

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA



1127

ESTUDO DA LIGA DESORDENADA $Ga_{1-x}In_xAs_{1-y}P_y$
PELO MÉTODO DO ESPALHAMENTO MÚLTIPLO VARIACIONAL

ACHILES ROMERO RIEGO

SBI-IFUSP



305M810T1127

Achiles Romero Riego

Marcos W. O. de Souza
Luiz Guimarães Faria

[Signature]
Doutor

Tese apresentada ao Instituto de Física da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Doutor em Ciências.

SÃO PAULO

1981

A G R A D E C I M E N T O S

Ao Prof. Dr. Luiz Guimarães Ferreira. Efetuar um agradecimento justo ao Professor Guimarães, valendo-me de poucas palavras, é tarefa difícil de fazer. Talvez alguns fatos sejam mais expressivos: Prof. Guimarães aceitou orientar-me em situa-ção incomum; sua orientação dedicada sempre esteve presente; tudo o que eu, particularmente, considero tarefa realmente difí-cil foi feito por ele; o número de dúvidas minhas, por ele dis-sipadas, é extremamente elevado. Deste modo, todos os mēritos deste trabalho devem ser integralmente dedicados ao Prof. Guima-rães.

Ao Marco A.P. Lima, do IAE, pelo trabalho com as den-sidades de carga.

Ao Prof. Dr. Adalberto Fazzio, do IFUSP, pela ajuda prestada com artigos.

A todas as pessoas do IFUSP pelo ambiente cordial. Espero que qualquer desentendimento havido (principalmente devido a verba computacional...) tenha sido de menor importância.

À Dayse pela excelente datilografia.

Ao Carlinhos pelos desenhos.

Ao CNPq pelo suporte financeiro parcial.

À FUVEST pela impressão.

Í N D I C E

RESUMO	i
ABSTRACT	ii
I. INTRODUÇÃO	1
II. GENERALIDADES SOBRE O MÉTODO KKR E AS LIGAS	
2.1 Aproximações do Método KKR	4
2.2 O Modus Operandi do Método KKR	5
2.3 KKR e Outros Métodos	7
2.4 Caracterização das Ligas	8
III. MÉTODO DO ESPALHAMENTO MÚLTIPLO VARIACIONAL PARA CRISTAIS	
3.1 Formulação Variacional	14
3.2 Densidade de Estados no Espaço \vec{k}	22
3.3 Densidade de Estados em Energia	31
3.4 Células Unitárias Aumentadas	34
3.5 Breve Comparação Teórica entre ATA, CPA e EMV .	37
IV. O KKR PARA LIGAS - DETALHES TÉCNICOS	
4.1 O Potencial de Partida	44
4.2 Obtenção dos Autovalores no Programa KKR para Ligas	47
4.3 Normalização dos Estados Obtidos	50
4.4 Obtenção da Variância σ e da Fração de Estados Ortogonais f	51
4.5 Inclusão de Simetria	52
4.6 Tempos de Cálculo	56
V. RESULTADOS UNIDIMENSIONAIS E APLICAÇÕES DOS MÉTODOS ATA E CPA	
5.1 Resultados de Cálculos para Ligas Unidimensionais	58

5.2 Breve Revisão Bibliográfica sobre Aplicações do CPA	69
5.3 Breve Revisão Bibliográfica sobre Aplicações do ATA	74
VI. RESULTADOS PARA A LIGA DESORDENADA $Ga_{1-x}In_xAs_{1-y}P_y$	
6.1 Cálculos para os Cristais GaAs e InP	77
6.1.1 Estrutura cristalina	77
6.1.2 Simetria	78
6.1.3 Valores experimentais para ajustes	84
6.1.4 Problemas com os ajustes	86
6.1.5 Resultados finais para GaAs e InP	89
6.1.6 Comentários sobre os resultados do GaAs e do InP	95
6.2 Cálculos para a Liga $Ga_{1-x}In_xAs_{1-y}P_y$	96
6.2.1 $Ga_{1-x}In_xAs_{1-y}P_y$, uma liga recente	96
6.2.2 Estrutura cristalina	98
6.2.3 O potencial na liga	99
6.2.4 As composições estudadas	99
6.2.5 Resultados finais para $Ga_{1-x}In_xAs_{1-y}P_y$..	100
VII. ANÁLISE DOS RESULTADOS	
7.1 Posicionamento das Bandas	127
7.2 Os Valores de f e $\sqrt{\sigma}$	129
7.3 As Cargas em Cada Tipo de Átomo e na Região II .	132
7.4 A 2ª Banda de Condução	133
7.5 O Gap da Liga	134
7.6 Densidade de Estados	135
7.7 Estados no Gap	145
7.8 Comparação com a Literatura	149
7.8.1 Gap	150

7.8.2	Topo da banda de valência	151
7.8.3	Comparação com o cálculo CPA de Chen & Sher ³¹	154
7.8.4	Cálculos de contribuição da desordem à mobilidade	160
7.8.5	Pontos L e X	166
VIII.	RESUMO DAS CONCLUSÕES	168
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	170

R E S U M O

Neste trabalho, aplicamos pela primeira vez o método do Espalhamento Múltiplo Variacional (EMV) ao estudo de uma liga completamente desordenada. O método EMV leva a uma equação secular similar ao conhecido método ATA. Entretanto, a equação secular do EMV fornece um autovalor real da energia. Pelo uso de argumentos heurísticos, uma fórmula plausível é encontrada para a densidade de estados no espaço- \vec{k} , e também para a variância do nível de energia. Consegue-se assim, um meio extremamente simples de cálculo da densidade de estados em energia.

Estudamos a liga quaternária desordenada $Ga_{1-x}In_xAs_{1-y}P_y$, com o mesmo parâmetro de rede que o InP. Seis composições representativas são investigadas. O potencial para a liga foi obtido por parametrização dos compostos puros GaAs e InP. Para as composições estudadas, obtemos a banda de valência completa em todos os pontos de simetria, a banda de condução, e a densidade de estados em energia. O EMV prediz que as bandas "3s" do P e "4s" do As estarão separadas o suficiente, para que seja possível uma confirmação experimental.

O método EMV é muito rápido em comparação com o ATA e com o CPA, e parece ser uma alternativa real em determinados cálculos. O principal problema encontrado, o ajuste de potencial, também ocorre com ATA e com CPA. Entretanto, a possibilidade do uso de células unitárias aumentadas e de introdução de ordem de curto alcance, podem fornecer um futuro promissor ao EMV.

A B S T R A C T

In this work, we apply for the first time the Variational Multiple-Scattering (VMS) method to the study of a completely random alloy. The VMS method leads to a secular equation quite similar to the well known ATA method. Nevertheless the VMS secular equation gives a real energy eigenvalue. Using heuristic arguments a very plausible formula was found for the \vec{k} -space density of states and also for the energy level variance. This gives a quite simple way of calculation of the energy density of states.

The case study is the quaternary random alloy $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}_{1-y}\text{P}_y$ lattice-matched to InP. Six representative compositions are investigated. The alloy potential was obtained by parametrization of GaAs and InP compounds. For these alloy compositions we obtain the complete valence band symmetric levels, the conduction band, and the energy density of states. The VMS predicts that the P "3s" band and the As "4s" band are quite separated, and this is amenable to experimental investigation.

The VMS method is extremely fast when compared to ATA and CPA, and seems to be a very plausible alternative to them in some calculations. The main problem found, that is the potential adjustment, also occurs with ATA and CPA. However the possibility of use of large unit cells and introduction of short-range order may give a promising future to VMS.

- 1 -

I N T R O D U Ç Ã O

O objetivo principal desta tese de doutorado é aplicar o método do espalhamento múltiplo variacional para cristais, desenvolvido por L.G. Ferreira, para o estudo de uma liga completamente desordenada.

O referido estudo é de relativa importância no campo das ligas desordenadas, pois como veremos adiante há poucos resultados nesse campo, e quando existem foram obtidos por procedimentos relativamente complicados.

A aplicação de um novo método de cálculo, como o citado, a um material real, e não a um modelo, exigiria uma escolha judiciousa desse material, de modo que não viesse nem a facilitar e nem a dificultar a aplicação do novo método (ou equivalentemente que não viesse a superestimar ou subestimar suas qualidades). A escolha de 2 ou 3 materiais para efeito de comparações tornaria proibitivo o custo computacional para uma só tese. Neste trabalho desviamos-nos acentuadamente de uma escolha judiciousa e estudaremos a liga quaternária desordenada $Ga_{1-x}In_xAs_{1-y}P_y$, a qual, como citaremos futuramente, adquiriu considerável importância tecnológica a partir de 1975, importância essa, que grosseiramente falando, é devida a sua variação da largura da banda proibida em função da composição sem alterar o parâmetro da rede.

A escolha da liga quaternária $Ga_{1-x}In_xAs_{1-y}P_y$ constituiu-se, creio, num difícil teste para o método do espalhamento múltiplo variacional para cristais. Basicamente isso se deve à estrutura tipo "zincblende" desse material o que indica baixa ocupação do espaço se traçarmos esferas circundando cada núcleo. Isso como veremos, trará sérias dificuldades na determinação das massas efetivas.

Normalmente, para chegar-se ao ponto em que seja possível comparação de propriedades tecnológicas medidas com as calculadas teoricamente, um caminho relativamente longo tem que ser percorrido através de um cálculo das bandas (faixas) de energia do material. Isso apesar de difícil é sumamente interessante de ser feito, pois representa a "realidade de um cálculo teórico". Neste trabalho isso foi feito dentro das pequenas possibilidades temporais disponíveis, sendo que qualquer falha deve ser atribuída ao autor.

A política adotada para a apresentação do trabalho basicamente foi a seguinte: uma apresentação didática dos vários métodos de se tratar com ligas e do programa utilizado acabaria por fornecer um trabalho consideravelmente extenso (cerca de 300 páginas); por outro lado, uma apresentação extremamente concisa tem a propriedade de só poder ser rapidamente assimilada por quem trabalha em assunto similar. Como é esta a primeira vez em que se faz testes com ligas pelo método do espalhamento múltiplo variacional para cristais optou-se por ficar em um ponto intermediário. Assim os capítulos com material conhecido são resumidos mas referenciados o suficiente, para que sirva a quem deseje detalhes maiores, e os capítulos com material novo tem um maior detalhamento.

No capítulo 2 apresentamos sumariamente as aproximações do método KKR e algumas informações simples sobre ligas, apenas para situar o assunto.

No capítulo 3 o método do espalhamento múltiplo variacional para cristais é apresentado, visto que ainda não apareceu na literatura internacional. Uma breve comparação com o ATA e o CPA é feita.

No capítulo 4 apresenta-se alguns detalhes do método KKR

para ligas, o qual difere levemente do KKR normal. Nesse ponto o programa utilizado é descrito com as informações mais importantes.

No capítulo 5 faz-se uma comparação entre CPA, EMV e Monte Carlo para o caso de ligas unidimensionais. Vários fatos importantes saem dessa comparação. Além disso uma pequena revisão bibliográfica sobre CPA e ATA é feita, mostrando as dificuldades desses métodos.

No capítulo 6 apresentamos os resultados obtidos no nosso cálculo das ligas $Ga_{1-x}In_xAs_{1-y}P_y$.

No capítulo 7, usando-se o material dos capítulos precedentes, procedeu-se a uma análise simplificada dos resultados procurando-se enfatizar méritos e defeitos.

No capítulo 8 sumarizamos as principais conclusões e no final estão citadas, por ordem de entrada, todas as referências.

GENERALIDADES SOBRE O MÉTODO KKR E AS LIGAS

2.1 Aproximações do Método KKR

A primeira vista poderia parecer estranho o porquê de tratarmos o método KKR (Korringa, Kohn & Rostoker)^{1,2} neste trabalho em que se pretende usar um novo método. Como veremos no capítulo 3, o método do espalhamento múltiplo variacional (EMV) para cristais quando aplicado a ligas leva a equações seculares extremamente similares à do método KKR¹⁻⁴ com as mesmas simplificações globais. Assim é importante relembrar as aproximações implícitas ou explícitas do método KKR para o cálculo da estrutura eletrônica de sólidos, pois elas estarão presentes no nosso cálculo.

a) Usa a aproximação de partícula única (one-electron) e assim efeitos de muitos corpos (many body effects) em princípio não podem ser calculados ou então apenas podem ser tratados em primeira aproximação.

b) Como usualmente aplicado, o método não é autoconsistente, assim a transferência de carga entre átomos precisa ser introduzida separadamente. Esse fato implica que a escolha do potencial é de fundamental importância no KKR. Isto, por larga margem, é a principal fonte de erros do método⁴.

c) O potencial usado nos cálculos deve ser "muffin-tin" (ver Fig. 1).

Apesar de que isso possa ser parcialmente corrigido através de teoria de perturbação, para cristais de alto fator de empacotamento isso não ocasiona erros graves³ (o erro do potencial é muito maior). Entretanto para cristais com estrutura aberta (diamante, zinblende) o erro pode ser apreciável.

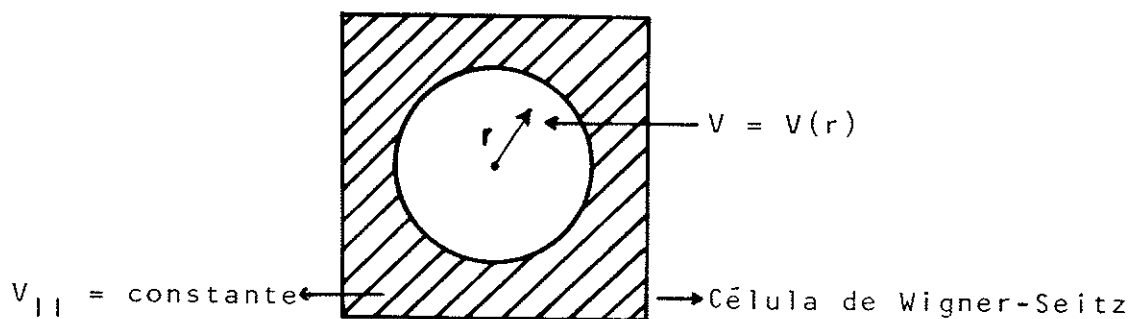


FIGURA 1. Potencial "muffin-tin".

d) Como o método se vale de expansões, isso significa que na prática em algum ponto teremos que cortá-la. Estudos mostraram⁴ que o uso de $\ell_{\text{máximo}} = 2$ (momento angular máximo das expansões) é suficiente para dar resultados suficientemente acurados ($\sim 10^{-3}$ Ry). Essa aproximação felizmente não parece ser problema nesse método.

e) Na forma usual o método não inclui efeitos de spin-órbita ou efeitos relativísticos, esses efeitos são significativos em cristais com elementos pesados (Hg p.ex.). Sua inclusão não é tão difícil, mas aumenta os problemas computacionais.

2.2 O Modus Operandi do Método KKR

O método KKR resolve uma equação do tipo⁵

$$\left[-\nabla^2 + \left\{ \begin{array}{c} V(r) \\ V_{II} \end{array} \right\} - E_k \right] \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = 0 \quad (2.1)$$

em ambas as regiões do potencial "muffin-tin", onde $\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$ satisfaz à condição de Bloch, estando \vec{k} na primeira zona de Brillouin.

Dentro da esfera de raio "muffin-tin" e para um dado \vec{k} expande-se

$$\begin{bmatrix} t_{11}+G_{11} & G_{12} & G_{13} & \cdot & \cdot & \cdot \\ G_{21} & t_{22}+G_{22} & G_{23} & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & t_{33}+G_{33} & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & t_{nn}+G_{nn} \end{bmatrix}$$

Os termos diagonais t_{ii} dependem do potencial através de $R_{\ell}(r)$ (que é solução de uma equação radial) e por isso dependem do átomo em si (suas propriedades de espalhamento de ondas eletrônicas). Os termos G_{ij} dependem da energia E e do tipo de reticulado cristalino, e são chamados por isso de "fatores de estrutura". Veremos que esse fato é fundamental para a introdução de ordem de curto alcance (short range order) para as ligas.

