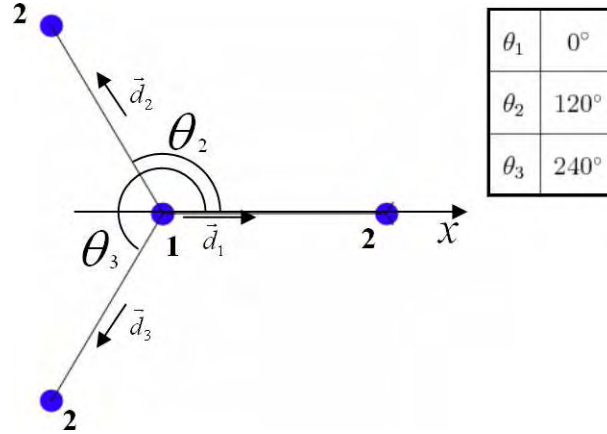


Figura 5.6: Ângulos entre o eixo x e os vetores \vec{d}_1 , \vec{d}_2 e \vec{d}_3 . Esses vetores ligam um átomo de índice 1 aos seus vizinhos de índice 2.

Com os mesmos argumentos podemos construir os blocos $\mathbb{S}_{12}(\vec{k})$ e $\mathbb{H}_{21}(\vec{k})$. Como ilustra a Figura 5.6, os vetores que localizam os vizinhos de índice 2 de um átomo de índice 1 são: $\vec{d}_{12}^{(1)} = \vec{d}_1 = (d, 0)$, $\vec{d}_{12}^{(2)} = \vec{d}_2 = \left(-\frac{d}{2}, \frac{d\sqrt{3}}{2}\right)$ e $\vec{d}_{12}^{(3)} = \vec{d}_3 = \left(-\frac{d}{2}, -\frac{d\sqrt{3}}{2}\right)$. Portanto, aplicando a Eq. (3.29), obtemos

$$S_{(1,\mu),(2,\mu')}(\vec{k}) = \sum_{j=1}^3 e^{i\vec{k}\cdot\vec{d}_j} \langle \varphi_{1,\mu}(\vec{r}) | \varphi_{2,\mu'}(\vec{r} - \vec{d}_j) \rangle \quad (5.5)$$

e

$$H_{(1,\mu),(2,\mu')}(\vec{k}) = \sum_{j=1}^3 e^{i\vec{k}\cdot\vec{d}_j} \langle \varphi_{1,\mu}(\vec{r}) | \hat{H} | \varphi_{2,\mu'}(\vec{r} - \vec{d}_j) \rangle. \quad (5.6)$$

Além disso, os blocos que restam são $\mathbb{S}_{21}(\vec{k}) = \mathbb{S}_{12}^\dagger(\vec{k})$ e $\mathbb{H}_{21}(\vec{k}) = \mathbb{H}_{12}^\dagger(\vec{k})$.

(2) como fizemos no Capítulo 4, tomamos de cada átomo de carbono os orbitais $2s$, $2p_x$, $2p_y$ e $2p_z$. Dessa forma, há $N = 8$ orbitais por célula unitária. Esse número é a dimensão das matrizes $\mathbb{S}(\vec{k})$ e $\mathbb{H}(\vec{k})$, e coincide com a quantidade de bandas produzidas pelo método tight binding. Convenientemente, usamos os índices $j = 1, 2, \dots, 8$ para os orbitais $\varphi_{1,1}(\vec{r}) = s(\vec{r})$, $\varphi_{1,2}(\vec{r}) = p_x(\vec{r})$, $\varphi_{1,3}(\vec{r}) = p_y(\vec{r})$ e $\varphi_{1,4}(\vec{r}) = p_z(\vec{r})$, $\varphi_{2,1}(\vec{r}) = s(\vec{r})$, $\varphi_{2,2}(\vec{r}) = p_x(\vec{r})$, $\varphi_{2,3}(\vec{r}) = p_y(\vec{r})$ e $\varphi_{2,4}(\vec{r}) = p_z(\vec{r})$, respectivamente. Naturalmente, as matrizes $\mathbb{S}(\vec{k})$ e $\mathbb{H}(\vec{k})$ são decompostas em quatro blocos 4×4 .

Com as simplificações acima, obtemos:

$$\mathbb{S}_{11}(k) = \mathbb{S}_{22}(k) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (5.7)$$

e

$$\mathbb{H}_{11}(k) = \mathbb{H}_{22}(k) = \begin{pmatrix} E_s & 0 & 0 & 0 \\ 0 & E_p & 0 & 0 \\ 0 & 0 & E_p & 0 \\ 0 & 0 & 0 & E_p \end{pmatrix}. \quad (5.8)$$

A obtenção dos termos de $\mathbb{S}_{12}(\vec{k})$ e $\mathbb{H}_{12}(\vec{k})$ é um tanto trabalhosa, especialmente ao tratar integrais com os orbitais p_x e p_y . Vejamos primeiramente as integrais mais fáceis:

(1) pela simetria de rotação do orbital s , a integral $\langle s(\vec{r}) | s(\vec{r} - \vec{d}) \rangle$ não depende da direção nem do sentido de \vec{d} . Denotando essa integral por $S_{ss\sigma}$, obtemos:

$$S_{(1,1),(2,1)}(\vec{k}) = S_{ss}(\vec{k}) = S_{ss\sigma} g_0(\vec{k}), \quad (5.9)$$

em que

$$g_0(\vec{k}) = \sum_{j=1}^3 e^{i\vec{k} \cdot \vec{d}_j}. \quad (5.10)$$

Levando em conta a simetria do potencial ante a rotação de 120° em torno do eixo z , concluímos que $\langle s(\vec{r}) | \hat{H} | s(\vec{r} - \vec{d}_j) \rangle$ não depende do índice j . Denotando essa integral por $V_{ss\sigma}$, obtemos

$$V_{(1,1),(2,1)}(\vec{k}) = V_{ss}(\vec{k}) = V_{ss\sigma} g_0(\vec{k}). \quad (5.11)$$

(2) o orbital p_z também tem simetria de rotação em torno do eixo z . Portanto em analogia com o caso anterior, obtemos:

$$S_{(1,4),(2,4)}(\vec{k}) = S_{zz}(\vec{k}) = S_{pp\pi}g_0(\vec{k}) \quad (5.12)$$

e

$$V_{(1,4),(2,4)}(\vec{k}) = V_{zz}(\vec{k}) = V_{pp\pi}g_0(\vec{k}). \quad (5.13)$$

(3) como o orbital s é simétrico em relação ao plano xy , enquanto o orbital p_z é anti-simétrico, temos

$$S_{(1,1),(2,4)}(\vec{k}) = S_{(1,4),(2,1)}(\vec{k}) = 0. \quad (5.14)$$

Além disso, levando em conta que o potencial cristalino é simétrico em relação ao plano xy , obtemos:

$$H_{(1,1),(2,4)}(\vec{k}) = H_{(1,4),(2,1)}(\vec{k}) = 0. \quad (5.15)$$

(4) como os orbitais p_x e p_y são simétricos em relação ao plano xy , em analogia com o caso anterior, obtemos:

$$S_{(1,2),(2,4)}(\vec{k}) = S_{(1,4),(2,2)}(\vec{k}) = S_{(1,3),(2,4)}(\vec{k}) = S_{(1,4),(2,3)}(\vec{k}) = 0 \quad (5.16)$$

e

$$H_{(1,2),(2,4)}(\vec{k}) = H_{(1,4),(2,2)}(\vec{k}) = H_{(1,3),(2,4)}(\vec{k}) = H_{(1,4),(2,3)}(\vec{k}) = 0. \quad (5.17)$$

Assim, sabemos que os blocos $\mathbb{S}_{12}(\vec{k})$ e $\mathbb{H}_{12}(\vec{k})$ têm as seguinte formas:

$$\mathbb{S}_{12}(\vec{k}) = \begin{pmatrix} S_{ss}(\vec{k}) & S_{sx}(\vec{k}) & S_{sy}(\vec{k}) & 0 \\ S_{xs}(\vec{k}) & S_{xx}(\vec{k}) & S_{xy}(\vec{k}) & 0 \\ S_{ys}(\vec{k}) & S_{yx}(\vec{k}) & S_{yy}(\vec{k}) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & S_{zz}(\vec{k}) \end{pmatrix} \quad (5.18)$$

e

$$\mathbb{H}_{12}(\vec{k}) = \begin{pmatrix} V_{ss}(\vec{k}) & V_{sx}(\vec{k}) & V_{sy}(\vec{k}) & 0 \\ V_{xs}(\vec{k}) & V_{xx}(\vec{k}) & V_{xy}(\vec{k}) & 0 \\ V_{ys}(\vec{k}) & V_{yx}(\vec{k}) & V_{yy}(\vec{k}) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & V_{zz}(\vec{k}) \end{pmatrix}. \quad (5.19)$$

A dificuldade para calcular os termos que restam está em que as ligações dadas pelos vetores \vec{d}_2 e \vec{d}_3 , como mostra a Figura 5.6, são oblíquas em relação aos eixos x e y . Esses, por sua vez, são as direções principais dos orbitais p_x e p_y .

Então para lidar, de forma geral, com esse desafio, consideramos as integrais entre orbitais com o átomo de índice 1 na origem e um átomo de índice 2 localizado pelo vetor $d_j = (d \cos(\theta_j), d \sin(\theta_j))$.

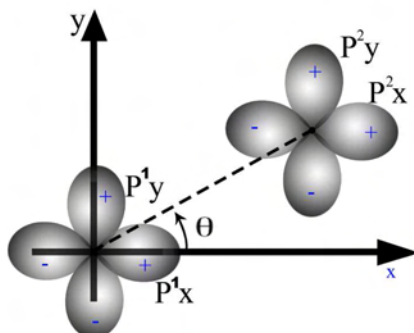


Figura 5.7: Ilustração da disposição dos orbitais p_x e p_y dos átomos 1 e 2, estabelecendo uma ligação que forma um ângulo θ em relação ao eixo x .

A Figura 5.7 ilustra a disposição dos orbitais p_x e p_y desses átomos. Para calcular as integrais que envolvem os orbitais p_x e p_y é conveniente introduzir novas coordenadas retangulares x' e y' , sendo o eixo x' colinear com o vetor \vec{d} que une os átomos. Assim o eixo x' forma um ângulo θ com o eixo x . De acordo com a Figura 5.8, obtemos as seguintes relações de transformação de coordenadas [62]:

$$\begin{cases} x = x' \cos(\theta_j) - y' \sin(\theta_j) \\ y = x' \sin(\theta_j) + y' \cos(\theta_j), \end{cases} \quad (5.20)$$

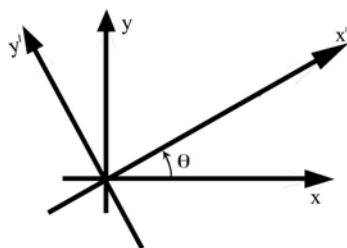


Figura 5.8: Ilustração de um sistema de coordenadas retangulares x' e y' , formando um ângulo θ entre os eixos x e x' .

É muito importante notar que, segundo as equações (2.10), (2.11) e (2.12) do Capítulo 3, os orbitais p_x e p_y seguem as mesmas relações de transformação, isto é

$$\begin{cases} |p_x\rangle = a_j|p_{x'}\rangle - b_j|p_{y'}\rangle \\ |p_y\rangle = b_j|p_{x'}\rangle + a_j|p_{y'}\rangle, \end{cases} \quad (5.21)$$

em que $a_j = \cos(\theta_j)$ e $b_j = \sin(\theta_j)$. A Figura 5.9 mostra os orbitais $p_{x'}$ e $p_{y'}$ dos átomos 1 e 2.

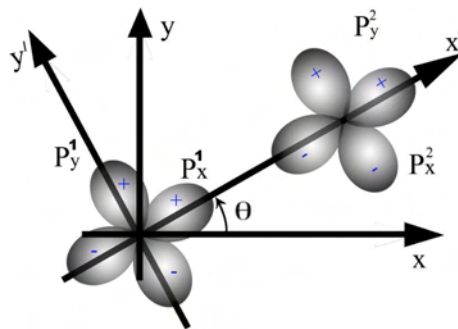


Figura 5.9: Orbitais $p_{x'}$ e $p_{y'}$ dos átomos 1 e 2.

Agora, as integrais envolvendo os orbitais $p_{x'}$ e $p_{y'}$ são mais fáceis de calcular:

(1) o orbital s é simétrico em relação ao plano $x'z$, enquanto o orbital $p_{y'}$ é anti-simétrico. Portanto,

$$\langle s(\vec{r})|p_{y'}(\vec{r} - \vec{d}_j)\rangle = \langle p_{y'}(\vec{r})|s(\vec{r} - \vec{d}_j)\rangle = 0. \quad (5.22)$$

Além disso, para os três valores da Figura 5.6, o potencial também é simétrico em relação ao eixo $x'z$. Conseqüentemente, temos

$$\langle s(\vec{r})|\hat{H}|p_{y'}(\vec{r} - \vec{d}_j)\rangle = \langle p_{y'}(\vec{r})|\hat{H}|s(\vec{r} - \vec{d}_j)\rangle = 0. \quad (5.23)$$

(2) o orbital $p_{x'}$ também é simétrico em relação ao plano $x'z$. Em analogia com o item anterior, obtemos:

$$\langle p_{x'}(\vec{r})|p_{y'}(\vec{r} - \vec{d}_j)\rangle = \langle p_{y'}(\vec{r})|p_{x'}(\vec{r} - \vec{d}_j)\rangle = 0 \quad (5.24)$$

e

$$\langle p_{x'}(\vec{r})|\hat{H}|p_{y'}(\vec{r} - \vec{d}_j)\rangle = \langle p_{y'}(\vec{r})|\hat{H}|p_{x'}(\vec{r} - \vec{d}_j)\rangle = 0. \quad (5.25)$$

(3) como o grafeno tem simetria de rotação de 120° em torno do eixo z , as integrais $\langle s(\vec{r})|p_{x'}(\vec{r} - \vec{d}_j)\rangle$ e $\langle s(\vec{r})|\hat{H}|p_{x'}(\vec{r} - \vec{d}_j)\rangle$ não dependem do índice j . Seus valores são denotados por $S_{sp\sigma}$ e $V_{sp\sigma}$, respectivamente. Portanto

$$\langle s(\vec{r})|p_{x'}(\vec{r} - \vec{d}_j)\rangle = S_{sp\sigma} \quad (5.26)$$

e

$$\langle s(\vec{r})|\hat{H}|p_{x'}(\vec{r} - \vec{d}_j)\rangle = V_{sp\sigma}. \quad (5.27)$$

(4) a mesma simetria do item anterior e a simetria de inversão do grafeno em relação do ponto médio do segmento que une os átomos 1 e 2, permitem escrever

$$\langle p_{x'}(\vec{r})|s(\vec{r} - \vec{d}_j)\rangle = -S_{sp\sigma} \quad (5.28)$$

e

$$\langle p_{x'}(\vec{r})|\hat{H}|s(\vec{r} - \vec{d}_j)\rangle = -V_{sp\sigma}. \quad (5.29)$$

(5) em analogia com os itens anteriores, obtemos

$$\langle p_{x'}(\vec{r})|p_{x'}(\vec{r} - \vec{d}_j)\rangle = S_{pp\sigma}, \quad (5.30)$$

$$\langle p_{x'}(\vec{r})|\hat{H}|p_{x'}(\vec{r} - \vec{d}_j)\rangle = V_{pp\sigma}, \quad (5.31)$$

$$\langle p_{y'}(\vec{r})|p_{y'}(\vec{r} - \vec{d}_j)\rangle = S_{pp\pi} \quad (5.32)$$

e

$$\langle p_{y'}(\vec{r})|\hat{H}|p_{y'}(\vec{r} - \vec{d}_j)\rangle = V_{pp\pi}. \quad (5.33)$$

Agora temos condições de obter os elementos restantes dos blocos $\mathbb{S}_{12}(\vec{k})$ e $\mathbb{H}_{12}(\vec{k})$:

(1) o cálculo de $S_{sx}(\vec{k})$ e $V_{sx}(\vec{k})$ envolve os orbitais representados na Figura 5.10(a).

Segundo as Eqs. (5.5), (5.21) e (5.26), obtemos:

$$\begin{aligned} S_{sx}(\vec{k}) &= \sum_{j=1}^3 e^{i\vec{k}\cdot\vec{d}_j} \langle s(\vec{r})|p_x(\vec{r} - \vec{d}_j)\rangle \\ &= \sum_{j=1}^3 e^{i\vec{k}\cdot\vec{d}_j} [a_j \langle s(\vec{r})|p_{x'}(\vec{r} - \vec{d}_j)\rangle - b_j \langle s(\vec{r})|p_{y'}(\vec{r} - \vec{d}_j)\rangle] \\ &= S_{sp\sigma} g_1(\vec{k}), \end{aligned} \quad (5.34)$$

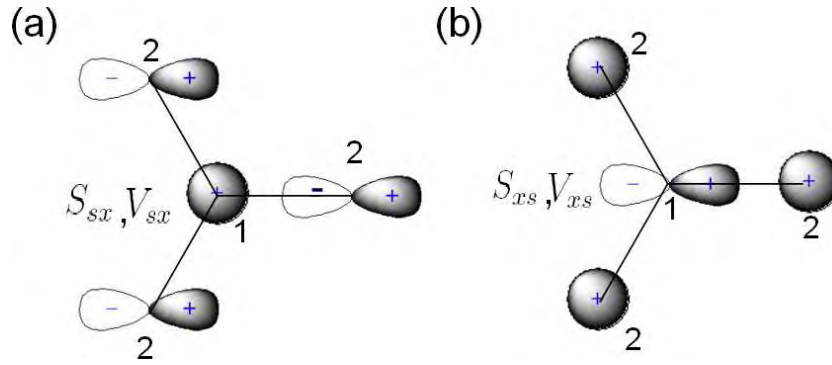


Figura 5.10: Representação das possíveis interações dos orbitais s com os orbitais p_x centrados em diferentes átomos.

com

$$g_1(\vec{k}) = \sum_{j=1}^3 a_j e^{i\vec{k}\cdot\vec{d}_j}, \quad (5.35)$$

e analogamente, pelas Eqs. (5.6), (5.21) e (5.27), temos:

$$V_{sx}(\vec{k}) = V_{sp\sigma} g_1(\vec{k}). \quad (5.36)$$

Para os termos $S_{xs}(\vec{k})$ e $V_{xs}(\vec{k})$, as integrais mudam de sinal. Portanto, obtemos:

$$S_{xs}(\vec{k}) = -S_{sp\sigma} g_1(\vec{k}) = -S_{sx}(\vec{k}) \quad (5.37)$$

e

$$V_{xs}(\vec{k}) = -V_{sp\sigma} g_1(\vec{k}) = -V_{sx}(\vec{k}). \quad (5.38)$$

(2) agindo de forma similar à do item anterior, obtemos [ver Figura 5.11(a)]:

$$\begin{aligned} S_{sy}(\vec{k}) &= \sum_{j=1}^3 e^{i\vec{k}\cdot\vec{d}_j} \langle s(\vec{r}) | p_y(\vec{r} - \vec{d}_j) \rangle \\ &= \sum_{j=1}^3 e^{i\vec{k}\cdot\vec{d}_j} [b_j \langle s(\vec{r}) | p_{x'}(\vec{r} - \vec{d}_j) \rangle + a_j \langle s(\vec{r}) | p_{y'}(\vec{r} - \vec{d}_j) \rangle] \\ &= S_{sp\sigma} g_2(\vec{k}) \end{aligned} \quad (5.39)$$

e

$$V_{sy}(\vec{k}) = V_{sp\sigma} g_2(\vec{k}), \quad (5.40)$$

com

$$g_2(\vec{k}) = \sum_{j=1}^3 b_j e^{i\vec{k}\cdot\vec{d}_j}. \quad (5.41)$$

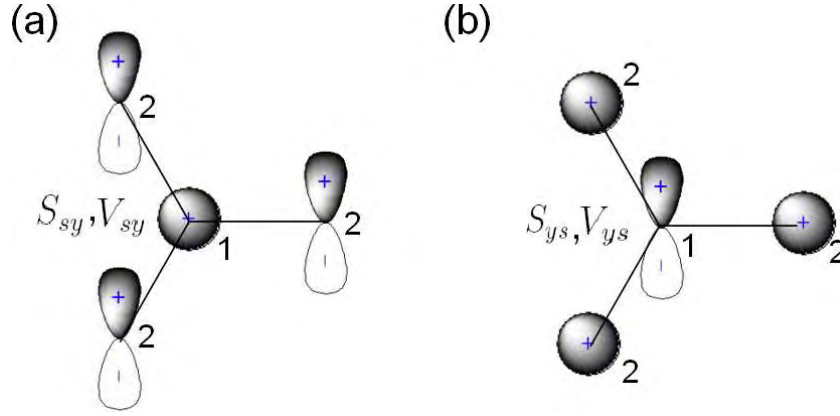


Figura 5.11: Representação das possíveis interações dos orbitais s com os orbitais p_y centrados em diferentes átomos.

Igualmente obtemos [ver Figura 5.11(b)], os termos $S_{ys}(\vec{k}) = -S_{sy}(\vec{k})$ e $V_{ys}(\vec{k}) = -V_{sy}(\vec{k})$.

(3) as integrais com os orbitais representados na Figura 5.12, segundo as Eqs. (5.5), (5.21), (5.24) e (5.30), têm as seguintes formas:

$$\begin{aligned}
 S_{xx}(\vec{k}) &= \sum_{j=1}^3 e^{i\vec{k}\cdot\vec{d}_j} \langle p_x(\vec{r}) | p_x(\vec{r} - \vec{d}_j) \rangle \\
 &= \sum_{j=1}^3 e^{i\vec{k}\cdot\vec{d}_j} [a_j^2 \langle p_{x'}(\vec{r}) | p_{x'}(\vec{r} - \vec{d}_j) \rangle + b_j^2 \langle p_{y'}(\vec{r}) | p_{y'}(\vec{r} - \vec{d}_j) \rangle + \\
 &\quad - a_j b_j \langle p_{x'}(\vec{r}) | p_{y'}(\vec{r} - \vec{d}_j) \rangle - b_j a_j \langle p_{y'}(\vec{r}) | p_{x'}(\vec{r} - \vec{d}_j) \rangle] \\
 &= S_{pp\sigma} g_3(\vec{k}) + S_{pp\pi} g_4(\vec{k}),
 \end{aligned} \tag{5.42}$$

e, analogamente,

$$V_{xx}(\vec{k}) = V_{pp\sigma} g_3(\vec{k}) + V_{pp\pi} g_4(\vec{k}), \tag{5.43}$$

com

$$g_3(\vec{k}) = \sum_{j=1}^3 a_j^2 e^{i\vec{k}\cdot\vec{d}_j} \tag{5.44}$$

e

$$g_4(\vec{k}) = \sum_{j=1}^3 b_j^2 e^{i\vec{k}\cdot\vec{d}_j}. \tag{5.45}$$

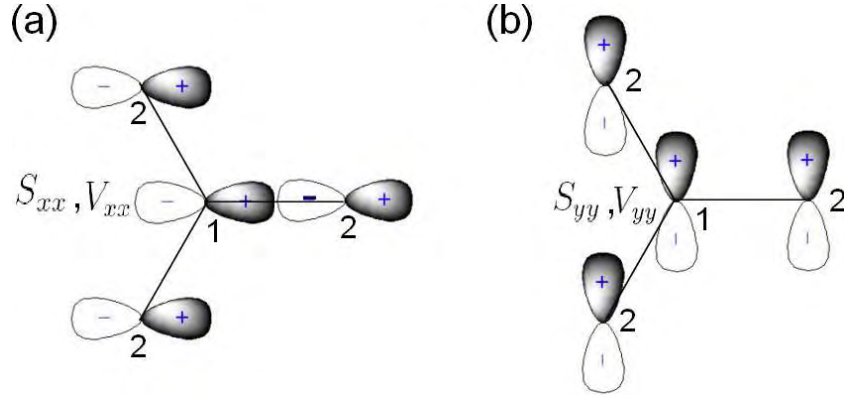


Figura 5.12: Representação das possíveis interações entre apenas orbitais p_x e as possíveis interações entre os orbitais p_y .

