

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
INSTITUTO DE FÍSICA

ESTRUTURA ELETRÔNICA DO SILÍCIO  
PELO MÉTODO CELULAR VARIACIONAL

MARIA ISABEL T. CHAGAS

TESE APRESENTADA AO INSTITUTO  
DE FÍSICA DA UNIVERSIDADE DE  
SÃO PAULO, PARA A OBTENÇÃO DO  
TÍTULO DE MESTRE EM CIÊNCIAS.

SÃO PAULO  
1984

## FIÇA CATALOGRÁFICA

Preparada pela Biblioteca do  
Instituto de Física da Universidade de São Paulo

Chagas, Maria Isabel Teixeira das

Estrutura eletrônica do silício pelo método celular variacional. São Paulo, 1983.

Tese (Mestrado) - Universidade de São Paulo. Instituto de Física. Departamento de Física dos Materiais e Mecânica.

Área de Concentração: Física do Estado Sólido.

Orientador: Prof. Armando Corbani Ferraz.

Unitermos: 1.Silício. 2.Estrutura Eletrônica. 3.Método Celular Variacional.

USP/IF-B30/83

À MINHA MÃE,

## AGRADECIMENTOS

Gostaria de expressar os meus sinceros agradecimentos às seguintes pessoas e instituições:

- ao Prof. Dr. Armando Corbani Ferraz pela orientação segura, amiga e sempre presente durante o transcorrer deste trabalho.

- ao Prof. Dr. José Roberto Leite pela orientação na fase inicial de nossos estudos e pelas valiosas discussões e sugestões.

- aos meus irmãos Robson, Nanci, Edson, Geni e Patrícia pelo carinho com que sempre me apoiaram e incentivaram.

- aos professores e amigos, em especial, ao Celso, Edu, Euzi, George, Heloísa, Horácio, Lucy, Maria, Marilda, Silvia, Tadeu, Teresa e Vivili pela companhia, incentivos e colaborações.

- ao Sr. Carlos M. Pepe pelos excelentes desenhos.

- à Sra. Dayse Duarte Caliô pelo exímio trabalho datilográfico.

- à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo pela bolsa de Mestrado concedida.

## Í N D I C E

RESUMO .....	i
ABSTRACT .....	ii
I. INTRODUÇÃO .....	1
II. MÉTODO CELULAR VARIACIONAL	
II-1. Método Celular Variacional para Cristais com um <u>Á</u> tomo por Célula Unitária .....	7
II-2. Método Celular Variacional para Sólidos com N <u>Áto</u> mos por Célula Primitiva .....	11
III. APLICAÇÃO E RESULTADOS	
III-1. Estrutura Cristalina do Modelo de Quatro <u>Átomos</u> por Célula Unitária .....	19
III-2. Convergência e Níveis de Energia do Silício ....	25
IV. CONCLUSÕES .....	33
APÊNDICES	
A. Potencial Cristalino e Média Esférica .....	35
B. Simetria .....	38
C. Cálculo das Integrais de Superfície .....	43
REFERÊNCIAS .....	47

## R E S U M O

Neste trabalho desenvolvemos o formalismo do Método Celular Variacional para ser aplicado à estruturas cristalinas com vários átomos por célula unitária.

O método foi usado para determinar a estrutura eletrônica do silício, com a célula unitária dividida em quatro poliedros, sendo dois atômicos e dois intersticiais. As células intersticiais foram incluídas com o fim de melhorar a média esférica do potencial cristalino.

Os resultados obtidos concordam muito bem com os experimentais, mostrando que, mesmo para estruturas periódicas mais complexas, o método exige apenas um pequeno número de funções de base para a expansão das funções de onda celulares.

A B S T R A C T

In this work we developed the Variational Cellular Method formalism applied to three-dimensional periodic structures with an arbitrary number of atoms per unit cell.

The Method was used to determine the electronic structure of silicon, with the unit cell partitioned into four space-filling polyhedra: two atomic polyhedra and two interstitial polyhedra. The interstitial cells were included in order to improve the spherical cellular potentials.

The obtained results are in very good agreement with the experimental results, showing that even for more complex periodic structures the Method requires only a few number of base functions.

- I -

INTRODUÇÃO

Dos diversos métodos existentes na literatura<sup>1</sup> sobre cálculos de níveis de energia em estruturas cristalinas, utilizamos uma recente versão variacional<sup>2,3</sup> do antigo método celular de Wigner-Seitz-Slater<sup>4-6</sup>.

No modelo proposto por Wigner-Seitz<sup>4,5</sup>, os autores dividiram o espaço cristalino em poliedros de formas e tamanhos iguais, centrados em cada ponto da rede (células de Wigner-Seitz). O potencial médio sentido por um elétron no interior de cada poliedro foi tomado como esfericamente simétrico em relação ao centro desse poliedro, de tal modo que a função de onda eletrônica pode ser expandida em harmônicas esféricas nessa região. A equação radial de Schroedinger para um elétron, com solução regular na origem, é resolvida dentro da célula e as condições de contorno impostas foram: a continuidade da função de onda e da componente normal de seu gradiente na superfície de separação das células.

Porém, Wigner e Seitz consideraram que os poliedros atômicos não diferiam muito de uma esfera, aproximando-os então, por esferas de mesmo volume que a célula unitária. Com isso, a condição de contorno tornou-se simplesmente  $\frac{\partial \psi(\vec{r})}{\partial r} = 0$  nas superfícies esféricas.

Pouco tempo depois, Slater<sup>6</sup>, estudando a estrutura eletrônica do sódio metálico, não faz a aproximação dos poliedros atômicos por esferas, mas considera-os em sua forma original. Os es-

tados eletrônicos são estudados supondo campo central dentro dessas células com relação aos seus centros e impondo as condições de contorno a serem satisfeitas pelas funções de onda e suas derivadas sobre as superfícies desses poliedros.

Kimball<sup>7</sup>, em 1935, fez um estudo da estrutura eletrônica do diamante através do modelo celular de Wigner-Seitz-Slater, visando explicar as principais diferenças entre metais e não metais.

Como sabemos, a estrutura cristalina do diamante é cúbica de face centrada com dois átomos por célula unitária. Desta forma, dividindo o espaço cristalino em poliedros atômicos, a célula de Wigner-Seitz para a estrutura do diamante é um sólido de 16 lados, conforme ilustrado na Figura 1. Como se tornou impraticável satisfazer as condições de contorno sobre as 16 faces destas células, Kimball adaptou as autofunções de forma que seus valores e suas derivadas normais fossem contínuas nos quatro pontos centrais das faces hexagonais (pontos de Kimball). Isto seria feito simultaneamente para as duas células de Wigner-Seitz do diamante.

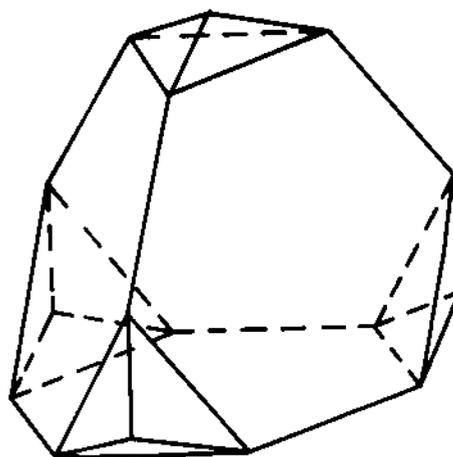


FIGURA 1.  
Célula de Wigner-Seitz para a estrutura do diamante.

As autofunções escolhidas para satisfazer as condições

de contorno foram construídas de uma autofunção  $s$  e três autofunções  $p$  para cada um dos dois átomos da célula unitária.

Dentro deste esquema, Kimball obteve excelentes resultados qualitativos, embora fossem difíceis de serem obtidos quantitativamente.

Para verificar a validade do método celular, Shockley<sup>8</sup> argumenta que existe apenas um caso solúvel exatamente para o qual o método celular poderia ser aplicado e testado. Este é o caso da rede vazia, onde o potencial esférico-simétrico deve ser tomado constante no interior de cada célula. A aplicação do método celular para um cristal simulado, no qual o potencial é considerado constante, deveria reproduzir exatamente os níveis cristalinos de elétrons livres. Desta maneira seria possível comparar as soluções obtidas através do método celular com soluções exatas e assim obter uma estimativa da precisão do método.

No entanto, fazendo os cálculos pertinentes a uma rede vazia do tipo cúbica de corpo centrado (ccc), Shockley encontrou resultados que diferiam em até 30% do valor exato, o que pôs em dúvida a credibilidade do método celular. Ainda, da análise de seus resultados, poderia se concluir que as discrepâncias observadas nos autovalores eram provenientes do pequeno número de termos tomados na expansão da função de onda eletrônica, sendo necessário utilizar uma base bem maior para se obter uma razoável convergência dos autovalores do método celular.

Kohn<sup>9</sup>, em 1952, mostrou que o método celular podia ser obtido por um princípio variacional. O funcional proposto por Kohn foi utilizado por Jenkins e Pincherle<sup>10,11</sup> em cálculos dos níveis

de energia do silício através do método celular. No entanto, obtiveram autovalores que só convergiram razoavelmente para harmônicas reais de ordem  $\geq 8$  na expansão celular da função de onda eletrônica.

Em outro trabalho sobre o método variacional aplicado a potenciais periódicos, Leigh<sup>12</sup> considera que a arbitrariedade no princípio variacional leva a uma arbitrariedade no autovalor encontrado, usando como funções tentativas um dado conjunto finito de funções de base. Tais funções, assim como suas derivadas normais são descontínuas na superfície da célula unitária. Definiu, também, um funcional básico ligeiramente diferente daquele proposto por Kohn e observou que outras expressões variacionais podiam ser construídas, simplesmente adicionando-se a esse funcional termos constituídos de integrais de superfície que se anulam, em primeira ordem, para variações de uma função de onda suave.

Os efeitos de descontinuidade na função de onda e de seu gradiente em superfícies foram estudados por Schlosser e Marcus<sup>13</sup>.

Mais recentemente, Leite e outros<sup>14,15</sup> retomaram o estudo da estrutura eletrônica do diamante através do método celular. Os cálculos foram feitos com a célula unitária dividida em dois e em quatro poliedros atômicos. A dependência da estrutura dos níveis de energia na escolha dos pontos sobre as faces e a base escolhida foi cuidadosamente examinada e ficou demonstrado que praticamente todas as dificuldades encontradas nas aplicações anteriores eram provenientes do uso de uma base ineficiente. Introduzindo um número elevado de componentes harmônicas esféricas na expansão celular, a disposição dos pontos sobre as faces se torna irrelevante

e a mesma estrutura dos níveis de energia foi obtida para diversas configurações dos pontos sobre as superfícies das células.

Em 1978, Ferreira e Leite<sup>2,3</sup>, visando recuperar a praticabilidade do método celular e ao mesmo tempo, preservar a sua forma simples e flexível, sugeriram uma nova versão variacional, tomando por base o trabalho de Schlosser e Marcus. Essa nova versão variacional foi aplicada com êxito à moléculas diatômicas, revelando-se muito eficiente quanto à rapidez na convergência dos autovalores de energia.

Posteriormente, o método celular variacional foi estendido à cálculos de níveis eletrônicos de cristais com um átomo por célula unitária<sup>16-19</sup>. O teste da rede vazia proposto por Shockley foi aplicado a estrutura cristalina de corpo centrado mostrando que a formulação variacional torna o método celular altamente competitivo com outros métodos de determinação de autovalores e autofunções em sólidos. Os cálculos foram realizados para o sódio metálico e para o lítio mostrando que o método é preciso e converge rapidamente.