Assim basicamente o método KKR resume-se em: para um potencial escolhido, resolve-se uma equação de Schroedinger radial, com base nisso e na estrutura cristalina a matriz Λ é montada para um dado \vec{k} , e através do cálculo do determinante obtêm-se os autovalores.

Em princípio o método permite a obtenção da função de onda, além da densidade de carga não "muffin-tin" e, através do uso de somas adequadas na zona de Brillouin, em princípio um vasto número de propriedades do cristal poderia ser calculado.

2.3 KKR e Outros Métodos

A grosso modo pode-se dizer que:

- APW e KKR são métodos basicamente equivalentes⁶ em termos de resultados e aplicabilidade. O KKR é mais rápido e é mais facilmente parametrizável, mas devido às expansões em ondas pla-

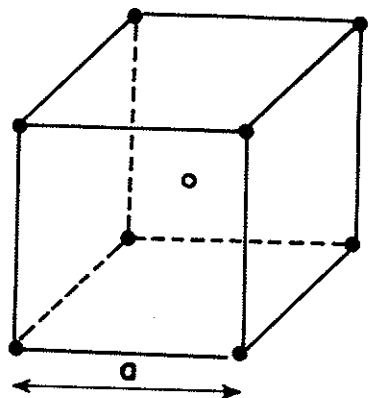
nas do APW para certos cálculos ele é mais conveniente⁴. O APW tem a vantagem de permitir com maior facilidade a inclusão de potencial não "muffin-tin"⁷.

- O método do pseudopotencial⁴ é de fácil parametrização e pode levar a excelentes resultados em alguns casos⁸. Seu inconveniente é que é pouco útil em cristais onde ainda não exista razoável número de informações experimentais que permita uma boa parametrização. Permite a computação de densidade de estado facilmente. Não é um método de primeiros princípios, pois se vale de ajustes.

2.4 Caracterização das Ligas

O objetivo deste item é dar uma visão simplista sobre ligas, ilustrando conceitos importantes⁹. Para nossa finalidade, podemos dividir as ligas em 3 classes relativamente à ordem:

a) ligas ordenadas - tem um reticulado cristalino perfeitamente definido e com átomos (digamos A e B numa liga binária), ocupando posições perfeitamente definidas entre si (isto é, há uma cela unitária que se repete, tanto em posições quanto a tipo de átomo, formando o cristal). Assim, para a liga CuZn ordenada, que tem a estrutura do CsCl teremos 8 átomos de Zn cercan do 1 átomo de Cu e vice-versa.



Usualmente, este tipo de ligas só existe em algumas faixas estreitas de concentração (50% Cu 50% Zn no caso do latão β).

Como seu reticulado é perfeito não há nenhum problema quanto aos métodos computacionais (apenas te

remos 2 ou mais átomos por cela unitária). Entretanto, o problema do potencial persiste (tanto quanto no caso de um elemento simples) devido ao rearranjo autoconsistente da densidade de carga eletrônica.

A fase ordenada é sempre um teste para qualquer método de ligas, pois não se deve esperar bons resultados para ligas desordenadas nas propriedades onde o resultado para a fase ordenada for inadequado.

Note que a "ordem de curto alcance" (adiante explicada) é automaticamente tratada nesse caso. Apesar de toda a aparente simplicidade desse caso, de modo algum todas as comparações com os resultados experimentais serão boas.

b) ligas desordenadas - tem um reticulado cristalino perfeitamente definido, mas não há uma ocupação relativa definida, isto é, no exemplo da liga CuZn, os 8 átomos que circundam o átomo de cobre podem não ser todos de Zn, mas poderíamos, p.ex., ter 2 de Cu e 6 de Zn. Uma liga completamente desordenada é aquela em que não há globalmente qualquer correlação entre posições de um átomo e de outro. Assim é preciso especificar a composição da liga, se bem que isso forneça pouca informação quanto à desordem.

Há dois parâmetros relativos à desordem⁹:

- parâmetro de ordem de longo alcance γ

É uma medida, p.ex., do número de trocas entre os 8 Zn com átomos de cobre e expressa o número de pontos do reticulado ocupado pelo "átomo errado" (no exemplo, seria relativo à fase ordenada 50% Zn 50% Cu).

Matematicamente

$$\gamma = c - e \quad \text{onde} \quad c = \frac{C}{N} \quad e \quad e = \frac{E}{N}$$

onde C representa o número de "átomos certos" (em relação à fase ordenada), isto é, no nosso exemplo seria o número de átomos de Cu que estão "nas posições do cobre" + número de átomos de Zn que estão nas posições do Zn, E é o número de "átomos errados" e N o número total de átomos. Então \underline{c} é a probabilidade de um átomo ser "certo" e \underline{e} é a probabilidade dele ser errado, assim

$$c + e = 1 \implies \gamma = 2c - 1$$

No nosso exemplo se $c = \frac{1}{2}$ ($\frac{1}{2}$ certos, $\frac{1}{2}$ errados) $\implies \gamma = 0$ (desordem), se $c = 1 \implies \gamma = +1$ (ordem).

O parâmetro de ordem de longo alcance γ depende da temperatura (Fig. 2). Note que γ é algo relativo ao cristal como um todo.

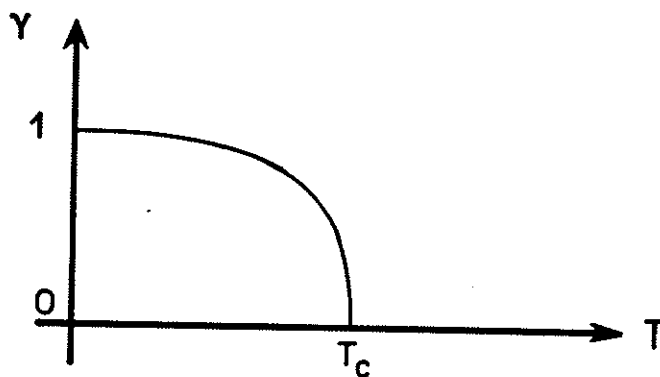


FIGURA 2. Dependência de γ com a temperatura. T_c é a temperatura de transição de fase.

- parâmetro de ordem de curto alcance β

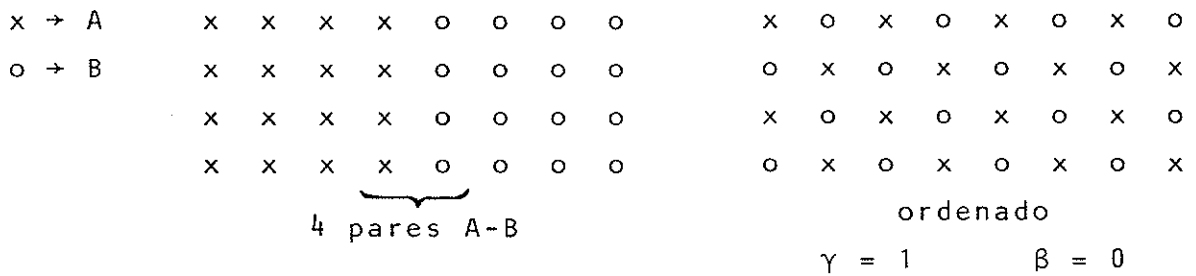
Se a interação A-B for mais forte do que a interação A-A ou B-B haverá tendência do átomo A ser circundado por átomo B. O parâmetro β reflete essa tendência de curto alcance (usualmente, apenas os primeiros vizinhos são significativamente alterados).

Se fizermos uma média no reticulado

$$\beta = 2 \left(q - \frac{1}{2} \right)$$

onde $q = \frac{\text{número pares A-B no cristal}}{\text{número total de pares no cristal}}$

No nosso exemplo, se $q = 1$ (CuZn ordenado) $\beta = 1$, ou seja, completamente ordenado, se $q = \frac{1}{2}$, $\beta = 0$ (completamente desordenado). Se $\gamma = 0$ podemos ter $\beta \neq 0$. Sejam, a título ilustrativo, os seguintes casos



$$\gamma = \frac{2 \times 16}{32} - 1 = 0$$

$$q = \frac{4 \text{ pares A-B}}{24 \text{ pares A-A} + 24 \text{ pares B-B} + 4 \text{ pares A-B}} = \frac{4}{52}$$

$\therefore \beta = 2 \left(q - \frac{1}{2} \right) \neq 0$

\implies há ordem de curto alcance

O parâmetro β também depende da temperatura (Fig. 3) e existe ordem de curto alcance mesmo acima da temperatura crítica quando a ordem de longo alcance desaparece.

A detecção de ordem pode ser feita, p.ex., por medidas de resistência (a fase com certa ordem tem "menos erros", ou seja, menor espalhamento). Difração de raios-X ou de neutrons também dependem do grau de ordem.

A informação experimental seria do tipo da figura 4, ou seja, fixado um átomo para diferentes vetores $\vec{\ell}$ da rede direta

teríamos uma certa probabilidade do átomo ser A, p.ex.

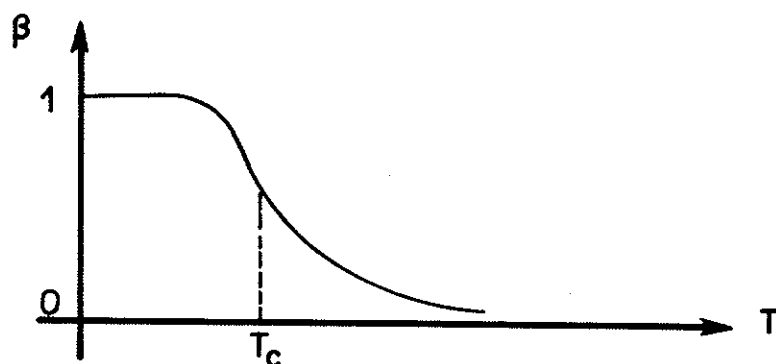


FIGURA 3. Dependência de β com a temperatura.

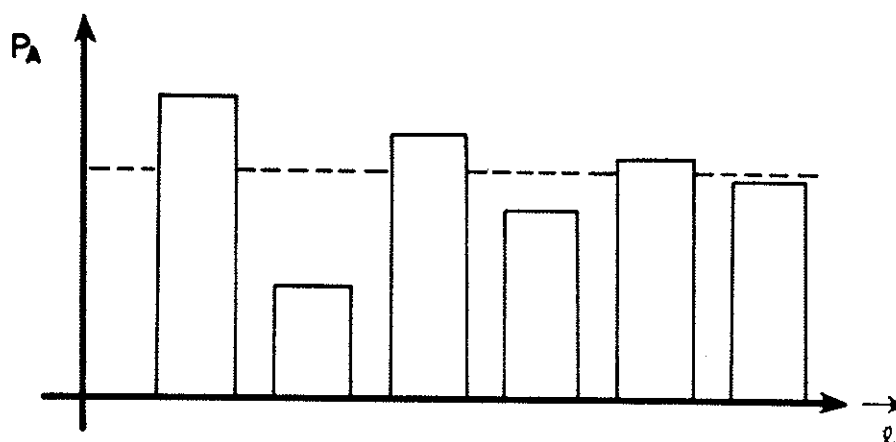


FIGURA 4. Exemplo esquemático de ordem de curto alcance.

Ou seja, \vec{e} como uma função de distribuição que é função de \vec{l} . Note que em relação a matrizes seculares do tipo da do método KKR essa ordem de curto alcance afetaria termos estruturais, assim como a concentração afetaria os termos diagonais de espalhamento.

Experimentalmente a temperaturas baixas, ainda que o grau de desordem a longo alcance possa ser acentuado, sempre há uma diferença de interação entre A e B de tal forma que a ordem de curto alcance aparece. Uma liga completamente desordenada à temperatura ambiente poderia ser obtida a temperaturas elevadas, onde a interação entre pares não é tão importante, e em seguida esfriando bruscamente a liga (quenching) até a temperatura ambien-

te, o que impediria a reordenação atômica por movimentos vibracionais. Assim o modo como a liga foi obtida experimentalmente nos dá uma indicação do seu grau de ordem.

Ainda que não se introduza ordem de curto alcance em um estudo de uma liga desordenada, no mínimo deveremos envolver várias concentrações no cálculo, visto que usualmente tal tipo de informação (variação de alguma propriedade com a concentração) e xiste experimentalmente^{9,10}, enquanto que a informação experimental relativa a ordem de curto alcance é muito mais escassa⁹.

c) ligas amorfas - não apresentam reticulado cristalino (isto é, são como um vidro). O entendimento é bastante elementar e provavelmente um ataque usando aglomerados atômicos (clusters) terá que ser usado.

O ponto principal que deve ser tido em mente é que um estudo de ligas é, por princípio, mais complicado que o de materiais puros, assim certas exigências comparativas que são feitas com materiais puros tem que ser mais suaves, senão qualquer cálculo de ligas, por interessante que seja, pode ser duramente criticado.

- III -

MÉTODO DO ESPALHAMENTO MÚLTIPLO VARIACIONAL PARA CRISTAIS3.1 Formulação Variacional

O método do espalhamento múltiplo variacional para cristais aqui apresentado foi integralmente desenvolvido por L.G. Ferreira e T.P. Eggarter. Como o método ainda não apareceu na literatura internacional (o artigo "A Variational Formulation of Multiple Scattering in Muffin-Tin Alloys" de Luiz G. Ferreira e Tomas P. Eggarter, foi submetido à revista Journal of Physics F (Metal Physics) da Inglaterra), apresentamos aqui na íntegra o método do espalhamento múltiplo variacional para cristais.

O método se aplica a ligas com potencial "muffin-tin" e nas quais um reticulado cristalino de Bravais possa ser associado (isso exclui ligas amorfas portanto).

Dentro das esferas "muffin-tin" (dita região I) a função de onda dependente do vetor de onda \vec{k} (visto que há reticulado) é escrita (para uma esfera em $\vec{\ell}$, onde $\vec{\ell}$ é um vetor da rede)

$$\psi_I(\vec{k}, \vec{r}_\ell) = \sum_{\lambda} \sum_{\alpha} \xi^{(\alpha)}(\vec{\ell}) c_{\lambda}^{(\alpha)} u_{\lambda}^{(\alpha)}(r_{\ell}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{\ell}} Y_{\lambda}(\hat{r}_{\ell}) \quad (3.1)$$

onde $\vec{r}_{\ell} = \vec{r} - \vec{\ell}$

$$r_{\ell} = |\vec{r}_{\ell}|$$

$$\hat{r}_{\ell} = \vec{r}_{\ell}/r_{\ell}$$

$$\lambda = (\ell, m) \text{ é o par de momento angular}$$

$$\alpha \text{ indica as diferentes espécies atômicas}$$

e onde $Y_{\lambda}(\hat{r}_{\ell})$ são as harmônicas esféricas, $u_{\lambda}^{(\alpha)}$ é a solução da equação de Schroedinger radial dentro de uma esfera de espécie

atômica α para momento angular λ (independe de m), \vec{k} é o vetor de onda na zona de Brillouin, $c_{\lambda}^{(\alpha)}$ são coeficientes dependentes da espécie atômica α que devem ser determinados variacionalmente.