Para os orbitais da Figura 5.12(b), obtemos:

$$\begin{aligned}
 S_{yy}(\vec{k}) &= \sum_{j=1}^3 e^{i\vec{k}\cdot\vec{d}_j} \langle p_y(\vec{r}) | p_y(\vec{r} - \vec{d}_j) \rangle \\
 &= \sum_{j=1}^3 e^{i\vec{k}\cdot\vec{d}_j} [b_j^2 \langle p_{x'}(\vec{r}) | p_{x'}(\vec{r} - \vec{d}_j) \rangle + a_j^2 \langle p_{y'}(\vec{r}) | p_{y'}(\vec{r} - \vec{d}_j) \rangle + \\
 &\quad + b_j a_j \langle p_{x'}(\vec{r}) | p_{y'}(\vec{r} - \vec{d}_j) \rangle + a_j b_j \langle p_{y'}(\vec{r}) | p_{x'}(\vec{r} - \vec{d}_j) \rangle] \\
 &= S_{pp\sigma} g_4(\vec{k}) + S_{pp\pi} g_3(\vec{k})
 \end{aligned} \tag{5.46}$$

e, analogamente,

$$V_{yy}(\vec{k}) = V_{pp\sigma} g_4(\vec{k}) + V_{pp\pi} g_3(\vec{k}). \tag{5.47}$$

(4) os termos $S_{xy}(\vec{k})$ e $V_{xy}(\vec{k})$ envolvem os orbitais representados na Figura 5.13(a).

De um lado,

$$\begin{aligned}
 S_{xy}(\vec{k}) &= \sum_{j=1}^3 e^{i\vec{k}\cdot\vec{d}_j} \langle p_x(\vec{r}) | p_y(\vec{r} - \vec{d}_j) \rangle \\
 &= \sum_{j=1}^3 e^{i\vec{k}\cdot\vec{d}_j} [a_j b_j \langle p_{x'}(\vec{r}) | p_{x'}(\vec{r} - \vec{d}_j) \rangle - b_j a_j \langle p_{y'}(\vec{r}) | p_{y'}(\vec{r} - \vec{d}_j) \rangle + \\
 &\quad + a_j^2 \langle p_{x'}(\vec{r}) | p_{y'}(\vec{r} - \vec{d}_j) \rangle - b_j^2 \langle p_{y'}(\vec{r}) | p_{x'}(\vec{r} - \vec{d}_j) \rangle] \\
 &= (S_{pp\sigma} - S_{pp\pi}) g_5(\vec{k}),
 \end{aligned} \tag{5.48}$$

com

$$g_5(\vec{k}) = \sum_{j=1}^3 a_j b_j e^{i\vec{k}\cdot\vec{d}_j}. \tag{5.49}$$

Do outro lado, obtemos

$$V_{xy}(\vec{k}) = (V_{pp\sigma} - V_{pp\pi})g_5(\vec{k}). \quad (5.50)$$

De forma análoga, chega-se nas expressões $S_{yx}(\vec{k}) = S_{xy}(\vec{k})$ e $V_{yx}(\vec{k}) = V_{xy}(\vec{k})$.

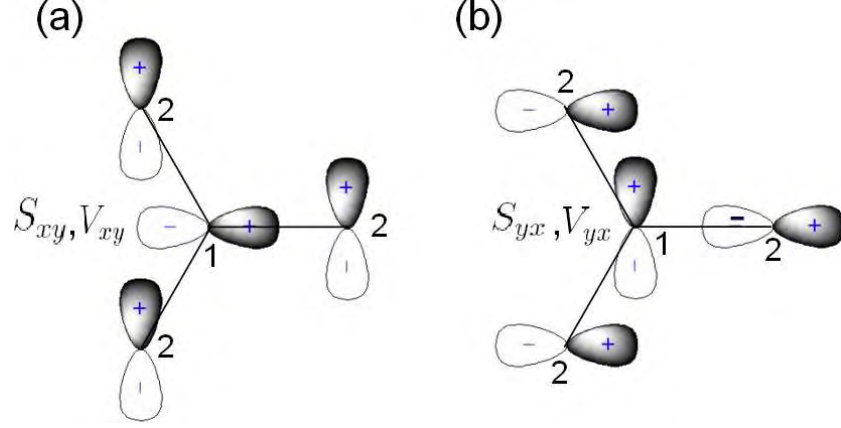


Figura 5.13: Representação das possíveis interações dos orbitais p_x com os orbitais p_y centrados em diferentes átomos.

Finalizando esta seção, escrevemos as matrizes construídas:

$$\mathbb{H}(\vec{k}) = \left(\begin{array}{cccc|cccc} E_s & 0 & 0 & 0 & V_{ss} & V_{sx} & V_{sy} & 0 \\ 0 & E_p & 0 & 0 & -V_{sx} & V_{xx} & V_{xy} & 0 \\ 0 & 0 & E_p & 0 & -V_{sy} & V_{xy} & V_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & E_p & 0 & 0 & 0 & V_{zz} \\ \hline V_{ss}^* & -V_{sx}^* & -V_{sy}^* & 0 & E_s & 0 & 0 & 0 \\ V_{sx}^* & V_{xx}^* & V_{xy}^* & 0 & 0 & E_p & 0 & 0 \\ V_{sy}^* & V_{xy}^* & V_{yy}^* & 0 & 0 & 0 & E_p & 0 \\ 0 & 0 & 0 & V_{zz}^* & 0 & 0 & 0 & E_p \end{array} \right) \quad (5.51)$$

e

$$\mathbb{S}(\vec{k}) = \left(\begin{array}{cccc|cccc} 1 & 0 & 0 & 0 & S_{ss} & S_{sx} & S_{sy} & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & -S_{sx} & S_{xx} & S_{xy} & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & -S_{sy} & S_{xy} & S_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & S_{zz} \\ \hline S_{ss}^* & -S_{sx}^* & -S_{sy}^* & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ S_{sx}^* & S_{xx}^* & S_{xy}^* & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ S_{sy}^* & S_{xy}^* & S_{yy}^* & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & S_{zz}^* & 0 & 0 & 0 & 1 \end{array} \right). \quad (5.52)$$

5.4 Estrutura eletrônica do grafeno

Para obter a estrutura de bandas do grafeno, devemos resolver a Eq. (3.43), com as matrizes obtidas na seção anterior. Trata-se de um problema de autovalores generalizado [62] com matrizes hermitianas de ordem 8. Para simplificar a resolução, é conveniente notar que, nas matrizes $\mathbb{S}(\vec{k})$ e $\mathbb{H}(\vec{k})$, os orbitais p_z não estão acoplados com os orbitais s , p_x e p_y . Isto permite analisar: (i) as bandas associadas à mistura dos orbitais s , p_x e p_y e (ii) as bandas associadas aos orbitais p_z .

Tabela 5.1: Parâmetros tight binding para o grafeno [60].

Integrais de \hat{H} , em (eV)		Sobreposição	
$V_{ss\sigma}$	-6.769	$S_{ss\sigma}$	0.212
$V_{sp\sigma}$	5.580	$S_{sp\sigma}$	-0.102
$V_{pp\sigma}$	5.037	$S_{pp\sigma}$	-0.146
$V_{pp\pi}$	-3.033	$S_{pp\pi}$	0.129
E_s	-8.868		
E_p	0		

Os parâmetros usados no cálculo da estrutura de bandas do grafeno estão na Tabela 5.1. Vale destacar que os valores dos termos $V_{sp\sigma}$, $V_{pp\sigma}$, $S_{sp\sigma}$ e $S_{pp\sigma}$, apresentados nessa tabela, possuem sinais trocados em relação aos fornecidos por Saito *et al.* [60]. Isto ocorre porque esses autores usaram orbitais p_x invertidos na direção de x . Isso faz com que estas integrais troquem de sinal.

5.4.1 Bandas associadas aos orbitais s , p_x e p_y .

As bandas devidas aos orbitais s , p_x e p_y satisfazem a seguinte equação:

$$\left[\mathbb{H}_{s,p_x,p_y}(\vec{k}) - E(\vec{k})\mathbb{S}_{s,p_x,p_y}(\vec{k}) \right] \vec{c}_{s,p_x,p_y}(\vec{k}) = \vec{0}. \quad (5.53)$$

em que

$$\mathbb{H}_{s,p_x,p_y}(\vec{k}) = \left(\begin{array}{ccc|ccc} E_s & 0 & 0 & V_{ss} & V_{sx} & V_{sy} \\ 0 & E_p & 0 & -V_{sx} & V_{xx} & V_{xy} \\ 0 & 0 & E_p & -V_{sy} & V_{xy} & V_{yy} \\ \hline V_{ss}^* & -V_{sx}^* & -V_{sy}^* & E_s & 0 & 0 \\ V_{sx}^* & V_{xx}^* & V_{xy}^* & 0 & E_p & 0 \\ V_{sy}^* & V_{xy}^* & V_{yy}^* & 0 & 0 & E_p \end{array} \right), \quad (5.54)$$

$$\mathbb{S}_{s,p_x,p_y}(\vec{k}) = \left(\begin{array}{ccc|ccc} 1 & 0 & 0 & S_{ss} & S_{sx} & S_{sy} \\ 0 & 1 & 0 & -S_{sx} & S_{xx} & S_{xy} \\ 0 & 0 & 1 & -S_{sy} & S_{xy} & S_{yy} \\ \hline S_{ss}^* & -S_{sx}^* & -S_{sy}^* & 1 & 0 & 0 \\ S_{sx}^* & S_{xx}^* & S_{xy}^* & 0 & 1 & 0 \\ S_{sy}^* & S_{xy}^* & S_{yy}^* & 0 & 0 & 1 \end{array} \right) \quad (5.55)$$

e

$$\vec{c}_{s,p_x,p_y} = (c_{(1,s)}, c_{(1,p_x)}, c_{(1,p_y)}, c_{(2,s)}, c_{(2,p_x)}, c_{(2,p_y)}). \quad (5.56)$$

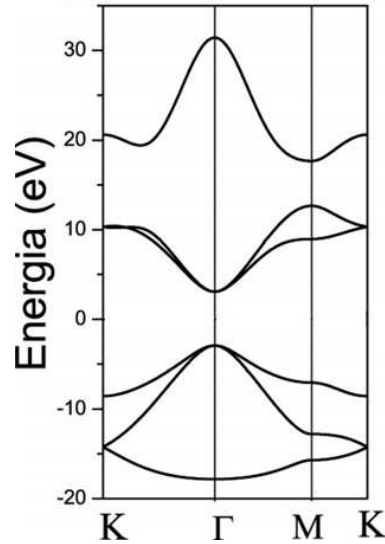


Figura 5.14: Estrutura de bandas do grafeno com uma base de orbitais s , p_x e p_y por átomo considerando $\mathbb{S} \neq \mathbb{I}$.

A Figura 5.14 mostra as seis bandas do grafeno que podem ser associadas aos orbitais s , p_x e p_y considerando $\mathbb{S} \neq \mathbb{I}$.

5.4.2 Bandas associadas aos orbitais p_z .

Em grande parte da literatura afirma-se que as propriedades mais relevantes do grafeno ocorrem devido a interações entre os orbitais p_z . Essas interações são do tipo $V_{pp\pi}$. Nesta seção é realizada uma breve discussão de algumas peculiaridades da estrutura de bandas obtidas destas interações e que as tornam interessantes do ponto de vista físico.

As bandas devidas aos orbitais p_z são as soluções da equação:

$$(\mathbb{H}_{p_z} - ES_{p_z})\vec{c}_{p_z} = \vec{0}, \quad (5.57)$$

em que

$$\mathbb{H}_{p_z} = \begin{pmatrix} E_p & V_{zz}(\vec{k}) \\ V_{zz}^*(\vec{k}) & E_p \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} E_p & V_{pp\pi}g_0(\vec{k}) \\ V_{pp\pi}g_0^*(\vec{k}) & E_p \end{pmatrix}, \quad (5.58)$$

$$S_{p_z} = \begin{pmatrix} 1 & S_{zz}(\vec{k}) \\ S_{zz}^*(\vec{k}) & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & S_{pp\pi}g_0(\vec{k}) \\ S_{pp\pi}g_0^*(\vec{k}) & 1 \end{pmatrix}. \quad (5.59)$$

e $\vec{c}_{p_z} = (c_{(1,p_z)}, c_{(2,p_z)})$. Portanto, as energias dessas bandas satisfazem:

$$\begin{vmatrix} E_p - E & (V_{pp\pi} - ES_{pp\pi})g_0(\vec{k}) \\ (V_{pp\pi} - ES_{pp\pi})g_0^*(\vec{k}) & E_p - E \end{vmatrix} = 0. \quad (5.60)$$

As soluções dessa equação são descritas abaixo e também podem ser verificadas na referências [60] e [63]:

$$E_{\pm}(\vec{k}) = \frac{E_p \mp V_{pp\pi}w(\vec{k})}{1 \mp S_{pp\pi}w(\vec{k})}, \quad (5.61)$$

com

$$\begin{aligned} w(\vec{k}) &= |g_0(\vec{k})| = \left| e^{i\vec{k}\cdot\vec{d}_1} + e^{i\vec{k}\cdot\vec{d}_2} + e^{i\vec{k}\cdot\vec{d}_3} \right| \\ &= \left| e^{ik_x d} + e^{i(-\frac{k_x}{2} + \frac{\sqrt{3}k_y}{2})d} + e^{i(-\frac{k_x}{2} - \frac{\sqrt{3}k_y}{2})d} \right| \\ &= \left| e^{\frac{3ik_x d}{2}} + 2 \cos\left(\frac{\sqrt{3}k_y d}{2}\right) \right|. \end{aligned} \quad (5.62)$$

Utilizando a Eq. (5.61) e os parâmetros fornecidos na Tabela 5.1 obtemos a estrutura de bandas mostrada na Figura 5.15. Nessa figura os símbolos π e π^* referem-se às bandas ligante e anti-ligante [60], respectivamente.

Analisando a estrutura de bandas apresentada na Figura 5.15 (a), verifica-se que as bandas π e π^* possuem degenerescência no ponto K , com energia E_p . Na Figura 5.15(b) constata-se, através da estrutura de bandas calculada sobre todos os pontos da primeira zona de Brillouin, a degenerescência das bandas nos pontos identificados pelo símbolo K . Esses pontos correspondem aos vetores de onda em que $w(\vec{k}) = 0$.

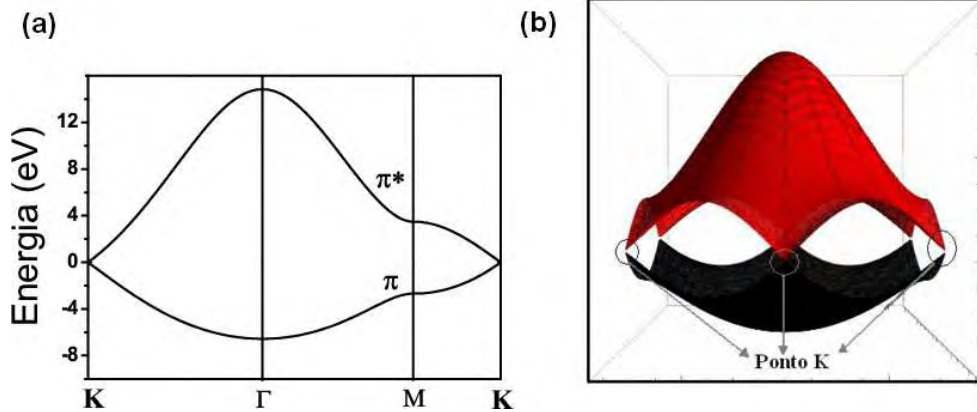


Figura 5.15: Estrutura de bandas do grafeno devido às interações dos estados $|p_z\rangle$: (a) calculada ao longo dos pontos de simetria Γ , M e K ; (b) calculada sobre todos os pontos da primeira zona de Brillouin.

A Figura 5.16 permite comparar (a) os nossos resultados com (b) os resultados obtidos por Malard *et al.* [64]. Esses autores calcularam a estrutura de bandas do grafeno através de método da Teoria do Funcional de Densidade (DFT), utilizando pseudopotencial e um conjunto de funções de base compostas de pseudo orbitais atômicos em uma Aproximação de Densidade Local (LDA). Na Figura 5.16 verifica-se uma boa concordância qualitativa entre os resultados.

5.4.3 O grafeno como semiconductor de gap nulo

A Figura 5.17(a) mostra as bandas obtidas com a base de oito orbitais atômicos considerando a sobreposição dos orbitais é desprezada, ou seja, $\mathbb{S} = \mathbb{I}$. Essa figura a contribuição de cada orbital atômico nas bandas de energia.

Destaca-se que a Figura 5.17(b) é uma sobreposição das Figuras 5.14 e 5.15(a). Como a célula unitária tem 8 elétrons de valência e cada estado de Bloch pode ser ocupado por dois elétrons, devido ao spin, a Figura 5.17 permite concluir que as quatro bandas abaixo do nível E_p ficam completamente ocupadas para temperatura $T \simeq 0$ K. Além

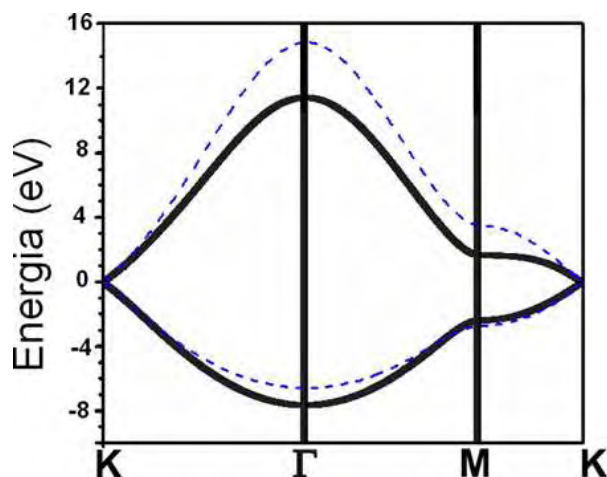


Figura 5.16: Estrutura de bandas do grafeno devido às interações dos estados $|p_z\rangle$: Nossos resultados (linhas tracejadas) e resultados reportados por Malard *et al.* [64] (linhas contínuas) obtidos através de método DFT pseudopotencial, usando um conjunto de funções de base compostas de pseudo orbitais atômicos, em uma aproximação de densidade local.

disso, as bandas acima de E_p ficam completamente vazias. Portanto, o nível E_p , em que se encontram as bandas π e π^* , é o nível de Fermi do grafeno.

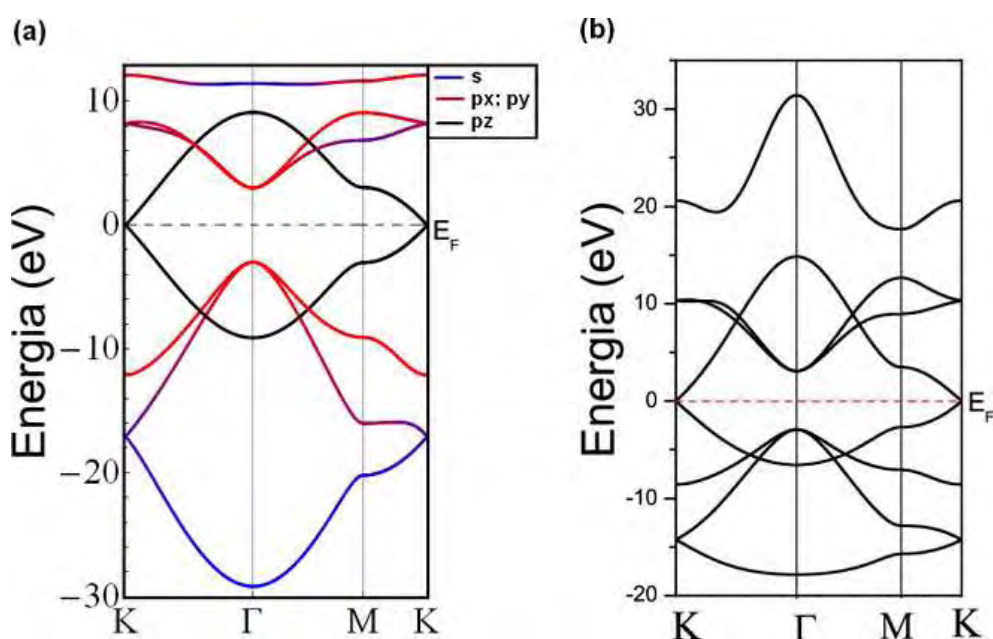


Figura 5.17: Estrutura de bandas do grafeno com uma base de orbitais s , p_x , p_y e p_z por átomo (a) desconsiderando a sobreposição entre orbitais ($S = \mathbb{I}$) e (b) considerando a sobreposição ($S \neq \mathbb{I}$).

O fato das bandas π e π^* se encontrarem no nível de Fermi poderia sugerir que o grafeno é um condutor. No entanto, verifica-se que a densidade de estados no nível de

Fermi é nula [60]. Isso está relacionado com o fato dos pontos em que a energia é $E_F = E_p$ serem aqueles equivalentes ao ponto K . Portanto, a condutividade do grafeno tende a zero quando $T \rightarrow 0\text{K}$. É por essa razão que o grafeno é classificado como semicondutor de gap nulo.

Também é interessante notar que se $w(\vec{k}_0) = 0$ então, para $\vec{k} \simeq \vec{k}_0$, obtemos:

$$\begin{aligned}
w(\vec{k}) &\simeq \left| \frac{3id}{2} e^{3ik_0,x\frac{d}{2}} (k_x - k_{0,x}) - \sqrt{3}d \operatorname{sen} \left(\frac{\sqrt{3}k_{0,y}d}{2} \right) (k_y - k_{0,y}) \right| \\
&= d\sqrt{3} \left| i\sqrt{3} \cos \left(\frac{\sqrt{3}k_{0,y}d}{2} \right) (k_x - k_{0,x}) + \operatorname{sen} \left(\frac{\sqrt{3}k_{0,y}d}{2} \right) (k_y - k_{0,y}) \right| \\
&= d\sqrt{3} \sqrt{3 \cos^2 \left(\frac{\sqrt{3}k_{0,y}d}{2} \right) (k_x - k_{0,x})^2 + \operatorname{sen}^2 \left(\frac{\sqrt{3}k_{0,y}d}{2} \right) (k_y - k_{0,y})^2} \\
&= \frac{3d}{2} |\vec{k} - \vec{k}_0|.
\end{aligned} \tag{5.63}$$

Portanto, substituindo na Eq. (5.61), concluímos que perto dos pontos \vec{k}_0 equivalentes a K , as bandas associadas aos orbitais p_z satisfazem:

$$\begin{aligned}
E_{\pm}(\vec{k}) &\simeq \frac{E_p \mp \frac{3}{2}dV_{pp\pi} |\vec{k} - \vec{k}_0|}{1 \mp \frac{3}{2}dS_{pp\pi} |\vec{k} - \vec{k}_0|} \\
&\simeq E_p \mp \frac{3}{2}d(V_{pp\pi} - E_p S_{pp\pi}) |\vec{k} - \vec{k}_0|.
\end{aligned} \tag{5.64}$$

Isso significa que as bandas p_z , perto de cada ponto K , têm a forma de um cone de revolução. Cada um desses cones é chamado de cone de Dirac.

Através de uma comparação qualitativa entre as estruturas de bandas apresentadas na Figura 5.18, verifica-se uma excelente concordância entre as bandas obtidas por Saito *et al.* [65], Figura 5.18 (a), com os cálculos de estrutura eletrônica realizados nesta seção e apresentados na Figura 5.18 (b).

5.4.4 Influência dos parâmetros tight binding na estrutura de bandas

Verifica-se através da Figura 5.19 que as bandas tipo σ não influenciam as bandas de tipo π o que justifica a análise apenas do comportamento das bandas π . Isso pode ser feito considerando, ou não, as interações de sobreposição da matriz $\mathbb{S}(\vec{k})$.