Desta forma, o principal objetivo, desde então, tem sido o de implementar e aprimorar o método celular variacional para estruturas periódicas. Como os resultados obtidos comprovam a eficácia de tal método, fomos encorajados a desenvolvê-lo para estruturas cristalinas mais complexas.

Assim, a principal finalidade deste trabalho é a aplicação do MCV para o cálculo de níveis de energia de estruturas cristalinas com um número arbitrário de átomos por célula unitária. Para isso, determinamos a estrutura eletrônica do silício com a célula

la unitária dividida em quatro poliedros atômicos. A inclusão das duas células intersticiais foi feita com o intuito de melhorar a a aproximação esférica do potencial<sup>15</sup>.

Desta forma, nosso estudo é de grande interesse pois, em bora exista na literatura vários cálculos de níveis de energia do silício, os melhores resultados ainda são obtidos através de métodos de pseudo-potencial semi-empíricos<sup>20-32</sup>.

O nosso objetivo é, portanto, mostrar que através do MCV podemos obter uma rápida convergência nos autovalores dos níveis de energia do silício, incluindo harmônicas tetraédricas somente a até  $l_{\max} = 4$  na expansão celular da função de onda eletrônica.

A formulação teórica de nosso trabalho encontra-se no ca pítulo II, o qual foi subdividido em duas partes. Na primeira par te, fazemos uma breve descrição do método celular variacional para cristais com um átomo por célula unitária e na segunda parte desen volveremos a formulação variacional do método celular para cristais com um número arbitrário de átomos por célula primitiva.

A aplicação do método para o silício com quatro átomos por célula unitária e os resultados obtidos encontram-se no capítu lo III. As conclusões de nosso trabalho são apresentadas no capítu lo IV. Incluimos, também, três apêndices que complementam o for malismo teórico de nosso trabalho.

## - II -

MÉTODO CELULAR VARIACIONALII-1. MÉTODO CELULAR VARIACIONAL PARA CRISTAIS COM UM ÁTOMO POR CÉLULA UNITÁRIA<sup>16,17</sup>

A formulação básica do Método Celular Variacional desenvolvida por Ferreira e Leite<sup>2,3</sup> é feita assumindo inicialmente a idéia original do Método Celular. Divide-se o espaço cristalino ou molecular em células, "i", arbitrárias em princípio. Geram-se dentro de cada célula funções tentativas  $\psi_i$ , supondo um campo central esfericamente simétrico para os elétrons. Usa-se, então, essas funções numa expressão variacional para a energia  $\epsilon$

$$\begin{aligned} \left[ \sum_i \int d\Omega \psi_i^* \psi_i \right] \epsilon &= \sum_i \int d\Omega \psi_i^* \left[ -\nabla^2 + V(\vec{r}) \right] \psi_i + \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{S_{ij}} \int dS (\psi_i - \psi_j) (\partial_n \psi_j^* - \partial_n \psi_i^*) + \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{S_{ij}} \int dS (\psi_i^* + \psi_j^*) (\partial_n \psi_j + \partial_n \psi_i) \end{aligned} \quad (1)$$

onde a integral de volume é na célula "i" e as integrais de superfície são efetuadas sobre as superfícies  $S_{ij}$  entre as células "i" e "j". Somam-se as contribuições dos volumes de todas as células e as contribuições de todas as superfícies de separação.  $V(\vec{r})$  é o potencial e  $\partial_n \psi_i$  é a derivada normal na superfície  $S_{ij}$  da célula "i", onde a normal é dirigida para fora da respectiva célula.

Antes de prosseguirmos com o desenvolvimento do método, provemos que a expressão (1) é de fato variacional com  $\epsilon$  real.

Tomando basicamente o trabalho de Shollosser e Marcus<sup>13</sup> podemos escrever a seguinte expressão variacional para a energia  $\epsilon$  real sempre

$$\left[ \sum_i \int d\Omega \psi_i^* \psi_i \right] \epsilon = \sum_i \int d\Omega \left[ \vec{\nabla} \psi_i^* \cdot \nabla \psi_i + \psi_i V(\vec{r}) \psi_i \right] + \\ + \frac{1}{2} \sum_{ij} \int dS \left[ (\psi_i^* - \psi_j^*) (\partial_n \psi_j - \partial_n \psi_i) + (\psi_i - \psi_j) (\partial_n \psi_j^* - \partial_n \psi_i^*) \right] \quad (2)$$

e com o auxílio do teorema de Green

$$\int d\Omega \left[ \phi \vec{\nabla}^2 \phi + \vec{\nabla} \phi \cdot \vec{\nabla} \phi \right] = \int dS \phi \partial_n \phi \quad (3)$$

a expressão (2) torna-se

$$\left[ \sum_i \int d\Omega \psi_i^* \psi_i \right] \epsilon = \sum_i \int d\Omega \psi_i^* \left[ -\vec{\nabla}^2 + V(\vec{r}) \right] \psi_i + \\ + \frac{1}{2} \sum_{ij} \int dS (2\psi_i^* \partial_n \psi_i + 2\psi_j^* \partial_n \psi_j) + \\ + \frac{1}{2} \sum_{ij} \int dS \left[ (\psi_i^* - \psi_j^*) (\partial_n \psi_j - \partial_n \psi_i) + (\psi_i - \psi_j) (\partial_n \psi_j^* - \partial_n \psi_i^*) \right]$$

Reagrupando os termos de superfície desta expressão, chegamos à expressão (1), implicando que esta é variacional com  $\epsilon$  real.

Para obtermos a equação secular deste princípio variacional, consideramos como funções tentativas aquelas dadas pelo método celular.

$$\psi_i(\vec{r}) = \sum_{\lambda} c_{i\lambda} f_{i\lambda}(\vec{r}) \quad (4a)$$

onde

$$f_{i\lambda}(\vec{r}) = R_{\ell}^{\epsilon_0}(\vec{r}_i) Y_{\ell}^m(\theta_i, \phi_i) \quad (4b)$$

e  $\lambda$  representa o par de números quânticos  $(\ell, m)$ ;  $\vec{r}_i \equiv (r_i, \hat{r}_i)$  é um raio vetor com origem no centro da célula "i",  $Y_{\ell}^m(\hat{r}_i)$  são as conhecidas harmônicas esféricas normalizadas;  $R_{\ell}^{\epsilon_0}(\vec{r}_i)$  são as soluções da equação radial de Schroedinger para o valor de energia  $\epsilon_0$  e  $c_{i\lambda}$  são coeficientes a serem determinados.

A Figura 2 representa esquematicamente o poliedro atômico de um cristal com um átomo por célula unitária. As equações que

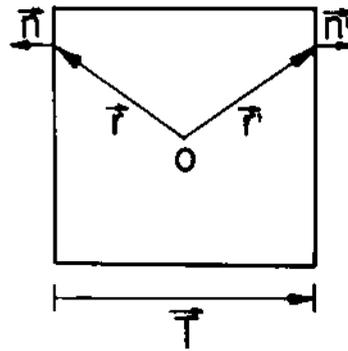


FIGURA 2.

Esquema do poliedro atômico de um cristal com um átomo por célula unitária.

expressam as condições de periodicidade do cristal (teorema de Bloch<sup>39</sup>) apropriadas ao vetor de onda  $\vec{k}$  podem ser escritas como:

$$\psi_i(\vec{r}') = e^{i\vec{k} \cdot \vec{T}} \psi_i(\vec{r}) \quad (5a)$$

$$\partial_n \psi_i(\vec{r}') = - e^{i\vec{k} \cdot \vec{T}} \partial_n \psi_i(\vec{r}) \quad (5b)$$

onde as derivadas normais,  $\partial_n$ , estão dirigidas para fora da célula considerada. Os pontos  $\vec{r}$  e  $\vec{r}'$  (pontos conjugados) estão sobre a superfície do poliedro "i" e são separados por um vetor da rede direta  $\vec{T}$ . Essas equações garantem a continuidade da função

de onda cristalina e de sua derivada normal sobre a superfície do poliedro.

Usando a representação celular da função de onda (Eqs.4) e o teorema de Bloch (Eqs.5), chegamos à equação secular para estruturas cristalinas com um átomo por célula unitária através da expressão variacional (Eq.1):

$$\sum_{\lambda} \langle \lambda' | H | \lambda \rangle c_{\lambda} = 0 \quad (6)$$

onde  $H$  é uma matriz quadrada hermiteana, cujos elementos são dados por

$$\langle \lambda' | H | \lambda \rangle = \sum_{\vec{T}} \int ds_{\vec{T}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{T}} \left[ f_{\lambda}(\vec{r}) \partial_n f_{\lambda'}^*(\vec{r}') + f_{\lambda'}^*(\vec{r}') \partial_n f_{\lambda}(\vec{r}) \right] \quad (7)$$

A soma é sobre todos os vetores da rede que ligam as faces paralelas do poliedro atômico e as integrais são realizadas sobre as superfícies definidas pelos vetores  $\vec{r}$ . Os índices da célula "i" foram suprimidos por estarmos considerando apenas uma célula.

As equações (6) e (7) são básicas do método. Como as funções  $f_{\lambda}$  são parametrizadas em  $\epsilon_0$ , o determinante que fornece a solução não trivial da equação (6) é parametrizado em  $\epsilon_0$ . Logo, os autovalores serão encontrados variando-se  $\epsilon_0$  até anular o determinante da matriz secular.

II-2. MÉTODO CELULAR VARIACIONAL PARA SÓLIDOS COM N ÁTOMOS POR CÉLULA PRIMITIVA

Vamos considerar uma rede periódica tridimensional composta de  $M$  células primitivas e com um número arbitrário de átomos por célula unitária. Podemos adicionar a essa estrutura poliedros intersticiais de tal forma que também aí, o potencial seja esférico-simétrico.

Para desenvolver o formalismo do MCV para ser aplicado à sólidos com  $N$  átomos por célula unitária, devemos retomar a expressão variacional dada pela equação (1)

$$\begin{aligned} \left[ \sum_i \int d\Omega \psi_i^* \psi_i \right] \epsilon &= \sum_i \int d\Omega \psi_i^* \left[ -\nabla^2 + V(\vec{r}) \right] \psi_i + \\ &+ \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \int dS (\psi_i - \psi_j) (\partial_n \psi_j^* - \partial_n \psi_i^*) + \\ &+ \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \int dS (\psi_i^* + \psi_j^*) (\partial_n \psi_j + \partial_n \psi_i) \end{aligned} \quad (1)$$

Agora, a integral de volume é feita no poliedro "i" e a integral de superfície é sobre as superfícies  $S_{ij}$  entre os poliedros "i" e "j".

Para obter as condições de estado estacionário, fazemos variações arbitrárias nas funções de onda, por exemplo, nas funções do poliedro  $S$ , impondo  $\delta\epsilon = 0$ . Assim

$$\left\{ \sum_S \int d\Omega \delta\psi_S^* (-\nabla^2 + V - \epsilon) \psi_S + \frac{1}{2} \sum_{S_{sj}} \int dS_{sj} \delta\partial_n \psi_S^* (\psi_j - \psi_S) + \right.$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{S_{sj}} \left\{ \int dS_{sj} \delta\psi_s^* (\partial_n \psi_j + \partial_n \psi_s) \right\} + cc = 0$$

onde  $cc$  indica o complexo conjugado dos termos que estão entre chaves. Tratando as variações em  $\psi_s^*$  e  $\psi_s$  como se fossem independentes, podemos omitir o termo  $cc$  e encontramos as condições

$$(-\nabla^2 + V) \psi_s = \epsilon \psi_s \quad (8a)$$

$$\psi_s \Big|_{S_{sj}} = \psi_j \Big|_{S_{sj}} \quad (8b)$$

$$\partial_n \psi_s \Big|_{S_{sj}} = - \partial_n \psi_j \Big|_{S_{sj}} \quad (8c)$$

As equações acima implicam que as funções de uma partícula devem satisfazer à equação de Schroedinger e ser contínuas com derivadas normais contínuas nas superfícies dos poliedros.