$\xi^{(\alpha)}(\vec{\ell})$ são variáveis que, fixado uma dada origem, dependem do vetor da rede $\vec{\ell}$ e pode assumir só 2 valores para cada α

$$\xi^{(\alpha)}(\vec{\ell}) = \begin{cases} 1 & \text{se no ponto } \vec{\ell} \text{ houver um átomo de espécie } \alpha \\ 0 & \text{se no ponto } \vec{\ell} \text{ houver átomo de espécie diferente de } \alpha \end{cases}$$

Por exemplo na liga CuZn

$$\xi^{(\text{Cu})}(\vec{\ell}) = \begin{cases} 1 & \text{se no ponto } \vec{\ell} \text{ houver um átomo de Cu} \\ 0 & \text{se no ponto } \vec{\ell} \text{ houver um átomo de Zn} \end{cases}$$

$$\xi^{(\text{Zn})}(\vec{\ell}) = \begin{cases} 1 & \text{se no ponto } \vec{\ell} \text{ houver um átomo de Zn} \\ 0 & \text{se no ponto } \vec{\ell} \text{ houver um átomo de Cu} \end{cases}$$

No exemplo note que se $\xi^{(\text{Cu})}(\vec{\ell}) = 1 \implies \xi^{(\text{Zn})}(\vec{\ell}) = 0$, assim temos as seguintes propriedades dessa variável aleatória

$$\sum_{\alpha} \xi^{(\alpha)}(\vec{\ell}) = 1 \quad \left[\begin{array}{l} \text{pois um deles é 1 e os demais} \\ \text{são nulos} \end{array} \right] \quad (3.2a)$$

$$\xi^{(\alpha)}(\vec{\ell}) \xi^{(\beta)}(\vec{\ell}) = \xi^{(\alpha)}(\vec{\ell}) \delta_{\alpha\beta} \quad (3.2b)$$

$$\sum_{\vec{\ell}} \xi^{(\alpha)}(\vec{\ell}) = N p^{(\alpha)} \quad (3.2c)$$

pois numa amostra com N celas unitárias se somarmos todos os $\xi^{(\alpha)}$ para todos os vetores $\vec{\ell}$ da amostra teremos todos os átomos da espécie α , ou seja, $N p^{(\alpha)}$ onde $p^{(\alpha)}$ é a concentração atômica da espécie α .

Note que o elétron está sendo descrito por uma função de onda caracterizada pelo vetor de onda \vec{k} , ou seja, a função de onda para duas diferentes posições na rede mas que estejam com a mesma espécie atômica α diferirão somente por um fator de fase de Bloch. Isto implica em independência a priori da vizinhança, isto certamente não é uma representação real do que ocorre numa liga, mas é uma aproximação necessária e em média muito boa e feita por todos os métodos de cálculo de ligas "muffin-tin"¹⁰.

Os coeficientes $c_{\lambda}^{(\alpha)}$ devem ser determinados de modo que a função de onda satisfaça a equação de Schroedinger independente do tempo o tanto quanto possível, dando estados eletrônicos tão estacionários quanto possível, pois numa liga os estados de Bloch não tem energia perfeitamente definida pois decaem com o tempo.

Na região interesférica (dita região II) a função de onda é escrita como a soma de ondas espalhadas por cada esfera

$$\psi_{II}(\vec{k}, \vec{r}) = \sum_{\vec{\ell}} \sum_{\lambda} \sum_{\alpha} \xi^{(\alpha)}(\vec{\ell}) A_{\lambda}^{(\alpha)} h_{\lambda}(\kappa r_{\ell}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{\ell}} Y_{\lambda}(\hat{r}_{\ell}) \quad (3.3)$$

onde $\kappa = \sqrt{\epsilon - V_{II}}$ onde ϵ é a energia do estado, V_{II} é o potencial constante da região interesférica, $A_{\lambda}^{(\alpha)}$ são novos coeficientes variacionais, h_{λ} é uma função esférica de Bessel que diverge na origem. Quando κ é real, h_{λ} é a função de Neumann e quando κ é imaginário, h_{λ} é uma função de Hankel decrescente.

Para a determinação dos coeficientes variacionais $c_{\lambda}^{(\alpha)}$ e $A_{\lambda}^{(\alpha)}$ temos que usar uma expressão variacional para a energia ϵ do estado e que permita o uso de diferentes fórmulas, tais como as descritas para a função de onda nas regiões I e II. Uma expressão variacional possível é¹¹

$$\left\{ \sum_i \int dv \psi_i^* \psi_i \right\} \epsilon = \sum_i \int dv \psi_i^* (-\nabla^2 + V) \psi_i \\
 + \sum_{S_{ij}} \int dS (\psi_i - \psi_j) \partial_n \psi_j^* \\
 + \sum_{S_{ij}} \int dS (\partial_n \psi_i + \partial_n \psi_j) \psi_i^* \quad (3.4)$$

onde as somas em i significam somas de integrais de volume na região interesférica (II) e nas esferas da região atômica (I) em todo o cristal. As somas em S_{ij} significam somas de integrais nas N superfícies esféricas separando a região I da região II. O símbolo ∂_n significa para cada região a derivada normal saindo da região. Se ψ_i for interno à esfera, ψ_j será externo e vice-versa.

A condição variacional é

$$\frac{\partial \epsilon}{\partial c_{\lambda}^{(\alpha)*}} = 0 \quad (3.5)$$

e lembrando que é variação arbitrária e independente de $A_{\lambda}^{(\alpha)}$ na função tentativa da região I, é possível chegar a (veja referência 12 e referências aí citadas para maiores detalhes)

$$\sum_{\vec{\ell}_i} \int dS_{\vec{\ell}_i} \left\{ \xi^{(\alpha)}(\vec{\ell}_i) u_{\lambda}^{(\alpha)}(R) e^{-i\vec{k} \cdot \vec{\ell}_i} \gamma_{\lambda}^*(\hat{r}_{\ell_i}) \right. \\
 \times \left. \left\{ \frac{\partial}{\partial R} \sum_{\vec{\ell}} \sum_{\beta} \sum_{\lambda'} \left[\xi^{(\beta)}(\vec{\ell}) c_{\lambda'}^{(\beta)} u_{\lambda'}^{(\beta)}(r_{\ell}) \gamma_{\lambda'}(\hat{r}_{\ell_i}) \right. \right. \right. \\
 \left. \left. \left. - \xi^{(\beta)}(\vec{\ell}) A_{\lambda'}^{(\beta)} h_{\ell, (\kappa r_{\ell})} \gamma_{\lambda'}(\hat{r}_{\ell}) \right] \right\} e^{i\vec{k} \cdot \vec{\ell}} = 0$$

R = raio "muffin-tin"

$$\sum_{\vec{\ell}} R^2 u_{\lambda}^{(\alpha)} u_{\lambda}^{(\alpha)}(R) \xi^{(\alpha)}(\vec{\ell}) c_{\lambda}^{(\alpha)} - \sum_{\vec{\ell}} R^2 u_{\lambda}^{(\alpha)}(R) \kappa h_{\lambda}^{(\alpha)}(\kappa R) \xi^{(\alpha)}(\vec{\ell}) A_{\lambda}^{(\alpha)}$$

$$- \sum_{\lambda'} \sum_{\beta} \sum_{\vec{\ell}} \sum_{\vec{\ell}' \neq \vec{\ell}} \xi^{(\alpha)}(\vec{\ell}') \kappa j_{\lambda'}^{(\alpha)}(\kappa R) u_{\lambda}^{(\alpha)}(R) R^2 g_{\lambda\lambda'}^{\vec{\ell}', \vec{\ell}} A_{\lambda'}^{(\beta)} \xi^{(\beta)}(\vec{\ell}) e^{i\vec{k} \cdot (\vec{\ell} - \vec{\ell}')} = 0 \quad (3.6)$$

onde usou-se a expansão típica do método do espalhamento múltiplo^{5,12}

$$h_{\lambda}(\kappa r_{\ell}) Y_{\lambda}(\hat{r}_{\ell}) = \sum_{\lambda'} j_{\lambda'}(\kappa r_{\ell'}) Y_{\lambda'}(\hat{r}_{\ell'}) g_{\lambda\lambda'}^{\vec{\ell}', \vec{\ell}} \quad (3.7)$$

(define $g_{\lambda\lambda'}^{\vec{\ell}', \vec{\ell}}$ que depende de $\vec{\ell}' - \vec{\ell}$)

Mas colocando $\vec{\Gamma} = \vec{\ell}' - \vec{\ell}$ pode-se escrever

$$\sum_{\vec{\ell}} \sum_{\vec{\ell}' \neq \vec{\ell}} \xi^{(\alpha)}(\vec{\ell}') g_{\lambda\lambda'}^{\vec{\ell}', \vec{\ell}} \xi^{(\beta)}(\vec{\ell}) e^{i\vec{k} \cdot (\vec{\ell} - \vec{\ell}')} \\ = \sum_{\vec{\ell}} \xi^{(\beta)}(\vec{\ell}) \sum_{\vec{\Gamma} \neq 0} \xi^{(\alpha)}(\vec{\ell} + \vec{\Gamma}) g_{\lambda\lambda'}^{\vec{\Gamma}, 0} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{\Gamma}}$$

Mas

$$\text{em } \sum_{\vec{\ell}} \xi^{(\beta)}(\vec{\ell}) \xi^{(\alpha)}(\vec{\ell} + \vec{\Gamma}) \quad \text{para } \vec{\Gamma} \neq 0$$

se não houver qualquer correlação entre os pontos $\vec{\ell}$ e $\vec{\ell} + \vec{\Gamma}$ (isto é, se a desordem for completa) pode-se dizer que

$$\sum_{\vec{\ell}} \xi^{(\beta)}(\vec{\ell}) \xi^{(\alpha)}(\vec{\ell} + \vec{\Gamma})$$

independe de $\vec{\Gamma}$ (sob outro ponto de vista poderíamos tomar isso como definição de completa desordem). Para não confundir a notação, chamemos a soma acima de

$$\sum_{\vec{\ell}} \xi^{(\beta)}(\vec{\ell}) \xi^{(\alpha)}(\vec{\ell} + \vec{\Gamma}')$$

então

$$\sum_{\vec{\Gamma}' \neq 0} \sum_{\vec{\ell}} \xi^{(\beta)}(\vec{\ell}) \xi^{(\alpha)}(\vec{\ell} + \vec{\Gamma}') = (N-1) \left[\sum_{\vec{\ell}} \xi^{(\beta)}(\vec{\ell}) \xi^{(\alpha)}(\vec{\ell} + \vec{\Gamma}') \right]$$

mas

$$\begin{aligned} \sum_{\vec{l}' \neq 0} \sum_{\vec{l}} \xi^{(\beta)}(\vec{l}) \xi^{(\alpha)}(\vec{l} + \vec{l}') &= \sum_{\vec{l}'} \sum_{\vec{l}} \xi^{(\beta)}(\vec{l}) \xi^{(\alpha)}(\vec{l} + \vec{l}') \\ &- \underbrace{\sum_{\vec{l}} \xi^{(\alpha)}(\vec{l}) \xi^{(\beta)}(\vec{l})}_{N_p^{(\alpha)} \delta_{\alpha\beta}} \end{aligned}$$

assim basta calcular

$$\begin{aligned} \sum_{\vec{l}'} \sum_{\vec{l}} \xi^{(\beta)}(\vec{l}) \xi^{(\alpha)}(\vec{l} + \vec{l}') &= \sum_{\vec{l}} \sum_{\vec{l}'} \xi^{(\beta)}(\vec{l}) \xi^{(\alpha)}(\vec{l}') \\ &= \underbrace{\left[\sum_{\vec{l}} \xi^{(\beta)}(\vec{l}) \right]}_{N_p^{(\beta)}} \underbrace{\left[\sum_{\vec{l}'} \xi^{(\alpha)}(\vec{l}') \right]}_{N_p^{(\alpha)}} \end{aligned}$$

$$\therefore \sum_{\vec{l}} \xi^{(\beta)}(\vec{l}) \xi^{(\alpha)}(\vec{l} + \vec{l}') = \frac{1}{N-1} \left[N_p^{(\alpha)} N_p^{(\beta)} - N_p^{(\alpha)} \delta_{\alpha\beta} \right]$$

no limite de ligas reais (termodinâmico)

$$\begin{aligned} &\frac{1}{N} \sum_{\vec{l}} \xi^{(\beta)}(\vec{l}) \xi^{(\alpha)}(\vec{l} + \vec{l}') \\ &= \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N(N-1)} \left[N_p^{(\alpha)} N_p^{(\beta)} - N_p^{(\alpha)} \delta_{\alpha\beta} \right] = p^{(\alpha)} p^{(\beta)} \end{aligned}$$

Assim, no caso de desordem completa

$$\sum_{\vec{l}} \xi^{(\beta)}(\vec{l}) \xi^{(\alpha)}(\vec{l} + \vec{l}) = N_p^{(\alpha)} p^{(\beta)} \quad (3.9)$$

Se a desordem não for completa, pode-se definir uma função de correlação de ordem de curto alcance $s^{(\alpha\beta)}(\vec{l})$ por

$$\sum_{\vec{l}} \xi^{(\beta)}(\vec{l}) \xi^{(\alpha)}(\vec{l} + \vec{l}) = N_p^{(\alpha)} p^{(\beta)} \left[1 + s^{(\alpha\beta)}(\vec{l}) \right] \quad (3.10)$$

Assim, voltando às nossas expressões, podemos definir

$$\begin{aligned} \sum_{\vec{\ell}} \xi^{(\beta)}(\vec{\ell}) & \sum_{\vec{\ell}' \neq 0} \xi^{(\alpha)}(\vec{\ell} + \vec{\ell}') g_{\lambda\lambda'}^{\vec{\ell}, \vec{\ell}'} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{\ell}} \\ & = N p^{(\alpha)} p^{(\beta)} \sum_{\vec{\ell}' \neq 0} g_{\lambda\lambda'}^{\vec{\ell}, \vec{\ell}'} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{\ell}} = N p^{(\alpha)} p^{(\beta)} G_{\lambda\lambda'} \end{aligned}$$

onde

$$G_{\lambda\lambda'}(\vec{k}) = \sum_{\vec{\ell}' \neq 0} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{\ell}} g_{\lambda\lambda'}^{\vec{\ell}, \vec{\ell}'}(\vec{\ell}') \quad (3.11)$$

é o fator de estrutura do método KKR¹³.

Se houver ordem de curto alcance, pode-se definir

$$G_{\lambda\lambda'}^{(\alpha\beta)}(\vec{k}) = \sum_{\vec{\ell}' \neq 0} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{\ell}} g_{\lambda\lambda'}^{\vec{\ell}, \vec{\ell}'} s^{(\alpha\beta)}(\vec{\ell}') \quad (3.12)$$

que seria um fator de estrutura relativo à ordem de curto alcance. Assim, nessa teoria a ordem de curto alcance afetaria apenas os termos de fator de estrutura da equação secular. Isso mostra a plausibilidade de se introduzir a ordem de curto alcance nesse método. Como neste trabalho só tratamos da liga completamente desordenada, não mais utilizaremos $G_{\lambda\lambda'}^{(\alpha\beta)}(\vec{k})$.