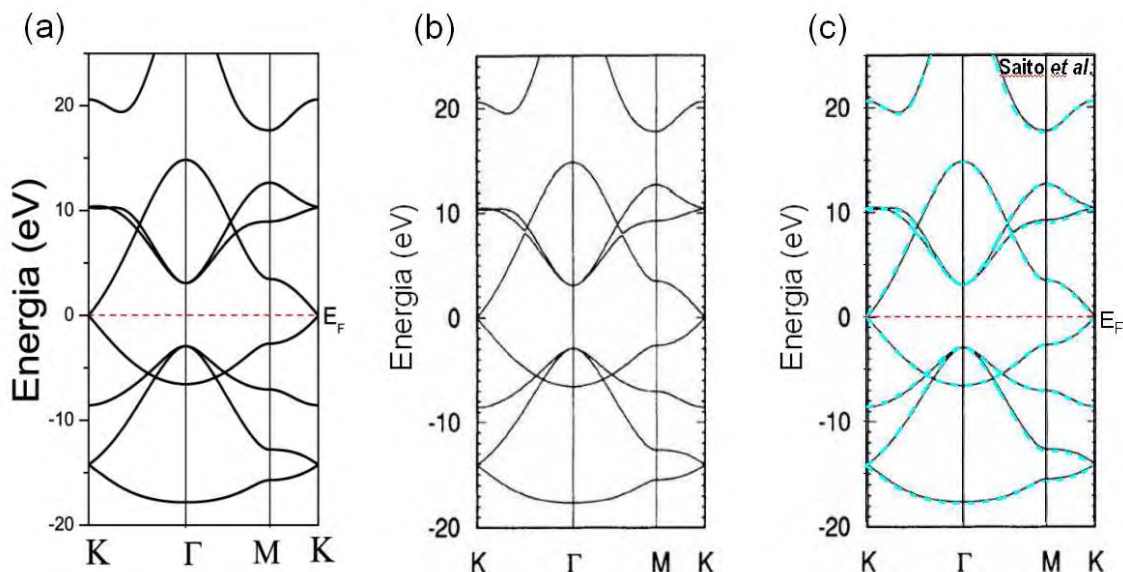


Figura 5.18: Estrutura de bandas do grafeno com uma base de orbitais s , p_x , p_y e p_z por átomo: (a) Nossos resultados, (b) resultados reportados por Saito *et al.* [65] e (c) comparação entre as estruturas de bandas apresentadas em (a) (linha tracejada) e (b) (linha contínua) .

Nesta notação as bandas denominadas de σ também possuem contribuições de interações do tipo π . De forma geral as bandas apresentadas na Figura 5.19 que são classificadas como σ contemplam todas as interações contidas no plano x, y entre os orbitais s , p_x , p_y .

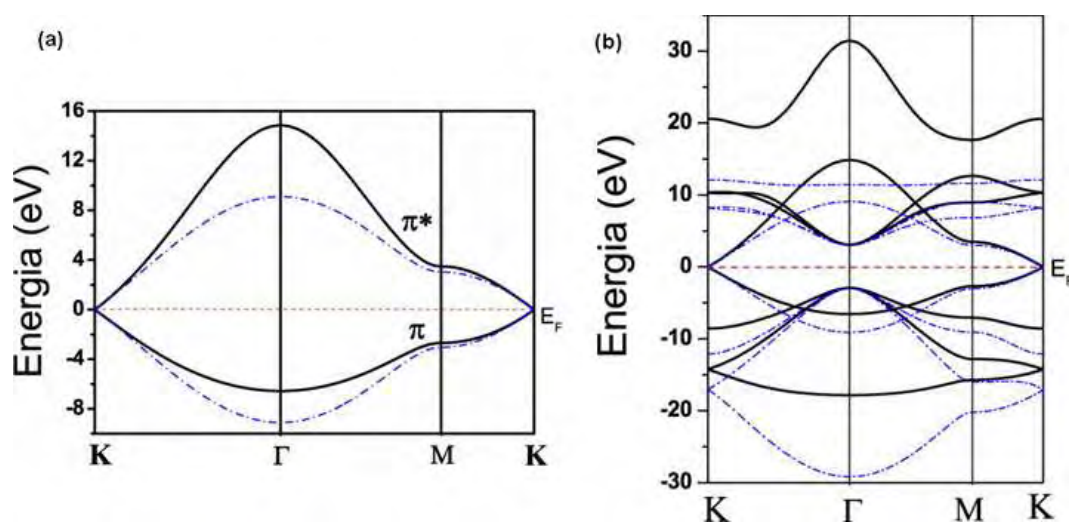


Figura 5.19: Sobreposição da estrutura de bandas do grafeno calculada desconsiderando as interações de sobreposição (linha tracejada) e considerando interações de sobreposição (linha contínua). (a) Bandas de energia referentes aos orbitais p_z . (b) Estrutura de bandas com uma base de orbitais s , p_x , p_y e p_z por átomo.

Através das estruturas de bandas calculadas é possível verificar o comportamento das bandas quando a matriz sobreposição não é a identidade. Uma mudança qualitativa nas formas das bandas com $\mathbb{S} = \mathbb{I}$ e $\mathbb{S} \neq \mathbb{I}$. Quantitativamente, ao considerar os efeitos da sobreposição entre os orbitais atômicos, percebe-se que há um deslocamento das bandas σ para energias maiores.

Analisando as bandas π não se verifica um deslocamento do nível de Fermi, não há quebra de degenerescência no ponto de K e as energias em suas proximidades também são pouco alteradas, como verificado no ponto M . Como este comportamento não se mantém para o ponto Γ , conclui-se que a influência da sobreposição entre os orbitais atômicos é mais efetiva na região do ponto Γ .

5.5 Conclusões parciais do capítulo

Em linhas gerais, pode-se afirmar através dos resultados obtidos, mediante a implementação cuidadosa do método tight binding, que este provê uma boa descrição da estrutura eletrônica do grafeno. Os cálculos realizados reproduziram as bandas as bandas reportadas por Saito *et al.* [60].

No estudo das bandas π , nossos resultados apresentam bom acordo qualitativo, com os resultados obtidos por Malard [64] que utilizou o método DFT pseudopotencial com um conjunto de funções de base compostas de pseudo orbitais atômicos em uma aproximação de densidade local (LDA).

Capítulo 6

Cálculo tight binding para cristais tridimensionais

6.1 Introdução

O entendimento da estrutura eletrônica e das propriedades ópticas e de transporte dos materiais semicondutores é de suma importância para o avanço tecnológico e vem possibilitando diversas aplicações nanotecnológicas em eletrônica de alto desempenho como lasers ultravioletas, diodos emissores de luz (LEDs) como os mostrados na Figura 6.1 [66] e detectores e amplificadores de alta potência [67]. Dentre essas aplicações destacam-se os dispositivos fabricados a base de nitretos (GaN, AlN e InN) [68].



Figura 6.1: LEDs confeccionados de GaN, dispositivo desenvolvido para emitir com maior luminosidade e consumindo menos eletricidade. (site <http://humods.com/labels/Alert.html> acessado em 09/11/2009).

Neste capítulo é calculada, através do método tight binding, a estrutura de bandas

do Diamante (C), Germânio (Ge), Arseneto de Gálio (GaAs) com estrutura zinblend e Nitreto de Gálio (GaN) com estrutura wurtzita. No decorrer do capítulo são destacadas algumas características do método, no que se refere à qualidade das bandas obtidas, em comparação com métodos *ab initio*.

6.2 Estrutura cristalina do Germânio e do Arseneto de Gálio

Tanto o Ge quanto o GaAs cristalizam com rede cúbica de face centrada e com uma base de dois átomos por célula unitária. No caso do Ge, os átomos da base são idênticos e a estrutura cristalina é classificada como diamante. No GaAs, a base consiste de um átomo de Ga (cátion) e um átomo de As (ânion), e a estrutura é chamada de zinblende. Assim, a estrutura de diamante pode ser vista como um caso particular da zinblende. Na Figura 6.2 (a) é mostrada uma célula unitária da estrutura zinblend, com rede CFC e base de dois átomos e a Figura 6.2 (b) ilustrada a primeira zona de Brillouin da rede CFC e mostra os pontos L, U, X, W e K . Se um dos átomos da base for colocado na origem ($\vec{t}_1 = \vec{0}$), o outro pode ser localizado pelo vetor ($\vec{t}_2 = \frac{a}{4}, \frac{a}{4}, \frac{a}{4}$), em que $a = 2.44 \text{ \AA}$ é o parâmetro de rede cristalina para o Ge e $a = 5.66 \text{ \AA}$ para o GaAs na temperatura ambiente. Dessa forma, os vizinhos mais próximos do átomo na origem são localizados pelos vetores $\vec{d}_{12}^{(1)} = (\frac{a}{4}, \frac{a}{4}, \frac{a}{4})$, $\vec{d}_{12}^{(2)} = (\frac{a}{4}, -\frac{a}{4}, -\frac{a}{4})$, $\vec{d}_{12}^{(3)} = (-\frac{a}{4}, \frac{a}{4}, -\frac{a}{4})$ e $\vec{d}_{12}^{(4)} = (-\frac{a}{4}, -\frac{a}{4}, \frac{a}{4})$. Quaisquer dois desses vetores formam entre si um ângulo de $\arccos(-\frac{1}{3}) \simeq 109,47^\circ$. Portanto, os quatro vetores de ligação apontam nas direções dos vértices de um tetraedro regular. Esse tipo de arranjo costuma-se associar com a hibridização sp^3 dos orbitais de cada átomo.

6.3 Matrizes do método tight binding para um cristal com estrutura zinblend

Como fizemos ao tratar cristais unidimensionais e bidimensionais, adotamos aqui algumas simplificações:

(1) desprezar a sobreposição entre orbitais de átomos diferentes. Conseqüentemente, a matriz $\mathbb{S}(\vec{k})$ é a matriz identidade e as energias procuradas são os autovalores de $\mathbb{H}(\vec{k})$.

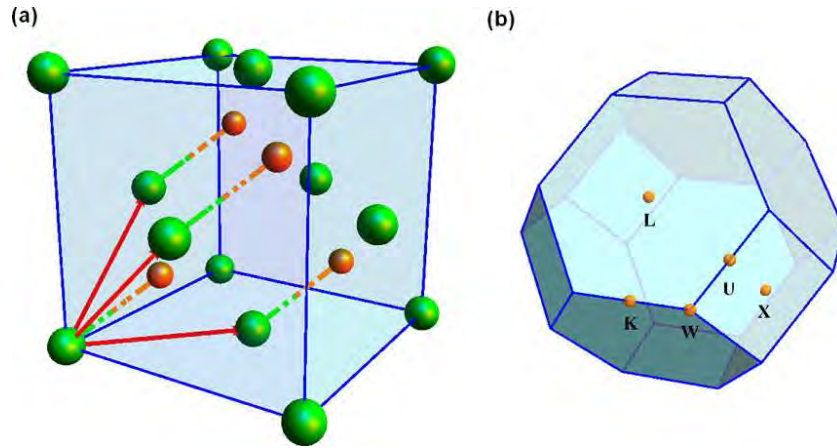


Figura 6.2: (a) Célula unitária primitiva da estrutura zincblend, com rede CFC e base de dois átomos. (b) Primeira zona de Brillouin da rede CFC. Nela são mostrados os pontos L , U , X , W e K .

(2) desprezar os elementos matriciais de \hat{H} entre orbitais além dos primeiros vizinhos. Como os primeiros vizinhos dos átomos de índice 1 têm índice 2, e vice-versa, em acordo com a Eq. (3.29), os blocos $\mathbb{H}_{11}(\vec{k})$ e $\mathbb{H}_{22}(\vec{k})$ são matrizes diagonais, com as energias dos orbitais na diagonal principal.

Também, usando os vetores $\vec{d}_{12}^{(1)}$, $\vec{d}_{12}^{(2)}$, $\vec{d}_{12}^{(3)}$ e $\vec{d}_{12}^{(4)}$ definidos na seção anterior, a Eq. (3.29) leva à seguinte expressão:

$$H_{(1,\mu),(2,\mu')}(\vec{k}) = \sum_{j=1}^4 e^{i\vec{k}\cdot\vec{d}_j} \langle \varphi_{\mu}^{(1)}(\vec{r}) | \hat{H} | \varphi_{\mu'}^{(2)}(\vec{r} - \vec{d}_j) \rangle. \quad (6.1)$$

Isto permite calcular os elementos do bloco $\mathbb{H}_{12}(\vec{k})$. Como \hat{H} é hermitiano, o bloco $\mathbb{H}_{21}(\vec{k})$ vale $\mathbb{H}_{12}^{\dagger}(\vec{k})$.

(3) os cristais que enquadramos na estrutura zincblend e cujas bandas pretendemos calcular são: diamante, germânio e arseneto de gálio. As estruturas eletrônicas dos átomos isolados que compõem esses materiais são:

- C: $1s^2 2s^2 2p^2$,
 - Ge: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$,
 - Ga: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^1$
- e
- As: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^3$,

e as camadas de valência são:

- C: $2s^2 2p^2$,
 - Ge: $3s^2 3p^2$,
 - Ga: $4s^2 4p^1$
- e
- As: $4s^2 4p^3$.

Embora orbitais que não fazem parte da camada de valência podem ter contribuições na estrutura de bandas desses materiais, usaremos somente os orbitais ns e np , em que $n = 2, 3$ e 4 para C, Ge, Ga e As, respectivamente. Desta maneira, o presente cálculo inclui os orbitais ns , np_x , np_y e np_z de cada átomo, e há 8 orbitais em cada célula unitária. Esse número é a dimensão da matriz $\mathbb{H}(\vec{k})$ (cada bloco é uma matriz 4×4) e, também, o número de bandas que resultam do cálculo tight binding.

No diamante e no germânio, os átomos de índices 1 e 2 são idênticos. Porém, no GaAs consideramos os índices 1 e 2 para os átomos de As e Ga, respectivamente. Os oito orbitais atômicos são denotados por $\varphi_{1,1}(\vec{r}) = s^{(1)}(\vec{r})$, $\varphi_{1,2}(\vec{r}) = p_x^{(1)}(\vec{r})$, $\varphi_{1,3}(\vec{r}) = p_y^{(1)}(\vec{r})$, $\varphi_{1,4}(\vec{r}) = p_z^{(1)}(\vec{r})$, $\varphi_{2,1}(\vec{r}) = s^{(2)}(\vec{r})$, $\varphi_{2,2}(\vec{r}) = p_x^{(2)}(\vec{r})$, $\varphi_{2,3}(\vec{r}) = p_y^{(2)}(\vec{r})$ e $\varphi_{2,4}(\vec{r}) = p_z^{(2)}(\vec{r})$. Dessa maneira, os blocos $\mathbb{H}_{11}(\vec{k})$ e $\mathbb{H}_{22}(\vec{k})$ têm as seguintes formas:

$$\mathbb{H}_{11}(k) = \begin{pmatrix} E_s^{(1)} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & E_p^{(1)} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & E_p^{(1)} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & E_p^{(1)} \end{pmatrix} \quad (6.2)$$

e

$$\mathbb{H}_{22}(k) = \begin{pmatrix} E_s^{(2)} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & E_p^{(2)} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & E_p^{(2)} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & E_p^{(2)} \end{pmatrix}. \quad (6.3)$$

Por sua vez, o bloco $\mathbb{H}_{12}(\vec{k})$ é representado em termos das integrais entre os orbitais

de átomos de índices diferentes :

$$\mathbb{H}_{12}(\vec{k}) = \begin{pmatrix} H_{s^{(1)},s^{(2)}} & H_{s^{(1)},p_x^{(2)}} & H_{s^{(1)},p_y^{(2)}} & H_{s^{(1)},p_z^{(2)}} \\ H_{p_x^{(1)},s^{(2)}} & H_{p_x^{(1)},p_x^{(2)}} & H_{p_x^{(1)},p_y^{(2)}} & H_{p_x^{(1)},p_z^{(2)}} \\ H_{p_y^{(1)},s^{(2)}} & H_{p_y^{(1)},p_x^{(2)}} & H_{p_y^{(1)},p_y^{(2)}} & H_{p_y^{(1)},p_z^{(2)}} \\ H_{p_z^{(1)},s^{(2)}} & H_{p_z^{(1)},p_x^{(2)}} & H_{p_z^{(1)},p_y^{(2)}} & H_{p_z^{(1)},p_z^{(2)}} \end{pmatrix}. \quad (6.4)$$

Com esses elementos, a matriz $\mathbb{H}(\vec{k})$ adota a seguinte forma:

$$\mathbb{H}(\vec{k}) = \left(\begin{array}{cccc|cccc} E_s^{(1)} & 0 & 0 & 0 & H_{s^{(1)},s^{(2)}} & H_{s^{(1)},p_x^{(2)}} & H_{s^{(1)},p_y^{(2)}} & H_{s^{(1)},p_z^{(2)}} \\ 0 & E_p^{(1)} & 0 & 0 & H_{p_x^{(1)},s^{(2)}} & H_{p_x^{(1)},p_x^{(2)}} & H_{p_x^{(1)},p_y^{(2)}} & H_{p_x^{(1)},p_z^{(2)}} \\ 0 & 0 & E_p^{(1)} & 0 & H_{p_y^{(1)},s^{(2)}} & H_{p_y^{(1)},p_x^{(2)}} & H_{p_y^{(1)},p_y^{(2)}} & H_{p_y^{(1)},p_z^{(2)}} \\ 0 & 0 & 0 & E_p^{(1)} & H_{p_z^{(1)},s^{(2)}} & H_{p_z^{(1)},p_x^{(2)}} & H_{p_z^{(1)},p_y^{(2)}} & H_{p_z^{(1)},p_z^{(2)}} \\ \hline H_{s^{(1)},s^{(2)}}^* & H_{p_x^{(1)},s^{(2)}}^* & H_{p_y^{(1)},s^{(2)}}^* & H_{p_z^{(1)},s^{(2)}}^* & E_s^{(2)} & 0 & 0 & 0 \\ H_{s^{(1)},p_x^{(2)}}^* & H_{p_x^{(1)},p_x^{(2)}}^* & H_{p_y^{(1)},p_x^{(2)}}^* & H_{p_z^{(1)},p_x^{(2)}}^* & 0 & E_p^{(2)} & 0 & 0 \\ H_{s^{(1)},p_y^{(2)}}^* & H_{p_x^{(1)},p_y^{(2)}}^* & H_{p_y^{(1)},p_y^{(2)}}^* & H_{p_z^{(1)},p_y^{(2)}}^* & 0 & 0 & E_p^{(2)} & 0 \\ H_{s^{(1)},p_z^{(2)}}^* & H_{p_x^{(1)},p_z^{(2)}}^* & H_{p_y^{(1)},p_z^{(2)}}^* & H_{p_z^{(1)},p_z^{(2)}}^* & 0 & 0 & 0 & E_p^{(2)} \end{array} \right). \quad (6.5)$$

Agora precisamos calcular os elementos de $\mathbb{H}_{12}(\vec{k})$. Devido à isotropia dos orbitais s e à simetria da estrutura cristalina, a integral $\langle s^{(1)}(\vec{r}) | s^{(2)}(\vec{r} - \vec{d}_j) \rangle$ não depende do índice j e será denotada $V_{ss\sigma}$. Portanto, segundo a Eq. (6.1), obtemos

$$H_{s^{(1)},s^{(2)}} = V_{ss\sigma} g_0(\vec{k}), \quad (6.6)$$

em que

$$g_0(\vec{k}) = \sum_{j=1}^4 e^{i\vec{k} \cdot \vec{d}_j}. \quad (6.7)$$

Devido à anisotropia dos orbitais p_x , p_y e p_z , o cálculo das restantes 15 integrais é mais complicado. As duas subseções que seguem mostram dois possíveis métodos para obtenção destas.

6.3.1 Método 1: Rotação do sistema de coordenadas no espaço

A rotação em questão pode ser feita de diferentes formas, desde que um dos novos eixos de coordenadas tenha a direção e sentido do vetor \vec{d}_j da ligação entre os átomos.

Denotamos por ϕ_j o ângulo que o vetor \vec{d}_j forma com o plano xy , e por θ_j , o ângulo entre sua projeção no plano xy , \vec{d}_{xy} , e o eixo x . Dessa forma, o versor com a direção e sentido de \vec{d}_j pode ser escrito da seguinte forma:

$$\hat{d}_j = \cos(\phi_j) \cos(\theta_j) \vec{i} + \cos(\phi_j) \text{sen}(\theta_j) \vec{j} + \text{sen}(\phi_j) \vec{k}. \quad (6.8)$$

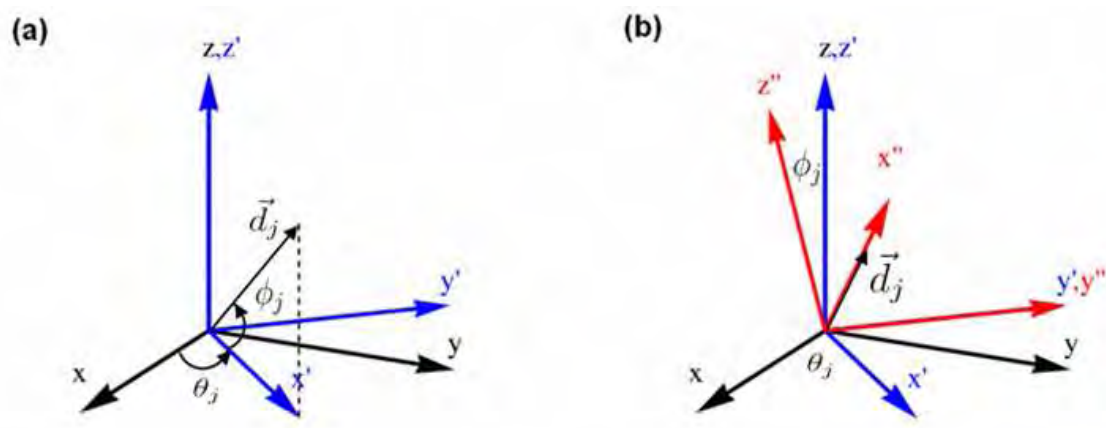


Figura 6.3: Rotações do sistema de coordenadas para alinhar os orbitais com a direção de ligação: (a) primeira etapa, com rotação no ângulo θ_j em torno do eixo z e (b) segunda etapa, com rotação no ângulo ϕ_j em torno do eixo y' .

É conveniente realizar a rotação do sistema de coordenadas em duas etapas, como ilustra a Figura 6.3. Na primeira, obtemos as coordenadas x' , y' e z' . Para isso, giramos os eixos x e y , no ângulo θ_j , em torno do eixo z . O eixo z' coincide com o eixo z . Portanto, as equações de transformação são:

$$\begin{cases} x = x' \cos(\theta_j) - y' \text{sen}(\theta_j) \\ y = x' \text{sen}(\theta_j) + y' \cos(\theta_j) \\ z = z'. \end{cases} \quad (6.9)$$

Na segunda etapa, obtemos as coordenadas x'' , y'' e z'' . Para isso, giramos os eixos x' e z' , no ângulo ϕ_j , em torno do eixo y' . O eixo y'' coincide com o eixo y' . Portanto, as equações de transformação são:

$$\begin{cases} x' = x'' \cos(\phi_j) - z'' \text{sen}(\phi_j) \\ y' = y'' \\ z' = x'' \text{sen}(\phi_j) + z'' \cos(\phi_j). \end{cases} \quad (6.10)$$

É importante notar que o eixo x'' fica alinhado com o vetor da ligação \vec{d}_j , enquanto os eixos y'' e z'' são perpendiculares à ligação. Combinando as duas etapas obtemos a rotação do sistema xyz para o sistema $x'' y'' z''$:

$$\begin{cases} x = [x'' \cos(\phi_j) - z'' \text{sen}(\phi_j)] \cos(\theta_j) - y'' \text{sen}(\theta_j) \\ y = [x'' \cos(\phi_j) - z'' \text{sen}(\phi_j)] \text{sen}(\theta_j) + y'' \cos(\theta_j) \\ z = x'' \text{sen}(\phi_j) + z'' \cos(\phi_j). \end{cases} \quad (6.11)$$

Levando em conta as Eqs. (2.10), (2.11) e (2.12) do Capítulo 2, as equações de transformação de coordenadas permitem obter p_x , p_y e p_z em termos de $p_{x''}$, $p_{y''}$ e $p_{z''}$, isto é:

$$\begin{cases} |p_x\rangle = a_j c_j |p_{x''}\rangle - b_j |p_{y''}\rangle - a_j f_j |p_{z''}\rangle \\ |p_y\rangle = b_j c_j |p_{x''}\rangle + a_j |p_{y''}\rangle - b_j f_j |p_{z''}\rangle \\ |p_z\rangle = f_j |p_{x''}\rangle + c_j |p_{z''}\rangle, \end{cases} \quad (6.12)$$

em que $a_j = \cos(\theta_j)$, $b_j = \text{sen}(\theta_j)$, $c_j = \cos(\phi_j)$ e $f_j = \text{sen}(\phi_j)$.