Considerando que as autofunções  $\psi_i$  satisfazem a equação de Schroedinger (8a), as integrais de volume da expressão (1) são iguais e obtemos

$$\begin{aligned} & \sum_i \sum_j \int dS (\psi_i - \psi_j) (\partial_n \psi_j^* - \partial_n \psi_i^*) + \\ & + \sum_i \sum_j \int dS (\psi_i^* + \psi_j^*) (\partial_n \psi_j + \partial_n \psi_i) = 0 \end{aligned} \quad (9)$$

Assim como na seção anterior, podemos deduzir a equação secular para estruturas cristalinas com um número arbitrário de átomos por célula unitária, usando a representação celular das funções de onda indicadas pelas equações (4), ou seja

$$\psi_i(\vec{r}) = \sum c_{i\lambda} f_{i\lambda}(\vec{r}) \quad (4a)$$

$$\text{onde} \quad f_{i\lambda}(\vec{r}) = R_{\ell}^{\epsilon_0}(\vec{r}_i) Y_{\ell}^m(\theta_i, \phi_i) \quad (4b)$$

Devido a periodicidade da rede cristalina, a expansão dos coeficientes  $c_{i\lambda}$  em diferentes células estão relacionados pelo Teorema de Bloch. Vamos, então, considerar o par de células correspondentes a (I,L). Estas podem ser células atômicas ou intersticiais, ou uma célula atômica e uma célula intersticial. Vamos assumir que o ponto  $\vec{r}$  está sobre a superfície do poliedro I e  $\vec{r}'$  sobre a superfície do poliedro L (pontos conjugados) e são separados por um vetor  $\vec{T}$  da rede direta.

Desta forma, podemos reescrever a equação (9) como

$$\begin{aligned} & \sum_j \int dS_{Ij} (\psi_I - \psi_j) (\partial_n \psi_j^* - \partial_n \psi_I^*) + \sum_j \int dS_{Ij} (\partial_n \psi_j + \partial_n \psi_I) (\psi_I + \psi_j) + \\ & + \sum_j \int dS_{Lj} (\psi_L - \psi_j) (\partial_n \psi_j^* - \partial_n \psi_L^*) + \sum_j \int dS_{Lj} (\partial_n \psi_j + \partial_n \psi_L) (\psi_L + \psi_j) = 0 \end{aligned} \quad (10)$$

As equações que expressam as condições de periodicidade do cristal (Teorema de Bloch) podem ser escritas como

$$\psi_L(\vec{r}') = e^{i\vec{k} \cdot \vec{T}} \psi_I(\vec{r}) \quad (11a)$$

$$\partial_n \psi_L(\vec{r}') = - e^{i\vec{k} \cdot \vec{T}} \partial_n \psi_I(\vec{r}) \quad (11b)$$

que associadas com as condições de estado estacionário (8b) e (8c) nos dão

$$\psi_j(\vec{r}) = e^{-i\vec{k}\cdot\vec{T}} \psi_L(\vec{r}') \quad (12a)$$

$$\partial_n \psi_j(\vec{r}) = e^{-i\vec{k}\cdot\vec{T}} \partial_n \psi_L(\vec{r}') \quad (12b)$$

ou ainda

$$\psi_j(\vec{r}') = e^{i\vec{k}\cdot\vec{T}} \psi_I(\vec{r}) \quad (13a)$$

$$\partial_n \psi_j(\vec{r}') = e^{i\vec{k}\cdot\vec{T}} \partial_n \psi_I(\vec{r}) \quad (13b)$$

Aplicando as condições (12a) e (12b) nas duas primeiras somas de (10) e as condições (13a) e (13b) nas duas somas restantes, a soma  $\sum_j$  se reduz a uma soma sobre os vetores deslocamentos  $\sum_{\vec{T}}$  nas faces do poliedro, ou seja

$$\begin{aligned} & \sum_{\vec{T}} \int dS_{\vec{T}} \left( \psi_I - e^{-i\vec{k}\cdot\vec{T}} \psi_L \right) \left( e^{i\vec{k}\cdot\vec{T}} \partial_n \psi_L^* - \partial_n \psi_I^* \right) + \\ & + \sum_{\vec{T}} \int dS_{\vec{T}} \left( e^{-i\vec{k}\cdot\vec{T}} \partial_n \psi_L + \partial_n \psi_I \right) \left( \psi_I^* + e^{i\vec{k}\cdot\vec{T}} \psi_L^* \right) + \\ & + \sum_{\vec{T}} \int dS_{\vec{T}} \left( \psi_L - e^{i\vec{k}\cdot\vec{T}} \psi_I \right) \left( e^{-i\vec{k}\cdot\vec{T}} \partial_n \psi_I^* - \partial_n \psi_L^* \right) + \\ & + \sum_{\vec{T}} \int dS_{\vec{T}} \left( e^{i\vec{k}\cdot\vec{T}} \partial_n \psi_I + \partial_n \psi_L \right) \left( \psi_L^* + e^{-i\vec{k}\cdot\vec{T}} \psi_I^* \right) = 0 \end{aligned} \quad (14)$$

Desenvolvendo esta última expressão e levando em conta a conservação de carga ou densidade de corrente eletrônica

$$\int dS (\psi^* \partial_n \psi - \psi \partial_n \psi^*) = \int d\Omega \left[ \psi^* \nabla^2 \psi - \psi \nabla^2 \psi^* \right] = 0$$

obtemos

$$\begin{aligned} & \sum_{\vec{T}} \int dS_{\vec{T}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{T}} \left[ \psi_I(\vec{r}) \partial_n \psi_L^*(\vec{r}') + \psi_L^*(\vec{r}') \partial_n \psi_I(\vec{r}) \right] + \\ & + \sum_{\vec{T}} \int dS_{\vec{T}} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{T}} \left[ \psi_L(\vec{r}') \partial_n \psi_I^*(\vec{r}) + \psi_I^*(\vec{r}) \partial_n \psi_L(\vec{r}') \right] = 0 \quad (15) \end{aligned}$$

ou, usando a representação celular da função de onda indicada pela expressão (4)

$$\begin{aligned} & \sum_{\vec{T}} \left\{ e^{i\vec{k}\cdot\vec{T}} \int dS_{\vec{T}} \left[ \sum_{\lambda} c_{I\lambda} f_{I\lambda}(\vec{r}) \partial_n \sum_{\lambda'} c_{L\lambda'}^* f_{L\lambda'}^*(\vec{r}') + \right. \right. \\ & \quad \left. \left. + \sum_{\lambda'} c_{L\lambda'}^* f_{L\lambda'}^*(\vec{r}') \partial_n \sum_{\lambda} c_{I\lambda} f_{I\lambda}(\vec{r}) \right] \right\} + \\ & + \sum_{\vec{T}} \left\{ e^{-i\vec{k}\cdot\vec{T}} \int dS_{\vec{T}} \left[ \sum_{\lambda'} c_{L\lambda'} f_{L\lambda'}(\vec{r}') \partial_n \sum_{\lambda} c_{I\lambda}^* f_{I\lambda}(\vec{r}) + \right. \right. \\ & \quad \left. \left. + \sum_{\lambda} c_{I\lambda}^* f_{I\lambda}(\vec{r}) \partial_n \sum_{\lambda'} c_{L\lambda'} f_{L\lambda'}(\vec{r}') \right] \right\} = 0 \quad (16) \end{aligned}$$

Tomando variações independentes  $\delta\psi$  e  $\delta\psi^*$  de  $\psi$  e  $\psi^*$  respectivamente, tal que

$$\delta\psi = \sum_{\lambda} \delta c_{\lambda} f_{\lambda}(\vec{r}) \quad (17)$$

encontramos, após agrupar as variações em  $\psi^*$  e  $\psi$ ,

$$\begin{aligned} & \sum_{\vec{T}} \sum_{\lambda\lambda'} \int dS_{\vec{T}} \left\{ e^{i\vec{k}\cdot\vec{T}} \left[ f_{I\lambda}(\vec{r}) \partial_n f_{L\lambda'}^*(\vec{r}') + f_{L\lambda'}^*(\vec{r}') \partial_n f_{I\lambda}(\vec{r}) \right] c_{I\lambda} \delta c_{L\lambda'}^* + \right. \\ & \left. + e^{-i\vec{k}\cdot\vec{T}} \left[ f_{L\lambda'}(\vec{r}') \partial_n f_{I\lambda}^*(\vec{r}) + f_{I\lambda}^*(\vec{r}) \partial_n f_{L\lambda'}(\vec{r}') \right] c_{L\lambda'} \delta c_{I\lambda}^* \right\} = \end{aligned}$$

$$= - \sum_{\vec{T}} \sum_{\lambda \lambda'} \int dS \left\{ e^{i\vec{k} \cdot \vec{T}} \left[ f_{I\lambda}(\vec{r}) \partial_n f_{L\lambda'}^*(\vec{r}') + f_{L\lambda'}^*(\vec{r}') \partial_n f_{I\lambda}(\vec{r}) \right] c_{L\lambda'}^* \delta c_{I\lambda} \right. \\ \left. + e^{-i\vec{k} \cdot \vec{T}} \left[ f_{L\lambda'}(\vec{r}') \partial_n f_{I\lambda}^*(\vec{r}) + f_{I\lambda}^*(\vec{r}) \partial_n f_{L\lambda'}(\vec{r}') \right] c_{I\lambda}^* \delta c_{L\lambda'} \right\}$$

Como as variações são independentes, cada lado da igualdade acima deve ser identicamente nulo e podemos tomar apenas um deles, ficando com

$$\sum_{\vec{T}} \sum_{\lambda} \int dS e^{i\vec{k} \cdot \vec{T}} \left[ f_{I\lambda}(\vec{r}) \partial_n f_{L\lambda}^*(\vec{r}') + f_{L\lambda}^*(\vec{r}') \partial_n f_{I\lambda}(\vec{r}) \right] c_{I\lambda} + \\ + \sum_{\vec{T}} \sum_{\lambda} \int dS e^{-i\vec{k} \cdot \vec{T}} \left[ f_{L\lambda}(\vec{r}') \partial_n f_{I\lambda}^*(\vec{r}) + f_{I\lambda}^*(\vec{r}) \partial_n f_{L\lambda}(\vec{r}') \right] c_{L\lambda} = 0 \quad (18)$$

Podemos observar que se trocarmos a soma em  $\vec{T}$  do segundo termo por uma em  $(-\vec{T})$ , teremos exatamente o primeiro termo, chegamos a uma forma mais compacta

$$\sum_{\vec{T}} \sum_{\lambda} \int dS_{\vec{T}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{T}} \left[ f_{I\lambda}(\vec{r}) \partial_n f_{L\lambda}^*(\vec{r}') + f_{L\lambda}^*(\vec{r}') \partial_n f_{I\lambda}(\vec{r}) \right] c_{I\lambda} = 0 \quad (19)$$

Assim, a equação secular fica na forma

$$\sum_{\lambda} \langle L\lambda' | H | I\lambda \rangle c_{I\lambda} = 0 \quad (20)$$

para todo  $\lambda'$ , onde cada elemento da matriz será dado por

$$\langle L\lambda' | H | I\lambda \rangle = \sum_{\vec{T}} \int dS_{\vec{T}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{T}} \left[ f_{I\lambda}(\vec{r}) \partial_n f_{L\lambda'}^*(\vec{r}') + f_{L\lambda'}^*(\vec{r}') \partial_n f_{I\lambda}(\vec{r}) \right] \quad (21)$$

A matriz secular é hermiteana, pois

$$\begin{aligned}
\langle L\lambda' | H | I\lambda \rangle &= \\
&= \left\{ \sum_{\vec{T}} \int dS_{\vec{T}} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{T}} \left[ f_{I\lambda}^*(\vec{r}) \partial_n f_{L\lambda'}(\vec{r}') + f_{L\lambda'}(\vec{r}') \partial_n f_{I\lambda}^*(\vec{r}) \right] \right\}^* = \\
&= \left\{ \sum_{(-\vec{T})} \int dS_{(-\vec{T})} e^{i\vec{k}\cdot\vec{T}} \left[ f_{I\lambda}^*(\vec{r}) \partial_n f_{L\lambda'}(\vec{r}') + f_{L\lambda'}(\vec{r}') \partial_n f_{I\lambda}^*(\vec{r}) \right] \right\} = \\
&= \langle I\lambda | H | L\lambda' \rangle
\end{aligned}$$

A soma em  $\vec{T}$  é sobre todos os vetores da rede que ligam duas faces paralelas, sendo uma do poliedro I e outra do poliedro L. As integrais de superfície são realizadas sobre as superfícies definidas pelos vetores  $\vec{r}$  da célula I.