Assim, finalmente, ficamos com $\left[\text{lembrar que } N p^{(\alpha)} = \sum_{\vec{\ell}} \xi^{(\alpha)}(\vec{\ell}) \right]$

$$u_{\lambda}^{(\alpha)}(R) c_{\lambda}^{(\alpha)} - \kappa h_{\lambda}^{(\alpha)}(\kappa R) A_{\lambda}^{(\alpha)} - j_{\lambda}^{(\alpha)}(\kappa R) \sum_{\lambda'} \sum_{\beta} p^{(\beta)} G_{\lambda\lambda'}(\vec{k}) A_{\lambda'}^{(\beta)} = 0 \quad (3.13)$$

Mas usando a outra condição variacional

$$\frac{\partial \epsilon}{\partial A_{\lambda}^{(\alpha)*}} = 0 \quad (3.14)$$

analogamente, chegar-se-ia a

$$u_{\lambda}^{(\alpha)}(R) c_{\lambda}^{(\alpha)} - h_{\lambda}^{(\alpha)}(\kappa R) A_{\lambda}^{(\alpha)} - j_{\lambda}^{(\alpha)}(\kappa R) \sum_{\lambda'} \sum_{\beta} p^{(\beta)} G_{\lambda\lambda'}(\vec{k}) A_{\lambda'}^{(\beta)} = 0 \quad (3.15)$$

Da equação (3.13) vezes $j_\lambda(\kappa R)$ menos a equação (3.15) vezes $j_\lambda'(\kappa R)$ obtêm-se

$$\begin{aligned} & \left[\frac{dj_\lambda(\kappa r)}{dr} u_\lambda^{(\alpha)}(r) - j_\lambda(\kappa r) \frac{du_\lambda^{(\alpha)}(r)}{dr} \right]_{r=R} C_\lambda^{(\alpha)} = \\ & = \left[\frac{dj_\lambda(\kappa r)}{dr} h_\lambda(\kappa r) - j_\lambda(\kappa r) \frac{dh_\lambda(\kappa r)}{dr} \right]_{r=R} A_\lambda^{(\alpha)} \end{aligned}$$

que é relação comum entre A_λ e C_λ no método do espalhamento múltiplo.

Reinjetando nas equações (3.13) e (3.15) pode-se obter

$$\begin{aligned} & \frac{\left[\frac{dh_\lambda(\kappa r)}{dr} u_\lambda^{(\alpha)}(r) - h_\lambda(\kappa r) \frac{du_\lambda^{(\alpha)}(r)}{dr} \right]_{r=R}}{\left[\frac{dj_\lambda(\kappa r)}{dr} u_\lambda^{(\alpha)}(r) - j_\lambda(\kappa r) \frac{du_\lambda^{(\alpha)}(r)}{dr} \right]_{r=R}} A_\lambda^{(\alpha)} \\ & + \sum_{\lambda'} \sum_{\beta} p^{(\beta)} G_{\lambda\lambda'}(\vec{k}) A_{\lambda'}^{(\beta)} = 0 \end{aligned} \quad (3.17)$$

Ou, como usualmente escrito

$$\left[t_\lambda^{(\alpha)} \right]^{-1} A_\lambda^{(\alpha)} + \sum_{\lambda'} \sum_{\beta} p^{(\beta)} G_{\lambda\lambda'}(\vec{k}) A_{\lambda'}^{(\beta)} = 0 \quad (3.18)$$

Se definirmos

$$A_\lambda = \sum_{\alpha} p^{(\alpha)} A_\lambda^{(\alpha)} \quad (3.19)$$

a equação (3.18) diz que $\left[t_\lambda^{(\alpha)} \right]^{-1} A_\lambda^{(\alpha)}$ independe de α , assim é possível escrever

$$\frac{A_\lambda^{(\alpha)}}{t_\lambda^{(\alpha)}} = \frac{A_\lambda}{t_\lambda} \quad (3.20)$$

onde t_λ deve ser determinado.

Assim, na (3.19)

$$A_\lambda = \sum_{\alpha} p^{(\alpha)} \frac{A_\lambda}{t_\lambda} t_\lambda^{(\alpha)}$$

que dá
$$t_\lambda = \sum_{\alpha} p^{(\alpha)} t_\lambda^{(\alpha)} \quad (3.21)$$

Como $G_{\lambda\lambda'}(\vec{k})$ independe de β , das equações (3.18), (3.19) e (3.20) vem

$$t_\lambda^{-1} A_\lambda + \sum_{\lambda'} G_{\lambda\lambda'}(\vec{k}) A_{\lambda'} = 0 \quad (3.22)$$

onde t_λ é dado pela equação (3.21).

Ou seja, a equação (3.22) é idêntica a matriz secular do método KKR⁵, exceto que usa-se uma matriz t média de acordo com a equação (3.21).

Como veremos no item 3.3, há uma semelhança formal entre a equação secular (3.22) e o método ATA (average-t matrix approximation) entretanto, a interpretação é diferente.

3.2 Densidade de estados no espaço \vec{k}

É necessário alertar o leitor que ao contrário do item 3.1 onde uma formulação variacional rigorosa foi feita, neste item o procedimento é algo heurístico, ainda que altamente plausível, assim há várias passagens que provavelmente poderiam ser rigorosamente demonstradas ao invés de simplesmente assumidas em bases plausíveis como aqui foi feito.

As funções de onda monoelétrônicas ψ_I e ψ_{II} (equações (3.1) e (3.3)) tem fase linear no vetor de onda \vec{k} , tal qual uma onda de Bloch. Infelizmente, no caso de ligas, diferentes \vec{k} não gerarão funções ortogonais.

Um exemplo extremo ajuda a visualizar esse fato. Seja o caso de um único átomo substitucional com um nível profundo. Nes

se caso a função de onda desse estado seria fortemente concentra da nesse átomo, assim todos os $c_{\lambda}^{(\alpha)}$ seriam nulos exceto o do átomo de impureza. Mas existindo um único átomo, qualquer variação de \vec{k} simplesmente multiplica a função de onda por um fator de fase e não leva a novas funções ortogonais.

Vemos então que é necessário um critério para contar as funções ortogonais, pois são elas que fornecem o número de estados possíveis.

Para um cristal puro, num volume d^3k do espaço k existem

$$N \frac{d^3k}{\Omega_{ZB}} \quad (3.23)$$

estados, onde N é o número de células e Ω_{ZB} é o volume da zona de Brillouin.

Assumiremos que para uma liga o número de estados é

$$f N \frac{d^3k}{\Omega_{ZB}} \quad (3.24)$$

onde f é uma fração a determinar.

Pelo teorema de Feynmann (teoria de perturbação de 1ª ordem) para um elétron descrito pelas funções de onda das equações (3.1) e (3.3), pode-se facilmente determinar a probabilidade de encontrar o elétron na esfera α

$$Q^{(\alpha)} = \frac{\partial \epsilon}{\partial V^{(\alpha)}} \quad (3.25)$$

(isto é, altera-se levemente o potencial da esfera α e recalcula-se o autovalor para esse nível)

Analogamente, na região II a probabilidade de encontrar o elétron é

$$Q^{II} = \frac{\partial \epsilon}{\partial V^{II}} \quad (3.26)$$

Obrigatoriamente

$$\sum_{\alpha} Q^{(\alpha)} + Q^{II} = 1 \quad (3.27)$$

Como temos $N p^{(\alpha)}$ átomos do tipo α na amostra, a probabilidade de encontrar o elétron num certo átomo α é

$$\frac{Q^{(\alpha)}}{N p^{(\alpha)}}$$

Considere agora uma pequena porção do cristal com n átomos. A fração do elétron nessa região restrita R

$$q = \sum_{\vec{\ell}}^R \sum_{\alpha} \xi^{(\alpha)}(\vec{\ell}) \frac{Q^{(\alpha)}}{N p^{(\alpha)}} + \frac{n}{N} Q^{II} \quad (3.28)$$

onde $\sum_{\vec{\ell}}^R$ significa soma sobre os $\vec{\ell}$ localizados nessa região R considerada.

Se considerarmos diferentes regiões do cristal, a fração q torna-se uma variável aleatória cuja média é

$$\begin{aligned} \langle q \rangle &= \sum_{\vec{\ell}}^R \sum_{\alpha} \langle \xi^{(\alpha)}(\vec{\ell}) \rangle \frac{Q^{(\alpha)}}{N p^{(\alpha)}} + \frac{n}{N} Q^{II} = \\ &= \sum_{\vec{\ell}}^R \sum_{\alpha} p^{(\alpha)} \frac{Q^{(\alpha)}}{N p^{(\alpha)}} + \frac{n}{N} Q^{II} \\ \langle q \rangle &= \sum_{\alpha} \sum_{\vec{\ell}}^R \frac{Q^{(\alpha)}}{N} + \frac{n}{N} Q^{II} = \frac{n}{N} \left[\sum_{\alpha} Q^{(\alpha)} + Q^{II} \right] = \frac{n}{N} \end{aligned} \quad (3.29)$$

mas a qual tem uma certa variância

$$\begin{aligned} \langle q^2 \rangle - \langle q \rangle^2 &= \left\langle \left[\sum_{\vec{\ell}}^R \sum_{\alpha} \xi^{(\alpha)}(\vec{\ell}) \frac{Q^{(\alpha)}}{N p^{(\alpha)}} + \frac{n}{N} Q^{II} \right] \right. \\ &\quad \left. \times \left[\sum_{\vec{\ell}'}^{R'} \sum_{\beta} \xi^{(\beta)}(\vec{\ell}') \frac{Q^{(\beta)}}{N p^{(\beta)}} + \frac{n}{N} Q^{II} \right] \right\rangle - \frac{n^2}{N^2} \end{aligned}$$

Mas $\langle \sum_{\vec{\ell}}^R \xi^{(\alpha)}(\vec{\ell}) \rangle = p^{(\alpha)}$ assim os termos em Q^{ll} dão

$$2 \frac{n^2}{N^2} Q^{ll} (1 - Q^{ll}) + \frac{n^2}{N^2} (Q^{ll})^2 = \frac{2n^2}{N^2} Q^{ll} - \frac{n^2}{N^2} (Q^{ll})^2$$

mas se as regiões R e R' forem suficientemente grandes e lembrando que se houver desordem não há correlação entre diferentes l e l'

$$\langle \sum_{\vec{\ell}}^R \sum_{\vec{\ell}'}^{R'} \xi^{(\alpha)}(\vec{\ell}) \xi^{(\beta)}(\vec{\ell}') \rangle$$

$$= (n-1) n p^{(\alpha)} p^{(\beta)} (1 - \delta_{\vec{\ell}\vec{\ell}'}) + n p^{(\alpha)} \delta_{\alpha\beta} \delta_{\vec{\ell}\vec{\ell}'} \quad (3.30)$$

exclui $\vec{\ell} = \vec{\ell}'$

pois se $l = l'$
o 2º termo dá o
resultado

se $\alpha = \beta$ e $\vec{\ell} = \vec{\ell}'$

$$\xi^{(\alpha)}(\vec{\ell}) \xi^{(\beta)}(\vec{\ell}') = \begin{cases} 0 \\ 1 \end{cases} = \xi^{(\alpha)}(\vec{\ell})$$

só aparece se $\vec{\ell} = \vec{\ell}'$ senão o
1º termo dá o resultado

Assim

$$\begin{aligned} \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \frac{Q^{(\alpha)} Q^{(\beta)}}{N^2 p^{(\alpha)} p^{(\beta)}} &< \sum_{\vec{\ell}}^R \sum_{\vec{\ell}'}^{R'} \xi^{(\alpha)}(\vec{\ell}) \xi^{(\beta)}(\vec{\ell}') \rangle \\ &= \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \frac{Q^{(\alpha)} Q^{(\beta)}}{p^{(\alpha)} p^{(\beta)}} \left[n(n-1) p^{(\alpha)} p^{(\beta)} + n p^{(\alpha)} \delta_{\alpha\beta} \right] \\ &= \frac{1}{N^2} \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \left[Q^{(\alpha)} Q^{(\beta)} n(n-1) + \frac{Q^{(\alpha)} Q^{(\beta)}}{p^{(\beta)}} n \delta_{\alpha\beta} \right] \\ &= \frac{1}{N^2} \left[n(n-1) (1 - Q^{ll})^2 + \sum_{\alpha} \frac{(Q^{(\alpha)})^2}{p^{(\alpha)}} n \right] \end{aligned}$$

assim

$$\begin{aligned} \langle q^2 \rangle - \langle q \rangle^2 &= \frac{(n^2 - n)}{N^2} \left[1 - 2Q^{ll} + (Q^{ll})^2 \right] \\ &+ \frac{n}{N^2} \sum_{\alpha} \frac{(Q^{(\alpha)})^2}{p^{(\alpha)}} + \frac{2n^2}{N^2} Q^{ll} - \frac{n^2}{N^2} (Q^{ll})^2 - \frac{n^2}{N^2} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\langle q^2 \rangle - \langle q \rangle^2 &= \frac{n}{N^2} \left[\sum_{\alpha} \frac{(Q^{(\alpha)})^2}{p^{(\alpha)}} - (1 - Q^{II})^2 \right] \\
&= \frac{n}{N^2} \left[\sum_{\alpha} \frac{(Q^{(\alpha)})^2}{p^{(\alpha)}} - \left(\sum_{\alpha} Q^{(\alpha)} \right)^2 \right] \quad (3.31)
\end{aligned}$$

As funções ψ_I e ψ_{II} não são aproximações à autofunção de uma liga, pois numa liga as autofunções são mais localizadas e não se estendem por todo o cristal. Entretanto, se $\epsilon(\vec{k})$ for aproximadamente chata na zona de Brillouin, ψ_I e ψ_{II} podem ser interpretadas como aproximantes a combinações lineares de autofunções localizadas com autovalores próximos. A relação de fase ($e^{i\vec{k} \cdot \vec{\ell}}$) de ψ_I e ψ_{II} indica que a combinação linear é da forma

$$\psi(\vec{k}, \vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{Nf}} \sum_{\vec{\ell}} \eta(\vec{\ell}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{\ell}} \phi(\vec{r}, \vec{\ell}) \quad (3.32)$$

onde $\phi(\vec{r}, \vec{\ell})$ são um conjunto de autofunções confinadas de modo que

$$\int_{\mathbb{R}} \phi(\vec{r}, \vec{\ell})^* \phi(\vec{r}, \vec{\ell}') d^3r = \delta_{\vec{\ell}\vec{\ell}'} \quad (3.33)$$

e que tenham autovalores aproximadamente iguais, e onde $\eta(\vec{\ell}) = 1$ ou 0 se $\phi(\vec{r}, \vec{\ell})$ existir ou não no sítio $\vec{\ell}$.

Obviamente, a fração f definida na equação (3.24) é tal que

$$\sum_{\vec{\ell}} \eta(\vec{\ell}) = Nf \quad (3.34)$$

As funções $\psi(\vec{k}, \vec{r})$ da equação (3.32) coincidem com ψ_I (ou ψ_{II}) só na vizinhança do ponto \vec{k} considerado. O número de funções $\psi(\vec{k}, \vec{r})$ linearmente independentes é Nf (porque é igual ao número de funções ortogonais não nulas $\phi(\vec{r}, \vec{\ell})$).

Mas

$$\int \psi(\vec{k}, \vec{r})^* \psi(\vec{k}', \vec{r}) d^3r = \frac{1}{Nf} \sum_{\vec{\ell}} e^{i(\vec{k}' - \vec{k}) \cdot \vec{\ell}} n(\vec{\ell}) \quad (3.35)$$

que s3o depende de $(\vec{k}' - \vec{k})$, ou seja, da diferença de vetores \vec{k} , assim as Nf fun3es $\psi(\vec{k}, \vec{r})$ podem ser consideradas "uniformemente distribu3das" no espaço \vec{k} . Assim, na vizinhança d^3k de um ponto \vec{k} considerado, existem

$$Nf \frac{d^3k}{\Omega_{ZB}} \quad (3.36)$$

fun3es ortogonais $\psi(\vec{k}, \vec{r})$.

Considere uma parte da amostra com n pontos do reticulado (n estatisticamente significativo).