É importante salientar que apenas os orbitais são rotacionados, os núcleos atômicos permanecem nas suas posições. Uma vez conhecida a relação entre os orbitais originais e os orbitais alinhados com a ligação interatômica, podemos obter os seguintes elementos matriciais do Hamiltoniano:

$$\langle s^{(1)}(\vec{r}) | \hat{H} | p_x^{(2)}(\vec{r} - \vec{d}_j) \rangle = a_j c_j \langle s^{(1)} | \hat{H} | p_{x''}^{(2)} \rangle - b_j \langle s^{(1)} | \hat{H} | p_{y''}^{(2)} \rangle - a_j f_j \langle s^{(1)} | \hat{H} | p_{z''}^{(2)} \rangle, \quad (6.13)$$

$$\langle s^{(1)}(\vec{r}) | \hat{H} | p_y^{(2)}(\vec{r} - \vec{d}_j) \rangle = b_j c_j \langle s^{(1)} | \hat{H} | p_{x''}^{(2)} \rangle + a_j \langle s^{(1)} | \hat{H} | p_{y''}^{(2)} \rangle - b_j f_j \langle s^{(1)} | \hat{H} | p_{z''}^{(2)} \rangle, \quad (6.14)$$

$$\langle s^{(1)}(\vec{r}) | \hat{H} | p_z^{(2)}(\vec{r} - \vec{d}_j) \rangle = f_j \langle s^{(1)} | \hat{H} | p_{x''}^{(2)} \rangle + c_j \langle s^{(1)} | \hat{H} | p_{z''}^{(2)} \rangle, \quad (6.15)$$

$$\langle p_x^{(1)}(\vec{r}) | \hat{H} | s^{(2)}(\vec{r} - \vec{d}_j) \rangle = a_j c_j \langle p_{x''}^{(1)} | \hat{H} | s^{(2)} \rangle - b_j \langle p_{y''}^{(1)} | \hat{H} | s^{(2)} \rangle - a_j f_j \langle p_{z''}^{(1)} | \hat{H} | s^{(2)} \rangle, \quad (6.16)$$

$$\begin{aligned} & \langle p_x^{(1)}(\vec{r}) | \hat{H} | p_x^{(2)}(\vec{r} - \vec{d}_j) \rangle \\ &= (a_j c_j)^2 \langle p_{x''}^{(1)} | \hat{H} | p_{x''}^{(2)} \rangle - a_j b_j c_j \langle p_{x''}^{(1)} | \hat{H} | p_{y''}^{(2)} \rangle - a_j^2 f_j c_j \langle p_{x''}^{(1)} | \hat{H} | p_{z''}^{(2)} \rangle \\ & \quad - a_j b_j c_j \langle p_{y''}^{(1)} | \hat{H} | p_{x''}^{(2)} \rangle + b_j^2 \langle p_{y''}^{(1)} | \hat{H} | p_{y''}^{(2)} \rangle - a_j b_j f_j \langle p_{y''}^{(1)} | \hat{H} | p_{z''}^{(2)} \rangle \\ & \quad - a_j^2 c_j f_j \langle p_{z''}^{(1)} | \hat{H} | p_{x''}^{(2)} \rangle + a_j b_j f_j \langle p_{z''}^{(1)} | \hat{H} | p_{y''}^{(2)} \rangle + (a_j f_j)^2 \langle p_{z''}^{(1)} | \hat{H} | p_{z''}^{(2)} \rangle, \end{aligned} \quad (6.17)$$

$$\begin{aligned}
& \langle p_x^{(1)}(\vec{r}) | \hat{H} | p_y^{(2)}(\vec{r} - \vec{d}_j) \rangle \\
= & a_j b_j c_j^2 \langle p_{x''}^{(1)} | \hat{H} | p_{x''}^{(2)} \rangle + a_j^2 \langle p_{x''}^{(1)} | \hat{H} | p_{y''}^{(2)} \rangle - a_j b_j c_j f_j \langle p_{x''}^{(1)} | \hat{H} | p_{z''}^{(2)} \rangle \\
& - b_j^2 c_j \langle p_{z''}^{(1)} | \hat{H} | p_{x''}^{(2)} \rangle - a_j b_j \langle p_{y''}^{(1)} | \hat{H} | p_{y''}^{(2)} \rangle - b_j^2 f_j \langle p_{y''}^{(1)} | \hat{H} | p_{z''}^{(2)} \rangle \\
& - a_j b_j c_j f_j \langle p_{z''}^{(1)} | \hat{H} | p_{x''}^{(2)} \rangle + a_j^2 f_j \langle p_{z''}^{(1)} | \hat{H} | p_{y''}^{(2)} \rangle + a_j b_j f_j^2 \langle p_{z''}^{(1)} | \hat{H} | p_{z''}^{(2)} \rangle, \tag{6.18}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \langle p_y^{(1)}(\vec{r}) | \hat{H} | p_y^{(2)}(\vec{r} - \vec{d}_j) \rangle \\
= & (b_j c_j)^2 \langle p_{x''}^{(1)} | \hat{H} | p_{x''}^{(2)} \rangle + a_j b_j c_j \langle p_{x''}^{(1)} | \hat{H} | p_{y''}^{(2)} \rangle - b_j^2 c_j f_j \langle p_{x''}^{(1)} | \hat{H} | p_{z''}^{(2)} \rangle \\
& + a_j b_j c_j \langle p_{z''}^{(1)} | \hat{H} | p_{x''}^{(2)} \rangle + a_j^2 \langle p_{y''}^{(1)} | \hat{H} | p_{y''}^{(2)} \rangle - a_j b_j f_j \langle p_{y''}^{(1)} | \hat{H} | p_{z''}^{(2)} \rangle \\
& - b_j^2 c_j f_j \langle p_{z''}^{(1)} | \hat{H} | p_{x''}^{(2)} \rangle - a_j b_j f_j \langle p_{z''}^{(1)} | \hat{H} | p_{y''}^{(2)} \rangle + (b_j f_j)^2 \langle p_{z''}^{(1)} | \hat{H} | p_{z''}^{(2)} \rangle \tag{6.19}
\end{aligned}$$

e

$$\begin{aligned}
\langle p_z^{(1)}(\vec{r}) | \hat{H} | p_z^{(2)}(\vec{r} - \vec{d}_j) \rangle &= f_j^2 \langle p_{x''}^{(1)} | \hat{H} | p_{x''}^{(2)} \rangle + c_j f_j \langle p_{x''}^{(1)} | \hat{H} | p_{z''}^{(2)} \rangle + c_j f_j \langle p_{z''}^{(1)} | \hat{H} | p_{x''}^{(2)} \rangle + \\
& + c_j^2 \langle p_{z''}^{(1)} | \hat{H} | p_{z''}^{(2)} \rangle. \tag{6.20}
\end{aligned}$$

De forma análoga, utilizando as relações apresentadas na Eq. (6.12) obtemos, as integrais $\langle p_x^{(1)}(\vec{r}) | \hat{H} | p_z^{(2)}(\vec{r} - \vec{d}_j) \rangle$, $\langle p_y^{(1)}(\vec{r}) | \hat{H} | s^{(2)}(\vec{r} - \vec{d}_j) \rangle$, $\langle p_y^{(1)}(\vec{r}) | \hat{H} | p_x^{(2)}(\vec{r} - \vec{d}_j) \rangle$, $\langle p_y^{(1)}(\vec{r}) | \hat{H} | p_z^{(2)}(\vec{r} - \vec{d}_j) \rangle$, $\langle p_z^{(1)}(\vec{r}) | \hat{H} | s^{(2)}(\vec{r} - \vec{d}_j) \rangle$, $\langle p_z^{(1)}(\vec{r}) | \hat{H} | p_x^{(2)}(\vec{r} - \vec{d}_j) \rangle$ e $\langle p_z^{(1)}(\vec{r}) | \hat{H} | p_y^{(2)}(\vec{r} - \vec{d}_j) \rangle$ em função dos orbitais rotacionados.

Para simplificar as Eqs. (6.13) à (6.20), é conveniente notar que o potencial da estrutura zincblend tem simetria de reflexão em relação ao plano vertical que contém o vetor \vec{d}_j . Esse é o plano $x''z''$, em relação ao qual os estados $s^{(1)}(\vec{r})$, $p_{x''}^{(2)}(\vec{r})$, $p_{z''}^{(2)}(\vec{r})$, $s^{(2)}(\vec{r} - \vec{d}_j)$, $p_{x''}^{(2)}(\vec{r} - \vec{d}_j)$ e $p_{z''}^{(2)}(\vec{r} - \vec{d}_j)$ são simétricos. Ao mesmo tempo os estados $p_{y''}^{(2)}(\vec{r})$ e $p_{y''}^{(2)}(\vec{r} - \vec{d}_j)$ são antissimétricos. Portanto, as integrais $\langle s^{(1)} | \hat{H} | p_{y''}^{(2)} \rangle$, $\langle p_{y''}^{(1)} | \hat{H} | s^{(2)} \rangle$, $\langle p_{x''}^{(1)} | \hat{H} | p_{y''}^{(2)} \rangle$, $\langle p_{y''}^{(1)} | \hat{H} | p_{x''}^{(2)} \rangle$, $\langle p_{y''}^{(1)} | \hat{H} | p_{z''}^{(2)} \rangle$ e $\langle p_{z''}^{(1)} | \hat{H} | p_{y''}^{(2)} \rangle$ são nulas.

Para avaliar as integrais $\langle s^{(1)} | \hat{H} | p_{z''}^{(2)} \rangle$, $\langle p_{z''}^{(1)} | \hat{H} | s^{(2)} \rangle$, $\langle p_{x''}^{(1)} | \hat{H} | p_{z''}^{(2)} \rangle$ e $\langle p_{z''}^{(1)} | \hat{H} | p_{x''}^{(2)} \rangle$ é importante levar em conta a simetria de rotação de ordem 3 (para giros em múltiplos de 120°), em torno do eixo que une os átomos de índices 1 e 2. O vetor \vec{d}_j tem a direção desse eixo de simetria. Então, focando na dependência com o azimute, φ , em volta de \vec{d}_j o potencial tem a forma $\sum_m e^{i3m\varphi} A_m$. Além disso, os orbitais s e $p_{x''}$ não dependem de φ enquanto o orbital $p_{z''}$ é uma combinação linear de $e^{i\varphi}$ e $e^{-i\varphi}$. Portanto, as quatro integrais que interessam são combinações lineares de integrais da forma.

$$\int_0^{2\pi} e^{(3m\pm 1)i\varphi} \varphi, \tag{6.21}$$

que são todas nulas. Concluimos que as integrais $\langle s^{(1)} | \hat{H} | p_{z''}^{(2)} \rangle$, $\langle p_{z''}^{(1)} | \hat{H} | s^{(2)} \rangle$, $\langle p_{x''}^{(1)} | \hat{H} | p_{z''}^{(2)} \rangle$ e $\langle p_{z''}^{(1)} | \hat{H} | p_{x''}^{(2)} \rangle$ são nulas.

As integrais não-nulas correspondem a interações σ e π e têm a seguinte forma:

$$\langle s^{(1)} | \hat{H} | s^{(2)} \rangle = V_{ss\sigma}, \quad (6.22)$$

$$\langle s^{(1)} | \hat{H} | p_{x''}^{(2)} \rangle = V_{sp\sigma}^{1,2}, \quad (6.23)$$

$$\langle p_{x''}^{(1)} | \hat{H} | s^{(2)} \rangle = -V_{sp\sigma}^{2,1}, \quad (6.24)$$

$$\langle p_{x''}^{(1)} | \hat{H} | p_{x''}^{(2)} \rangle = V_{pp\sigma}, \quad (6.25)$$

$$\langle p_{y''}^{(1)} | \hat{H} | p_{y''}^{(2)} \rangle = V_{pp\pi} \quad (6.26)$$

e

$$\langle p_{z''}^{(1)} | \hat{H} | p_{z''}^{(2)} \rangle = V_{pp\pi}. \quad (6.27)$$

Reescrevendo as interações no novo sistema de coordenadas, temos:

$$\langle s^{(1)} | \hat{H} | p_x^{(2)} \rangle = a_j c_j V_{sp\sigma}^{1,2}, \quad (6.28)$$

$$\langle s^{(1)} | \hat{H} | p_y^{(2)} \rangle = b_j c_j V_{sp\sigma}^{1,2}, \quad (6.29)$$

$$\langle s^{(1)} | \hat{H} | p_z^{(2)} \rangle = f_j V_{sp\sigma}^{1,2}, \quad (6.30)$$

$$\langle p_x^{(1)} | \hat{H} | s^{(2)} \rangle = -a_j c_j V_{sp\sigma}^{2,1}, \quad (6.31)$$

$$\langle p_x^{(1)} | \hat{H} | p_x^{(2)} \rangle = (a_j c_j)^2 V_{pp\sigma} + b_j^2 V_{pp\pi} + (a_j f_j)^2 V_{pp\pi}, \quad (6.32)$$

$$\langle p_x^{(1)} | \hat{H} | p_y^{(2)} \rangle = a_j b_j c_j^2 V_{pp\sigma} - a_j b_j V_{pp\pi} + a_j b_j f_j^2 V_{pp\pi} = a_j b_j c_j^2 V_{pp\sigma} - c_j^2 V_{pp\pi}, \quad (6.33)$$

$$\langle p_x^{(1)} | \hat{H} | p_z^{(2)} \rangle = a_j c_j f_j (V_{pp\sigma} - V_{pp\pi}), \quad (6.34)$$

$$\langle p_y^{(1)} | \hat{H} | s^{(2)} \rangle = -b_j c_j V_{sp\sigma}^{2,1}, \quad (6.35)$$

$$\langle p_y^{(1)} | \hat{H} | p_x^{(2)} \rangle = a_j b_j c_j^2 V_{pp\sigma} - a_j b_j V_{pp\pi} + a_j b_j f_j^2 V_{pp\pi} = a_j b_j c_j^2 V_{pp\sigma} - c_j^2 V_{pp\pi}, \quad (6.36)$$

$$\langle p_y^{(1)} | \hat{H} | p_y^{(2)} \rangle = (b_j c_j)^2 V_{pp\sigma} + a_j^2 V_{pp\pi} + (b_j f_j)^2 V_{pp\pi}, \quad (6.37)$$

$$\langle p_y^{(1)} | \hat{H} | p_z^{(2)} \rangle = b_j c_j f_j (V_{pp\sigma} - V_{pp\pi}), \quad (6.38)$$

$$\langle p_z^{(1)} | \hat{H} | s^{(2)} \rangle = -f_j V_{sp\sigma}^{2,1}, \quad (6.39)$$

$$\langle p_z^{(1)} | \hat{H} | p_x^{(2)} \rangle = a_j c_j f_j (V_{pp\sigma} - V_{pp\pi}), \quad (6.40)$$

$$\langle p_z^{(1)} | \hat{H} | p_y^{(2)} \rangle = b_j c_j f_j (V_{pp\sigma} - V_{pp\pi}) \quad (6.41)$$

e

$$\langle p_z^{(1)} | \hat{H} | p_z^{(2)} \rangle = d_j^2 V_{pp\sigma} + c_j^2 V_{pp\pi}. \quad (6.42)$$

Combinando a Eq. (6.1) com as equações da (6.28) à (6.42), obtemos elementos não-nulos da matriz $\mathbb{H}(\vec{k})$, isto é:

$$H_{s^{(1)}, p_x^{(2)}} = V_{sp\sigma}^{1,2} \sum_{j=1}^4 a_j c_j e^{i\vec{k} \cdot \vec{d}_j}, \quad (6.43)$$

$$H_{s^{(1)}, p_y^{(2)}} = V_{sp\sigma}^{1,2} \sum_{j=1}^4 b_j c_j e^{i\vec{k} \cdot \vec{d}_j}, \quad (6.44)$$

$$H_{s^{(1)}, p_z^{(2)}} = V_{sp\sigma}^{1,2} \sum_{j=1}^4 f_j e^{i\vec{k} \cdot \vec{d}_j}, \quad (6.45)$$

$$H_{p_x^{(1)}, s^{(2)}} = -V_{sp\sigma}^{2,1} \sum_{j=1}^4 a_j c_j e^{i\vec{k} \cdot \vec{d}_j}, \quad (6.46)$$

$$H_{p_x^{(1)}, p_x^{(2)}} = V_{pp\sigma} \sum_{j=1}^4 a_j^2 c_j^2 e^{i\vec{k} \cdot \vec{d}_j} + V_{pp\pi} \sum_{j=1}^4 (b_j^2 + a_j^2 f_j^2) e^{i\vec{k} \cdot \vec{d}_j}, \quad (6.47)$$

$$H_{p_x^{(1)}, p_y^{(2)}} = V_{pp\sigma} \sum_{j=1}^4 a_j b_j c_j^2 e^{i\vec{k} \cdot \vec{d}_j} - V_{pp\pi} \sum_{j=1}^4 c_j^2 e^{i\vec{k} \cdot \vec{d}_j}, \quad (6.48)$$

$$H_{p_x^{(1)}, p_z^{(2)}} = (V_{pp\sigma} - V_{pp\pi}) \sum_{j=1}^4 a_j c_j f_j e^{i\vec{k} \cdot \vec{d}_j}, \quad (6.49)$$

$$H_{p_y^{(1)}, s^{(2)}} = -V_{sp\sigma}^{2,1} \sum_{j=1}^4 b_j c_j e^{i\vec{k} \cdot \vec{d}_j}, \quad (6.50)$$

$$H_{p_y^{(1)}, p_x^{(2)}} = V_{pp\sigma} \sum_{j=1}^4 a_j b_j c_j^2 e^{i\vec{k} \cdot \vec{d}_j} - V_{pp\pi} \sum_{j=1}^4 c_j^2 e^{i\vec{k} \cdot \vec{d}_j}, \quad (6.51)$$

$$H_{p_y^{(1)}, p_y^{(2)}} = V_{pp\sigma} \sum_{j=1}^4 b_j^2 c_j^2 e^{i\vec{k} \cdot \vec{d}_j} + V_{pp\pi} \sum_{j=1}^4 (a_j^2 + b_j^2 f_j^2) e^{i\vec{k} \cdot \vec{d}_j}, \quad (6.52)$$

$$H_{p_y^{(1)}, p_z^{(2)}} = (V_{pp\sigma} - V_{pp\pi}) \sum_{j=1}^4 b_j c_j f_j e^{i\vec{k} \cdot \vec{d}_j}, \quad (6.53)$$

$$H_{p_z^{(1)}, s^{(2)}} = -V_{sp\sigma}^{2,1} \sum_{j=1}^4 f_j e^{i\vec{k} \cdot \vec{d}_j}, \quad (6.54)$$

$$H_{p_z^{(1)}, p_x^{(2)}} = (V_{sp\sigma}^{1,2} - V_{sp\pi}^{1,2}) \sum_{j=1}^4 a_j c_j f_j e^{i\vec{k} \cdot \vec{d}_j}, \quad (6.55)$$

$$H_{p_z^{(1)}, p_y^{(2)}} = (V_{pp\sigma} - V_{pp\pi}) \sum_{j=1}^4 b_j c_j f_j e^{i\vec{k} \cdot \vec{d}_j} \quad (6.56)$$

e

$$H_{p_z^{(1)}, p_z^{(2)}} = V_{pp\sigma} \sum_{j=1}^4 f_j^2 e^{i\vec{k} \cdot \vec{d}_j} + V_{pp\pi} \sum_{j=1}^4 c_j^2 e^{i\vec{k} \cdot \vec{d}_j}. \quad (6.57)$$

Na seção que segue é apresentada uma maneira alternativa para determinar os elementos matriciais de \hat{H} .

6.3.2 Método 2: Tratamento vetorial

As idéias apresentadas nesta seção baseiam-se no Capítulo 6 do livro “Electronic Structure of Materials” do autor A.P. Sutton [39]. Primeiramente determinamos os valores das integrais da forma $\langle s^{(1)}(\vec{r}) | \hat{H} | p_u^{(2)}(\vec{r} - \vec{d}_j) \rangle$, em que o índice u pode ser x , y ou z . De acordo com isso, \hat{u} é o versor de um dos eixos de coordenadas. Para simplificar as expressões,

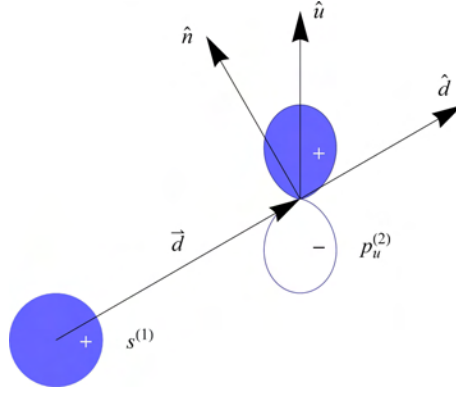


Figura 6.4: Representação esquemática dos orbitais $s^{(1)}(\vec{r})$ e $p_u^{(2)}(\vec{r}-\vec{d}_j)$ em que o índice u pode ser x, y ou z . Também são mostrados os vetores \hat{u} , \hat{d} e \hat{n}

introduzimos também o vetor \hat{d} , que tem a direção e o sentido de \vec{d} e o vetor \hat{n} que é perpendicular a \hat{d} e coplanar com \hat{u} e \hat{d} . Essa situação é ilustrada na Figura 6.4.

Como fizemos na Seção 5.3, o orbital $|p_u\rangle$ pode ser expressado como combinação linear dos orbitais $|p_d\rangle$ e $|p_n\rangle$, que são mostrados esquematicamente na Figura 6.5. Nessas condições, a Eq. (5.4) e a Figura 5.7 permitem escrever

$$|p_u^{(2)}\rangle = (\hat{u} \cdot \hat{d})|p_d^{(2)}\rangle + (\hat{u} \cdot \hat{n})|p_n^{(2)}\rangle. \quad (6.58)$$

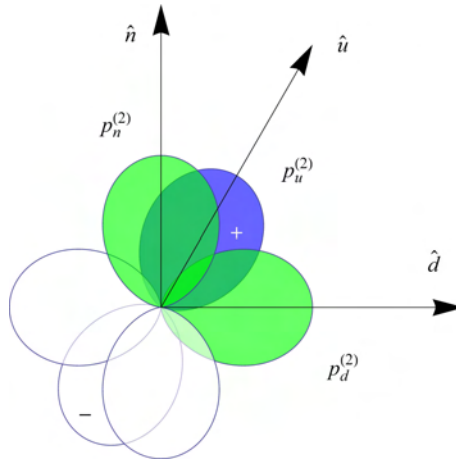


Figura 6.5: Projeção de p_u ao longo dos vetores unitários \hat{d} e \hat{n} .

Portanto, as integrais tomam a seguinte forma:

$$\langle s^{(1)}|\hat{H}|p_u^{(2)}\rangle = (\hat{u} \cdot \hat{d})\langle s^{(1)}|\hat{H}|p_d^{(2)}\rangle + (\hat{u} \cdot \hat{n})\langle s^{(1)}|\hat{H}|p_n^{(2)}\rangle. \quad (6.59)$$

De um lado, $\langle s^{(1)}|\hat{H}|p_d^{(2)}\rangle = V_{sp\sigma}^{1,2}$, e do outro lado $\langle s^{(1)}|\hat{H}|p_n^{(2)}\rangle = 0$. A anulação desta segunda integral justifica-se pela simetria de rotação do cristal em torno do eixo que

contém os átomos em questão, e pela dependência angular dos orbitais $\langle s^{(1)} |$ e $|p_n^{(2)}\rangle$ (ver seção anterior). Conseqüentemente, obtemos:

$$\langle s^{(1)} | \hat{H} | p_u^{(2)} \rangle = d_u V_{sp\sigma}^{1,2}, \quad (6.60)$$

em que $d_u = \hat{u} \cdot \hat{d}$ mede a projeção da \hat{d} na direção de \hat{u} .

Analogamente, obtemos as integrais da forma:

$$\langle p_u^{(1)} | \hat{H} | s^{(2)} \rangle = (\hat{u} \cdot \hat{d}) \langle p_d^{(1)} | \hat{H} | s^{(2)} \rangle + (\hat{u} \cdot \hat{n}) \langle p_n^{(1)} | \hat{H} | s^{(2)} \rangle, \quad (6.61)$$

em que $\langle p_d^{(1)} | \hat{H} | s^{(2)} \rangle = -V_{sp\sigma}^{2,1}$ e $\langle p_n^{(1)} | \hat{H} | s^{(2)} \rangle = 0$. Portanto, temos:

$$\langle p_u^{(1)} | \hat{H} | s^{(2)} \rangle = -d_u V_{sp\sigma}^{2,1}. \quad (6.62)$$

As mesmas idéias podem ser aplicadas para calcular as integrais da forma $\langle p_{u_1}^{(1)} | \hat{H} | p_{u_2}^{(2)} \rangle$, em que os índices u_1 e u_2 podem tomar os valores x, y ou z . Convenientemente, usamos os versores \hat{u}_1 e \hat{u}_2 , e definimos os vetores \hat{n}_1 e \hat{n}_2 . O vetor \hat{n}_1 é perpendicular a \hat{d} e é coplanar com \hat{d} e \hat{u}_1 , enquanto $\hat{n}_2 = \hat{d} \times \hat{n}_1$. Notamos que \hat{n}_2 é perpendicular a \hat{d} e a \hat{n}_1 . A Figura 6.6 ilustra a disposição dos vetores \vec{d} , \hat{d} , \hat{u}_1 , \hat{u}_2 , \hat{n}_1 e \hat{n}_2 .