E da mesma forma que para o caso da formulação variacional para sólidos com um átomo por célula unitária, a equação secular é parametrizada em  $\epsilon_0$  através de  $R_{\ell}^{\epsilon_0}(\vec{r})$  e os valores de  $\epsilon_0$ , que tornam nulo o determinante associado as equações (20) e (21), são os autovalores de energia do elétron no cristal.

O procedimento usual para se calcular esses autovalores é o seguinte:

Determinamos, inicialmente, o potencial cristalino esférico-simétrico e, a seguir, dado um conjunto de valores de energia, resolvemos a equação radial de Schroedinger para cada energia pelo método de Numerov e utilizando a simetria do cristal construímos as funções de onda de base para um  $\ell_{\max}$  especificado. Para um determinado vetor de onda  $\vec{k}$ , montamos a matriz secular e calculamos o determinante para cada valor de energia. Quando ocorrer uma

mudança de sinal do determinante, fazemos uma interpolação nos valores de energia e determinamos o autovalor.

Assim, como uma complementação do formalismo teórico de nosso trabalho, apresentamos no Apêndice A o procedimento adotado para o cálculo do potencial cristalino e no Apêndice B apresentamos uma breve descrição das harmônicas esféricas reais e descrevemos o procedimento para a obtenção de funções de onda simetrizadas.

As funções  $f_{i\lambda}(\vec{r})$  e  $\partial_n f_{i\lambda}(\vec{r})$  que aparecem na integral de superfície da equação (21) dependem de pontos tomados sobre as superfícies poliédricas. Assim, precisamos considerar pontos sobre essas superfícies para realizar a integração. A escolha desses pontos e o procedimento usado para realizar essas integrais são apresentadas com maiores detalhes no Apêndice C.

- III -

### APLICAÇÃO E RESULTADOS

Para a aplicação do Método Celular Variacional para estruturas periódicas tridimensionais com um número arbitrário de átomos por célula primitiva, escolhemos o silício como material de interesse.

Como já dissemos na introdução deste trabalho, este é um estudo de grande interesse no desenvolvimento do MCV pois, os melhores resultados existentes na literatura sobre a estrutura deste elemento foram obtidos através de métodos de pseudo-potencial semi-empíricos.

Incluindo duas vacâncias intersticiais na célula primitiva, calculamos os níveis de energia do silício considerando-o como uma estrutura periódica com quatro átomos por célula unitária.

Assim, dividimos este capítulo em duas partes, para que, antes da apresentação de nossos resultados, possamos fazer um estudo da estrutura cristalina do modelo de quatro átomos.

#### III-1. ESTRUTURA CRISTALINA DO MODELO DE QUATRO ÁTOMOS POR CÉLULA UNITÁRIA

Assim como o diamante<sup>14,15</sup>, o silício apresenta uma estrutura cristalina cúbica de face centrada com dois átomos por célula unitária. Estes dois átomos da célula unitária estão orientados na direção (1,1,1), sendo cada átomo coordenado com seus vizi-

nhos segundo um tetraedro (Figura 3).

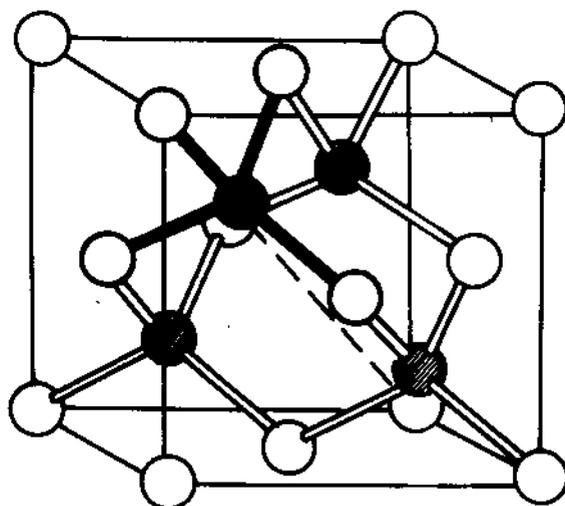


FIGURA 3. *Ligações tetraédricas na estrutura do diamante.*

A célula de Wigner-Seitz desta estrutura é um poliedro de 16 lados, conforme mostra a Figura 1, sendo que os hexágonos correspondem às faces nas direções dos primeiros vizinhos.

Nesta representação é difícil de se conseguir uma boa média esférica para o potencial cristalino em regiões exteriores ao poliedro atômico<sup>15</sup>.

Uma representação alternativa é tratar a estrutura do silício como um modelo de quatro átomos por célula unitária<sup>15</sup>. Nesse caso, a célula unitária terá dois átomos de silício e duas vacâncias localizadas ao longo da direção  $(1,1,1)$ .

Ignorando a natureza das posições atômicas e intersticiais e tratando-as igualmente, temos uma rede cúbica de corpo centrado, para a qual a célula de Wigner-Seitz é um poliedro de seis faces quadradas e oito faces hexagonais conforme a Figura 4.

Assim, a estrutura do silício é formada por um conjunto de quatro destes poliedros alinhados ao longo da diagonal do cubo,

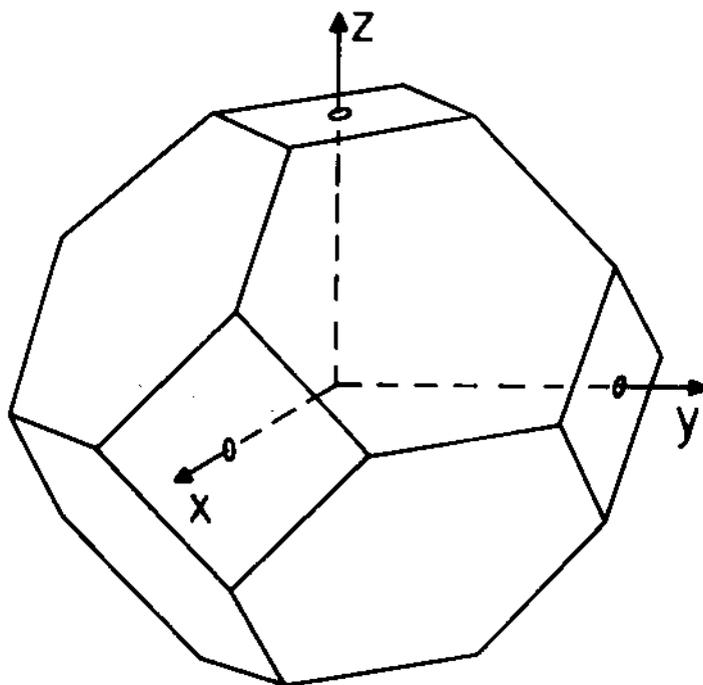


FIGURA 4. Célula de Wigner-Seitz do modelo de 4 átomos por célula.

que contém os átomos de acordo com a Figura 5.

O potencial dentro das células vazias é calculado da mesma maneira que o calculamos para as células contendo silício porém, considerando apenas a contribuição das camadas de átomos de silício vizinhos mais próximos.

Assumindo as posições atômicas em  $(0,0,0)$  e  $\frac{a_L}{4} (1,1,1)$  e as posições intersticiais em  $\frac{a_L}{4} (2,2,2)$  e  $\frac{a_L}{4} (3,3,3)$ , temos que a distância entre dois átomos vizinhos de silício é  $|\vec{d}| = \frac{1}{4}$  da diagonal do cubo, onde  $\vec{d} \equiv \frac{a_L}{4} (1,1,1)$  e  $a_L$  é o parâmetro da rede.

Fazendo  $d \equiv (a,a,a)$ , o centro da face hexagonal, que liga dois poliedros contendo silício, estará na coordenada  $\vec{P} = (\frac{a}{2}, \frac{a}{2}, \frac{a}{2})$ . Na célula de Wigner-Seitz, os pontos centrais das faces hexagonais são denominados de "pontos de Kimball"<sup>7</sup>. Na Tabe

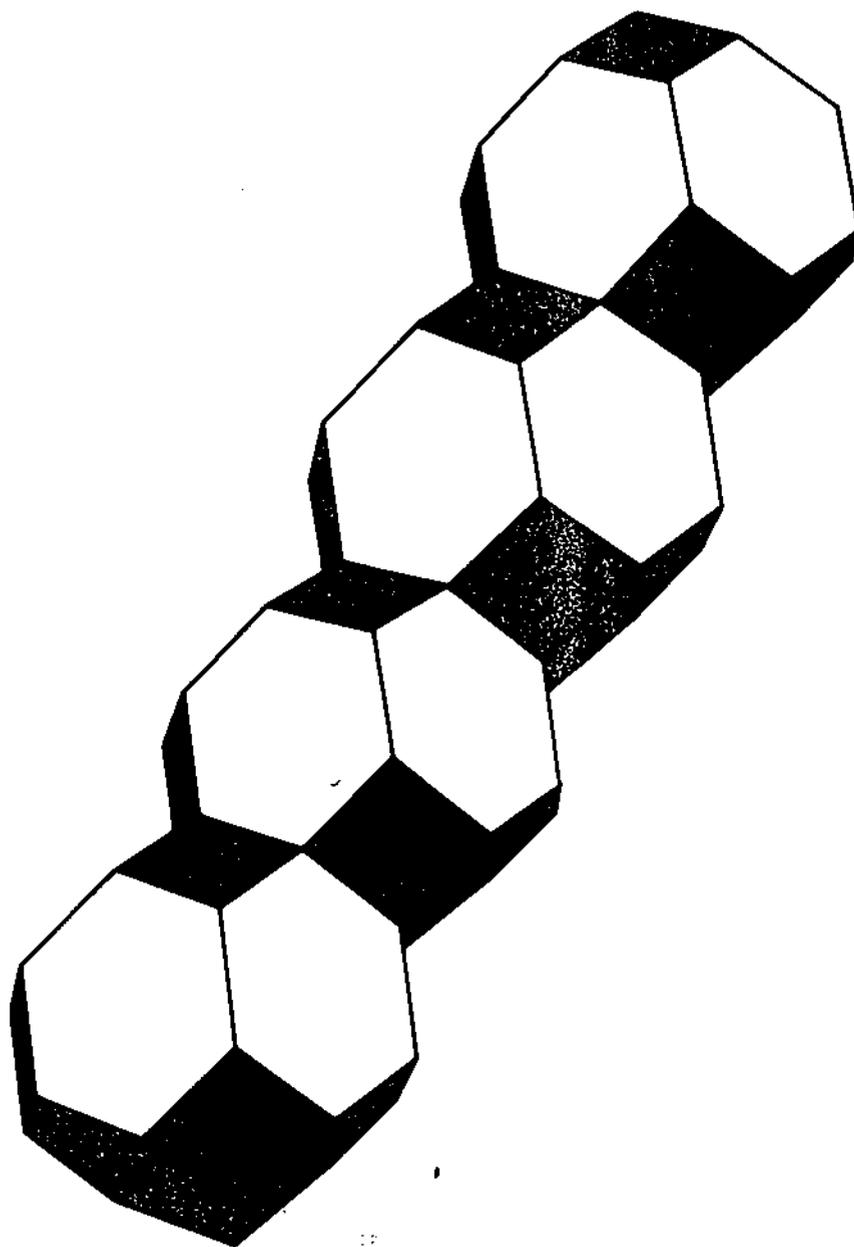


FIGURA 5. Célula unitária da estrutura do silício representado por quatro octaedros alinhados ao longo da diagonal do cubo. Os dois inferiores são poliedros atômicos e os dois superiores são poliedros intersticiais.

la 1 apresentamos as coordenadas dos pontos de Kimball, em função de  $a_L/8$ , onde  $\vec{T}$  são os vetores de translação da rede.