No estado descrito pela fun3o de onda da equa3o(3.32), a fra3o do el3tron nessa regi3o R considerada 3

$$q = \frac{1}{Nf} \sum_{\vec{\ell}}^R n(\vec{\ell}) \quad (3.37)$$

considerando-se diferentes partes da mesma amostra

$$\langle q \rangle = \frac{n}{N} \quad (3.38)$$

$$\langle q^2 \rangle - \langle q \rangle^2 = \frac{1}{N^2 f^2} \langle \sum_{\vec{\ell}}^R \sum_{\vec{\ell}'}^{R'} n(\vec{\ell}) n(\vec{\ell}') \rangle - \frac{n^2}{N^2}$$

mas

$$\langle \sum_{\vec{\ell}}^R \sum_{\vec{\ell}'}^{R'} n(\vec{\ell}) n(\vec{\ell}') \rangle = \langle \underbrace{\sum_{\vec{\ell}}^R \sum_{\vec{\ell}' \neq \vec{\ell}}^{R'} n(\vec{\ell}) n(\vec{\ell}')}_{(n-1) f n f} + \underbrace{\sum_{\vec{\ell}=\vec{\ell}'}^R n(\vec{\ell}) n(\vec{\ell})}_{n f} \rangle$$

assim

$$\begin{aligned} \langle q^2 \rangle - \langle q \rangle^2 &= \frac{(n-1) n f^2 + n f}{N^2 f^2} - \frac{n^2}{N^2} = \frac{n^2}{N^2} - \frac{n}{N^2} + \frac{n}{N^2 f} - \frac{n^2}{N^2} \\ \langle q^2 \rangle - \langle q \rangle^2 &= \frac{n}{N^2} \left(\frac{1}{f} - 1 \right) = \frac{n}{N^2} \frac{1-f}{f} \quad (3.39) \end{aligned}$$

Comparando-se as equações (3.39) e (3.31) chegamos a

$$f = \frac{1}{1 + \sum_{\alpha} \frac{(Q^{(\alpha)})^2}{p^{(\alpha)}} - \left[\sum_{\alpha} Q^{(\alpha)} \right]^2} \quad (3.40)$$

a qual dá a fração dos vetores de onda \vec{k} que correspondem a estados ortogonais.

Apesar dessa "dedução" heurística ser altamente plausível convém citar que ela tem um certo grau de arbitrariedade. Por exemplo, na equação (3.28) a carga da região II poderia ter sido diferentemente distribuída. Assim, se definirmos

$$Q'(\alpha) = \frac{Q^{(\alpha)}}{\sum_{\beta} Q^{(\beta)}} \quad (3.41)$$

$$\text{de modo que } \sum_{\alpha} Q'(\alpha) = 1 \quad (3.42)$$

e se interpretarmos

$$\frac{Q'(\alpha)}{N p^{(\alpha)}} \quad (3.43)$$

como a probabilidade de encontrar o elétron num certo átomo α (isto é, "repartimos" a carga Q^{II} dentre as espécies α), então a equação (3.28) seria

$$q = \sum_{\vec{k}} \sum_{\alpha} \xi^{(\alpha)}(\vec{k}) \frac{Q'(\alpha)}{N p^{(\alpha)}} \quad (3.44)$$

e chegaríamos a

$$\langle q^2 \rangle - \langle q \rangle^2 = \frac{n}{N^2} \left\{ \sum_{\alpha} \frac{(Q'(\alpha))^2}{p^{(\alpha)}} - 1 \right\} \quad (3.45)$$

que deve ser comparada com a equação (3.31). Isso levaria a

$$f = \frac{1}{\sum_{\alpha} \frac{(Q'(\alpha))^2}{p^{(\alpha)}}} \quad (3.46)$$

ao invés da equação (3.40).

Os valores de f da equação (3.46) são menores que os da equação (3.40). Veremos na seção 3.4, ao usarmos células unitárias maiores, que a interpretação de f dada pela equação (3.46) é fisicamente mais plausível.

Note que pela equação (3.36) f comporta-se como uma densidade de estado no espaço \vec{k} . A equação (3.46) (ou a equação (3.40)) fornece um modo de calcular essa "densidade".

As interpretações heurísticas, algo arbitrárias e com múltiplas possibilidades, podem assustar à primeira vista. Entretanto, elas levam a resultados corretos em 3 importantíssimos casos limite: o de um nível profundo num dos átomos; o de um elétron altamente energético; e o de uma célula unitária muito grande. O último caso, de grande importância, é tratado na seção 3.4. Vejamos os dois primeiros.

Se tivermos um nível profundo no átomo de espécie β , teremos

$$Q^{(\alpha)} \cong 0 \quad \text{se} \quad \alpha \neq \beta$$

$$Q^{(\beta)} \cong 1$$

assim, pela equação (3.41)

$$Q'(\alpha) \cong \frac{Q^{(\alpha)}}{0 + 1} \cong Q^{(\alpha)} \cong 0$$

$$Q'(\beta) \cong \frac{Q^{(\beta)}}{0 + 1} \cong Q^{(\beta)} \cong 1$$

e pela equação (3.46)

$$f = \frac{1}{\sum_{\alpha} \frac{(Q'(\alpha))^2}{p(\alpha)}} \cong \frac{1}{\frac{0}{p(\alpha)} + \frac{1}{p(\beta)}} \cong p(\beta)$$

como deveria ser (o elétron desse nível só "vê" átomos da espécie β).

Se tivermos um elétron altamente energético, as funções radiais $u_{\lambda}^{(\alpha)}(r_{\ell})$ tendem a se tornar funções esféricas de Bessel e para potenciais usuais independem do potencial do átomo α (pois $E - V^{(\alpha)}(r)$ na equação radial é praticamente E , para E elevado).

Como na equação secular o termo em $G_{\lambda\lambda}(\vec{k})$ independe de $V^{(\alpha)}$ resta apenas o termo em $t_{\lambda}^{(\alpha)}$. Calculando $Q^{(\alpha)} = \partial\varepsilon/\partial V^{(\alpha)}$ chega-se a que $Q^{(\alpha)}$ é proporcional a $p^{(\alpha)}$. (De outro modo, um elétron altamente energético se comporta como uma onda plana e assim a carga num átomo α só depende do raio do átomo, e a carga $Q^{(\alpha)}$ em todos os átomos α obviamente será proporcional à probabilidade de encontrar átomos α , ou seja, $p^{(\alpha)}$.)

Assim

$$Q'(\alpha) = \frac{Q^{(\alpha)}}{Q^{(\alpha)} + Q^{(\beta)}} = p^{(\alpha)} \quad \text{para todo } \alpha$$

Assim

$$f = \frac{1}{\sum_{\alpha} \frac{(Q'(\alpha))^2}{p^{(\alpha)}}} = \frac{1}{p^{(\alpha)} + p^{(\beta)}} = \frac{1}{1} = 1.$$

como deveria ser (ou seja, o elétron desse nível "vê" todos os átomos igualmente, independentemente da espécie).

O fato de obtermos resultados corretos nesses dois casos limites opostos, é um forte indicativo da plausibilidade da forma *ad hoc* de obtenção de f . Na seção 3.4 veremos um reforço adicional às interpretações dadas.

3.3 Densidade de Estados em Energia

Na seção 3.2 interpretamos as soluções da equação secular (equação (3.22) que tem soluções na forma das equações (3.1) e (3.3)), como aproximantes à função de onda da equação (3.32) (que é desconhecida) e que essa aproximação é tão mais correta quando mais achatada for a função $\epsilon(\vec{k})$ de uma banda, pois nesse caso quase não há superposição entre as funções atômicas de diferentes átomos e a autofunção pode tanto ser interpretada como uma função de Bloch ou como uma função localizada.

O processo de aumentar a célula unitária e reduzir a zona de Brillouin, e que é o modo correto de se calcular as bandas de uma liga, tende a achatá-la. Assim, a interpretação das nossas funções de onda é correta no limite de células unitárias muito grandes.

Para bandas não achatadas, a interpretação é mantida, por conveniência, mas ela só seria correta no limite de células unitárias muito grandes.

Na equação (3.32) as funções $\phi(\vec{r}, \vec{\ell})$ são autofunções (mas desconhecidas). Sejam ϵ_ℓ os seus autovalores correspondentes (também desconhecidos). A energia $\epsilon(\vec{k})$ obtida da resolução da equação secular (3.22) seria então um aproximante à média dos ϵ_ℓ

$$\epsilon(\vec{k}) = \frac{1}{Nf} \sum_{\vec{\ell}} \epsilon_\ell \eta(\vec{\ell}) \quad (3.47)$$

Os autovalores ϵ_ℓ são aproximadamente iguais mas flutuam em torno do valor médio $\epsilon(\vec{k})$; seja σ a variância dessa distribuição

$$\sigma = \langle \epsilon_\ell^2 \rangle - \langle \epsilon_\ell \rangle^2 = \langle \epsilon_\ell^2 \rangle - \left[\epsilon(\vec{k}) \right]^2 \quad (3.48)$$

Considere um ensemble (conjunto) de amostras com N átomos cada. No ensemble, os valores médios $\varepsilon(\vec{k})$ são eles próprios variáveis aleatórias. Isso significa que a variância de $\varepsilon(\vec{k})$ é a variância da distribuição dos autovalores ε_ℓ dividida pelo número de autovalores Nf .

$$\langle \left[\varepsilon(\vec{k}) \right]^2 \rangle - \langle \varepsilon(\vec{k}) \rangle^2 = \frac{\sigma}{Nf} \quad (3.49)$$

A função $\varepsilon(\vec{k})$, obtida pela equação secular (3.22), é uma função das concentrações atômicas $p^{(\alpha)}$. Seja uma amostra com concentração atômica $N^{(\alpha)}/N$ diferente do valor médio $p^{(\alpha)}$.

Assim, para essa amostra

$$\varepsilon \left(\frac{N^{(\alpha)}}{N} \right) = \varepsilon \left[p^{(\alpha)} + \left(\frac{N^{(\alpha)}}{N} - p^{(\alpha)} \right) \right]$$

e expandindo vem

$$\varepsilon \left(\frac{N^{(\alpha)}}{N} \right) = \varepsilon(p^{(\alpha)}) + \sum_{\alpha} \frac{\partial \varepsilon}{\partial p^{(\alpha)}} \left(\frac{N^{(\alpha)}}{N} - p^{(\alpha)} \right) \quad (3.50)$$

↓
ε é função de todos os α

Chamando

$$z^{(\alpha)} = \frac{\partial \varepsilon}{\partial p^{(\alpha)}} \quad (3.51)$$

que pode ser facilmente calculada (numericamente ao menos) da expressão da equação secular (3.22) (para fazer a derivada é necessário liberar o vínculo $\sum_{\alpha} p^{(\alpha)} = 1$, o que numericamente é irrelevante) obtêm-se

$$\varepsilon \left(\frac{N^{(\alpha)}}{N} \right) = \varepsilon(p^{(\alpha)}) - \sum_{\alpha} z^{(\alpha)} p^{(\alpha)} + \frac{1}{N} \sum_{\vec{\ell}} z^{(\alpha)} \xi^{(\alpha)}(\vec{\ell})$$

pois

$$N^{(\alpha)} = \sum_{\vec{\ell}} \xi^{(\alpha)}(\vec{\ell})$$

Como $\xi^{(\alpha)}(\vec{\ell})$ é aleatória no ensemble, podemos calcular a variância de $\epsilon(\vec{k})$.

Mas

$$\langle \epsilon \left[\frac{N^{(\alpha)}}{N} \right] \rangle = \epsilon(p^{(\alpha)}) \quad (3.52)$$

e

$$\begin{aligned} \langle \epsilon^2 \left[\frac{N^{(\alpha)}}{N} \right] \rangle &= \epsilon^2(p^{(\alpha)}) + \langle \sum_{\alpha} \sum_{\alpha'} Z^{(\alpha)} Z^{(\alpha')} p^{(\alpha)} p^{(\alpha')} \rangle \\ &\quad - \frac{2}{N} \langle \sum_{\vec{\ell}} \sum_{\alpha} \sum_{\alpha'} Z^{(\alpha)} Z^{(\alpha')} \xi^{(\alpha)}(\vec{\ell}) p^{(\alpha')} \rangle \\ &\quad + \frac{1}{N^2} \langle \sum_{\vec{\ell}} \sum_{\vec{\ell}'} \sum_{\alpha} \sum_{\alpha'} Z^{(\alpha)} Z^{(\alpha')} \xi^{(\alpha)}(\vec{\ell}) \xi^{(\alpha')}(\vec{\ell}') \rangle \end{aligned}$$

então utilizando a relação (3.30) para esse caso

$$\begin{aligned} \langle \sum_{\vec{\ell}} \sum_{\vec{\ell}'} \xi^{(\alpha)}(\vec{\ell}) \xi^{(\alpha')}(\vec{\ell}') \rangle &= (N-1) N p^{(\alpha)} p^{(\alpha')} (1 - \delta_{\vec{\ell}\vec{\ell}'}) \\ &\quad + N p^{(\alpha)} \delta_{\alpha\alpha'} \delta_{\vec{\ell}\vec{\ell}'} \end{aligned}$$

chega-se a

$$\begin{aligned} \langle \epsilon^2 \left[\frac{N^{(\alpha)}}{N} \right] \rangle &= \epsilon^2(p^{(\alpha)}) + \frac{1}{N} \sum_{\alpha} (Z^{(\alpha)})^2 p^{(\alpha)} \\ &\quad - \frac{1}{N} \left[\sum_{\alpha} Z^{(\alpha)} p^{(\alpha)} \right]^2 \end{aligned} \quad (3.53)$$

Assim

$$\begin{aligned} \langle \epsilon^2 \left[\frac{N^{(\alpha)}}{N} \right] \rangle - \langle \epsilon \left[\frac{N^{(\alpha)}}{N} \right] \rangle^2 &= \frac{1}{N} \sum_{\alpha} (Z^{(\alpha)})^2 p^{(\alpha)} \\ &\quad - \frac{1}{N} \left[\sum_{\alpha} Z^{(\alpha)} p^{(\alpha)} \right]^2 \end{aligned} \quad (3.54)$$

Comparando as equações (3.49) e (3.54) obtemos a variância de distribuição dos autovalores ϵ_{ℓ}

$$\sigma = f \sum_{\alpha} (Z^{(\alpha)})^2 p^{(\alpha)} - f \left[\sum_{\alpha} Z^{(\alpha)} p^{(\alpha)} \right]^2 \quad (3.55)$$

Assumindo uma distribuição gaussiana de autovalores, a qual é justificável para altos números de coordenação quando os autovalores são somas de contribuições de muitos átomos teremos

$$p(E) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-\frac{(E - \epsilon(\vec{k}))^2}{2\sigma^2}} \quad (3.56)$$

ou seja, a solução $\epsilon(\vec{k})$ da equação secular é assumida descrever um estado com a densidade de probabilidade dada pela equação (3.56) de ter energia E .

Assim, a densidade de estados em energia de uma banda fica

$$N(E) = N \int_{ZB} \frac{d^3k}{\Omega_{ZB}} f(\vec{k}) \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma(\vec{k})} e^{-\frac{(E - \epsilon(\vec{k}))^2}{2\sigma(\vec{k})^2}} \quad (3.57)$$

Note que $f(\vec{k})$ dado pela equação (3.46) e $\sigma(\vec{k})$ dado pela equação (3.55) são relativamente simples de calcular.

Para um nível profundo em um dos átomos, a energia independe da concentração $p^{(\alpha)}$, assim $z^{(\alpha)} = 0$ o que implica que $\sigma(\vec{k})$ tende a zero. Para um elétron altamente energético $z^{(\alpha)}$ independe de α e novamente $\sigma(\vec{k})$ tende a zero.

3.4 Células Unitárias Aumentadas

Numa célula unitária aumentada, ao invés da equação (3.1), para a função de onda no sítio atômico i , teríamos

$$\psi_i(\vec{k}) = \sum_{\lambda} \sum_{\alpha} \xi^{(\alpha)}(\vec{k}) c_{\lambda,i}^{(\alpha)} u_{\lambda,i}^{(\alpha)}(r_{i,\ell}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{\ell}} \gamma_{\lambda}(\hat{r}_{i,\ell}) \quad (3.58)$$

onde α designa um certo arranjo de átomos nos sítios da célula unitária. Se a célula unitária tiver 4 sítios e a liga for binária, existirão 16 arranjos diferentes, por exemplo, assim a soma

em α será nesses 16 arranjos. Os coeficientes C , as funções radiais u e os raios vetores \vec{r} dependem do sítio i . O vetor \vec{k} está dentro da zona de Brillouin reduzida, cujo volume é o original dividido pelo número de sítios.