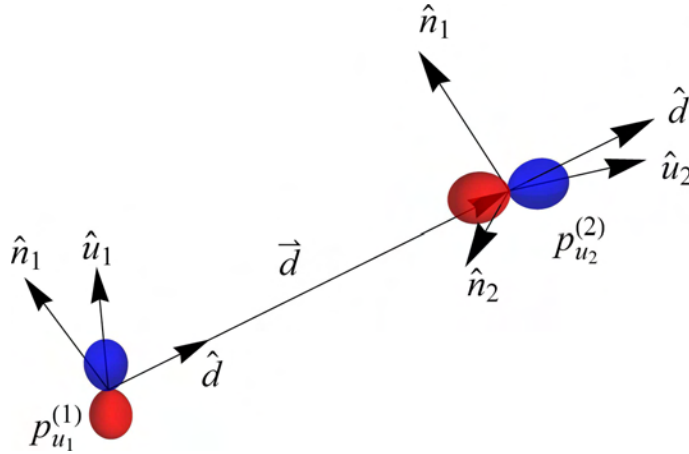


Figura 6.6: (a) Representação esquemática dos orbitais $|p_{u_1}^{(1)}\rangle$ e $|p_{u_2}^{(2)}\rangle$ e dos vetores \vec{d} , \hat{d} , \hat{u}_1 , \hat{u}_2 , \hat{n}_1 e \hat{n}_2 .

Projetando o orbital $|p_{u_1}^{(1)}\rangle$ nas direções \hat{d} e \hat{n}_1 , temos

$$|p_{u_1}^{(1)}\rangle = (\hat{u}_1 \cdot \hat{d}) |p_d^{(1)}\rangle + (\hat{u}_1 \cdot \hat{n}_1) |p_{n_1}^{(1)}\rangle, \quad (6.63)$$

e projetando $|p_{u_2}^{(2)}\rangle$ nas direções \hat{d} , \hat{n}_1 e \hat{n}_2 obtemos

$$|p_{u_2}^{(2)}\rangle = (\hat{u}_2 \cdot \hat{d}) |p_d^{(2)}\rangle + (\hat{u}_2 \cdot \hat{n}_1) |p_{n_1}^{(2)}\rangle + (\hat{u}_2 \cdot \hat{n}_2) |p_{n_2}^{(2)}\rangle. \quad (6.64)$$

Os elementos da matriz hamiltoniana que representam as interações entre os estados $|p\rangle$ têm a seguinte forma:

$$\begin{aligned} \langle p_{u_1}^{(1)} | \hat{H} | p_{u_2}^{(2)} \rangle &= (\hat{u}_1 \cdot \hat{d})(\hat{u}_2 \cdot \hat{d}) \langle p_d^{(1)} | \hat{H} | p_d^{(2)} \rangle + (\hat{u}_1 \cdot \hat{d})(\hat{u}_2 \cdot \hat{n}_1) \langle p_d^{(1)} | \hat{H} | p_{n_1}^{(2)} \rangle + \\ &+ (\hat{u}_1 \cdot \hat{d})(\hat{u}_2 \cdot \hat{n}_2) \langle p_d^{(1)} | \hat{H} | p_{n_2}^{(2)} \rangle + (\hat{u}_1 \cdot \hat{n}_1)(\hat{u}_2 \cdot \hat{d}) \langle p_{n_1}^{(1)} | \hat{H} | p_d^{(2)} \rangle + \\ &+ (\hat{u}_1 \cdot \hat{n}_1)(\hat{u}_2 \cdot \hat{n}_1) \langle p_{n_1}^{(1)} | \hat{H} | p_{n_1}^{(2)} \rangle + (\hat{u}_1 \cdot \hat{n}_1)(\hat{u}_2 \cdot \hat{n}_2) \langle p_{n_1}^{(1)} | \hat{H} | p_{n_2}^{(2)} \rangle. \end{aligned} \quad (6.65)$$

Nesta expressão $\langle p_d^{(1)} | \hat{H} | p_d^{(2)} \rangle = V_{pp\sigma}$ e $\langle p_{n_1}^{(1)} | \hat{H} | p_{n_1}^{(2)} \rangle = V_{pp\pi}$, enquanto as outras integrais são nulas, por simetria. Portanto, obtemos:

$$\langle p_{n_1}^{(1)} | \hat{H} | p_{n_2}^{(2)} \rangle = (\hat{u}_1 \cdot \hat{d})(\hat{u}_2 \cdot \hat{d}) V_{pp\sigma} + (\hat{u}_1 \cdot \hat{n}_1)(\hat{u}_2 \cdot \hat{n}_1) V_{pp\pi}. \quad (6.66)$$

Agora com a ajuda da identidade

$$(\hat{u}_1 \cdot \hat{n}_1)(\hat{u}_2 \cdot \hat{n}_1) = [\hat{u}_1 - (\hat{u}_1 \cdot \hat{d})\hat{d}] \cdot [\hat{u}_2 - (\hat{u}_2 \cdot \hat{d})\hat{d}], \quad (6.67)$$

podemos expressar $\langle p_{n_1}^{(1)} | \hat{H} | p_{n_2}^{(2)} \rangle$ em termos do vetor \hat{d} , ou seja:

$$\begin{aligned} \langle p_{n_1}^{(1)} | \hat{H} | p_{n_2}^{(2)} \rangle &= (\hat{u}_1 \cdot \hat{d})(\hat{u}_2 \cdot \hat{d}) V_{pp\sigma} + [\hat{u}_1 - (\hat{u}_1 \cdot \hat{d})\hat{d}] \cdot [\hat{u}_2 - (\hat{u}_2 \cdot \hat{d})\hat{d}] V_{pp\pi} \\ &= d_{u_1} d_{u_2} V_{pp\sigma} + (\hat{u}_1 - d_{u_1} \hat{d}) \cdot (\hat{u}_2 - d_{u_2} \hat{d}) V_{pp\pi} \\ &= \hat{u}_1 \cdot \hat{u}_2 V_{pp\pi} + d_{u_1} d_{u_2} (V_{pp\sigma} - V_{pp\pi}). \end{aligned} \quad (6.68)$$

Assim os termos do bloco $\mathbb{H}_{12}(\vec{k})$ são determinados como segue:

$$H_{s^{(1)}, s^{(2)}} = V_{ss\sigma} \sum_{j=1}^4 e^{i\vec{k} \cdot \vec{d}_j}, \quad (6.69)$$

$$H_{s^{(1)}, p_x^{(2)}} = V_{sp\sigma}^{1,2} \sum_{j=1}^4 e^{i\vec{k} \cdot \vec{d}_j} \hat{d}_{j,x}, \quad (6.70)$$

$$H_{s^{(1)}, p_y^{(2)}} = V_{sp\sigma}^{1,2} \sum_{j=1}^4 e^{i\vec{k} \cdot \vec{d}_j} \hat{d}_{j,y}, \quad (6.71)$$

$$H_{s^{(1)}, p_z^{(2)}} = V_{sp\sigma}^{1,2} \sum_{j=1}^4 e^{i\vec{k} \cdot \vec{d}_j} \hat{d}_{j,z}, \quad (6.72)$$

$$H_{p_x^{(1)}, p_x^{(2)}} = \sum_{j=1}^4 e^{i\vec{k} \cdot \vec{d}_j} [V_{pp\pi} + \hat{d}_{j,x}^2 (V_{pp\sigma} - V_{pp\pi})], \quad (6.73)$$

$$H_{p_x^{(1)}, p_y^{(2)}} = (V_{pp\sigma} - V_{pp\pi}) \sum_{j=1}^4 e^{i\vec{k} \cdot \vec{d}_j} \hat{d}_{j,x} \hat{d}_{j,y} \quad (6.74)$$

e

$$H_{p_x^{(1)}, p_z^{(2)}} = (V_{pp\sigma} - V_{pp\pi}) \sum_{j=1}^4 e^{i\vec{k} \cdot \vec{d}_j} \hat{d}_{j,x} \hat{d}_{j,z}. \quad (6.75)$$

As outras interações são obtidas analogamente.

6.4 Estrutura de bandas de cristais com estrutura zinblend.

Através das expressões obtidas pelos métodos apresentados nas subseções 6.3.1 e 6.3.2, é calculada a estrutura de bandas do diamante, germânio e arseneto de gálio, todos com estrutura zinblend. Para o cálculo são utilizados os parâmetros indicados nas Tabelas 6.1 e 6.2. Com exceção da quarta coluna da Tabela 6.2, os parâmetros foram obtidos através da Tabela do Estado Sólido [31](ver no Apêndice A).

Tabela 6.1: Parâmetros tight binding: para diamante e Ge [31].

Energia (eV)	C(diamante) [31]	C(diamante) [69]	Ge
V_{ss}	-4.49	-3.91	-4.43
V_{sp}	5.91	5.22	3.79
$V_{pp\sigma}$	10.41	7.94	5.66
$V_{pp\pi}$	-2.60	-2.08	-1.83
E_s	-17.52	-17.52	-5.16
E_p	-8.97	-8.97	2.29

6.4.1 Estrutura de bandas do diamante e do germânio.

Figura 6.7(a) indica a estrutura de bandas do diamante obtida utilizando os parâmetros indicados na primeira coluna da Tabela 6.1. Através desta figura podemos verificar que o diamante é um isolante devido ao grande gap de 9.93 eV obtido com estes parâmetros.

Tabela 6.2: Parâmetros tight binding para os vizinhos mais próximos, em eV.

Energia (eV)	GaAs [31]	GaN (WZ) [69]
$E_s^{(2)}$	-17.33	-12.675
$E_p^{(2)}$	-7.91	1.519
$E_s^{(1)}$	-11.37	-2.090
$E_p^{(1)}$	-4.90	7.888
$V_{ss\sigma}$	1.79	-2.43367
$V_{pp\sigma}$	4.15	4.93927
$V_{pp\pi}$	1.04	-1.2947
$V_{sp\sigma}^{21}$	1.9	-3.95022
$V_{sp\sigma}^{12}$	2.4	3.24889

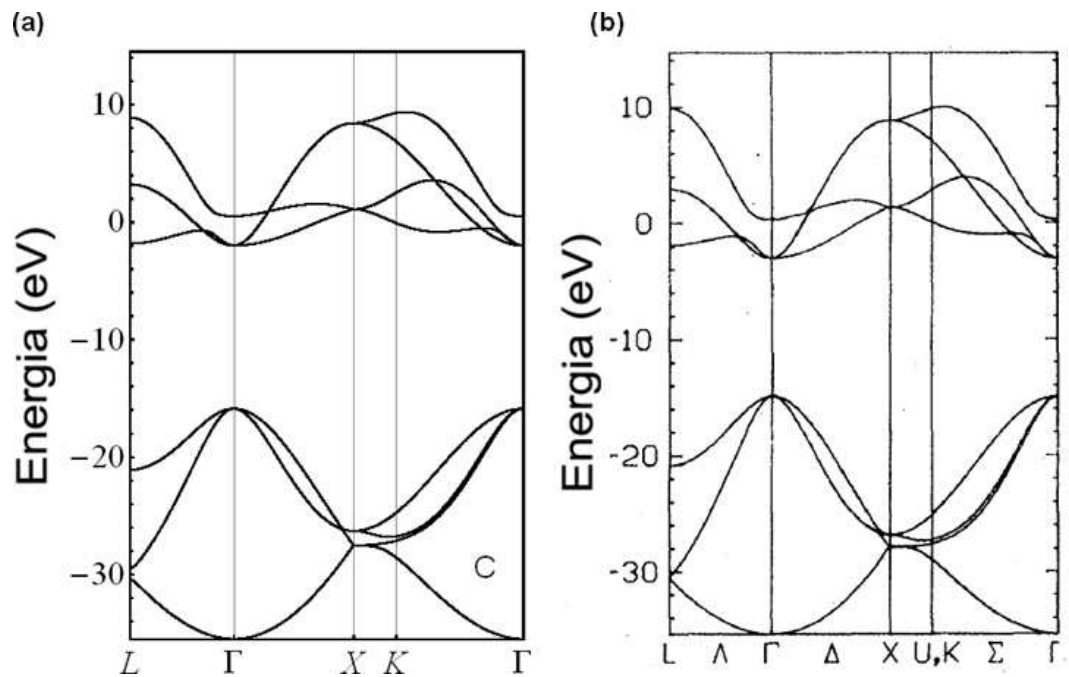


Figura 6.7: Estrutura de bandas do diamante calculada pelo método tight binding: (a) nossos cálculos, (b) reportados por Froyen *et al.* [20].

Comparando as Figuras 6.7(a) e 6.7(b) verifica-se uma excelente concordância com os cálculos reportados por Froyen *et al.* [20].

Utilizando os valores apresentados na segunda coluna da Tabela 6.1 e diagonalizando

a matriz $\mathbb{H}(\vec{k})$, determinada na Eq. (6.5), obtemos a estrutura de bandas do diamante utilizando coeficientes determinados por Yang *et al.* [69] apresentada na Figura 6.8(a). Para estes parâmetros temos um gap de 9.98 eV e uma concordância qualitativa das bandas de valência em relação à Figura 6.8(b).

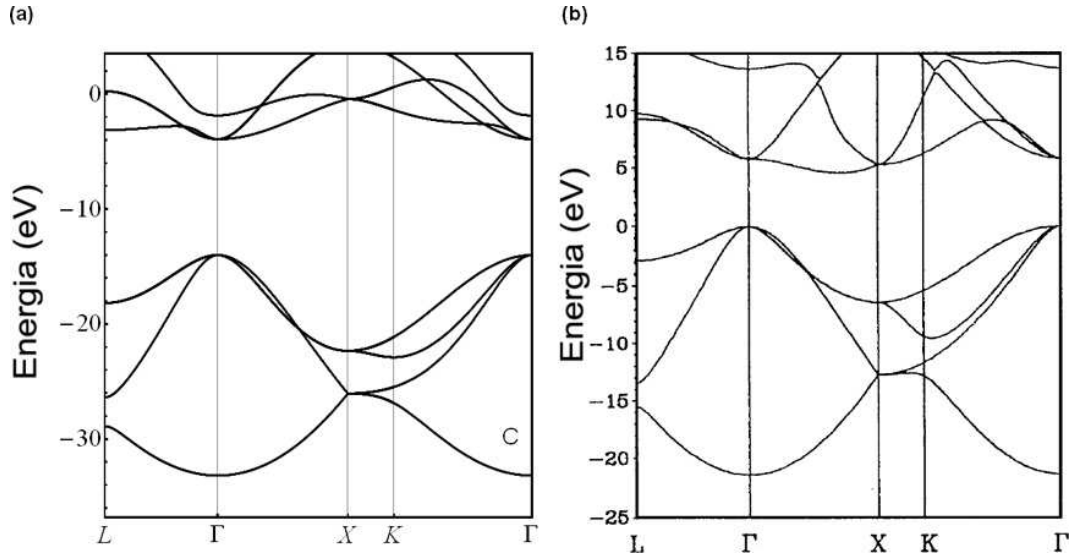


Figura 6.8: Estrutura de bandas do diamante: (a) calculada pelo presente método tight binding utilizando coeficientes determinados por Yang *et al.* [69] e (b) calculada por Huang *et al.* [70], que usaram combinação linear de orbitais atômicos ortogonalizados (OLCAO) em uma aproximação de densidade local (LDA).

Utilizando os valores apresentados na terceira coluna da Tabela 6.1, obtemos a estrutura de bandas do germânio como mostra a Figuras 6.9(a) e um gap de 1.8 eV. Através da comparação entre as Figuras 6.9(a) e 6.9(b) verifica-se uma excelente concordância com os cálculos reportados por Froyen *et al.* [20].

Através de uma comparação qualitativa da Figura 6.10(a) e (b) verifica-se boa concordância das bandas de valência calculadas pelo método tight binding com cálculos *ab initio* reportados por Huang *et al.* [70]. Vale ressaltar que o germânio é um semicondutor de gap indireto e o valor mínimo de energia da banda de condução se encontra no ponto L, como indica a Figura 6.10(b). Tal informação não se verifica em nossos cálculos. Isso mostra a necessidade de um melhor ajuste nos parâmetros utilizados e/ou considerar interações de segundo e terceiros vizinhos para obter maior precisão nos valores das energias.

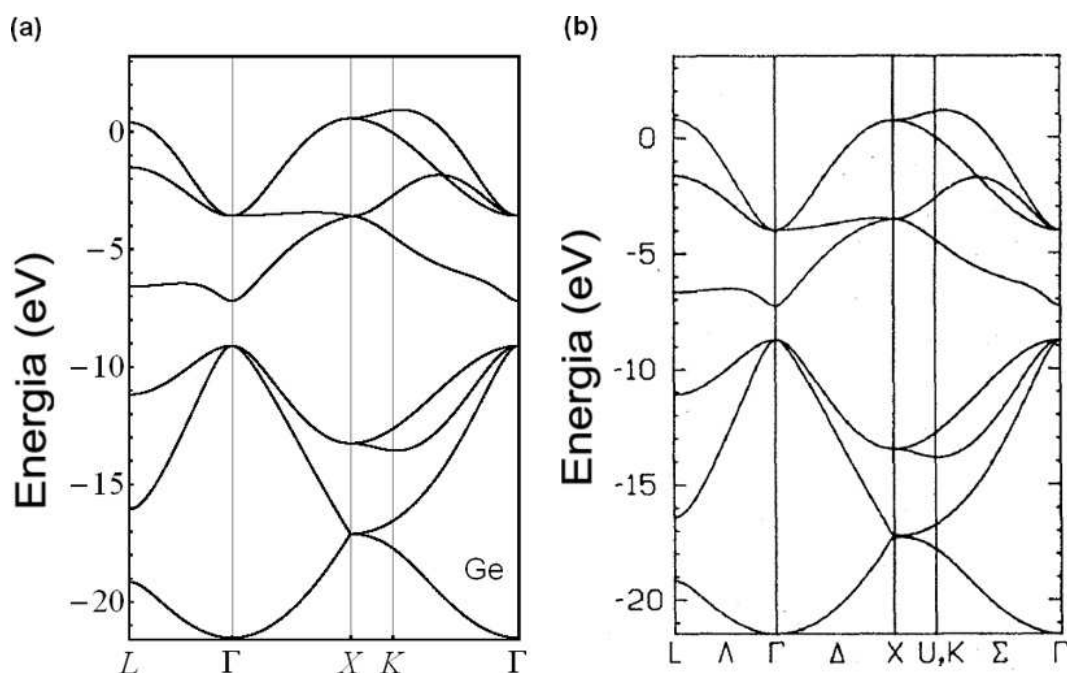


Figura 6.9: Estrutura de bandas do Germânio obtidas pelo método tight binding: (a) nossos cálculos (b) reportados por Froyen *et al.* [20].

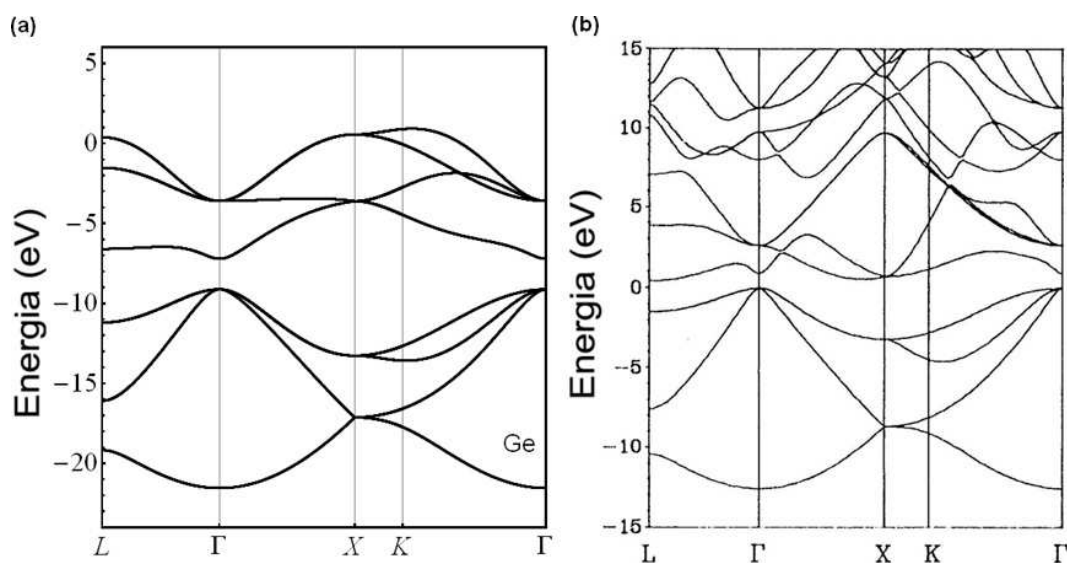


Figura 6.10: Estrutura de bandas do Germânio: (a) calculada pelo presente método tight binding e (b) calculada por Huang *et al.* [70], que usaram combinação linear de orbitais atômicos ortogonalizados (OLCAO) em uma aproximação de densidade local (LDA).

6.4.2 Estrutura de bandas do Arseneto de Gálio

O GaAs é um importante semicondutor e possui um gap direto. Utilizando os valores das integrais que são apresentados na Tabela 6.2 e diagonalizando a matriz $\mathbb{H}(\vec{k})$, determinada na Eq. (6.5), obtemos a estrutura de bandas do GaAs apresentada na Figura 6.11

e um gap de 2.88 eV.

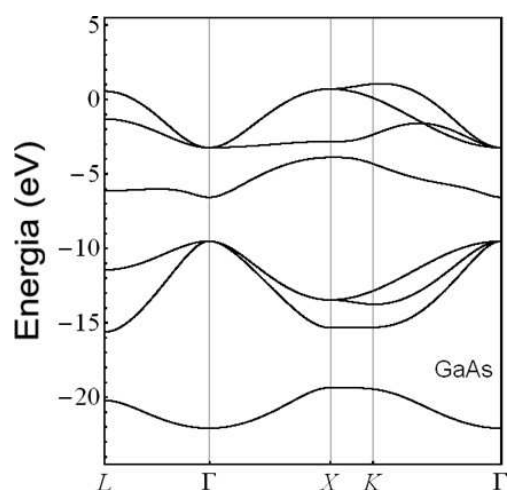


Figura 6.11: Estrutura de bandas do arseneto de gálio obtidas pelo presente método tight binding.

Através da Figura 6.12 verifica-se a boa concordância das bandas de valência do presente método em comparação com cálculos *ab initio* realizados por Huang *et al* [70]. Porém, devido à simplicidade do nosso cálculo, a concordância não é boa para a banda de condução. Dentre as nossas principais simplificações estão, (i) a escolha dos parâmetros, (ii) não inclusão de interações além dos primeiros vizinhos e (iii) não utilização dos orbitais *d*.

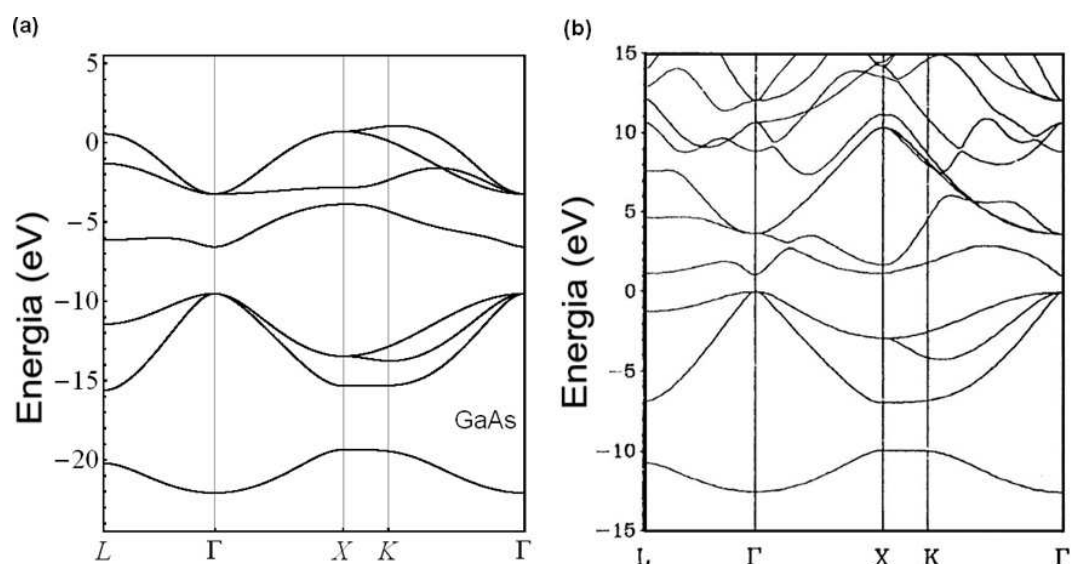


Figura 6.12: Estrutura de bandas do Arseneto de Gálio: (a) calculada pelo presente método tight binding e (b) calculada por Huang *et al.* [70], que usaram combinação linear de orbitais atômicos ortogonalizados (OLCAO) em uma aproximação de densidade local (LDA).