TABELA 1. Coordenadas dos pontos de Kimball das células de Wigner-Seitz para o modelo de 4 átomos.

1ª célula Si	2ª célula Si	3ª célula V	4ª célula V	$\vec{T}$
(1,1,1)	( $\bar{1},\bar{1},\bar{1}$ )			(0,0,0)
( $\bar{1},\bar{1},1$ )	(1,1, $\bar{1}$ )			(4,4,0)
(1, $\bar{1},\bar{1}$ )	( $\bar{1},1,1$ )			(0,4,4)
( $\bar{1},1,\bar{1}$ )	(1, $\bar{1},1$ )			(4,0,4)
	(1,1,1)	( $\bar{1},\bar{1},\bar{1}$ )		(0,0,0)
	( $\bar{1},\bar{1},1$ )	(1,1, $\bar{1}$ )		(4,4,0)
	(1, $\bar{1},\bar{1}$ )	( $\bar{1},1,1$ )		(0,4,4)
	( $\bar{1},1,\bar{1}$ )	(1, $\bar{1},1$ )		(4,0,4)
		(1,1,1)	( $\bar{1},\bar{1},\bar{1}$ )	(0,0,0)
		( $\bar{1},\bar{1},1$ )	(1,1, $\bar{1}$ )	(4,4,0)
		(1, $\bar{1},\bar{1}$ )	( $\bar{1},1,1$ )	(0,4,4)
		( $\bar{1},1,\bar{1}$ )	(1, $\bar{1},1$ )	(4,0,4)
( $\bar{1},\bar{1},\bar{1}$ )			(1,1,1)	(0,0,0)
( $\bar{1},\bar{1},1$ )			( $\bar{1},\bar{1},1$ )	(4,4,0)
(1, $\bar{1},\bar{1}$ )			(1, $\bar{1},\bar{1}$ )	(0,4,4)
( $\bar{1},1,\bar{1}$ )			( $\bar{1},1,\bar{1}$ )	(4,0,4)

Na união das células através dos vetores de translação da rede, podemos ver que os pontos conjugados  $\bar{P}$ , que ligam estas células vizinhas, são os pontos das faces opostas da célula que estamos considerando, porém no sistema de coordenadas da outra célula. Assim, as células são ligadas através de  $\vec{T}$  e temos ainda

$$\bar{P} - P = \vec{T} - \vec{d}$$

$$\text{ou} \quad \vec{T} = \bar{P} - P + \vec{d} \quad (22)$$

Desta forma, os vetores de translação que ligam as células vizinhas (silício com silício, silício com vacância ou vacância com vacância) são obtidos ao considerarmos  $\vec{d} = \frac{a_L}{4} (1,1,1)$ . Na ligação da primeira célula com a quarta, os vetores  $\vec{T}$  são obtidos considerando  $\vec{d} \equiv \frac{3}{4} a_L (1,1,1)$ .

As faces quadradas são um silício com vacância e vice-versa, portanto os vetores  $\vec{T}$  são obtidos ao fazermos  $\vec{d} \equiv \frac{a_L}{4} (2,2,2)$ . As coordenadas dos pontos centrais das faces quadradas, em termos de  $a_L/4$  são apresentadas na Tabela 2.

TABELA 2. Coordenadas dos pontos centrais das faces quadradas do poliedro de Wigner-Seitz no modelo de 4 átomos por célula.

1ª célula Si	2ª célula Si	3ª célula V	4ª célula V	$\vec{T}$
(1,0,0)		( $\bar{1}$ ,0,0)		(0,2,2)
(0,1,0)		(0, $\bar{1}$ ,0)		(2,0,2)
(0,0,1)		(0,0, $\bar{1}$ )		(2,2,0)
( $\bar{1}$ ,0,0)		(1,0,0)		(4,2,2)
(0, $\bar{1}$ ,0)		(0,1,0)		(2,4,2)
(0,0, $\bar{1}$ )		(0,0,1)		(2,2,4)
	(1,0,0)		( $\bar{1}$ ,0,0)	(0,2,2)
	(0,1,0)		(0, $\bar{1}$ ,0)	(2,0,2)
	(0,0,1)		(0,0, $\bar{1}$ )	(2,2,0)
	( $\bar{1}$ ,0,0)		(1,0,0)	(4,2,2)
	(0, $\bar{1}$ ,0)		(0,1,0)	(2,4,2)
	(0,0, $\bar{1}$ )		(0,0,1)	(2,2,4)

### III-2. CONVERGÊNCIA E NÍVEIS DE ENERGIA DO SILÍCIO

Para o estudo da convergência e cálculo dos níveis de energia do silício através do Método Celular Variacional, utilizamos o modelo no qual a estrutura do silício é tratada como duas redes interpenetrantes do tipo do diamante, sendo que uma delas localiza as posições atômicas e a outra as posições intersticiais (Figura 5). Esperamos com isso, uma melhor aproximação esférica para o potencial cristalino do que na representação usual do silício<sup>15</sup>.

Para calcular os elementos da matriz secular (21) do MCV, devemos realizar integrações numéricas sobre as faces dos poliedros. O procedimento utilizado para o cálculo de tais integrais está descrito no Apêndice C.

Adotamos como funções de base na expansão celular as harmônicas tetraédricas, que são combinações lineares das harmônicas esféricas convencionais e se transformam de acordo com as representações irredutíveis do grupo do vetor de onda, sendo seus coeficientes determinados segundo a tabela de Altmann e Cracknell<sup>40</sup>. Embora diferentes números de harmônicas esféricas possam ser introduzidas nos poliedros atômicos e intersticiais, achamos conveniente usar o mesmo número de harmônicas nos dois tipos de poliedros. Maiores detalhes sobre a simetria e a escolha das funções de base podem ser encontrados no Apêndice B.

O potencial cristalino foi determinado levando em conta a contribuição de 10 camadas de átomos vizinhos e o termo de exchange considerado em nossos cálculos foi o proposto por Kohn-Sham<sup>41</sup>. O procedimento usado para calcular a média esférica do potencial

cristalino encontra-se no Apêndice A.

O parâmetro da rede do silício foi tomado com o valor de  $5.431 \text{ \AA}^{0.44}$ .

Nas Tabelas 3 e 4 apresentamos os resultados obtidos no estudo da convergência dos níveis  $\Gamma_1$  e  $\Gamma_{25}$ , da zona de Brillouin, onde  $l_{\max}$  significa o máximo valor do momento angular considerado na expansão celular e NPF o número de pontos tomados em cada face quadrada e hexagonal do poliedro atômico para se calcular a integral de superfície. Esses resultados referem-se à cálculos não autoconsistentes e os autovalores de energia são dados em unidades de Rydbergs (Ry).

Podemos observar ainda que a convergência do autovalor se dá, tanto em relação ao número de pontos tomados para se efetuar a integração sobre as superfícies poliédricas, quanto aos valores de  $l_{\max}$  considerados. Para um dado valor de  $l_{\max}$ , a solução converge ao se atingir um número de pontos adequados sobre as faces da célula de Wigner-Seitz. Uma vez determinado esse número de pontos, a solução não é mais sensível à quantidade e localização dos pontos. Daí a total flexibilidade na escolha dos pontos para a realização da integral de superfície da expressão (21), eliminando uma das dificuldades iniciais do método celular de Wigner-Seitz-Slater. Este caráter duplamente variacional do método celular tem sido verificado por vários pesquisadores desde a sua formulação variacional proposta por Ferreira e Leite<sup>2,3,16</sup>.

Outro ponto importante a salientar é que obtemos resultados completamente convergentes para uma expansão em harmônicas tetraédricas até a ordem 4 ( $l_{\max} = 4$ ) e para um conjunto de 7 pontos

TABELA 3. Convergência do nível  $\Gamma_1$  da zona de Brillouin do silício.

$\begin{matrix} \ell_{\max} \\ \text{NPF} \end{matrix}$	0	3	4	6
01	-1.482	-1.584	-1.558	—
02	-1.458	-1.550	-1.538	—
03	-1.455	-1.549	-1.536	—
04	-1.397	-1.543	-1.521	—
05	-1.398	-1.540	-1.521	—
06	-1.398	-1.527	-1.529	-1.517
07	-1.398	-1.531	-1.522	-1.523
08	-1.398	-1.531	-1.520	-1.522

TABELA 4. Convergência do nível  $\Gamma_{25}$  da zona de Brillouin do silício.

$\begin{matrix} \ell_{\max} \\ \text{NPF} \end{matrix}$	1	2	3	4	5
01	-0.704	-0.894	-0.772	—	—
02	-0.652	-0.907	-0.694	-0.817	—
03	-0.606	-0.816	-0.735	-0.781	-0.702
04	-0.579	-0.805	-0.673	-0.680	-0.661
05	-0.553	-0.811	-0.677	-0.660	-0.653
06	-0.609	-0.802	-0.679	-0.640	-0.656
07	-0.597	-0.798	-0.644	-0.640	-0.631
08	-0.601	-0.800	-0.648	-0.651	-0.641

por face. O nível  $\Gamma_1$  converge para  $-1.52 \text{ Ry}$  e o nível  $\Gamma_{25'}$  para  $-0.64 \text{ Ry}$  com desvios da ordem de  $0.01 \text{ Ry}$ .

Podemos notar ainda que, fixado um número de pontos por face, o autovalor de energia do nível pode desaparecer ou mesmo divergir, quando aumentamos a ordem de  $l_{\text{max}}$ . É o que ocorre quando tomamos  $l_{\text{max}} = 6$  e de 1 a 5 pontos por face no nível  $\Gamma_1$  e  $l_{\text{max}} = 5$  e 1 e 2 pontos por face no nível  $\Gamma_{25'}$ . Isto se deve ao fato do número de pontos tomados não ser suficiente para descrever corretamente a função de onda na superfície poliédrica.

Por estes resultados obtidos, consideramos então que podíamos tomar o conjunto de 7 pontos por face com harmônicas esféricas que incluíam até  $l_{\text{max}} = 4$  na expansão celular, para o cálculo dos níveis eletrônicos de energia de qualquer ponto do espaço  $\vec{k}$ . Fixado esse conjunto fizemos todos os cálculos pertinentes a estrutura eletrônica do silício.