A equação (3.58) tem, portanto, um número consideravelmente maior de coeficientes variacionais C do que a equação (3.1), o que por si só permite um cálculo mais preciso.

Na região interesférica, ao invés da equação (3.3), teríamos

$$\psi_{ii}(\vec{k}) = \sum_{\vec{\ell}} \sum_{\lambda} \sum_{\alpha} \sum_i \xi^{(\alpha)}(\vec{\ell}) A_{\lambda,i}^{(\alpha)} h_{\lambda}(kr_{i,\ell}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{\ell}} Y_{\lambda}(\hat{r}_{i,\ell}) \quad (3.59)$$

Com essas funções e com a fórmula variacional (3.4), chegaríamos a

$$h_{\lambda}(kr_{i,\ell}) Y_{\lambda}(\hat{r}_{i,\ell}) = \sum_{\lambda'} j_{\lambda'}(kr_{i,\ell'}) Y_{\lambda'}(\hat{r}_{i,\ell'}) g_{\lambda'\lambda}^{i'i}(\vec{\ell}' - \vec{\ell}) \quad (3.60)$$

ao invés da equação (3.7). Note que isso define $g_{\lambda'\lambda}^{i'i}$ que depende de $\vec{\ell}' - \vec{\ell}$ e que agora depende também dos pares de índices i' e i que relacionam diferentes sítios na célula unitária.

O novo fator de estrutura seria

$$G_{\lambda\lambda'}^{i'i}(\vec{k}) = \sum_{\vec{L} \neq 0} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{L}} g_{\lambda\lambda'}^{i'i}(\vec{L}) \quad (3.61)$$

ao invés da equação (3.11), e também depende dos sítios considerados na célula unitária. Nessa equação a soma em \vec{L} é na super-rede de células unitárias aumentadas.

Com essas definições e o procedimento variacional e negligenciando a ordem de curto alcance, é possível chegar a

$$\left[T_{\lambda i, \lambda' i'}^{(\alpha)} \right]^{-1} = \left[t_{\lambda i}^{(\alpha)} \right]^{-1} \delta_{\lambda\lambda'} \delta_{i i'} + (1 - \delta_{i i'}) g_{\lambda\lambda'}^{i i'}(\vec{0}) \quad (3.62)$$

a qual é justamente a matriz secular do método do espalhamento múltiplo para um cluster (aglomerado) de átomos com arranjo α^{14} .

Se definirmos a matriz T média por

$$T_{\lambda i, \lambda' i'} = \sum_{\alpha} p^{(\alpha)} T_{\lambda i, \lambda' i'}^{(\alpha)} \quad (3.63)$$

a equação secular para a liga será

$$\sum_{\lambda'} \sum_{i'} \left[\left(T_{\lambda i, \lambda' i'} \right)^{-1} + G_{\lambda \lambda'}^{i i'} \right] A_{\lambda' i'} = 0 \quad (3.64)$$

e os coeficientes A da equação (3.59) seriam dados por

$$A_{\lambda i}^{(\alpha)} = \sum_{\lambda''} \sum_{i''} \sum_{\lambda'} \sum_{i'} T_{\lambda i, \lambda' i'}^{(\alpha)} \left[T_{\lambda' i', \lambda'' i''} \right]^{-1} A_{\lambda'' i''} \quad (3.65)$$

e os coeficientes C ainda viriam da equação (3.16).

Para uma célula unitária extremamente larga, a matriz G poderia ser desprezada (pois $g_{\lambda \lambda'}^{i i'}(\vec{L})$ tende a zero para \vec{L} grande, o que ocorreria já para o primeiro \vec{L} da soma se a célula unitária fosse grande). Mas nesse caso, a energia que torna o determinante de T^{-1} nulo, também torna um dos determinantes de $[T^{(\alpha)}]^{-1}$ nulo (pois zeros de T^{-1} implicam pólos de T e que implicam polos de $T^{(\alpha)}$, ou seja, zeros de $[T^{(\alpha)}]^{-1}$). Assim, no limite de células unitárias muito grandes, os autovalores da liga serão iguais ao conjunto de autovalores dos vários clusters possíveis (isto é, com todos os arranjos possíveis de átomos nos vários sítios). Mas o modo de cálculo de ligas via clusters grandes, com o peso estatístico de cada cluster, é o modo correto de cálculo de ligas, assim no limite de células unitárias grandes os resultados corretos são esperados.

O parágrafo anterior mostra que, de certa forma, o método aqui utilizado combina certas características de um cálculo normal de bandas via KKR, com as de um cálculo por clusters via

método do espalhamento múltiplo¹⁴.

Na definição da densidade de estados no espaço-k, a equação (3.25) seria generalizada para

$$Q^{(\alpha)} = \sum_i \frac{\partial \epsilon}{\partial V^{(\alpha, i)}} \quad (3.66)$$

(isto é, para uma dada configuração, variamos o potencial no sítio i e calculamos a derivada, e efetua-se a soma, assim teríamos a "carga" nos átomos dessa configuração).

Com essa definição a densidade de estados no espaço \vec{k} ainda seria dada pela equação (3.46) usando-se a equação (3.41). No caso de células unitárias muito grandes f tenderia à probabilidade $p^{(\alpha)}$ do arranjo de átomos na célula unitária cuja matriz $T^{(\alpha)}$ satisfizesse

$$\det \{ (T^{(\alpha)})^{-1} \} = 0 \quad (3.67)$$

A variância σ da distribuição de autovalores continuaria a ser dada pela equação (3.55) com os mesmos $Z^{(\alpha)}$ da equação (3.51), e no limite de células unitárias muito grandes, a variância tenderia a zero (pois uma certa configuração é a mais provável no limite termodinâmico).

3.5 Breve Comparação Teórica entre ATA, CPA e EMV

As teorias sobre sistemas físicos desordenados, começaram a aparecer com grande frequência na década de 60¹⁵. Em sólidos, a desordem pode ser estrutural ou de composição. Para a metodologia tradicional da física de estado sólido, a falta de periodicidade é desastrosa, assim, apesar da sua aparente inaplicabilidade, o uso da "caracterização por um vetor de onda \vec{k} " ainda é comum. Entretanto, o desenvolvimento de técnicas de pertur

bação em teoria de muitos corpos, como o uso de funções de Green, tornou possível o cálculo de quantidades experimentais sem o uso da equação de Schroedinger em meios desordenados. Obviamente para sistemas desordenados necessita-se da combinação de funções de Green com considerações estatísticas, associando a "dinâmica" com a "estrutura".

Experimentalmente, com respeito às excitações tratadas por teoria de muitos corpos, dificilmente é possível examinar um modo normal de excitação isoladamente, num cristal imperfeito. Assim, por exemplo, a absorção ótica permite examinar todos os modos do cristal numa frequência particular. Seria possível, por espalhamento inelástico de neutrons, examinar a distribuição em k desses modos. Num cristal perfeito isso levaria a propriedades de modos específicos mas num cristal desordenado todos os modos novamente serão amostrados.

Hã dois tipos comuns de métodos observacionais: respostas a campos macroscópicos externos (tais como forças mecânicas ou campos eletromagnéticos) e obtenção de seções de choque por espalhamento inelástico (de neutrons, elétrons, fótons). Essas "propriedades" são a rigor intimamente relacionadas, e todas dependem de funções de correlação entre operadores quanto-mecânicos adequados. Um formalismo que leva diretamente a essas quantidades sem a necessidade de uma solução completa dos modos normais é o das funções de Green termodinâmicas.

Antes de tudo, ainda que não necessária nesse formalismo, é feita a aproximação de partícula única. Após isso, por dificuldades de cálculo quase que insuperáveis, é feita a aproximação de um único sítio (single site). Essa aproximação basicamente consiste em desacoplar um dado sítio dos demais no meio médio^{10,15,16}. No caso de uma liga binária substitucional, essa a

proximação resulta num meio no qual "átomos efetivos" são localizados num reticulado periódico. Esse meio efetivo é caracterizado por uma hamiltoniana não hermiteana, a qual fornece autovalores complexos cuja parte imaginária relaciona-se com o tempo de vida dos estados eletrônicos. A determinação do meio efetivo pode ser feita sem ou com auto-consistência. No primeiro caso teremos a aproximação de matriz t média ATA (average t -matrix approximation). No segundo caso teremos a aproximação de potencial coerente CPA (coherent potential approximation).

Assim, o aspecto absolutamente essencial ao se trabalhar com técnicas de função de Green é que essa técnica leva a uma cadeia de equações (formais) acopladas, as quais não podem ser resolvidas exatamente, mas são desacopladas de algum modo nas aproximações práticas.

Os primeiros cálculos realistas para ligas foram efetuados com o uso do potencial de cristal virtual¹⁷

$$V_v = p_A V_A + p_B V_B \quad (3.68)$$

($A \rightarrow$ átomo A, $B \rightarrow$ átomo B) onde o potencial virtual V_v era simplesmente usado para o cálculo de um cristal perfeito de mesmo reticulado.

Com o aparecimento do método ATA, o operador médio de espalhamento

$$t_{av} = p_A t_A + p_B t_B \quad (3.69)$$

é quem deveria ter colocado em cada sítio em vez do potencial médio. A arbitrariedade entretanto ficava na escolha dos potenciais complexos individuais, os quais em princípio deveriam reproduzir as propriedades médias de espalhamento de cada constituinte atômico.

Temos^{10,15,16}

$$H^{ef}(E) = p^2 + \sum_n v_n^{ef}(\vec{r}, E) \quad (3.70)$$

como hamiltoniana efetiva e os v_n^{ef} seriam potenciais efetivos dependentes da energia que não se superpõem ("muffin-tin").

A solução dessa hamiltoniana efetiva (E é complexo!) pode ser obtida via função de Green através do operador resolvente

$$G(E) = \frac{1}{E1 - H^{ef}(E)} \quad \left(\begin{array}{l} E \text{ está multiplicado pelo} \\ \text{operador unitário} \end{array} \right) \quad (3.71)$$

A densidade de estados seria dada por

$$N(E) = - \frac{2}{N\pi} \text{Im Tr} \left[G(E^+) \right] \quad (3.72)$$

Este cálculo da densidade de estados é, ainda que definido com rigor, pelo menos complicado pois envolve derivações tanto de t_{av} quanto dos fatores de estrutura $G_{\lambda\lambda}(\vec{k})$.

A aproximação ATA leva a equação secular similar à do KKR¹⁰

$$\det \left[t_{av}^{-1} - G_{\lambda\lambda}(\vec{k}) \right] = 0 \quad (3.73)$$

apenas que com a definição de t_A e t_B como operadores de espalhamento, para um dado \vec{k} , a equação (3.73) em geral só terá solução para valores de E na forma de

$$E = E_n(\vec{k}) - \frac{i \Gamma_n(\vec{k})}{2} \quad (3.74)$$

o que fornece as "bandas de energia de quasi-partículas", com localização em $E_n(\vec{k})$ com largura $\Gamma_n(\vec{k})$ (Lorentziana, Gaussiana), a qual relaciona-se com o tempo de vida desse "estado eletrônico".

A contribuição destas bandas para a densidade de esta-

dos depende dos fatores que influenciam o segundo membro da equação (3.72). Fisicamente, isso significa que os "pesos" das bandas individuais numa liga desordenada não são necessariamente unitários.

Na aproximação CPA, que num certo sentido combina a aproximação do cristal virtual com a aproximação ATA, as equações (3.71) e (3.72) se aplicam, mas nesse caso o mesmo potencial V_0 é colocado em cada sítio, mas V_0 é diferente de $p_A V_A + p_B V_B$ (como seria no cristal virtual) e é escolhido de modo que a média ponderada das matrizes t devido aos potenciais perturbadores em cada sítio se anule

$$p_A t \left[V_A - V_0 \right] + p_B t \left[V_B - V_0 \right] = 0 \quad (3.75)$$

Assim, no método CPA, todos os centros espalhadores exceto um são realmente tratados como um meio efetivo que é o chamado potencial coerente que não espalha elétrons, o espalhamento do único centro espalhador considerado é então tratado exatamente (mas as ondas que chegam a esse sítio são promediadas de tal modo que é impossível determinar se seu espalhamento prévio foi de um átomo A ou de um átomo B). A dificuldade com o método CPA é que o potencial coerente sendo desconhecido tem que ser de terminado auto-consistentemente, entretanto isso é uma tarefa gigantesca pois para cada energia uma complicada soma na zona de Brillouin deve ser feita em cada iteração. Nesse aspecto, o método ATA pode ser visto como a primeira iteração a caminho da au to-consistência.

A dificuldade em aplicar-se o método CPA levou, como ve remos no capítulo 5, a que grandes simplificações, usualmente fi sicamente grosseiras, quase que obrigatoriamente tenham que ser feitas para que se possa chegar a um resultado numérico. O méto

do ATA entretanto, apesar das dificuldades, é viável e tem sido aplicado com relativo sucesso (vide capítulo 5).

Apesar dessa apresentação extremamente breve do ATA e do CPA, é possível vermos que a fundamentação dos mesmos (com respeito ao cálculo da densidade de estados por exemplo) é teoricamente consistente. Entretanto, sua aplicabilidade apresenta dificuldades. Estes métodos, sendo de aproximação de um único sítio, pelo menos nas suas versões usuais, excluem o tratamento de ordem de curto alcance. Ao contrário de ter o objetivo de crítica do CPA e do ATA, o trabalho de L.G. Ferreira pretende apresentar, sob um ponto de vista completamente diferente (variacional), uma alternativa para o cálculo da estrutura eletrônica de ligas, cuja simplicidade é o maior atrativo. No meu modo de entender, seria pelo menos um "espalhamento múltiplo de ligas" (por comparação com o conhecido método do espalhamento múltiplo para moléculas, o qual apesar de ser aproximado em vários pontos, não deixa de fornecer bons resultados¹⁴).

Formalmente, as equações seculares do método ATA e do método EMV (espalhamento múltiplo variacional para ligas) são similares, entretanto a obtenção das mesmas foi por processos diferentes. No ATA usou-se considerações de espalhamento via funções de Green, no EMV usou-se o método variacional. A diferente definição da matriz t levou no ATA a autovalores complexos e no EMV a autovalores reais. A densidade de estados pode ser calculada com rigor no ATA, no EMV formas plausíveis foram assumidas. A rapidez de cálculo é muito maior no EMV, assemelhando-se a um cálculo convencional de bandas. No ATA e no CPA a introdução de ordem de curto alcance tem que ser feita separadamente, no EMV a introdução é simples. O CPA é auto-consistente, o EMV não.

No capítulo 5, apresentaremos resultados unidimensionais

CPA, EMV e Monte Carlo (exato), e o leitor poderá inferir dos resultados lá apresentados que, no mínimo, a competitividade do método do espalhamento múltiplo variacional está garantida.

- IV -

O KKR PARA LIGAS - DETALHES TÉCNICOS4.1 O Potencial de Partida

Como vimos nos capítulos 2 e 3, o grande erro decorrente do uso do método KKR está no seu potencial. No nosso caso, o método não será auto-consistente, assim o uso de um potencial in conveniente pode ser crítico.

Com base nesse fato bem conhecido, adotou-se a seguinte norma de procedimento: trabalharemos inicialmente com cristais puros perfeitos, de tal modo a escolher um potencial que ajuste algumas propriedades essenciais desses cristais perfeitos (as quais veremos no capítulo 6).