6.5 Geometria do Nitreto de Gálio com estrutura de wurtzita

A estrutura wurtzita consiste de uma rede cristalina hexagonal e uma base de quatro átomos. No caso do GaN, dois átomos da base são de Nitrogênio e os outros dois átomos são de Gálio. Usaremos os índices 1 e 2 para os átomos de Nitrogênio e os índices 3 e 4 para os átomos de Gálio [ver Figura 6.13(a)].

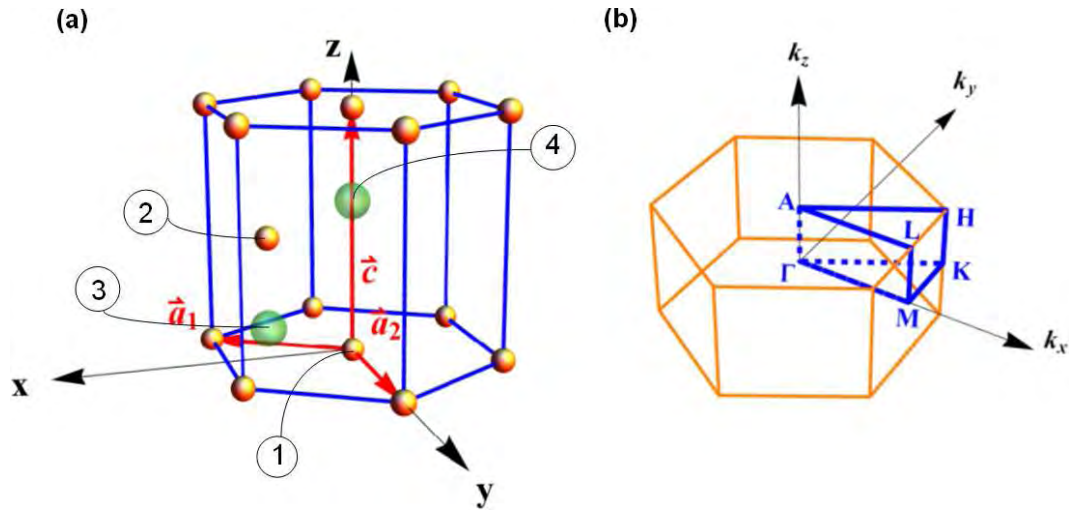


Figura 6.13: (a) Célula unitária da estrutura wurtzita. (b) Primeira zona de Brillouin e os pontos da zona de Brillouin utilizados no cálculo.

Consideramos que a rede cristalina é gerada pelos vetores:

$$\vec{a}_1 = \left(\frac{a\sqrt{3}}{2}, \frac{-a}{2}, 0 \right), \quad \vec{a}_2 = (0, a, 0) \quad \text{e} \quad \vec{a}_3 = (0, 0, c). \quad (6.76)$$

em que $c = a\sqrt{\frac{8}{3}}$. Nos cálculos numéricos, de acordo com a referência [69], usamos $a = 3.189 \text{ \AA}$. Por sua vez, a rede recíproca é gerada pelos vetores

$$\vec{b}_1 = \left(\frac{4\pi}{\sqrt{3}a}, 0, 0 \right), \quad \vec{b}_2 = \left(\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, \frac{2\pi}{a}, 0 \right) \quad \text{e} \quad \vec{b}_3 = \left(0, 0, \frac{2\pi}{c} \right). \quad (6.77)$$

Essa rede também é hexagonal e sua zona de Brillouin tem a forma de um prisma hexagonal reto, como é mostrado na Figura 6.13(b). Nessa figura são destacados os pontos do espaço recíproco que usamos para representar graficamente a estrutura de bandas.

De acordo com a Figura 6.13(a), consideramos que os átomos de índice 1 ocupam os pontos da rede cristalina, ou seja, que $\vec{t}_1 = \vec{0}$. Os outros três átomos mostrados nessa figura são localizados pelos vetores $\vec{t}_2 = \left(\frac{a}{\sqrt{3}}, 0, \frac{c}{2} \right)$, $\vec{t}_3 = \left(\frac{a}{\sqrt{3}}, 0, \frac{c}{8} \right)$ e $\vec{t}_4 = \left(0, 0, \frac{5c}{8} \right)$.

As posições dos átomos de base podem ser melhor apreciadas na Figura 6.14. No painel (a) é apresentada uma vista na direção do eixo y , enquanto no painel (b) é apresentada uma vista na direção do eixo z .

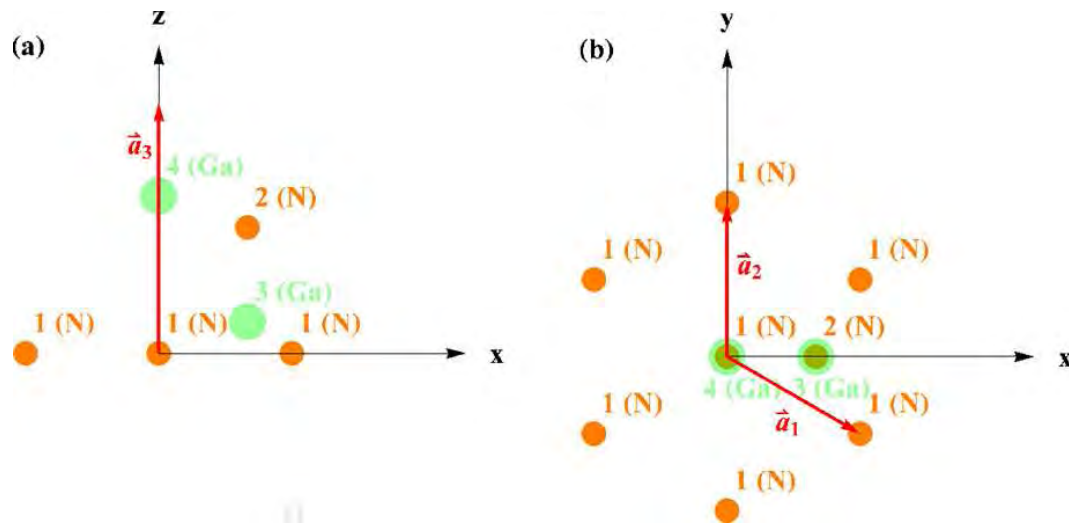


Figura 6.14: Os quatro átomos da base do GaN com estrutura de wurtzita: (a) projeção no plano xz e (b) projeção no plano xy .

Para realizar o cálculo das bandas do GaN pelo método tight binding, convém conhecer os vetores que unem cada átomo da base aos seus primeiros vizinhos. Na estrutura wurtzita investigada, cada átomo tem quatro primeiros vizinhos, os quais formam um tetraedro regular. Esse tetraedro é ilustrado na Figura 6.15. Cada átomo de índice 1 tem um vizinho de índice 4 abaixo dele, à distância $\frac{3c}{8}$, e três vizinhos de índice 3 no plano $z = \frac{c}{8}$, e à mesma distância. Analogamente, cada átomo de índice 2 tem um átomo de índice 3 abaixo dele e três átomos de índice 4 no plano $z = \frac{5c}{8}$, e cada átomo de índice 3 tem um vizinho de índice 2 acima dele e três vizinhos de índice 1 no plano $z = 0$. Finalmente, cada átomo de índice 4 tem um átomo de índice 1 acima dele e três átomos de índice 2 no plano $z = \frac{c}{2}$. O vetor que une o átomo de índice β ao seu j -ésimo vizinho de índice β' é denotado por $\vec{d}_{\beta\beta'}^{(j)}$, e os valores para a estrutura wurtzita são indicados na Tabela 6.3

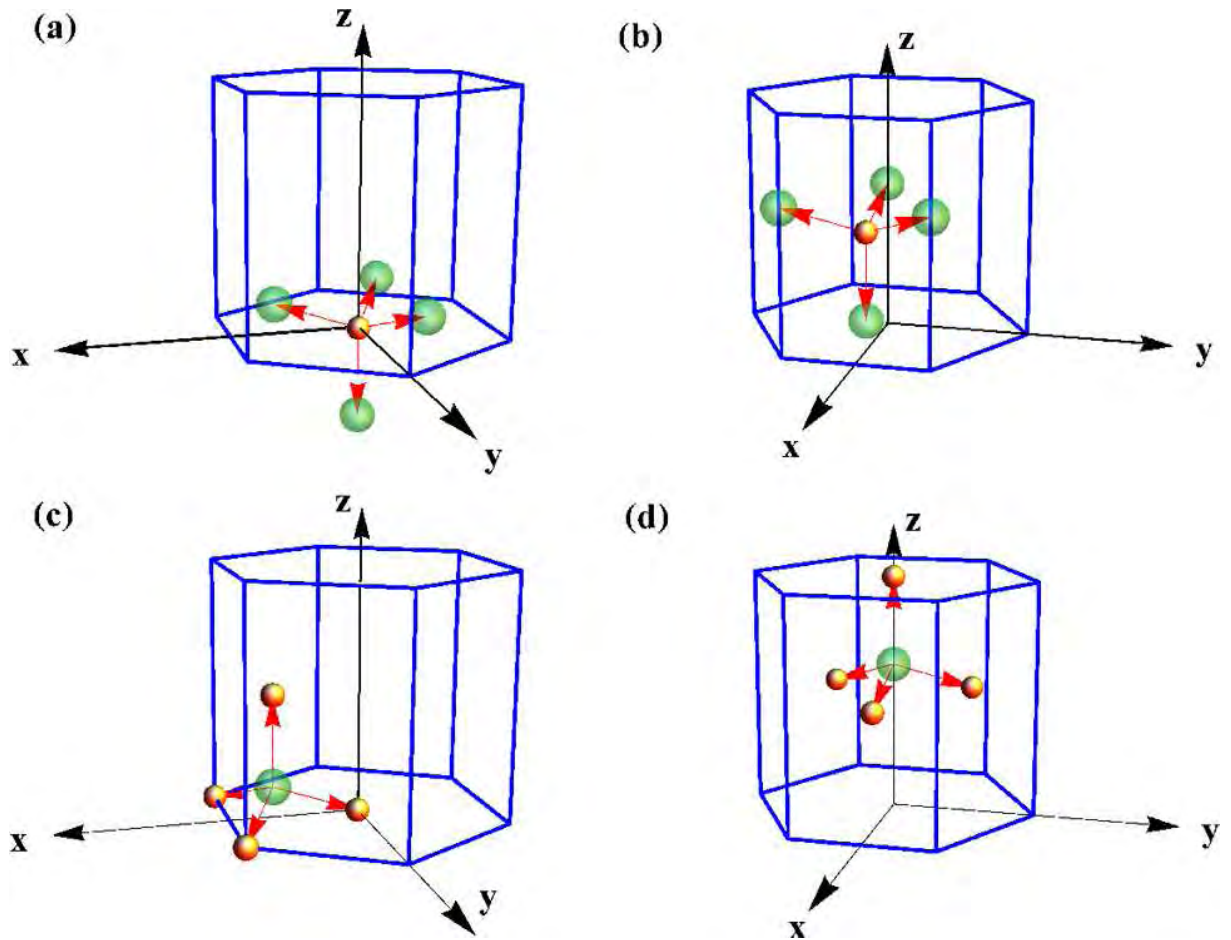


Figura 6.15: Os quatro primeiros vizinhos dos átomos de índice (a) um, (b) dois, (c) três e (d) quatro, no GaN com estrutura de wurtzita. As esferas menores (maiores) representam átomos de Nitrogênio (Gálio).

6.6 Matrizes do método tight binding para GaN com estrutura de wurtzita

A primeira simplificação que é feita para calcular a estrutura de bandas do GaN pelo método tight binding é desprezar a sobreposição entre orbitais de átomos diferentes. Conseqüentemente, as bandas são formadas pelos autovalores da matriz $\mathbb{H}(\vec{k})$. Como a célula unitária tem quatro átomos, a matriz $\mathbb{H}(\vec{k})$, que é hermitiana, pode ser escrita da seguinte maneira:

$$\mathbb{H}(\vec{k}) = \begin{pmatrix} \mathbb{H}_{1,1} & \mathbb{H}_{1,2} & \mathbb{H}_{1,3} & \mathbb{H}_{1,4} \\ \mathbb{H}_{2,1} & \mathbb{H}_{2,2} & \mathbb{H}_{2,3} & \mathbb{H}_{2,4} \\ \mathbb{H}_{3,1} & \mathbb{H}_{3,2} & \mathbb{H}_{3,3} & \mathbb{H}_{3,4} \\ \mathbb{H}_{4,1} & \mathbb{H}_{4,2} & \mathbb{H}_{4,3} & \mathbb{H}_{4,4} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbb{H}_{1,1} & \mathbb{H}_{1,2} & \mathbb{H}_{1,3} & \mathbb{H}_{1,4} \\ \mathbb{H}_{1,2}^\dagger & \mathbb{H}_{2,2} & \mathbb{H}_{2,3} & \mathbb{H}_{2,4} \\ \mathbb{H}_{1,3}^\dagger & \mathbb{H}_{2,3}^\dagger & \mathbb{H}_{3,3} & \mathbb{H}_{3,4} \\ \mathbb{H}_{1,4}^\dagger & \mathbb{H}_{2,4}^\dagger & \mathbb{H}_{3,4}^\dagger & \mathbb{H}_{4,4} \end{pmatrix}.$$

Tabela 6.3: Vetores que unem cada átomo da base aos seus primeiros vizinhos.

1	2	3	4
$\vec{d}_{13}^{(1)} = \left(\frac{a}{\sqrt{3}}, 0, \frac{c}{8} \right)$	$\vec{d}_{24}^{(1)} = \left(-\frac{a}{\sqrt{3}}, 0, \frac{c}{8} \right)$	$\vec{d}_{31}^{(1)} = \left(-\frac{a}{\sqrt{3}}, 0, -\frac{c}{8} \right)$	$\vec{d}_{42}^{(1)} = \left(\frac{a}{\sqrt{3}}, 0, -\frac{c}{8} \right)$
$\vec{d}_{13}^{(2)} = \left(-\frac{a}{2\sqrt{3}}, \frac{a}{2}, \frac{c}{8} \right)$	$\vec{d}_{24}^{(2)} = \left(\frac{a}{2\sqrt{3}}, \frac{a}{2}, \frac{c}{8} \right)$	$\vec{d}_{31}^{(2)} = \left(\frac{a}{2\sqrt{3}}, \frac{a}{2}, -\frac{c}{8} \right)$	$\vec{d}_{42}^{(2)} = \left(-\frac{a}{2\sqrt{3}}, \frac{a}{2}, -\frac{c}{8} \right)$
$\vec{d}_{13}^{(3)} = \left(-\frac{a}{2\sqrt{3}}, -\frac{a}{2}, \frac{c}{8} \right)$	$\vec{d}_{24}^{(3)} = \left(\frac{a}{2\sqrt{3}}, -\frac{a}{2}, \frac{c}{8} \right)$	$\vec{d}_{31}^{(3)} = \left(\frac{a}{2\sqrt{3}}, -\frac{a}{2}, -\frac{c}{8} \right)$	$\vec{d}_{42}^{(3)} = \left(-\frac{a}{2\sqrt{3}}, -\frac{a}{2}, -\frac{c}{8} \right)$
$\vec{d}_{14}^{(1)} = \left(0, 0, -\frac{3c}{8} \right)$	$\vec{d}_{23}^{(1)} = \left(0, 0, -\frac{3c}{8} \right)$	$\vec{d}_{32}^{(1)} = \left(0, 0, \frac{3c}{8} \right)$	$\vec{d}_{41}^{(1)} = \left(0, 0, \frac{3c}{8} \right)$

Portanto, basta calcular os blocos diagonais e aqueles acima da diagonal principal.

A segunda simplificação consiste em desprezar as integrais de \hat{H} entre os orbitais de átomos além dos primeiros vizinhos. Para os átomos de índice 1 os primeiros vizinhos têm índice 3 ou 4. Portanto, $\mathbb{H}_{1,1}(\vec{k})$ é uma matriz diagonal, com as energias dos orbitais de N na diagonal, e $\mathbb{H}_{1,2}(\vec{k})$ é nula. Analogamente, os primeiros vizinhos dos átomos de índice 2 têm índice 3 ou 4, portanto $\mathbb{H}_{2,2}(\vec{k}) = \mathbb{H}_{1,1}(\vec{k})$. Por sua vez, os primeiros vizinhos de cada átomo de índice 3 são de índice 1 ou 2. Portanto, $\mathbb{H}_{3,3}(\vec{k})$ é diagonal, com as energias do Ga na diagonal, enquanto $\mathbb{H}_{3,4}(\vec{k})$ é nula. O mesmo acontece com os átomos de índice 4 e, portanto, $\mathbb{H}_{4,4}(\vec{k}) = \mathbb{H}_{3,3}(\vec{k})$.

A terceira simplificação está relacionada com os orbitais utilizados no cálculo. As estruturas eletrônicas dos átomos isolados que compõem o material são:

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

e as camadas de valência são:

- Ga: $4s^2 4p^1$
- e
- N: $2s^2 2p^3$.

Neste trabalho, usamos somente os orbitais ns e np , em que $n = 2$ e $n = 4$ para o nitrogênio e o gálio, respectivamente. Então, cada átomo aporta quatro orbitais, e todos os blocos de $\mathbb{H}(\vec{k})$ são matrizes 4×4 . Além disso, a matriz $\mathbb{H}(\vec{k})$ é 16×16 e o nosso cálculo

produz 16 bandas. Os dezesseis orbitais da célula unitária são denotados por: $\varphi_{1,1}(\vec{r}) = \varphi_{2,1}(\vec{r}) = s^N(\vec{r})$, $\varphi_{1,2}(\vec{r}) = \varphi_{2,2}(\vec{r}) = p_x^N(\vec{r})$, $\varphi_{1,3}(\vec{r}) = \varphi_{2,3}(\vec{r}) = p_y^N(\vec{r})$, $\varphi_{1,4}(\vec{r}) = \varphi_{2,4}(\vec{r}) = p_z^N(\vec{r})$, $\varphi_{3,1}(\vec{r}) = \varphi_{4,1}(\vec{r}) = s^{Ga}(\vec{r})$, $\varphi_{3,2}(\vec{r}) = \varphi_{4,2}(\vec{r}) = p_x^{Ga}(\vec{r})$, $\varphi_{3,3}(\vec{r}) = \varphi_{4,3}(\vec{r}) = p_y^{Ga}(\vec{r})$ e $\varphi_{3,4}(\vec{r}) = \varphi_{4,4}(\vec{r}) = p_z^{Ga}(\vec{r})$. Nessas condições, obtemos

$$\mathbb{H}_{1,1} = \mathbb{H}_{2,2} = \begin{pmatrix} E_s^N & 0 & 0 & 0 \\ 0 & E_p^N & 0 & 0 \\ 0 & 0 & E_p^N & 0 \\ 0 & 0 & 0 & E_p^N \end{pmatrix}$$

e

$$\mathbb{H}_{3,3} = \mathbb{H}_{4,4} = \begin{pmatrix} E_s^{Ga} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & E_p^{Ga} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & E_p^{Ga} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & E_p^{Ga} \end{pmatrix}.$$

A obtenção dos blocos $\mathbb{H}_{1,3}(\vec{k})$, $\mathbb{H}_{1,4}(\vec{k})$, $\mathbb{H}_{2,3}(\vec{k})$ e $\mathbb{H}_{2,4}(\vec{k})$ é um pouco mais complicada. Para isso, usamos a abordagem vetorial da descrita na Seção 6.3.2. Então, o bloco $\mathbb{H}_{1,3}$ é:

$$\mathbb{H}_{1,3} = \begin{pmatrix} H_{s,s}^{1,3} & H_{s,p_x}^{1,3} & H_{s,p_y}^{1,3} & H_{s,p_z}^{1,3} \\ H_{p_x,s}^{1,3} & H_{p_x,p_x}^{1,3} & H_{p_x,p_y}^{1,3} & H_{p_x,p_z}^{1,3} \\ H_{p_y,s}^{1,3} & H_{p_y,p_x}^{1,3} & H_{p_y,p_y}^{1,3} & H_{p_y,p_z}^{1,3} \\ H_{p_z,s}^{1,3} & H_{p_z,p_x}^{1,3} & H_{p_z,p_y}^{1,3} & H_{p_z,p_z}^{1,3} \end{pmatrix},$$

em que, usando os vetores definidos na Tabela 6.3, os termos têm as seguintes formas:

$$H_{s,s}^{1,3} = V_{ss\sigma} \sum_{j=1}^3 e^{i\vec{k}\cdot\vec{d}_{13}^{(j)}}, \quad (6.78)$$

$$H_{s,p_x}^{1,3} = V_{sp\sigma}^{N,Ga} \sum_{i=1}^3 \hat{d}_{13,x}^{(j)} e^{i\vec{k}\cdot\vec{d}_{13}^{(j)}}, \quad (6.79)$$

$$H_{s,p_y}^{1,3} = V_{sp\sigma}^{N,Ga} \sum_{i=1}^3 \hat{d}_{13,y}^{(j)} e^{i\vec{k}\cdot\vec{d}_{13}^{(j)}}, \quad (6.80)$$

$$H_{s,p_z}^{1,3} = V_{sp\sigma}^{N,Ga} \sum_{i=1}^3 \hat{d}_{13,z}^{(j)} e^{i\vec{k}\cdot\vec{d}_{13}^{(j)}}, \quad (6.81)$$

$$H_{p_x, p_x}^{1,3} = \sum_{i=1}^3 e^{i\vec{k} \cdot \vec{d}_{13}^{(j)}} [V_{pp\pi} + (\hat{d}_{13,x}^{(j)})^2 (V_{pp\sigma} - V_{pp\pi})], \quad (6.82)$$

$$H_{p_x, p_y}^{1,3} = (V_{pp\sigma} - V_{pp\pi}) \sum_{i=1}^3 e^{i\vec{k} \cdot \vec{d}_{13}^{(j)}} \hat{d}_{13,x}^{(j)} \hat{d}_{13,y}^{(j)} \quad (6.83)$$

e

$$H_{p_x, p_z}^{1,3} = (V_{pp\sigma} - V_{pp\pi}) \sum_{i=1}^3 e^{i\vec{k} \cdot \vec{d}_{13}^{(j)}} \hat{d}_{13,x}^{(j)} \hat{d}_{13,z}^{(j)}. \quad (6.84)$$

Os outros termos desse bloco são obtidos de forma similar.