Os autovalores de energia associados com a faixa de valência e a mais baixa banda de condução para pontos de alta simetria da zona de Brillouin e ao longo das linhas de simetria  $\Lambda$ ,  $\Delta$  e  $\Sigma$  são mostradas na Figura 6.

Na Tabela 5 apresentamos os níveis de energia obtidos com o Método Celular Variacional, para pontos de alta simetria da zona de Brillouin  $\Gamma$ , X e L. Procuramos comparar nossos resultados com aqueles obtidos ao se usar os diversos métodos<sup>31-34</sup> de cálculos de níveis cristalinos na literatura científica. Todos os valores nesta tabela têm como referência o topo da faixa de valência  $\Gamma_{25'}$ .

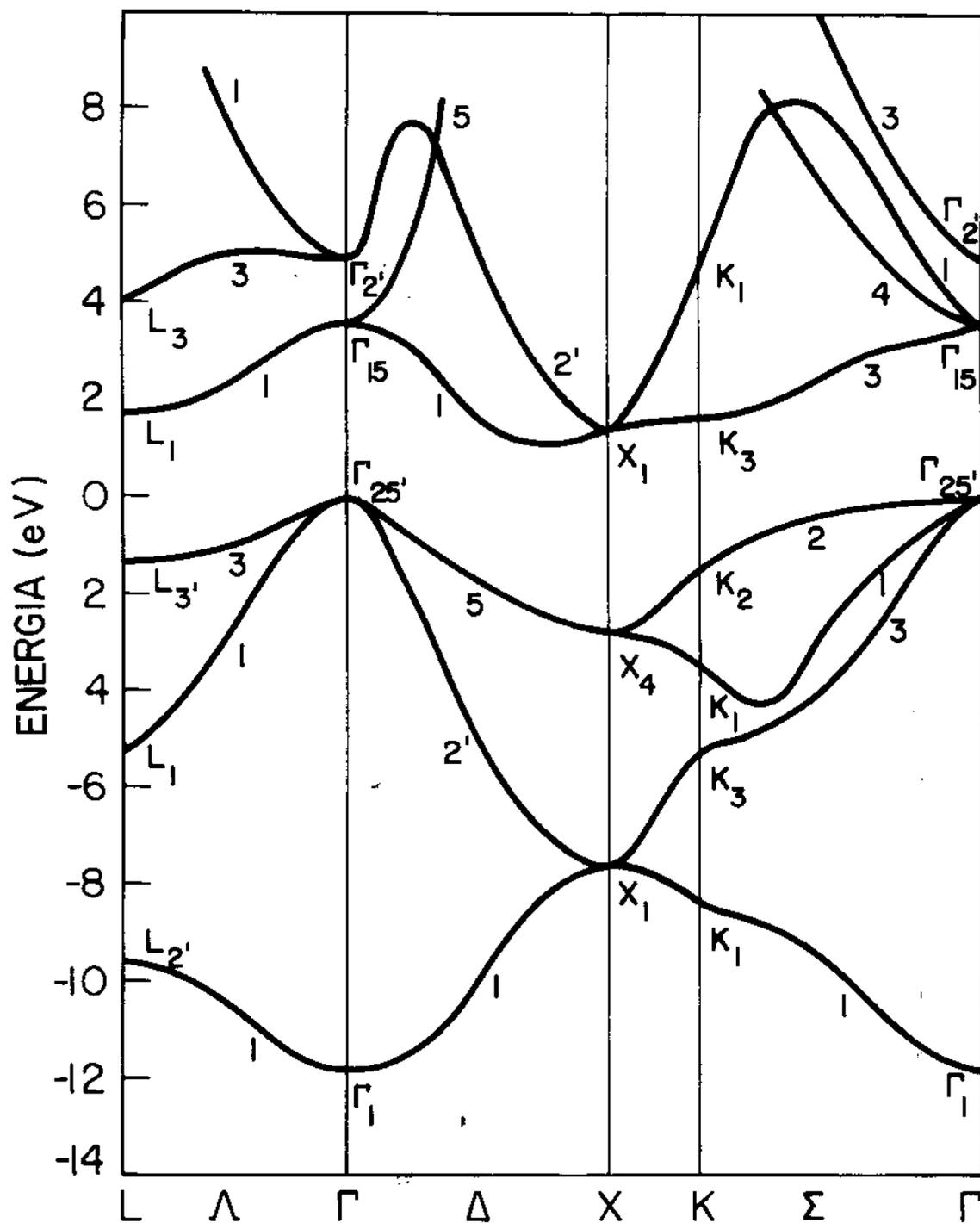


FIGURA 6. Estrutura dos níveis de energia do silício, baseado no modelo de 4 átomos por célula unitária, calculados pelo MCV.

TABELA 5. Autovalores de energia em eV para alguns pontos da zona de Brillouin. O topo da faixa de valência foi escolhido como tendo energia zero.

	VCM	LCGO <sup>a</sup>	LAPW <sup>b</sup>	OPW <sup>c</sup>	Pseudopot. <sup>d</sup>
$\Gamma_1$	-11.86	-12.20	-12.02	-12.04	-12.20
$\Gamma_{25'}$	0	0	0	0	0
$\Gamma_{15}$	3.63	2.66	2.49	2.33	2.48
$\Gamma_{2'}$	4.94	3.05	3.18	3.31	2.50
$X_1$	-7.61	-8.03	-7.84	-7.83	-8.02
$X_4$	-2.77	-3.11	-2.82	-3.00	-2.93
$X_1$	1.16	0.79	0.55	0.34	0.52
$L_{2'}$	-9.61	-9.86	-9.64	-9.63	-9.92
$L_1$	-5.28	-7.25	-7.06	-7.14	-7.21
$L_{3'}$	-1.37	-1.40	-1.16	-1.26	-1.26
$L_1$	1.68	1.46	1.40	1.39	1.39
$L_3$	4.00	3.66	3.37	3.12	3.12

<sup>a</sup>Referência 33

<sup>c</sup>Referência 34

<sup>b</sup>Referência 31

<sup>d</sup>Referência 32

Embora nossos cálculos através do MCV não sejam autoconsistentes, vemos por esta tabela que há uma concordância muito boa entre os nossos resultados e aqueles obtidos por outros métodos, tais como LCGO, LAPW, OPW e Pseudopotencial, sendo todos estes métodos autoconsistentes.

Na Tabela 6 comparamos os níveis de energia da faixa de valência do silício com aqueles obtidos através de medidas de foto

emissão<sup>35-37</sup>.

Devemos observar que a concordância entre teoria e experiência também é muito boa.

*TABELA 6. Comparação dos módulos dos níveis de energia da faixa de valência do Si com os valores obtidos através de medidas de fotoemissão. As incertezas experimentais, quando avaliadas, estão entre parêntesis. As energias são dadas em eV.*

	MCV	Expt.
$\Gamma_1$	11.86	12.4(6) <sup>a</sup>
$L_{2,1}$	9.61	9.2 <sup>b</sup>
$L_1$	5.28	6.4(4) <sup>a</sup>
$\Sigma_{1,min}$	4.30	6.6 <sup>b</sup>
$X_4$	2.77	4.7(2) <sup>a</sup>
$L_{3,1}$	1.37	2.9 <sup>c</sup>
		1.2(2) <sup>b</sup>

<sup>a</sup>Referência 35

<sup>b</sup>Referência 36

<sup>c</sup>Referência 37

Através do MCV encontramos o valor de 3.63 eV para o gap direto ( $\Gamma_{25}^V - \Gamma_{15}^C$ ) e o valor de 1.09 eV para o gap indireto ( $\Gamma_{25}^V - \Delta_1^C$ ), com desvios da ordem de 10 e 3,5 por cento respectivamente aos dados experimentais. Os valores experimentais<sup>38</sup> obtidos para esses gaps são, respectivamente, 4.18 eV e 1.13 eV.

Desta forma, verificamos a excelente concordância dos valores obtidos através do MCV e a experiência. Convém notar que os resultados obtidos com outros métodos de cálculos dão, por exemplo, um gap indireto muito menor situando-se na faixa de 0.3 até 0.7 eV.

- IV -

CONCLUSÕES

O estudo da estrutura eletrônica cristalina se torna cada vez mais difícil, quando aumentamos o número de átomos na célula primitiva. Entretanto, quando falamos do MCV, devido a sua enorme simplicidade matemática, podemos modificar ligeiramente a sua formulação para torná-lo flexível ao estudo de cristais mais complexos. Por sua vez, a versatilidade de tal método já foi demonstrada em trabalhos anteriores<sup>16-18</sup> sobre níveis de energia de estruturas cristalinas compactas com um átomo por célula.

Agora, em nosso trabalho pudemos testá-lo e verificar a sua aplicabilidade para estruturas abertas e que contenham mais de um átomo por célula, como o silício.

Incluindo duas vacâncias intersticiais na estrutura do silício, conseguimos obter uma melhor aproximação esférica para o potencial cristalino e isto nos proporcionou melhores resultados do que aqueles obtidos através de outros métodos<sup>31-34</sup>.

Além disso, os resultados apresentados mostram que, através do Método Celular Variacional, podemos usar uma expansão para a função de onda eletrônica que contenha apenas funções  $s$ ,  $p$ ,  $d$ ,  $f$  e  $g$  ( $l_{\max} = 4$ ) em cada célula. Comparando esses resultados com aqueles realizados com o antigo método celular de Wigner-Seitz-Slater<sup>14,15</sup>, concluímos que a principal dificuldade na escolha dos pontos foi removida, sendo que os vários problemas de convergência também foram eliminados sem diminuir a flexibilidade da antiga teoria

celular.

O procedimento adotado para realizar as integrais de superfície torna o método muito prático, onde verificamos que somente um conjunto de 7 pontos por face do poliedro de Wigner - Seitz são suficientes para garantir resultados precisos e convergentes.

Assim, como nosso estudo do MCV para estruturas cristalinas com quatro átomos por célula apresentou excelentes resultados, é sugestivo agora que se faça a aplicação do Método em estruturas cristalinas mais complexas, possivelmente utilizando a técnica de "supercell" para cálculos de defeitos cristalinos em semicondutores.

## - APÊNDICE A -

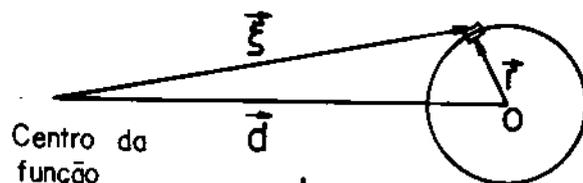
POTENCIAL CRISTALINO E MÉDIA ESFÉRICA

Para se calcular o potencial coulombiano e a densidade de carga cristalina, consideramos que estes são, respectivamente, a soma dos potenciais e densidades de cargas esférico-simétricas atômicas devido a todos os átomos do cristal.

Assim, dentro de uma esfera de raio maior que o maior diâmetro do poliedro de Wigner-Seitz e contendo um átomo, devemos somar ao potencial coulombiano e densidade de carga daquele átomo, os potenciais e densidades dos átomos vizinhos pertencentes à estrutura cristalina. Finalmente, fazemos uma média esférica do potencial e densidades cristalinas dentro dessa esfera.

Para deduzirmos uma expressão para o cálculo exato dessa contribuição, procedemos da seguinte maneira.

Seja uma função  $f(\xi)$  esfericamente simétrica em  $\vec{\xi}$  e centrada a uma distância  $\vec{d}$  da origem, conforme a figura abaixo.