A adoção desse critério tem entretanto sérias consequências. Normalmente, o ajuste de algumas propriedades necessita o uso de diversos potenciais para atingirmos os valores desejados. Assim, qualquer método computacionalmente demorado de obtenção do potencial cristalino deve automaticamente ser posto de lado.

Recentemente, em decorrência do uso do método celular para moléculas, surgiu um método variacional¹⁸ razoavelmente poderoso e muito simples, para obtenção de densidades de carga atômicas. Esse método fornece, pelo menos para camadas mais profundas, excelente posicionamento de níveis de energia. Este método, brevemente descrito a seguir, foi utilizado neste trabalho para a obtenção de densidades de carga atômicas.

Basicamente o método consiste no uso de uma densidade de carga "tipo Yukawa" com um, dois ou três parâmetros livres (que no caso de um átomo seriam determinados de modo a minimizar a energia global).

Essa densidade de carga tem a seguinte forma com um parâmetro livre

$$n(r) = \frac{Z}{3} \frac{\delta_1^2 e^{-\delta_1 r}}{4\pi r} + \frac{2Z}{3} \frac{\delta_2^2 e^{-\delta_2 r}}{4\pi r} \quad (4.1)$$

onde Z = número atômico

$$\delta_1 = 5.8 \times 0.55575455 Z^{1/3}$$

δ_2 = parâmetro de ajuste (para um átomo isolado seu valor pode ser determinado variacionalmente)

Um modelo mais sofisticado inclui 2 parâmetros

$$n(r) = \frac{Z}{3} \frac{\delta_1^2 e^{-\delta_1 r}}{4\pi r} + \left(\frac{2Z}{3} - Z_{\text{val}} \right) \frac{\delta_2^2 e^{-\delta_2 r}}{4\pi r} + Z_{\text{val}} \frac{\delta_3^2 e^{-\delta_3 r}}{4\pi r} \quad (4.2)$$

onde Z_{val} = número de elétrons considerados de valência

δ_3 = outro parâmetro de ajuste (para um átomo isolado seu valor pode ser determinado variacionalmente)

Neste modelo os elétrons de valência são considerados à parte pelo parâmetro δ_3 . Pode-se incluir uma ionicidade usando-se um terceiro parâmetro I . Nesse caso, se estivessemos num cristal cujo volume da célula primitiva fosse Ω , a densidade de carga seria

$$n(r) = \frac{Z}{3} \frac{\delta_1^2 e^{-\delta_1 r}}{4\pi r} + \left(\frac{2Z}{3} - Z_{\text{val}} \right) \frac{\delta_2^2 e^{-\delta_2 r}}{4\pi r} + \left(Z_{\text{val}} - I \right) \frac{\delta_3^2 e^{-\delta_3 r}}{4\pi r} \quad (4.3)$$

para cada átomo, mais a constante I/Ω .

A densidade de carga cristalina é então obtida através

da soma na rede de densidades de carga atômicas⁵. Esse procedimento vale-se das regras de soma de Ewald e de constantes de Madelung. A partir da densidade de carga cristalina, e através da equação de Poisson, obtêm-se o potencial cristalino. Posteriormente faz-se a média "muffin-tin" deste potencial, como exigido no método KKR. Finalmente adiciona-se o termo de exchange, com o que obtemos o potencial para a equação de Schroedinger. Neste trabalho usamos o exchange de Slater multiplicado pela constante α , ou seja, um exchange tipo $X\alpha$ ¹⁴.

A resolução da equação de Schroedinger radial dentro das esferas fornece a função de onda radial $u_{\lambda}^{(\alpha)}(r)$ para várias energias E . Pela equação (3.17), o que realmente interessa são as derivadas logarítmicas no raio "muffin-tin" de cada esfera. As derivadas logarítmicas $u_{\lambda}^{\prime}(\alpha)(r)/u_{\lambda}^{(\alpha)}(r)$ e o potencial constante V_{ll} são a rigor os únicos valores dependentes da escolha de potencial, que entram no cálculo KKR propriamente dito.

De posse desses valores, um cálculo KKR sumário das propriedades a serem ajustadas é efetuado. Se os valores não forem aceitáveis, retorna-se com valores de δ_2 , δ_3 e l .

É importante frisar que, exceto em procedimentos auto-consistentes, o procedimento citado é tão justificável teoricamente quanto qualquer outro método de obtenção do potencial de partida.

4.2 Obtenção dos Autovalores no Programa KKR para Ligas

Vimos no capítulo 2 que a matriz secular do método do espalhamento múltiplo variacional para ligas podia ser escrito na seguinte forma (notação aqui levemente alterada)

$$H_{a,\lambda;a',\lambda'} = t_{a,\lambda}^{-1} \delta_{aa'} \delta_{\lambda\lambda'} + G_{a,\lambda;a',\lambda'} \quad (4.4)$$

onde a = índice da esfera

λ = para (ℓ, m) ou seu equivalente

e onde $G_{a,\lambda;a',\lambda'}$ era o fator de estrutura e que é dado por³⁻⁵

$$G_{a,\lambda;a',\lambda'} = 4\pi \sum_{\Lambda} (E - V_{||})^{\frac{\lambda+\lambda'-L}{2}} I_Z(\lambda | \lambda' | \Lambda) \Gamma_{\Lambda;a,a'} \quad (4.5)$$

onde Λ = par (L, M) ou seu equivalente

$E, V_{||}$ = energia considerada e potencial constante

I_Z = integrais de Gaunt (no caso para harmônicas esféricas reais)

$\Gamma_{\Lambda;a,a'}$ = um novo fator de estrutura

e vimos também que

$$t_{a,\ell} = \sum_{\alpha} p_a^{(\alpha)} t_{a,\ell}^{(\alpha)} \quad (4.6)$$

onde $p_a^{(\alpha)}$ é a probabilidade de encontrar o átomo da espécie α na esfera a , e que

$$t_{a,\ell}^{(\alpha)} = R_a^{2\ell+1} \frac{L_{a,\ell}^{(\alpha)} J_{a,\ell} - R_a J_{a,\ell}'}{L_{a,\ell}^{(\alpha)} N_{a,\ell} - R_a N_{a,\ell}'} \quad (4.7)$$

sendo R_a = raio "muffin-tin" da esfera a ; $J_{a,\ell}, J_{a,\ell}', N_{a,\ell}, N_{a,\ell}'$ = funções de Neuman e Bessel esféricas levemente modificadas, funções do argumento $R_a^2(E - V_{||})$ e calculáveis por regras

de recorrência;

$$L_{a,\ell}^{(\alpha)} = R_a^2 \frac{u_{a,\ell}^{(\alpha)'}}{u_{a,\ell}^{(\alpha)}}$$

é a derivada logarítmica vezes R_a^2 para a espécie atômica α no ponto R_a e energia E .

É possível provar que⁵, em vez de achar os zeros do determinante da matriz secular, é equivalente procurarmos a energia E para a qual

$$\frac{\text{Tr } H^{-1}}{\text{Tr } H^{-2}} = 0 \quad (4.8)$$

e

$$\frac{d}{dE} \left\{ \frac{\text{Tr } H^{-1}}{\text{Tr } H^{-2}} \right\} < 0 \quad (4.9)$$

e

$$\frac{\{ \text{Tr } H^{-1} \}^2}{\text{Tr } H^{-2}} = \text{inteiro} > 0 \quad (4.10)$$

É possível mostrar⁵ que a primeira condição leva a $\det \{ H \} = 0$; a segunda dá garantia que o estado achado é normalizável; a terceira condição garante que $\text{Tr } H^{-1} \neq 0$ e que o inteiro é a degenerescência do estado encontrado. Isso fornece um modo elegante de obtenção de autovalores.

O cálculo do novo fator de estrutura $\Gamma_{\Lambda;a,a'}$ é forte consumidor de tempo computacional no método KKR, além de ser fator de imprecisão.

Esse novo fator de estrutura não é analítico nos pontos onde

$$E = V_{ll} + |\vec{k} + \vec{g}|^2 \quad (4.11)$$

sendo \vec{g} um vetor da rede recíproca e \vec{k} um vetor da zona de Brillouin em unidades convenientes. É possível separar a parte não analítica da parte analítica e escrever

$$\Gamma_{\Lambda; a, a'} = - \frac{4\pi}{\Omega} \left[\underbrace{\sum_{\Lambda; a, a'}^{(p)}}_{\text{n\~{a}o-anal\~{i}tica}} + \underbrace{\sum_{\Lambda; a, a'}^{(s)}}_{\text{anal\~{i}tica}} \right] \quad (4.12)$$

onde

$$\sum_{\Lambda; a, a'}^{(p)} = \sum_{\substack{\vec{g} \\ |\vec{k} + \vec{g}|^2 \leq c}} \frac{|\vec{k} + \vec{g}|^L Z_{\Lambda}(\vec{k} + \vec{g})}{|\vec{k} + \vec{g}|^2 - k^2} e^{i\vec{g} \cdot \vec{r}} \quad (4.13)$$

$$\begin{aligned} \sum_{\Lambda; a, a'}^{(s)} &= \delta_{a, a'} \delta_{L, 0} \frac{G\Omega}{4\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\left(\frac{k^2}{4G^2} \right)^n}{n!(2n-1)} \\ &- \sum_{\substack{\vec{g} \\ |\vec{k} + \vec{g}|^2 \leq c}} \frac{|\vec{k} + \vec{g}|^L Z_{\Lambda}(\vec{k} + \vec{g})}{|\vec{k} + \vec{g}|^2 - k^2} e^{i\vec{g} \cdot \vec{r}} \\ &+ \sum_{\vec{g}} \frac{|\vec{k} + \vec{g}|^L Z_{\Lambda}(\vec{k} + \vec{g})}{|\vec{k} + \vec{g}|^2 - k^2} e^{i\vec{g} \cdot \vec{r}} e^{\frac{k^2 - |\vec{k} + \vec{g}|^2}{4G^2}} \\ &+ \frac{2^L (-i)^L \Omega}{2\pi^{3/2}} \sum_{\substack{\vec{\ell} \\ |\vec{\ell} - \vec{r}| \neq 0}} \frac{Z_{\Lambda}(\vec{\ell} - \vec{r})}{|\vec{\ell} - \vec{r}|^{L+1}} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{\ell} - \vec{r})} \\ &\times E_L \left(- \frac{k^2 |\vec{\ell} - \vec{r}|^2}{4}, G |\vec{\ell} - \vec{r}| \right) \end{aligned} \quad (4.14)$$

sendo que $k^2 = E - V_{||}$

G = n\~{u}mero qualquer, pois $\Gamma_{\Lambda; a, a'}$ independe de G segundo Ewald

Ω = volume da c\~{e}lula primitiva em $a_0^3 = (0.529 \text{ \AA})^3$

$\vec{g}, \vec{\ell}$ = vetores da rede rec\~{i}proca e direta, respectivamente

Z_{Λ} = harm\~{o}nica esf\~{e}rica real (vide refer\~{e}ncia 5)

\vec{r} = vetor de posi\~{c}o\~{a}o do centro da esfera \underline{a} relativo \~{a} esfera \underline{a}' em unidades de a_0

$$E_L(\beta, \gamma) = \int_{\gamma}^{\infty} x^{2L} e^{-x^2 - \beta/x^2} dx$$

que são funções calculáveis por regras de recorrência.

$\sum_{\Lambda; a, a'}^{(p)}$ não sendo analítica não pode ser interpolada, e assim é calculada para cada energia tentativa. $\sum_{\Lambda; a, a'}^{(s)}$ sendo analítica e razoavelmente suave para energias usuais, pode ser calculada inicialmente para poucas energias e posteriormente apenas interpolada. O corte C é escolhido de modo que a interpolação polinomial de $\sum_{\Lambda; a, a'}^{(s)}$ seja precisa. Escolhe-se G de modo que a soma de $\sum_{\Lambda; a, a'}^{(s)}$ seja rápida na convergência (o valor $G = (2\pi)^{1/2}/\Omega^3$ é adequado).

As harmônicas esféricas reais Z_{Λ} e as integrais de Gaunt I_Z são calculadas por procedimentos padrões⁵. As derivadas logarítmicas $Z_{a, \ell}^{(\alpha)}$ são monotônicas com a energia e podem ser interpoladas usando-se um aproximante de Padê.

Com todas as funções e valores calculados para um dado \vec{k} e um dado valor E da energia a matriz secular é montada. Inverte-se a matriz pelo método de triangulação. Calcula-se $\text{Tr } H^{-1}$ e $\text{Tr } H^{-2}$ e a seguir $\text{Tr } H^{-1}/\text{Tr } H^{-2}$. Para cada três energias E e $\text{Tr } H^{-1}/\text{Tr } H^{-2}$ correspondentes, passa-se uma parábola e procura-se se a mesma tem um zero. O programa só encontra um nível por intervalo, assim para níveis muito próximos o passo de procura na energia deve ser reduzido, senão níveis serão perdidos.

4.3 Normalização dos Estados Obtidos

Usando-se o teorema de Feynman (teoria de perturbação de 1ª ordem), é possível provar que a probabilidade de encontrar o elétron descrito por um dado estado com momento angular ℓ , na espécie atômica α da esfera \underline{a} é

$$Q_{a,\ell}^{(\alpha)} = - \frac{p_a^{(\alpha)}}{t_{a,\ell}^2} \frac{\partial t_{a,\ell}^{(\alpha)}}{\partial L_{a,\ell}^{(\alpha)}} \frac{\partial L_{a,\ell}^{(\alpha)}}{\partial E} \times \frac{1}{\frac{\partial}{\partial E} \left[\frac{\text{Tr } H^{-1}}{\text{Tr } H^{-2}} \right]} \frac{\left(\frac{\text{Tr } H^{-1}}{\text{Tr } H^{-2}} \right)^2}{\frac{(\text{Tr } H^{-1})^2}{\text{Tr } H^{-2}}} \sum_{\lambda \in \ell} H_{a,\lambda;a,\lambda}^{-2} \quad (4.15)$$

(veja referências 5 e 19 para um procedimento similar)

onde $\sum_{\lambda \in \ell}$ significa soma em m ou seu equivalente.

Ainda que a fórmula seja complicada, seu valor pode ser obtido com relativa facilidade numericamente.

O termo

$$\frac{\partial t_{a,\ell}^{(\alpha)}}{\partial L_{a,\ell}^{(\alpha)}} = - \frac{R_a^{2(\ell+1)}}{\left[L_{a,\ell}^{(\alpha)} N_{a,\ell} - R_a N'_{a,\ell} \right]^2} \quad (4.16)$$

é negativo e como as derivadas logarítmicas tem a propriedade

$$\frac{\partial L_{a,\ell}^{(\alpha)}}{\partial E} < 0 \quad (4.17)$$

vemos que para $Q_{a,\ell}^{(\alpha)}$ ser positivo é preciso que a equação (4.9) seja satisfeita. Exceto em estados altamente concentrados ou em pontos numericamente problemáticos, é esperado que a equação (4.15) só leve a valores de $Q_{\ell\ell}$ fisicamente significativos.

4.4 Obtenção da Variância σ e da Fração de Estados Ortogonais f

Como vimos, o cálculo de f pode ser realizado pela equação (3.40) ou pela equação (3.46) (na qual usaríamos a equação (3.41)). Obviamente

$$Q_a^{(\alpha)} = \sum_{\ell} Q_{a,\ell}^{(\alpha)} \quad (4.18)$$

onde $Q_{a,\ell}^{(\alpha)}$ é dada pela equação (4.15). Assim, o cálculo de f é extremamente simples.