O bloco $\mathbb{H}_{1,4}(\vec{k})$ escreve-se de maneira análoga:

$$\mathbb{H}_{1,4} = \begin{pmatrix} H_{s,s}^{1,4} & H_{s,p_x}^{1,4} & H_{s,p_y}^{1,4} & H_{s,p_z}^{1,4} \\ H_{p_x,s}^{1,4} & H_{p_x,p_x}^{1,4} & H_{p_x,p_y}^{1,4} & H_{p_x,p_z}^{1,4} \\ H_{p_y,s}^{1,4} & H_{p_y,p_x}^{1,4} & H_{p_y,p_y}^{1,4} & H_{p_y,p_z}^{1,4} \\ H_{p_z,s}^{1,4} & H_{p_z,p_x}^{1,4} & H_{p_z,p_y}^{1,4} & H_{p_z,p_z}^{1,4} \end{pmatrix},$$

com:

$$H_{s,s}^{1,4} = e^{i\vec{k} \cdot \vec{d}_{14}^{(1)}} V_{ss\sigma}, \quad (6.85)$$

$$H_{s,p_x}^{1,4} = e^{i\vec{k} \cdot \vec{d}_{14}^{(1)}} \hat{d}_{14,x}^{(1)} V_{sp\sigma}^{N,Ga} = 0, \quad (6.86)$$

$$H_{s,p_y}^{1,4} = e^{i\vec{k} \cdot \vec{d}_{14}^{(1)}} \hat{d}_{14,y}^{(1)} V_{sp\sigma}^{N,Ga} = 0, \quad (6.87)$$

$$H_{s,p_z}^{1,4} = e^{i\vec{k} \cdot \vec{d}_{14}^{(1)}} \hat{d}_{14,z}^{(1)} V_{sp\sigma}^{N,Ga}, \quad (6.88)$$

$$H_{p_x, p_x}^{1,4} = e^{i\vec{k} \cdot \vec{d}_{14}^{(1)}} [V_{pp\pi} + (\hat{d}_{14,x}^{(1)})^2 (V_{pp\sigma} - V_{pp\pi})] = V_{pp\pi} e^{i\vec{k} \cdot \vec{d}_{14}^{(1)}}, \quad (6.89)$$

$$H_{p_x, p_y}^{1,4} = (V_{pp\sigma} - V_{pp\pi}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{d}_{14}^{(1)}} [\hat{d}_{14,x}^{(1)} \hat{d}_{14,y}^{(1)}] = 0 \quad (6.90)$$

e

$$H_{p_x, p_z}^{1,4} = (V_{pp\sigma} - V_{pp\pi}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{d}_{14}^{(1)}} [\hat{d}_{14,x}^{(1)} \hat{d}_{14,z}^{(1)}] = 0. \quad (6.91)$$

Os elementos do bloco

$$\mathbb{H}_{2,3} = \begin{pmatrix} H_{s,s}^{2,3} & H_{s,p_x}^{2,3} & H_{s,p_y}^{2,3} & H_{s,p_z}^{2,3} \\ H_{p_x,s}^{2,3} & H_{p_x,p_x}^{2,3} & H_{p_x,p_y}^{2,3} & H_{p_x,p_z}^{2,3} \\ H_{p_y,s}^{2,3} & H_{p_y,p_x}^{2,3} & H_{p_y,p_y}^{2,3} & H_{p_y,p_z}^{2,3} \\ H_{p_z,s}^{2,3} & H_{p_z,p_x}^{2,3} & H_{p_z,p_y}^{2,3} & H_{p_z,p_z}^{2,3} \end{pmatrix},$$

possuem as seguintes formas:

$$H_{s,s}^{2,3} = e^{i\vec{k}\cdot\vec{d}_{23}^{(1)}} V_{ss\sigma}, \quad (6.92)$$

$$H_{s,p_x}^{2,3} = e^{i\vec{k}\cdot\vec{d}_{24}^{(1)}} \hat{d}_{23,x}^{(1)} V_{sp\sigma}^{N,Ga} = 0, \quad (6.93)$$

$$H_{s,p_y}^{2,3} = e^{i\vec{k}\cdot\vec{d}_{24}^{(1)}} \hat{d}_{23,y}^{(1)} V_{sp\sigma}^{N,Ga} = 0, \quad (6.94)$$

$$H_{s,p_z}^{2,3} = e^{i\vec{k}\cdot\vec{d}_{23}^{(1)}} \hat{d}_{23,z}^{(1)} V_{sp\sigma}^{N,Ga}, \quad (6.95)$$

$$H_{p_x,p_x}^{2,3} = e^{i\vec{k}\cdot\vec{d}_{23}^{(1)}} [V_{pp\pi} + (\hat{d}_{23,x}^{(1)})^2 (V_{pp\sigma} - V_{pp\pi})] = V_{pp\pi} e^{i\vec{k}\cdot\vec{d}_{23}^{(1)}}, \quad (6.96)$$

$$H_{p_x,p_y}^{2,3} = (V_{pp\sigma} - V_{pp\pi}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{d}_{23}^{(1)}} [\hat{d}_{23,x}^{(1)} \hat{d}_{23,y}^{(1)}] = 0 \quad (6.97)$$

e

$$H_{p_x,p_z}^{2,3} = (V_{pp\sigma} - V_{pp\pi}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{d}_{23}^{(1)}} [\hat{d}_{23,x}^{(1)} \hat{d}_{23,z}^{(1)}] = 0. \quad (6.98)$$

Analogamente, são obtidos os termos restantes desse bloco.

O último bloco a ser determinado é dado por:

$$\mathbb{H}_{2,4} = \begin{pmatrix} H_{s,s}^{2,4} & H_{s,p_x}^{2,4} & H_{s,p_y}^{2,4} & H_{s,p_z}^{2,4} \\ H_{p_x,s}^{2,4} & H_{p_x,p_x}^{2,4} & H_{p_x,p_y}^{2,4} & H_{p_x,p_z}^{2,4} \\ H_{p_y,s}^{2,4} & H_{p_y,p_x}^{2,4} & H_{p_y,p_y}^{2,4} & H_{p_y,p_z}^{2,4} \\ H_{p_z,s}^{2,4} & H_{p_z,p_x}^{2,4} & H_{p_z,p_y}^{2,4} & H_{p_z,p_z}^{2,4} \end{pmatrix},$$

cujos elementos são calculados segundo as seguintes expressões:

$$H_{s,s}^{2,4} = V_{ss\sigma} \sum_{j=1}^3 e^{i\vec{k}\cdot\vec{d}_{24}^{(j)}}, \quad (6.99)$$

$$H_{s,p_x}^{2,4} = V_{sp\sigma}^{N,Ga} \sum_{i=1}^3 \hat{d}_{24,x}^{(i)} e^{i\vec{k}\cdot\vec{d}_{24}^{(i)}}, \quad (6.100)$$

$$H_{s,p_y}^{2,4} = V_{sp\sigma}^{N,Ga} \sum_{i=1}^3 \hat{d}_{24,y}^{(j)} e^{i\vec{k}\cdot\vec{d}_{24}^{(j)}}, \quad (6.101)$$

$$H_{s,p_z}^{2,4} = V_{sp\sigma}^{N,Ga} \sum_{i=1}^3 \hat{d}_{24,z}^{(j)} e^{i\vec{k}\cdot\vec{d}_{24}^{(j)}}, \quad (6.102)$$

$$H_{p_x,p_x}^{2,4} = \sum_{i=1}^3 e^{i\vec{k}\cdot\vec{d}_{24}^{(j)}} [V_{pp\pi} + (\hat{d}_{24,x}^{(j)})^2 (V_{pp\sigma} - V_{pp\pi})], \quad (6.103)$$

$$H_{p_x,p_y}^{2,4} = (V_{pp\sigma} - V_{pp\pi}) \sum_{i=1}^3 e^{i\vec{k}\cdot\vec{d}_{24}^{(j)}} \hat{d}_{24,x}^{(j)} \hat{d}_{24,y}^{(j)} \quad (6.104)$$

e

$$H_{p_x,p_z}^{2,4} = (V_{pp\sigma} - V_{pp\pi}) \sum_{i=1}^3 e^{i\vec{k}\cdot\vec{d}_{24}^{(j)}} \hat{d}_{24,x}^{(j)} \hat{d}_{24,z}^{(j)}. \quad (6.105)$$

Agrupando os blocos definidos acima, a matriz hamiltoniana adquire a forma da Tabela 6.4.

6.7 Estrutura de bandas do nitreto de gálio com estrutura de wurtzita

Os parâmetros indicados na terceira coluna da Tabela 6.2 foram obtidos por Yang *et al.* [69]. Esses autores obtiveram estes parâmetros de forma similar à expressão definida por Harrison [31] e apresentada no Apêndice A.

Diagonalizando a matriz $\mathbb{H}(\vec{k})$, obtemos a estrutura de bandas do GaN com estrutura wurtzita.

Na Figura 6.16 são apresentadas as bandas obtidas para o GaN. Nesta figura podemos verificar que o GaN é um semicondutor de gap direto. Em nossos resultados obtemos o valor do gap de 3.44 eV que apresenta bom acordo com valores experimentais de 3.474 eV e 3.507 eV descritos por Vurgaftman *et al.* [72]. Qualitativamente, verifica-se boa concordância da Figura 6.16 com os resultados reportados por Yang *et al.* [69] mostrado na Figura 6.17(a). Também há bom acordo qualitativo com as bandas apresentadas na Figura 6.17(b), obtidos por Bouhafs *et al.* [71] através do método DFT-LDA não relativístico com os estados $3d$ do Ga tratados como *core* e apresentando um gap de 2.3 eV.

Tabela 6.4: Matriz do método tight binding para o GaN com estrutura wurtzita.

	$s^{(1)}$	$p_x^{(1)}$	$p_y^{(1)}$	$p_z^{(1)}$	$s^{(2)}$	$p_x^{(2)}$	$p_y^{(2)}$	$p_z^{(2)}$	$s^{(3)}$	$p_x^{(3)}$	$p_y^{(3)}$	$p_z^{(3)}$	$s^{(4)}$	$p_x^{(4)}$	$p_y^{(4)}$	$p_z^{(4)}$
$s^{(1)}$	E_s^N	0	0	0	0	0	0	0	$H_{s,s}^{1,3}$	$H_{s,p_x}^{1,3}$	$H_{s,p_y}^{1,3}$	$H_{s,p_z}^{1,3}$	$H_{s,s}^{1,4}$	0	0	$H_{s,p_z}^{1,4}$
$p_x^{(1)}$	0	E_p^N	0	0	0	E_p^N	0	0	$H_{p_x,s}^{1,3}$	$H_{p_x,p_x}^{1,3}$	$H_{p_x,p_y}^{1,3}$	$H_{p_x,p_z}^{1,3}$	0	$H_{p_x,p_x}^{1,4}$	0	0
$p_y^{(1)}$	0	0	E_p^N	0	0	0	E_p^N	0	$H_{p_y,s}^{1,3}$	$H_{p_y,p_x}^{1,3}$	$H_{p_y,p_y}^{1,3}$	$H_{p_y,p_z}^{1,3}$	0	0	$H_{p_y,p_y}^{1,4}$	0
$p_z^{(1)}$	0	0	0	E_p^N	0	0	0	0	$H_{p_z,s}^{1,3}$	$H_{p_z,p_x}^{1,3}$	$H_{p_z,p_y}^{1,3}$	$H_{p_z,p_z}^{1,3}$	$H_{p_z,s}^{1,4}$	0	0	$H_{p_z,p_z}^{1,4}$
$s^{(2)}$	0	0	0	0	E_s^N	0	0	0	$H_{s,s}^{2,3}$	0	0	$H_{s,p_z}^{2,3}$	$H_{s,s}^{2,4}$	$H_{s,p_x}^{2,4}$	$H_{s,p_y}^{2,4}$	$H_{s,p_z}^{2,4}$
$p_x^{(2)}$	0	0	0	0	0	E_p^N	0	0	0	$H_{p_x,p_x}^{2,3}$	0	0	$H_{p_x,s}^{2,4}$	$H_{p_x,p_x}^{2,4}$	$H_{p_x,p_y}^{2,4}$	$H_{p_x,p_z}^{2,4}$
$p_y^{(2)}$	0	0	0	0	0	0	E_p^N	0	0	0	$H_{p_y,p_y}^{2,3}$	0	$H_{p_y,s}^{2,4}$	$H_{p_y,p_x}^{2,4}$	$H_{p_y,p_y}^{2,4}$	$H_{p_y,p_z}^{2,4}$
$p_z^{(2)}$	0	0	0	0	0	0	0	E_p^N	$H_{p_z,s}^{2,3}$	0	0	$H_{p_z,p_z}^{2,3}$	$H_{p_z,s}^{2,4}$	$H_{p_z,p_x}^{2,4}$	$H_{p_z,p_y}^{2,4}$	$H_{p_z,p_z}^{2,4}$
$s^{(3)}$	$H_{s,s}^{*1,3}$	$H_{p_x,s}^{*1,3}$	$H_{p_y,s}^{*1,3}$	$H_{p_z,s}^{*1,3}$	$H_{s,s}^{*2,3}$	0	0	$H_{p_z,s}^{*2,3}$	E_s^{Ga}	0	0	0	0	0	0	0
$p_x^{(3)}$	$H_{s,p_x}^{*1,3}$	$H_{p_x,p_x}^{*1,3}$	$H_{p_y,p_x}^{*1,3}$	$H_{p_z,p_x}^{*1,3}$	0	$H_{p_x,p_x}^{*2,3}$	0	0	0	E_p^{Ga}	0	0	0	0	0	0
$p_y^{(3)}$	$H_{s,p_y}^{*1,3}$	$H_{p_x,p_y}^{*1,3}$	$H_{p_y,p_y}^{*1,3}$	$H_{p_z,p_y}^{*1,3}$	0	0	$H_{p_y,p_y}^{*2,3}$	0	0	0	E_p^{Ga}	0	0	0	0	0
$p_z^{(3)}$	$H_{s,p_z}^{*1,3}$	$H_{p_x,p_z}^{*1,3}$	$H_{p_y,p_z}^{*1,3}$	$H_{p_z,p_z}^{*1,3}$	$H_{s,p_z}^{*2,3}$	0	0	$H_{p_z,p_z}^{*2,3}$	0	0	0	E_p^{Ga}	0	0	0	0
$s^{(4)}$	$H_{s,s}^{*1,4}$	0	0	$H_{p_z,s}^{*1,4}$	$H_{s,s}^{*2,4}$	$H_{p_x,s}^{*2,4}$	$H_{p_y,s}^{*2,4}$	$H_{p_z,s}^{*2,4}$	0	0	0	0	E_s^{Ga}	0	0	0
$p_x^{(4)}$	0	$H_{p_x,p_x}^{*1,4}$	0	0	$H_{s,p_x}^{*2,4}$	$H_{p_x,p_x}^{*2,4}$	$H_{p_y,p_x}^{*2,4}$	$H_{p_z,p_x}^{*2,4}$	0	0	0	0	0	E_p^{Ga}	0	0
$p_y^{(4)}$	0	0	$H_{p_y,p_y}^{*1,4}$	0	$H_{s,p_y}^{*2,4}$	$H_{p_x,p_y}^{*2,4}$	$H_{p_y,p_y}^{*2,4}$	$H_{p_z,p_y}^{*2,4}$	0	0	0	0	0	0	E_p^{Ga}	0
$p_z^{(4)}$	$H_{s,p_z}^{*1,4}$	0	0	$H_{p_z,p_z}^{*1,4}$	$H_{s,p_z}^{*2,4}$	$H_{p_x,p_z}^{*2,4}$	$H_{p_y,p_z}^{*2,4}$	$H_{p_z,p_z}^{*2,4}$	0	0	0	0	0	0	0	E_p^{Ga}

$$\mathbb{H}(\vec{k}) =$$

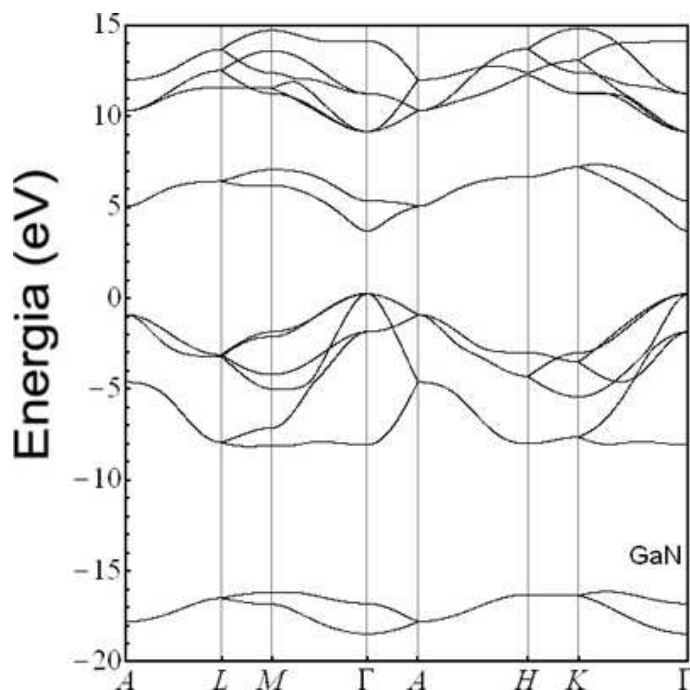


Figura 6.16: Estrutura de bandas do GaN com estrutura cristalina wurtzita calculadas por tight binding.

Na Figura 6.18(a) destacamos em cores os pesos dos diferentes orbitais atômicos em cada estado de Bloch. No painel (a) verifica-se que a parte inferior das bandas de condução apresentam grande contribuição de orbitais $4s$ do gálio, enquanto a parte superior das bandas de condução são dominadas pelos orbitais $4p$ do gálio. Conforme sugerido pela Figura 6.18(b), a parte inferior das bandas de valência é devida principalmente aos orbitais $2s$ do nitrogênio, enquanto os níveis mais altos de energia da banda de valência apresentam importantes contribuições dos orbitais $4p$ do Gálio e dos orbitais $2p$ do nitrogênio. Estes resultados estão de acordo com a densidade de estados projetada reportada nas referências [71] e [73].

Verifica-se que algumas das bandas provenientes destes estados são degeneradas, como mostra a Figura 6.18. Para evidenciar a degenerescência das bandas, introduzimos um deslocamento vertical diferente em cada banda, com caráter puramente gráfico. A Figura 6.19(a) mostra as bandas deslocadas e evidência a contribuição apenas dos orbitais $4s$ e $4p$ do gálio. Neste sentido, a Figura 6.19(b) destaca a contribuição dos orbitais $2s$ e $2p$ do nitrogênio.

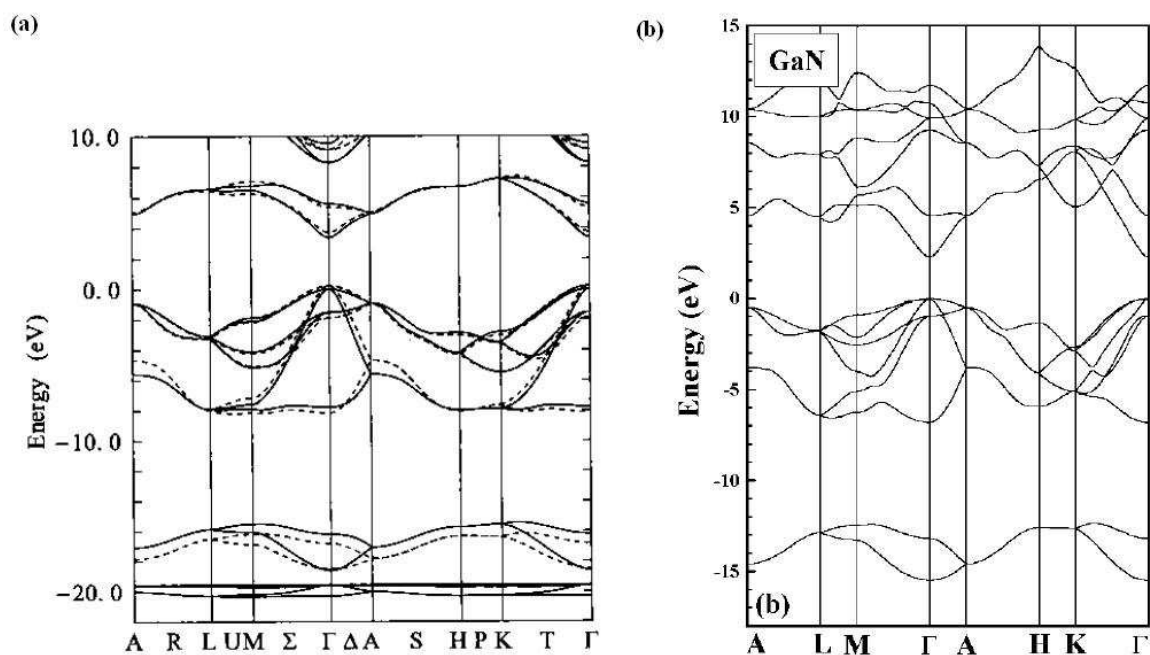


Figura 6.17: Estrutura de bandas do GaN wurtzita. (a) Cálculo reportado por Yang *et al.* [69]: comparação entre a estrutura de bandas calculada considerando primeiros vizinhos com interações s , p e d e segundos vizinhos com interações s e p (linha sólida) e o cálculo com primeiros vizinhos e interações entre os estados s e p (linha pontilhada). (b) Cálculo DFT-LDA não relativístico reportado por Bouhafs *et al.* [71], com os estados $3d$ do Ga tratados como *core*.

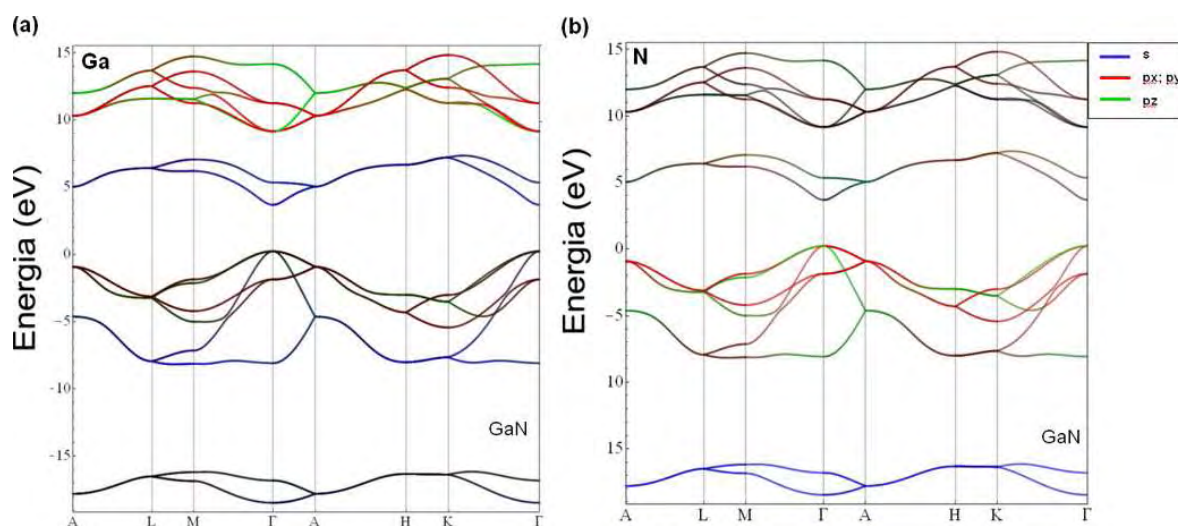


Figura 6.18: Estrutura eletrônica do GaN com estrutura cristalina wurtzita onde a contribuição dos orbitais é dada pela intensidade das cores: (a) peso dos $4s$ e $4p$ do gálio (b) peso dos orbitais $2s$ e $2p$ do nitrogênio.

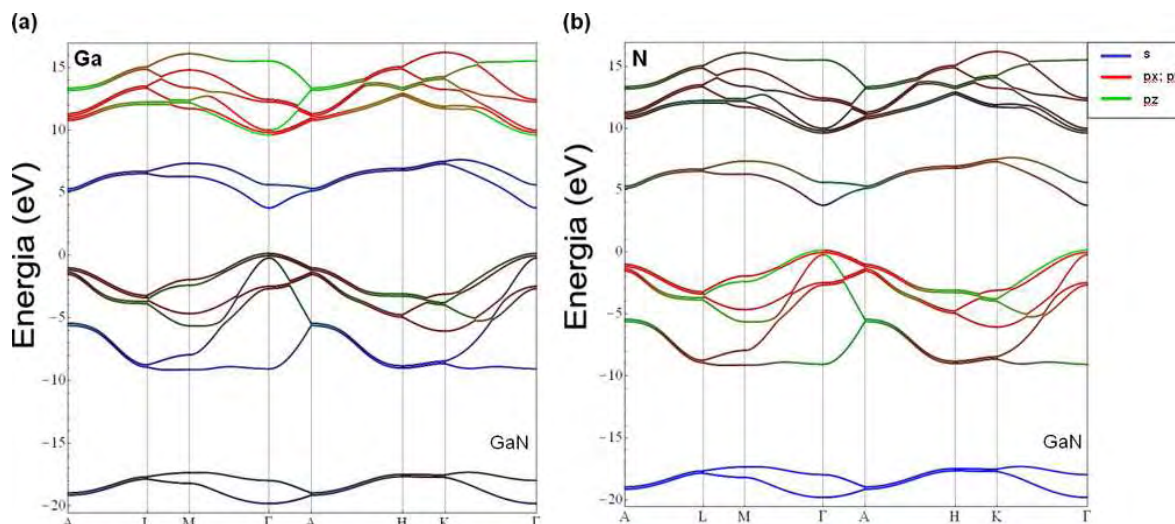


Figura 6.19: Estrutura eletrônica do GaN com estrutura cristalina wurtzita onde a contribuição dos orbitais é dada pela intensidade das cores: (a) peso dos orbitais $4s$ e $4p$ do gálio (b) peso dos orbitais $2s$ e $2p$ do nitrogênio.

6.8 Conclusões parciais do capítulo

Neste capítulo apresentamos detalhes a implementação do método tight binding para calcular a estrutura de bandas de estruturas cristalinas tridimensionais. Boa parte desse detalhamento refere-se à determinação dos elementos matriciais do operador Hamiltoniano, levando em conta a simetria e a posição relativa dos orbitais atômicos.