O valor da média da função  $f$  numa casca esférica de raio  $r$  em torno da origem é dado por

$$\begin{aligned} \langle f(|\vec{r} - \vec{d}|) \rangle_{\text{média numa esfera de raio } r} &= \frac{1}{4\pi r^2} \oint f(\xi) r^2 \sin\theta \, d\theta \, d\phi = \\ &= \frac{1}{2} \oint f(\xi) \sin\theta \, d\theta \end{aligned} \quad (\text{A.1})$$

Mas,  $\xi^2 = r^2 + d^2 - 2rd \cos\theta$  ou  $\xi d\xi = rd \sin\theta d\theta$ ,  
então substituindo em (A.1) obtemos

$$\langle f(|\vec{r} - \vec{d}|) \rangle_{\substack{\text{m\u00e9dia numa} \\ \text{esfera de raio } r}} = \frac{1}{2rd} \int_{|r-d|}^{|r+d|} \xi f(\xi) d\xi \quad (\text{A.2})$$

O potencial visto por um el\u00e9tron do cristal deve ser a soma das m\u00e9dias obtidas para o potencial coulombiano e de exchange cristalinos.

O termo de exchange considerado em nossos c\u00e1culos foi o proposto por Kohn-Sham<sup>41</sup>

$$X_{KS} = \frac{2}{3} V_{ex} \quad (\text{A.3})$$

onde

$$V_{ex} = -\frac{3}{\pi} \left[ 3\pi^2 \rho(r) \right]^{1/3}$$

\u00e9 a aproxima\u00e7\u00e3o para o termo de exchange proposto por Slater<sup>42</sup>, onde  $\rho(r)$  \u00e9 a densidade de carga.

Como  $\langle \Sigma V_{ex} \rangle \neq \Sigma \langle V_{ex} \rangle$ , devemos somar todas as densidades  $\rho$  para o exchange, fazer a m\u00e9dia esf\u00e9rica para (A.2) e elevar o resultado a 1/3, pois

$$\Sigma \langle \rho \rangle = \langle \Sigma \rho \rangle$$

Assim

$$\langle \Sigma X_{KS} \rangle = -\frac{(3\pi^2)^{1/3}}{2\pi} \left[ \langle \Sigma \rho(r) \rangle \right]^{1/3} \quad (\text{A.4})$$

Utilizamos de um programa computacional para determinar o potencial cristalino ( $V_{cr}$ ) e resolver a equa\u00e7\u00e3o radial de Schroe

dingir no interior de uma esfera que contém o poliedro atômico. Tomamos como dados de entrada deste programa, o número e a distância dos átomos vizinhos à esfera atômica considerada, com um número máximo de camadas de átomos vizinhos a se considerar. São dados também o potencial coulombiano e a densidade de carga atômica que foram calculados pelo programa de Herman-Skillmann<sup>43</sup> para cálculos atômicos, onde também usamos a aproximação de Kohn-Sham para o termo de exchange. O número de camadas de átomos vizinhos foi tomado como 10, apesar de Leite<sup>14</sup> já ter concluído que acima de 6 camadas não há mais alteração nos resultados dos autovalores quando do cálculo através do método celular tradicional de Wigner-Seitz-Slater.

Obtemos, então, com esses dados atômicos, o potencial cristalino esférico-simétrico de acordo com as expressões citadas anteriormente.

Finalmente, resolvemos a equação de Schroedinger dentro da esfera

$$\left[ -\nabla^2 + V_{cr} \right] \psi = \epsilon_0 \psi \quad (\text{A.5})$$

em unidades atômicas.

Como o potencial cristalino  $V_{cr}$  é esférico-simétrico, temos  $\psi = R_{\ell}^{\epsilon_0}(r) Y_{\ell}^m(\theta, \phi)$  com a condição de contorno

$$p(r=0) = r R'(r) = 0$$

no interior de cada poliedro atômico.

As energias  $\epsilon_0$  são variadas a fim de se cobrir as faixas de energia do cristal em estudo e assim, obtemos as soluções  $R_{\ell}^{\epsilon_0}(r)$  da equação de onda para um dado valor de  $\ell_{max}$  resolvendo (A.5) pelo método de Numerov.

## - APÊNDICE B -

S I M E T R I A

A ordem da matriz secular (6) é determinada pelo número de termos na expansão da função de onda celular, ou seja, teremos tantos termos no determinante a ser resolvido, quanto for  $(\ell_{\max} + 1)^2$ . Isto é válido para o caso de 1 átomo por célula. No nosso caso, como estamos tratando de uma estrutura periódica com quatro átomos por célula unitária, a ordem da matriz secular (20) será quatro vezes maior, isto é, teremos  $4(\ell_{\max} + 1)^2$  termos no determinante a ser resolvido. Entretanto, podemos simplificar nosso problema se considerarmos a simetria do cristal, pois para certos pontos  $\vec{k}$  da zona de Brillouin com determinadas simetrias espaciais, podemos estabelecer relações entre os coeficientes  $c_{\ell,m}$ , de tal maneira a reduzir o número de termos independentes na expansão. Isto significa tomar como funções de base combinações apropriadas das harmônicas esféricas  $Y_{\ell}^m(\theta, \phi)$ . Para isto fazemos uso da teoria de grupos.

Operações do Grupo Espacial<sup>45</sup>

Um operador do grupo espacial é constituído por uma rotação  $\alpha$ , que tanto pode ser uma rotação própria quanto uma rotação imprópria, e por uma parte translacional  $t$ . Esse operador é representado pelo símbolo  $\{\alpha/t\}$  e corresponde à transformação de coordenadas

$$\vec{k}' = \alpha \vec{k} + \vec{t} \quad (\text{B.1})$$

O inverso do operador  $\{\alpha/t\}$  será  $\{\alpha^{-1}/-\alpha^{-1}t\}$ .

O operador que representa uma translação da rede através de  $\vec{R}_i$  é indicado por  $\{\epsilon/\vec{R}_i\}$ , onde  $\epsilon$  é a operação identidade. Desde que a soma de dois vetores da rede,  $\vec{R}_i$  e  $\vec{R}_j$ , também é um vetor da rede e desde que  $\{\epsilon/\vec{R}_i\}$  tem um inverso  $\{\epsilon/-\vec{R}_i\}$ , é evidente que as translações da rede formam um grupo. O grupo das translações da rede é Abelianiano e forma um subgrupo do grupo espacial. Além disso esse subgrupo é invariante.

Os operadores  $\{\alpha/0\}$ , que não envolvem qualquer parte translacional, também formam um subgrupo do grupo espacial, conhecido como grupo de ponto. O grupo de ponto contém todas as operações de simetria do cristal que podem ser realizadas como um ponto fixo.

Quando o grupo espacial é formado pelo produto direto do grupo de translação com o grupo de ponto, ele é dito simórfico. Se no grupo espacial existirem operações  $\{\alpha/\vec{t}\}$  que não resultem do produto direto desses subgrupos, como no caso de planos de deslizamentos e eixos de parafusos, o grupo é dito assimórfico.

#### Representações Irredutíveis e o Grupo do Vetor de Onda

De acordo com Wigner, a utilidade da teoria de grupos é baseada sobre um princípio geral da mecânica quântica: As funções de onda para um sistema quântico devem formar bases para as representações irredutíveis do grupo de operadores que comutam com a hamiltoniana do sistema.

Considerando apenas o grupo de translações, as funções de onda eletrônica em cristais devem transformar de acordo com as re-

representações irredutíveis deste grupo. Desde que o grupo de translações é Abelian, as representações irredutíveis são unidimensionais. Isto leva a um resultado de importância fundamental para a teoria de sólidos, conhecido como teorema de Bloch,

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

onde  $\vec{R}$  é um vetor da rede de Bravais. Desta forma, podemos ver da equação acima que as representações irredutíveis do grupo de translações são descritos por  $e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}}$ .

Agora, vamos considerar as operações de simetria da rede recíproca. Se  $\alpha$  e  $\alpha^{-1}$  são operações no grupo de ponto de uma dada rede, então  $\alpha^{-1} \vec{R}$  será uma translação da rede se  $\vec{R}$  o for e  $\alpha^{-1} \vec{R} \cdot \vec{q} = 2\pi N$ , onde  $\vec{q}$  é um vetor da rede recíproca e  $N$  é qualquer inteiro, para todo  $\vec{q}$ . Como  $\alpha^{-1}$  é uma transformação ortogonal, temos que

$$\vec{R} \cdot \alpha \vec{q} = 2\pi N \quad (\text{B.2})$$

A relação (B.2) deve ser válida para todas as operações do grupo de ponto. Então,  $\alpha \vec{q}$  deve ser um vetor da rede recíproca, se  $\vec{q}$  o é. Isto significa que se uma rede é invariante com relação às operações de um dado grupo de ponto, a rede recíproca também é invariante com relação ao mesmo grupo de ponto.

Para certos valores de  $\vec{k}$ , o grupo de ponto do cristal conterá operações que levam  $\vec{k}$  nele mesmo ou em outro  $\vec{k}$  equivalente. Seja

$$\beta \vec{k} = \vec{k} + \vec{q} \quad (\text{B.3})$$

uma tal operação. Os operadores  $\{\beta/0\}$  formam um grupo, que é um

subgrupo do grupo espacial e é conhecido como grupo do vetor de onda.

### Operadores de Projeção e a Escolha de Nossa Base

Considerando um grupo  $G^k$  de operações  $R$  e dada uma representação irredutível de matrizes  $\Gamma^j(R)$ , definimos o operador de projeção

$$P^{(j)} = \frac{\ell_j}{h} \sum_R \chi^{(j)}(R)^* R \quad (\text{B.4})$$

onde  $\chi^{(j)}(R)$  é o caráter da representação  $\Gamma^{(j)}(R)$

$\ell_j$  é a dimensão da representação irredutível  $\Gamma^{(j)}(R)$

$h$  é o número de elementos do grupo  $G$ .

O operador  $P^{(j)}$  atuando sobre uma função arbitrária (denominada geradora), fornece-nos a parte dessa função pertencente à  $j$ -ésima representação irredutível.

No caso do método celular, as funções geradoras são as harmônicas esféricas reais, definidas como

$$\begin{aligned} W_{\ell}^{m,c} &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ Y_{\ell}^m(\theta, \phi) + Y_{\ell}^{-m}(\theta, \phi) \right] & m > 0 \\ W_{\ell}^{0,c} &= Y_{\ell}^0(\theta, \phi) & m = 0 \\ W_{\ell}^{m,s} &= -\frac{i}{\sqrt{2}} \left[ Y_{\ell}^m(\theta, \phi) - Y_{\ell}^{-m}(\theta, \phi) \right] & m < 0 \end{aligned} \quad (\text{B.5})$$

Para obter as harmônicas reais  $W_{\ell}^m(\theta, \phi)$  adaptadas à simetria da rede, usamos o operador de projeção (B.4)

$$P^{(j)} W_{\ell}^m(\theta, \phi) = \frac{\ell_j}{h} \sum_{\vec{t}} \chi^{(j)} \{ \epsilon / \vec{t} \}^* \{ \epsilon / \vec{t} \} \times \\ \times \sum_{\alpha} \chi^{(j)} \{ \alpha / 0 \}^* \{ \alpha / 0 \} W_{\ell}^m(\theta, \phi) \quad (\text{B.6})$$

A aplicação de  $\{ \alpha / 0 \}$  nas harmônicas reais pode ser calculada facilmente se observarmos que numa esfera todas as rotações de um mesmo ângulo e em torno de quaisquer eixos são equivalentes. Fixando então um eixo de rotação, podemos calcular a soma sobre o grupo de ponto em (B.6) e obter as harmônicas reais de ordem  $\ell$  com a simetria adaptada ao grupo.