O método foi aplicado para calcular a estrutura de bandas do Germânio e do Carbono (diamante), do GaAs (zincblend) e do GaN (wurtzita), utilizando um orbital s e três orbitais p para cada átomo. Em todos os casos verifica-se a existência de uma faixa de energia proibidas (gap) e observou-se boa concordância com a literatura, especialmente quanto à forma das bandas de valência.

Para a o GaN com estrutura cristalina wurtzita verifica-se, uma excelente concordância entre nossos resultados e as bandas obtidas por Yang *et al.* [69].

Capítulo 7

Conclusões e Perspectivas

Foi calculada a estrutura de bandas de cadeias lineares de carbono. Os resultados apresentaram boa concordância com os das referências [1] e [45]. Para o cálculo da estrutura de bandas de arranjos bidimensionais de átomos de carbono (grafeno), considerando interações de sobreposição de orbitais atômicos, o método se mostrou satisfatório. Os resultados concordam plenamente com os de Saito *et al.* [60].

Para os resultados obtidos em cálculos da estrutura eletrônica de cristais tridimensionais de Carbono, Germânio e GaAs, todos com estrutura zinblend, o método levou a resultados satisfatórios para a banda de valência. No entanto, para melhorar a precisão das bandas de condução é necessário utilizar interações com orbitais d e segundos e terceiros vizinhos, ou usar métodos *ab initio*.

As bandas obtidas para o GaN, com estrutura cristalina wurtzita, foram apresentadas. Nas representações gráficas, destacamos o peso dos orbitais atômicos nos estados de Bloch. Tais bandas mostram uma excelente concordância com as reportadas por Yang *et al.* [69]. Verificou-se também boa concordância qualitativa com cálculos DFT-LDA reportado por Bouhafs *et al.* [71].

Em linhas gerais conclui-se que, apesar da simplicidade do método, os resultados apresentam satisfatória concordância com cálculos de estrutura eletrônica mais sofisticados. O método tight binding possibilitou uma rápida e interessante interpretação da estrutura eletrônicas de diversos materiais, preservando qualitativamente a forma das bandas.

Como possíveis trabalhos futuros, dando prosseguimento aos estudos desenvolvidos nesta Dissertação, podemos citar:

- Calcular a densidade projetada de estados.

- Elaborar gráficos das funções de Bloch a partir dos autovetores da matriz Hamiltoniana. Dessa maneira, a discussão física do comportamento das bandas de energia seria mais aprofundada.
- Determinar o peso dos orbitais atômicos para situações em que a sobreposição entre orbitais de átomos diferentes é considerada.
- Utilizar as funções de Bloch calculadas para obter as funções de Wannier.
- Aplicar o método tight binding, utilizando o conceito de supercélula, em sistemas cristalinos com estados de impurezas substitucionais. Temos especial interesse no cristal de nitreto de Gálio dopado com Silício ou Manganês.
- Incluir os orbitais d e interação com segundos e terceiros vizinhos, para melhorar a qualidade dos resultados.

Apêndice A

Tabela do Estado Sólido

De acordo com a teoria básica apresentada no Capítulo 3, a dificuldade em calcular as integrais apresentadas nas Equações (3.30) e (3.31), remete-nos à necessidade de parametrizá-las, através de ajustes que permitem reproduzir as bandas obtidas por cálculos *ab initio* mais precisos, ou dados experimentais. A boa escolha da parametrização destas integrais é de suma importância para o sucesso na aplicação do método tight binding. Neste apêndice é discutida umas das formas de se obter estes parâmetros, desenvolvida por Harrison [31] e apresentada em sua conhecida Tabela do Estado Sólido dos Elementos.

A Tabela do Estado Sólido dos Elementos pode ser considerada como um rearranjo da tabela periódica elaborado por Pantelides e Harrison (1975), onde sua principal característica é distinguir esquematicamente sólidos iônicos e covalentes. Nota-se que à direita da tabela estão os metais alcalinos; alguns sólidos covalentes estão dispostos em ambos os lados da coluna do carbono; sólidos com características iônicas estão dispostos em ambos os lados da coluna dos gases raros. Como salienta Harrison, para prever propriedades específicas de determinados materiais, pode-se utilizar diferentes valores dos parâmetros apresentados na tabela.

Os valores das energias E_s e E_p são tomados das tabelas em Herman e Skillman [74] e foram obtidos através de cálculos Hartree-Fock. A tabela também apresenta quatro parâmetros universais para interações dos estados s e p . Estes são utilizados para calcular os elementos não-diagonais da matriz Hamiltoniana.

Os elementos matriciais de interação entre os átomos são dados por [20]

$$V_{ll'm} = \eta_{ll'm} \frac{\hbar^2}{md^2}. \quad (\text{A.1})$$

Os primeiros dois primeiros índices indicam o número quântico de momento angular do estado atômico e o terceiro indica a projeção do momento angular dos dois estados na direção do eixo internuclear (σ para zero e π para uma unidade de \hbar) e d representa a distância interatômica.

Os parâmetros $\eta_{ss\sigma} = -1.40$; $\eta_{sp\sigma} = 1,84$; $\eta_{pp\sigma} = 3,24$; $\eta_{ss\pi} = -0,81$ foram obtidos através de ajustes com as bandas de energia do silício e germânio [19]. Estes valores foram obtidos para uma aproximação de primeiros vizinhos.

PARAMETERS		
Nearest-Neighbor Distance	Constants	
Covalent: $d = \bar{d}$	$\hbar^2/m = 7.62 \text{ eV}\cdot\text{\AA}^2$	
Ionic: $d = r_i^c + r_i^a$	$e^2 = 14.40 \text{ eV}\cdot\text{\AA}$	
Metallic: $r_0^3 k_F^3 = 9\pi Z/4$		
Inert gas: $d = 1.12\sigma$		
Interatomic Matrix Elements		
$V_{ll'm} = \eta_{ll'm} \frac{\hbar^2}{md^2}$	$V_{ldm} = \eta_{ldm} \frac{\hbar^2 r_d^3}{md^{7/2}}$	$V_{ddm} = \eta_{ddm} \frac{\hbar^2 r_d^3}{md^5}$
$\eta_{ss\sigma} = -1.40$	$\eta_{sd\sigma} = -3.16$	$\eta_{dd\sigma} = -16.2$
$\eta_{sp\sigma} = 1.84$	$\eta_{pd\sigma} = -2.95$	$\eta_{dd\pi} = 8.75$
$\eta_{pp\sigma} = 3.24$	$\eta_{pd\pi} = 1.36$	$\eta_{dd\delta} = 0$
$\eta_{pp\pi} = -0.81$		
$V_1 = (v_p - v_s)/4$	$V_2 = 2.16\hbar^2/(md^2)$	$V_3 = (v_p^c - v_p^a)/2$
	$V_2^h = 4.37\hbar^2/(md^2)$	$W_d = 6.83\hbar^2 r_d^3/(m r_0^3)$
Pseudopotentials and Screening		
$w_q = \frac{-4\pi Z e^2 \cos qr_c}{\Omega_0(q^2 + \kappa^2)}$		$\kappa^2 = \frac{4e^2 k_F m}{\pi \hbar^2}$
$\langle \mathbf{k} \Delta d, m \rangle = \frac{\hbar^2 k^2}{N_a^{1/2} m} \left(\frac{r_d}{r_0} \right)^{3/2} Y_2^m(\theta_k, \varphi_k)$		$E_d = \frac{\hbar^2 k_d^2}{2m} \left(1 + \frac{5r_d^3}{\pi r_0^3} \right)$
Overlap Interaction		
$V_o(d) = 4e[(\sigma/d)^{12} - (\sigma/d)^6]$		

Figura A.1: Expressões para obtenção dos parâmetros de interação através da Tabela do Estado Sólido dos Elementos [31].

	SIMPLE ATOMS	TRANSITION METALS	F-SHELL METALS	
Li 3	Atomic No.	Atomic No.	Atomic No.	
5.48	$-e_p(\text{eV})$	$-e_d(\text{eV})$	Z	
	$-e_s(\text{eV})$	$r_d(\text{\AA})$	$r_0(\text{\AA})$	
1.13	$k_F(\text{\AA}^{-1})$	$k_d(\text{\AA}^{-1})$		
0.92	$r_s(\text{\AA})$	$r_0(\text{\AA})$	$r_c(\text{\AA})$	
0.68	$r_i(\text{\AA})$	$r_i(\text{\AA})$	$r_i(\text{\AA})$	
6.94	Atomic Wt.	Atomic Wt.	Atomic Wt.	

9	10	11																
Na 11	Mg 12																	
5.13	6.86																	
	2.99																	
0.91	1.37																	
0.96	0.74																	
0.98	0.65																	
22.99	24.31																	
K 19	Ca 20	Sc 21																
4.19	5.41	5.85																
0.73	1.11																	
1.20	0.90																	
1.33	0.94																	
39.10	40.08	44.96																
Rb 37	Sr 38	Y 39																
3.94	5.00	5.53																
0.69	1.02																	
1.38	1.14																	
1.48	1.10																	
85.47	87.62	88.91																
			F4	F5	F6	F7	F8	F9	F10	F11	F12	F13	F14	F15	F16	F17		
Cs 55	Ba 56	La 57	Ce 58	Pr 59	Nd 60	Pm 61	Sm 62	Eu 63	Gd 64	Tb 65	Dy 66	Ho 67	Er 68	Tm 69	Yb 70	Lu 71		
3.56	4.45	4.86	3	3	3	3	3	2	3	3	3	3	3	3	2	3		
0.64	0.98		2.02	2.02	2.01		1.99	2.27	1.99	1.95	1.96	1.95	1.94	1.93	1.99	1.92		
1.55	1.60		0.83	0.86	0.85		0.83	0.81	0.71	0.75	0.61	0.61	0.72	0.78	0.70			
1.67	1.29		1.11		1.08		1.04		1.02		0.99		0.96		0.94			
132.9	137.3	138.9	140.1	140.9	144.2	(147)	150.4	152.0	157.2	158.9	162.5	164.9	167.3	168.9	173.0	175.0		
Fr 87	Ra 88	Ac 89	Th 90	Pa 91	U 92	Np 93	Pu 94	Am 95	Cm 96	Bk 97	Cf 98	Es 99	Fm 100	Md 101	No 102	Lw 103		
3.40	4.24	4.63																
			1.99	1.81	1.71	1.66	1.78	2.01										
			0.59		0.72													
1.75	1.37				1.05													
(223)	(226)	(227)	232.0	(231)	238.1	(237)	(244)	(243)	(247)	(247)	(252)	(254)	(257)	(257)	(255)	(256)		

IONIC SOLIDS

F-SHELL METALS

minus 8 for columns 5 through 11, for Z equal to 2 for transition metals, and for Z equal to 3 for f -shell metals (except for U, for which $Z = 4$). For the transition metals, r_s , k_F , and r_0 were obtained from Andersen and Jepsen (1977), as described in Chapter 20. All of the n_{tr} (including those for d states) values were obtained by correcting theoretical values to fit calculated energy bands.

Figura A.3: Tabela do Estado Sólido dos Elementos - Parte II [31].

Referências Bibliográficas

- [1] CALZOLARI, A. et al. **Ab initio transport properties of nanostructures from maximally localized Wannier functions.** *Physical Review B*, v. 69, p. 035108, 2004.
- [2] SEKITANI, T. et al. **Organic Nonvolatile Memory Transistors for Flexible Sensor Arrays.** *Science*, v. 326, n. 5959, p. 1516 – 1519, 2009.
- [3] SUN, H. et al. **102-GHz AlInN/GaN HEMTs on Silicon with 2.5-W/mm Output Power at 10 GHz.** *Electron Device Letters*, v. 30, n. 8, p. 796–798, 2009.
- [4] LIN, M. et al. **Operation of Graphene Transistors at GHz Frequencies.** *Nano Letters*, 2008.
- [5] ASKELAND, D. R.; PHULE, P. P. **The Science and Engineering of Materials.** Pacific Grove: Thomson Learning, 2003.
- [6] MARTIN, R. M. **Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods.** New York: Cambridge, 2004.
- [7] GORINGE, C. M.; BOWLER, D.; HERNÁNDEZ, E. **Tight-binding modelling of materials.** *Reports on Progress in Physics*, v. 60, p. 1447–1512, 1997.
- [8] BLOCH, F. *Z. Physik*, v. 555, n. 52, 1928.
- [9] WALLACE, P. R. **The Band Theory of Graphite.** *Physical Review*, v. 71, n. 9, p. 622–634, 1947.
- [10] SLATER, J. C.; KOSTER, G. F. **Simplified LCAO Method for the Periodic Potential Problem.** *Physical Review*, v. 94, n. 6, p. 1498–1524, 1954.

- [11] LEMAN, G.; FRIEDEL, J. **On the Description of Covalent Bonds in Diamond Lattice Structures by a Simplified Tight-Binding Approximation.** *Journal of Applied Physics*, v. 33, n. 1, p. 281–285, 1962.
- [12] RE, G. D.; LADIK, J.; BICZÓ, G. **Self-Consistent-Field Tight-Binding Treatment of Polymers. I. Infinite Three-Dimensional Case.** *J. Phys. C: Solid State Phys.*, v. 155, n. 3, p. 997–1003, 1967.
- [13] HALPERN, V. **An optimized LCAO method for crystals.** *J. Phys. C: Solid State Phys.*, v. 3, p. 1900–1911, 1970.
- [14] WEAIRE, D.; THORPE, M. F. **Electronic Properties of an Amorphous Solid. I. A Simple Tight-Binding Theory.** *Phys. Rev. B*, v. 4, n. 8, p. 2508–2520, 1971.
- [15] HAYDOCK, R.; VOLKER, H.; KELLY, M. J. **Electronic structure based on the local atomic environment for tight-binding bands.** *J. Phys. C: Solid State Phys.*, v. 5, p. 281–285, 1972.
- [16] HAYDOCK, R.; VOLKER, H.; KELLY, M. J. **Electronic structure based on the local atomic environment for tight-binding bands. II.** *J. Phys. C: Solid State Phys.*, v. 8, p. 2591–2605, 1975.
- [17] HARRISON, W. A. **Bond-Orbital Model and the Properties of Tetrahedrally Coordinated Solids.** *Phys. Rev. B*, v. 8, n. 10, p. 4487–4498, 1973.
- [18] HARRISON, W. A.; CIRACI, S. **Bond-orbital model. II.** *Phys. Rev. B*, v. 10, n. 4, p. 1516–1527, 1974.
- [19] CHADI, D.; COHEN, M. **Tight-Binding Calculations of the Valence Bands of Diamond and Zincblende Crystals.** *Phys. stat. sol.*, v. 68, p. 405–419, 1975.
- [20] FROYEN, S.; HARRISON, W. A. **Elementary prediction of linear combination of atomic orbitals matrix elements.** *Physical Review B*, v. 20, n. 6, p. 2420–2422, 1979.
- [21] HARRISON, W. A. **New tight-binding parameter for covalent solids obtained using Louie peripheral states.** *Phys. Rev. B*, v. 24, n. 10, p. 5835–5843, 1981.

- [22] HARRISON, W. A. **Theory of the two-center bond.** *Phys. Rev. B*, v. 27, n. 6, p. 3592–3604, 1983.
- [23] HARRISON, W. A. **Tight-binding theory of molecules and solids.** *Pure and Appl. Chem.*, v. 61, n. 12, p. 2161–2169, 1989.
- [24] MEHL, M. J.; PAPACONSTANTOPOULOS, D. A. **Application of a New Tight-Binding Method for Transition Metals: Manganese.** *Europhys. Lett.*, v. 31, n. 9, p. 537–541, 1995.
- [25] PAPACONSTANTOPOULOS, D. A.; MEHL, M. J. **The Slater-Koster tight binding method: A computationally efficient and accurate approach.** *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 15, p. R413–R440, 2003.
- [26] HORSFIELD, A. P.; BRATKOVSKY, A. M. **Ab initio tight binding.** *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 12, n. 2, p. R1, 2000.
- [27] KOSKINEN, P.; MAKINEN, V. **Density-functional tight-binding for beginners.** *Computational Materials Science*, v. 47, n. 1, p. 237–253, 2009.
- [28] KOHN, W.; SHAM, L. J. **Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects.** *Phys. Rev.*, v. 140, n. 4A, p. A1133–A1138, 1965.
- [29] FERNANDES, M. a. *Estudo de Vacâncias e Falhas de Empilhamento em ZnO Wurtzita. - Dissertação.* Uberlândia: Universidade Federal de Uberlândia, 2006.
- [30] ARANTES, J. T. et al. **Theoretical investigation of a Mn-doped Si/Ge heterostructure.** *Phys. Rev. B*, v. 75, n. 7, p. 075316, 2007.
- [31] HARRISON, W. A. **Electronic Structure and the Properties of Solids.** New York: Dover Publications Inc., 1989.
- [32] KITTEL, C. **Introduction to Solid State Physics.** New York: John Wiley & Sons, 1960.
- [33] MADELUNG, O. **Introduction to Solid State Theory.** New York: Springer, 1978.

- [34] DE SOUZA, G. V. B. *Cálculo e análise de efeitos de campo magnético nos estados eletrônicos de impurezas rasas em materiais semicondutores. - Dissertação.* Bauru: Universidade Estadual Paulista, 2008.
- [35] MIKHAILOVSKIJ, I. M. et al. **Imaging the atomic orbitals of carbon atomic chains with field-emission electron microscopy.** *Phys. Rev. B*, v. 80, p. 165404, 2009.
- [36] BERSUKER, I. B. **Electronics structure and properties of transition metal compounds.** New York: John Wiley and Sons, 1996.
- [37] ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. **Solid State Physics.** Fort Worth: Harcourt Brace College Publishers, 1976.
- [38] MANNING, R. S.; LEON, N. D. **Theory of projected probabilities on non-orthogonal states: application to electronic populations in molecules.** *Journal of Mathematical Chemistry*, n. 5, p. 323–357, 1990.
- [39] SUTTON, A. P. **Electronic Structure of Materials.** Oxford: Oxford Science Publication, 1993.
- [40] KIM, K.-J. et al. **Interdimensional universality of dynamic interfaces.** *Nature*, v. 458, p. 740–742, 2009.
- [41] XIA, Y. et al. **One-Dimensional Nanostructures: Synthesis, Characterization, and Applications.** *Adv. Matter.*, v. 15, n. 5, p. 353–389, 2003.
- [42] RAVAGNAN, L. et al. **Cluster-Beam Deposition and in situ Characterization of Carbyne-Rich Carbon Films.** *Phys. Rev. Letters*, v. 89, n. 28, p. 285506–285506, 2002.
- [43] HINO, S. et al. **Electronic Structures of Linear Carbon Chain Molecules.** *Surface Review and Letters*, v. 9, n. 2, p. 1263–1267, 2009.
- [44] XU, C. H. et al. **A transferable tight-binding potential for carbon.** *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 53, n. 3, p. 6047–6054, 1992.
- [45] LAREF, A. et al. **Calculation of the electronic and elastic properties of carbon.** *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 10, n. 14, p. 3195–3200, 1998.

- [46] PEIERLS, R. E. **Quantum Theory of Solid**. Oxford: Oxford University Press, 1955.
- [47] GHAREKHANLOU, B.; ALAVI, M.; KHORASANI, S. **Tight-binding description of patterned graphene**. *Semiconductor Science and Technology*, v. 23, p. 075026, 2008.
- [48] LARRUDÉ, D. R. G. *Nanotubos de carbono decorados com partículas de cobalto*. Rio de Janeiro: Dissertação - Pontifícia Universidade Católica, 2007.
- [49] LATGÉ, A.; GRIMM, D.; FERREIRA, M. S. **Magnetic Field Effects of Double-Walled Carbon Nanotubes**. *Brazilian Journal Physics*, v. 36, n. 3B, p. 898–901, 2006.
- [50] LATGÉ, A.; GRIMM, D. **Band-gap modulations of double-walled carbon nanotubes under an axial magnetic field**. *Carbon*, v. 45, p. 1905–1910, 2007.
- [51] REICH, S. et al. **Tight-binding description of graphene**. *Phys. Rev. B*, v. 66, n. 3, p. 035412, 2002.
- [52] NOVOSELOV, K. S. e. a. **Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films**. *Science*, v. 306, p. 666–669, 2004.
- [53] BERGER, C. C. et al. **Ultrathin Epitaxial Graphite: 2D Electron Gas Properties and a Route toward Graphene-based Nanoelectronics**. *J. Phys. Chem. B*, v. 108, p. 19912–19916, 2004.
- [54] ZHANG, Y. et al. **Experimental observation of the quantum Hall effect and Berrys phase in graphene**. *Nature Letters*, v. 438, p. 201, 2005.
- [55] ROSEI, R. et al. **Electronic structure of carbidic and graphitic carbon on Ni(111)**. *Phys. Rev. B*, v. 29, n. 6, p. 3416–3422.
- [56] STANKOVICH, S. S. et al. **Stable aqueous dispersions of graphitic nanoplatelets via the reduction of exfoliated graphite oxide in the presence of poly(sodium 4-styrenesulfonate)**. *J. Mat. Chem.*, v. 16, p. 155–158, 2005.
- [57] STANKOVICH, S. et al. **Graphene-based composite materials**. *Nature*, v. 442, p. 282–286, 2006.

- [58] MAFRA, D. L. **Dispersão de fônons na vizinhança do ponto de Dirac do grafeno por espalhamento Raman**. Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais, 2008.
- [59] LAUFFER, P. et al. **Atomic and electronic structure of few-layer graphene on SiC(0001) studied with scanning tunneling microscopy and spectroscopy**. *Phys. Rev. B*, v. 77, n. 15, p. 155426, Apr 2008.
- [60] SAITO, R.; DRESSELHAUS, G.; DRESSELHAUS, M. S. **Physical Properties of Carbon Nanotubes**. New York: John Wiley and Sons, 1998.
- [61] OTHMER, D. F.; MCKETTA, J. J. **Encyclopedia of chemical technology**. New York: John Wiley and Sons, 1964.
- [62] BUTKOV, E. **Física Matemática**. Rio de Janeiro: LTC, 1988.
- [63] SANDU, T. **Optical matrix elements in tight-binding models with overlap**. *Physical Review B*, v. 72, p. 125105, 2005.
- [64] MALARD, L. M. et al. **Group-theory analysis of electrons and phonons in N -layer graphene systems**. *Phys. Rev. B*, v. 79, n. 12, p. 125426, Mar 2009.
- [65] SAITO, R. et al. **Electronic structure of graphene tubules based on C_{60}** . *Physical Review B*, v. 46, n. 3, p. 1804–1811, 1992.
- [66] PERSSON, M. P.; CARLO, A. D. **Electronic structure and optical properties of freestanding [0001] oriented GaN nanowires and nanotubes**. *J. Appl. Phys.*, v. 104, p. 073718, 2008.
- [67] SCHULZ, S.; SCHUMACHER, S.; CZYCHOLL, G. **Spin-orbit coupling and crystal-field splitting in the electronic and optical properties of nitride quantum dots with a wurtzite crystal structure**. *Europ. Phys. J. B*, v. 64, n. 1, p. 51–60, 2008.
- [68] SCHULZ, S.; MOURAD, D. S.; CZYCHOLL, G. **Multiband description of the optical properties of zincblende nitride quantum dots**. *Phys. Rev. B*, v. 80, p. 165405, 2009.

- [69] YANG, T.; NAKAJIMA, S.; SAKAI, S. **Electronic Structures of Wurtzite GaN, InN and Alloy Ga_{1-x}In_xN Calculated by the Tight Binding Method.** *Jpn. J. Appl. Phys.*, v. 34, p. 5912–5921, 1995.
- [70] HUANG, M.-Z.; CHING, W. Y. **Calculation of optical excitations in cubic semiconductors. I. Electronic structure and linear response.** *Phys. Rev. B*, v. 47, n. 15, p. 9449–9463, 1993.
- [71] BOUHAFS, B. et al. **Theoretical analysis of d electron effects on the electronic properties of wurtzite and zincblende GaN.** *phys. stat. sol. B*, v. 236, p. 61–81, 2003.
- [72] VURGAFTMAN, I.; MEYER, J. R.; RAM-MOHAN, L. R. **Band parameters for III-V compound semiconductors and their alloys.** *J. Appl. Phys.*, v. 89, n. 11, p. 5815, 2001.
- [73] ZHAO, G. L.; BAGAYOKO, D.; WILLIAMS, T. D. **Local-density-approximation prediction of electronic properties of GaN, Si, C, and RuO₂.** *Phys. Rev. B*, v. 60, n. 3, p. 1563–1572, 1999.
- [74] HERMAN, F.; SKILLMAN, S. **Atomic Structure Calculations.** New Jersey: Prentice Hall, 1963.