Altmann e Cracknell<sup>40</sup> obtiveram essas harmônicas com simetria adaptadas aos grupos cúbicos, tabelando os coeficientes das harmônicas reais, que utilizamos em nosso trabalho.

Como estamos estudando o silício, o grupo de todas as operações que o mantém invariante é o grupo  $T_d$ , cuja tabela de caracteres apresentamos a seguir.

TABELA B1. Tabela de caracteres do grupo  $T_d$ .

Repre- sentação	Opera- ções				
	E	$8c_3$	$3c_2$	$6s_4$	$6\sigma_d$
$\Gamma_1$	1	1	1	1	1
$\Gamma_{2'}$	1	1	1	-1	-1
$\Gamma_{12'}$	2	-1	2	0	0
$\Gamma_{15}$	3	0	-1	1	-1
$\Gamma_{25'}$	3	0	-1	-1	1

## - APÊNDICE C -

CÁLCULO DAS INTEGRAIS DE SUPERFÍCIE

Na formulação do MCV nenhuma suposição é feita a priori acerca da forma das células. Esta é uma característica importante do método, que o torna adequado para ser aplicado a uma grande variedade de sistemas.

Para calcular os elementos da matriz secular, devemos realizar integrações numéricas sobre as faces hexagonais e quadradas da célula de Wigner-Seitz. O procedimento usual para essas integrações numéricas é aproximar a integral de uma função genérica  $f(\vec{r})$  numa superfície  $S$ , pelo produto do valor da função num conjunto finito de pontos tomados sobre  $S$  por pesos apropriados, ou seja

$$\int_S f(\vec{r}) \, dS \approx \sum_i w_i f(\vec{r}_i) \quad (\text{C.1})$$

Para estruturas periódicas tridimensionais, dispomos de faces planares que delimitam as células de Wigner-Seitz e podemos, desta forma, dividir essas faces em regiões, onde tomamos como pontos representativos o baricentro de cada região.

No nosso caso, tomamos conjuntos de pontos sobre as superfícies poliédricas que variam de 1 a 8 pontos por face, conforme mostra a Figura 7.

Esse conjunto de pontos foi escolhido para ser usado em nossos cálculos devido ao fato dos pontos estarem melhores distri-

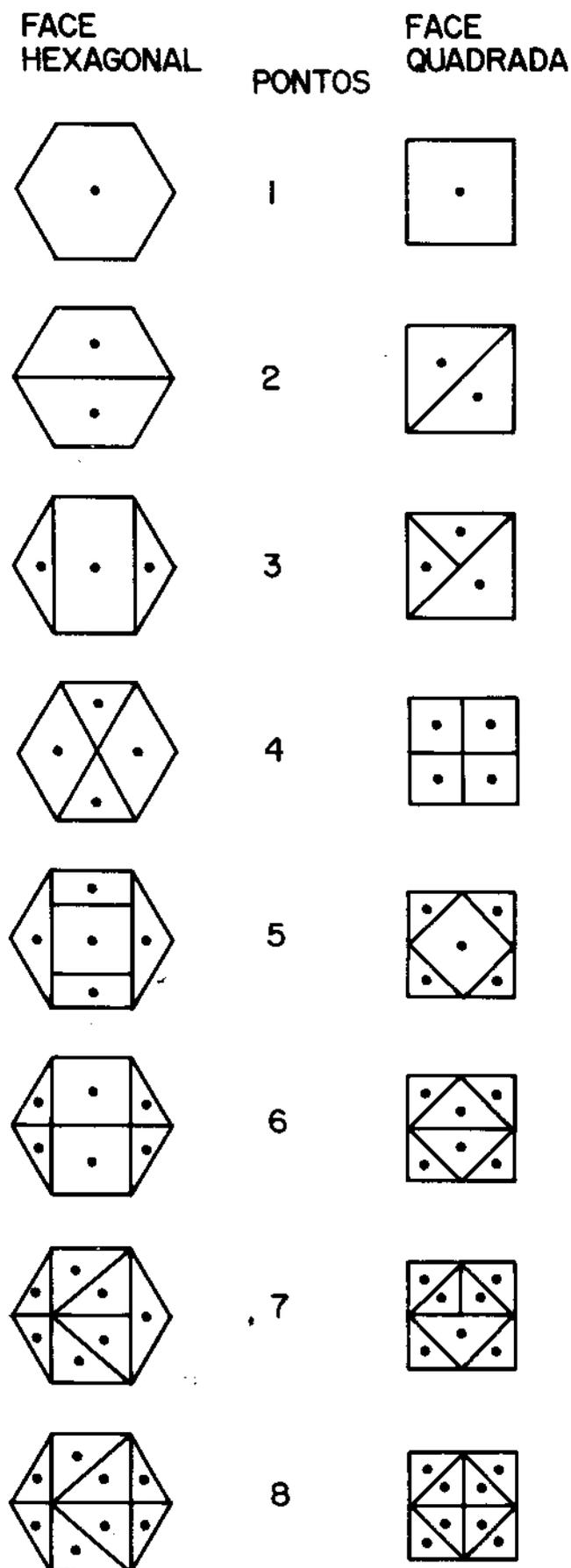


FIGURA 7. Distribuição dos pontos sobre as superfícies hexagonais e quadradas do poliedro de Wigner-Seitz do silício com quatro átomos por célula unitária.

buídos sobre as superfícies poliédricas e, principalmente, por ser um conjunto mais representativo do que aquele usado em trabalhos anteriores<sup>3,16-19</sup>.

Assim, através de (C.1) podemos calcular a função de onda e sua derivada em cada ponto e  $W_i$  será a área da região considerada.

A partir disso a matriz secular variacional é montada, sendo seus elementos determinados pela expressão (21). O passo seguinte é resolver o determinante dessa matriz.

Porém, em nossos cálculos através do MCV aparecem raízes adicionais, conhecidas como raízes espúreas, que não são soluções físicas do problema<sup>2,3,16,17</sup>. Para remover tais raízes, usamos o inverso do traço da matriz inversa (ITIM)<sup>3</sup>. As propriedades básicas deste critério são:

1. O inverso do traço da matriz inversa vai a zero no autovalor.
2. O inverso do traço da matriz inversa é uma função decrescente com a energia:

$$\frac{d}{d\varepsilon} (\text{ITIM}) < 0$$

As raízes espúreas se dão quando ITIM é uma função crescente com a energia.

3. ITIM tem zeros simples, mesmo para autovalores degenerados com a energia.
4. Se  $H^{-1}$  é a matriz secular inversa, a degenerescência "n" do nível é calculada por

$$n = \frac{[\text{Tr}(H^{-1})]^2}{\text{Tr}(H^{-1})^2}$$

Assim, para cada valor de  $\epsilon$ , obtemos um valor para o inverso do traço da matriz inversa. Quando houver mudança de sinal de ITIM e sua derivada for negativa, faz-se interpolação de  $\epsilon$  e determina-se o autovalor do estado.

REFERÊNCIAS

1. F. HERMAN, R.L. KORTUM, C.D. KUGLIN and J.P. VAN DYKE, "Methods in Computational Physics", vol. 8, Academic, New York (1968).
2. L.G. FERREIRA and J.R. LEITE, Phys. Rev. Lett. 40, 49 (1978).
3. L.G. FERREIRA and J.R. LEITE, Phys. Rev. A 18, 335 (1978).
4. E. WIGNER and F. SEITZ, Phys. Rev. 43, 804 (1933).
5. E. WIGNER and F. SEITZ, Phys. Rev. 46, 509 (1934).
6. J.C. SLATER, Phys. Rev. 45, 794 (1934).
7. G.E. KIMBALL, J. Chem. Phys. 3, 560 (1935).
8. W. SHOCKLEY, Phys. Rev. 52, 866 (1937).
9. W. KOHN, Phys. Rev. 87, 472 (1952).
10. D.P. JENKINS and L. PINCHERLE, Phil. Mag. 45, 93 (1954).
11. D.P. JENKINS, Proc. Phys. Soc. London A69, 548 (1956).
12. R.S. LEIGH, Proc. Phys. Soc. London 69, 388 (1956).
13. H. SCHLOSSER and P.M. MARCUS, Phys. Rev. 131, 2529 (1963).
14. J.R. LEITE, Tese de Livre-Docência, IFUSP (1974).
15. J.R. LEITE, B.I. BENNETT and F. HERMAN, Phys. Rev. B 12, 1466 (1975).
16. J.R. LEITE, A.C. FERRAZ and L.G. FERREIRA, Int. J. Quantum Chem. Symp. 13, 395 (1979).
17. A.C. FERRAZ, Tese de Doutorado, IFUSP (1979).
18. A.C. FERRAZ, E.K. TAKAHASHI and J.R. LEITE, Phys. Rev. B 26, 690 (1982).
19. A.C. FERRAZ, E.K. TAKAHASHI and J.R. LEITE, Solid St. Comm. 44, 1569 (1982).

20. F. SZMOLOWICZ, Phys. Rev. B 23, 1652 (1981).
21. D. BRUST, M.L. COHEN and J.C. PHILLIPS, Phys. Rev. Lett. 9, 389 (1962).
22. J.C. PHILLIPS, Phys. Rev. 112, 3, 685 (1958).
23. D. BRUST, Phys. Rev. 134, 5A, 1337 (1964).
24. M.L. COHEN and T.K. BERGSTRESSER, Phys. Rev. 141, 2, 789 (1966).
25. D. BRUST, Phys. Rev. B 4, 10, 3497 (1971).
26. A.K. HOCHBERG and C.R. WESTGATE, J. Phys. Chem. Solids 31, 2317 (1970).
27. F. BASSANI and D. BRUST, Phys. Rev. 131, 4, 1524 (1963).
28. J.R. CHELIKOWSKY and M.L. COHEN, Phys. Rev. B 10, 12, 5095 (1974).
29. J.R. CHELIKOWSKY and M.L. COHEN, Phys. Rev. B 14, 2, 556 (1976).
30. D.J. CHADI, Phys. Rev. B 16, 8, 3572 (1977).
31. D.R. HAMAN, Phys. Rev. Lett. 42, 3393 (1981).
32. A. ZUNGER and M.L. COHEN, Phys. Rev. B 20, 4082 (1979).
33. C.S. WANG and B.M. KLEIN, Phys. Rev. B 24, 3393 (1981).
34. D.J. STUKEL and R.N. EUWEMA, Phys. Rev. B 1, 1635 (1970).
35. W.D. GROOBMAN and D.E. EASTMAN, Phys. Rev. Lett. 29, 1508 (1972).
36. L. LEY, S. KOWALCZYK, R. POLLAK and D.A. SHIRLEY, Phys. Rev. Lett. 29, 1088 (1972).
37. W.E. SPIÇER and R.C. EDEN, Proceedings of Ninth International Conference of the Physics of Semiconductors, Moscow (Nanka, Leningrad, 1968) vol. 1, p. 61.

38. W.A. HARRISON, "Electronic Structure and Properties of Solids" (Freman, San Francisco, 1980).
39. J.M. ZIMAN, "Principles of the Theory of Solids", Cambridge University Press (1972).
40. S.L. ALTMANN and A.P. CRACKNELL, Rev. Mod. Phys. 37, 19 (1965).
41. W. KOHN and L.J. SHAM, Phys. Rev. A 140, 1133 (1964).
42. J.C. SLATER, Phys. Rev. 81, 385 (1951).
43. F. HERMAN and S. SKILLMAN, "Atomic Structure Calculations", Prentice Hall, New Jersey (1963).
44. H. KIENDL, Z. Naturforsch 22a, 79 (1967).
45. J. CALLAWAY, "Quantum Theory of Solids", 2<sup>nd</sup> ed., Academic Press, Inc., New York (1974).