O cálculo da incerteza do nível é feito pela equação (3.55) (usando-se a equação (3.51)). Assim, precisamos de

$$\begin{aligned}
 z_a^{(\alpha)} &= \frac{\partial E}{\partial p_a^{(\alpha)}} \\
 &= \sum_{\ell} \frac{t_{a,\ell}^{(\alpha)}}{t_{a,\ell}^2} \frac{1}{\frac{\partial}{\partial E} \left[\frac{\text{Tr } H^{-1}}{\text{Tr } H^{-2}} \right]} \frac{\left(\frac{\text{Tr } H^{-1}}{\text{Tr } H^{-2}} \right)^2}{\frac{(\text{Tr } H^{-1})^2}{\text{Tr } H^{-2}}} \lambda \sum_{\epsilon \ell} H_{a,\lambda;a,\lambda}^{-2}
 \end{aligned} \quad (4.19)$$

cujo valor é rapidamente obtido numericamente. Assim,

$$\sigma = f \sum_{\alpha} \left\{ \sum_{\alpha} z_a^{(\alpha)2} p_a^{(\alpha)} - \left(\sum_{\alpha} z_a^{(\alpha)} p_a^{(\alpha)} \right)^2 \right\} \quad (4.20)$$

O ponto importante é a extrema simplicidade e rapidez desses cálculos quando comparados ao método ATA¹⁰.

4.5 Inclusão de Simetria

A função de onda dentro do átomo α da esfera \underline{a} também pode ser dada por (vide equação (3.1))

$$\psi = \sum_{\ell} \sum_m c_{a,\ell,m}^{(\alpha)} i^{\ell} u_{a,\ell}^{(\alpha)}(r) z_{\ell,m}(\vec{r}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{b}_a} \quad (4.21)$$

onde \vec{r} = vetor de posição em relação ao centro da esfera \underline{a}

$z_{\ell,m} = Z_{\lambda}$ = harmônica esférica real

\vec{k} = vetor de onda na zona de Brillouin

\vec{b}_a = vetor de posição do centro da esfera \underline{a}

Vimos na equação (3.16) que os $c_{a,\ell,m}^{(\alpha)}$ se relacionam com os

$A_{a,\ell,m}^{(\alpha)}$. A equação secular (3.22) pode ser escrita

$$\sum_a \sum_{\ell} \sum_m H_{a',\ell',m';a,\ell,m} A_{a,\ell,m} = 0 \quad (4.22)$$

Para normalizarmos os $A_{a,\ell,m}$, sabemos que para o ψ da equação (4.21) devemos ter

$$\int_{r \leq R_a} |\psi|^2 dV = \frac{\sum_{\ell} Q_{a,\ell}^{(\alpha)}}{P_a^{(\alpha)}} \quad (4.23)$$

Assim, a resolução da equação (4.22) fornece todas as informações sobre a função de onda. A solução da equação (4.22) é obtida para valores reais de E , em contraste com o ATA¹⁰. Entretanto, a resolução da equação (4.22) pode consumir um tempo computacional relativamente grande. O principal motivo é que a dimensão da matriz secular pode ser elevada. Por exemplo, se $a = 2$, $\ell = 2$ teremos $2(1 + 3 + 5) = 18$ elementos. Ainda que a resolução nesse caso seja totalmente possível, qualquer diminuição de tempo de cálculo é plenamente desejável.

Para ligas substitucionais desordenadas, estamos tratando com uma rede cristalina perfeitamente definida (os átomos de cada sítio é que estão indefinidos). Assim, podem restar operações rotacionais no espaço \vec{k} que levem à mesma função de onda. Isso permitirá reduzir a dimensão da matriz secular.

No programa utilizado, por construção, a simetria é introduzida da seguinte maneira: sejam $Z_{\ell,\rho}(\vec{r})$ e $Z_{\ell,\sigma}(\vec{r})$ dois conjuntos de harmônicas esféricas reais. Os índices ρ e σ indicam certas combinações das projeções m da componente z do momento angular.

Então existe uma matriz unitária U tal que

$$Z_{\ell,\sigma}(\vec{r}) = \sum_{\rho} U_{\rho,\sigma}^{(\ell)} Z_{\ell,\rho}(\vec{r}) \quad (4.24)$$

No programa utilizado U é real. Fazendo também a com
binação

$$A_{a,\ell,\sigma} = \sum_{\rho} U_{\rho,\sigma}^{(\ell)} A_{a,\ell,\rho} \quad (4.25)$$

e como U é unitária

$$A_{a,\ell,\rho} = \sum_{\sigma} U_{\rho,\sigma}^{(\ell)} A_{a,\ell,\sigma} \quad (4.26)$$

Jogando na equação secular, a transformação de H será

$$H_{a,\ell,\sigma;a',\ell',\sigma'} = \sum_{\rho} \sum_{\rho'} U_{\rho,\sigma}^{(\ell)} U_{\rho',\sigma'}^{(\ell')} H_{a,\ell,\rho;a',\ell',\rho'} \quad (4.27)$$

Como é sabido, a escolha adequada de U , reduz a matriz secular a blocos ao longo da diagonal. Por construção do programa, U é real e independe das esferas a e a' .

Dentro destas restrições, vamos incluir a simetria do vetor de onda. A função de onda na esfera a , átomo α , centra
da em $\vec{b}_a + \vec{\ell}$, onde $\vec{\ell}$ é um vetor da rede, é dada por

$$\psi_{a,\vec{\ell}}^{(\alpha)} = \sum_{\ell} \sum_{\sigma} c_{a,\ell,\sigma}^{(\alpha)} i^{\ell} u_{a,\ell}^{(\alpha)}(|\vec{r} - \vec{b}_a - \vec{\ell}|) Z_{\ell,\sigma}(\vec{r} - \vec{b}_a - \vec{\ell}) e^{i\vec{k} \cdot (\vec{b}_a + \vec{\ell})} \quad (4.28)$$

(\vec{r} nesse caso é vetor de posição em relação a um centro arbitrário)

Seja \hat{R} uma rotação do grupo pontual do cristal e que também pertença ao grupo do vetor de onda \vec{k} , isto é

$$\hat{R} \vec{k} = \vec{k} + \vec{g} \quad (4.29)$$

Então

$$\hat{R} \psi_{a, \vec{\ell}}^{(\alpha)} = \sum_{\ell} \sum_{\sigma} c_{a, \ell, \sigma}^{(\alpha)} i^{\ell} u_{a, \ell}^{(\alpha)} (|\hat{R}^{-1} \vec{r} - \vec{b}_a - \vec{\ell}|) z_{\ell, \sigma}(\hat{R}^{-1} \vec{r} - \vec{b}_a - \vec{\ell}) e^{i \vec{k} \cdot (\vec{b}_a + \vec{\ell})} \quad (4.30)$$

mas

$$\hat{R}^{-1} \vec{r} - \vec{b}_a - \vec{\ell} = \hat{R}^{-1} (\vec{r} - \hat{R} \vec{b}_a - \hat{R} \vec{\ell})$$

entretanto, se \hat{R} pertence ao grupo pontual, vale

$$\hat{R} \vec{b}_a + \hat{R} \vec{\ell} = \vec{b}_a + \vec{\ell}' \quad (4.31)$$

Além disso

$$\vec{k} \cdot (\vec{b}_a + \vec{\ell}) = \hat{R} \vec{k} \cdot \hat{R} (\vec{b}_a + \vec{\ell}) \quad (4.32)$$

pois \hat{R} não altera módulos e gira igualmente os vetores.

Se \hat{R} também pertence ao grupo do vetor de onda

$$\hat{R} \vec{k} = \vec{k} + \vec{g}$$

Assim

$$\vec{k} \cdot (\vec{b}_a + \vec{\ell}) = (\vec{k} + \vec{g}) \cdot (\vec{b}_a + \vec{\ell}') = \vec{k} \cdot (\vec{b}_a + \vec{\ell}') + \vec{g} \cdot \vec{b}_a + 2\pi n \quad (4.33)$$

Portanto

$$\begin{aligned} \hat{R} \psi_{a, \vec{\ell}}^{(\alpha)} &= e^{i \vec{g} \cdot \vec{b}_a} \sum_{\ell} \sum_{\sigma} c_{a, \ell, \sigma}^{(\alpha)} u_{a, \ell}^{(\alpha)} (|\vec{r} - \vec{b}_a - \vec{\ell}'|) \\ &\times e^{i \vec{k} \cdot (\vec{b}_a + \vec{\ell}')} \hat{R} z_{\ell, \sigma}(\vec{r} - \vec{b}_a - \vec{\ell}') \end{aligned} \quad (4.34)$$

Onde usou-se o fato de $f(\hat{R}^{-1} \vec{x}) = \hat{R} f(\vec{x})$ e que $\vec{\ell}'$ ou $\vec{\ell}$ é indiferente devido à simetria translacional do reticulado.

A equação (4.34) mostra que, aplicar uma rotação em ψ é completamente equivalente a aplicar uma rotação nas harmônicas esféricas reais $z_{\ell, \sigma}$ se $e^{i \vec{g} \cdot \vec{b}_a} = 1$. Isto sempre acontece se \vec{k} for um ponto interno da zona de Brillouin, pois nesse caso $\vec{g} = 0$.

Para pontos na fronteira da zona de Brillouin a situação é mais complicada. A possibilidade de $\vec{g} \neq 0$ obriga a se trabalhar com um subgrupo do vetor de onda. O subgrupo deve ser tal que

$$e^{i\vec{g} \cdot \vec{b}_a} = 1 \quad (4.35)$$

para todas as esferas \underline{a} em consideração e para \vec{g} 's que satisfaçam a equação (4.29). No capítulo 6 exemplificamos tal situação.

4.6 Tempos de Cálculo

Os cálculos foram realizados num computador Burroughs-6700 do Centro de Computação Eletrônica da USP. Cabe citar que tal computador é consideravelmente lento quando comparado a certos computadores, p.ex., CDC Cyber 173 (Control Data). Citamos aqui, a título informativo, a ordem de grandeza dos tempos de cálculo. Cabe salientar que, somente com a informação aqui dada, é possível uma comparação de velocidades de cálculo. Os exemplos são para valores máximos de momento angular igual a 2, tal como é uso comum no KKR⁴.

Obtenção de 200 valores de derivadas logarítmicas para 2 átomos com $Z < 50 \implies$ tempo da ordem de 80 segundos.

Obtenção do fator de estrutura, Eq. (4.12), para 200 energias para um ponto \vec{k} da zona de Brillouin \implies tempo da ordem de 40 segundos.

Procura do autovalor E que satisfaz as equações (4.8), (4.9) e (4.10) para 2 átomos diferentes

- para um ponto \vec{k} sem qualquer simetria \implies tempo da ordem de 2 segundos para cada energia.

- para um ponto de alta simetria (p.ex., ponto Γ em cristais cúbicos) \Rightarrow tempo da ordem de 1 segundo para ca
da energia.

A grosso modo, no nosso cálculo, 10% do tempo usado destinaram-se a ajustes do potencial, 5% a cálculos do fator de estrutura e 85% à procura de autovalores.

A "precisão" dos autovalores é da ordem de 1×10^{-3} Ry = 0.0136 eV (a "precisão" adotada é a diferença entre um cálculo com simetria e sem simetria para um mesmo ponto \vec{k}). O programa praticamente não apresenta problemas de soluções espúrias, comuns em versões usuais⁴. Cabe salientar que o aumento da célula unitária, se excessivo, provavelmente exigiria aumento de precisão para diferenciar níveis. Este problema, entretanto, afetaria similarmente métodos como CPA e ATA.

- V -

RESULTADOS UNIDIMENSIONAIS E APLICAÇÕES DOS MÉTODOS ATA E CPA5.1 Resultados de Cálculos para Ligas Unidimensionais

Uma comparação entre os métodos CPA e EMV, necessita ou de valores experimentais, ou de resultados exatos. Em ligas unidimensionais, a densidade de estados "exata" pode ser obtida. Isso é possível por um procedimento tipo Monte Carlo que consiste no uso de números aleatórios. Em ligas unidimensionais "muffin-tin" o cálculo CPA é factível, sem grandes dificuldades. O método EMV aplica-se a qualquer liga "muffin-tin". As equações derivadas no capítulo 3 entretanto são explícitas para o caso tridimensional, assim uma nova dedução simplificada é necessária.

Seja $\underline{\ell}$ o espaçamento do reticulado, \underline{b} o raio das esferas (unidimensional) e \underline{a} o comprimento da região II ("inter-esférica").

A função de onda na região II é escrita

$$\psi_{II}(x) = \sum_{\alpha} \xi^{(\alpha)}(0) A_{+}^{(\alpha)} e^{ikx} + \sum_{\alpha} \xi^{(\alpha)}(\ell) e^{ik\ell} A_{-}^{(\alpha)} e^{ik(a-x)} \quad (5.1)$$

para $0 < x < a$

Há forte diferença entre essa equação e a equação (3.3) (caso tridimensional). Na equação (3.3) a soma em $\vec{\ell}$ é sobre todo o reticulado. Na equação (5.1) só temos ondas espalhadas pelos dois átomos vizinhos (ou poços de potencial com maior rigor). Assim, no caso unidimensional, há muito maior possibilidade de que a autofunção real se desvie consideravelmente da equação (5.1), pois na equação (5.1) os coeficientes A_{+} e A_{-} independem da cela em consideração. Dito de outro modo, o método EMV deve for

necer melhores resultados em três dimensões.

Dentro das "esferas" temos 2 soluções linearmente independentes da equação de Schroedinger. Fazendo-se combinações lineares, podemos obter

$$u_+^{(\alpha)} \quad \text{e} \quad u_-^{(\alpha)} \quad (\text{valores indefinidos até o momento})$$

no extremo direito e esquerdo, respectivamente, do poço de potencial considerado. Disto pode-se obter as derivadas normais

$$\frac{\partial u_+^{(\alpha)}}{\partial n} \quad \text{e} \quad \frac{\partial u_-^{(\alpha)}}{\partial n}$$

onde $n \rightarrow$ normal para fora do poço

Existe uma relação linear entre as derivadas normais e os valores nos extremos

$$\frac{\partial u_\sigma^{(\alpha)}}{\partial n} = \sum_\mu D_{\sigma\mu}^{(\alpha)} u_\mu^{(\alpha)} \quad \sigma \in \{ \pm \} \quad \mu \in \{ \pm \} \quad (5.2)$$

Note que $D_{\sigma\mu}^{(\alpha)}$ depende de α e da energia. Ela seria o equivalente à matriz t .

Prova-se que $D_{+-}^{(\alpha)} = D_{-+}^{(\alpha)}$ e, se o poço for simétrico, que $D_{++}^{(\alpha)} = D_{--}^{(\alpha)}$.

O análogo unidimensional da expressão variacional (3.4)

é

$$\left\{ \sum_i \int dx \psi_i^* \psi_i \right\} \epsilon = \sum_i \int dx \psi_i^* \left(-\frac{d^2}{dx^2} + V \right) \psi_i + \sum_{S_{ij}} (\psi_i - \psi_j) (\partial_n \psi_i + \partial_n \psi_j) \psi_i^* \quad (5.3)$$

Nesse caso E deve ser estacionário com respeito a $A_+^{(\alpha)}$ e $A_-^{(\alpha)}$ e com respeito a $u_+^{(\alpha)}$ e $u_-^{(\alpha)}$. Isto leva à seguinte equação (análogo unidimensional da equação secular (3.22))

$$\cos k \ell = \frac{\left[\sum_{\alpha} p^{(\alpha)} D_{+-}^{(\alpha)} \right]^2 + \kappa^2 - \left[\sum_{\alpha} p^{(\alpha)} D_{++}^{(\alpha)} \right]}{2 \left[\sum_{\alpha} p^{(\alpha)} D_{+-}^{(\alpha)} \right] \kappa} \sin \kappa a - \frac{\left[\sum_{\alpha} p^{(\alpha)} D_{++}^{(\alpha)} \right]}{\left[\sum_{\alpha} p^{(\alpha)} D_{+-}^{(\alpha)} \right]} \cos \kappa a \quad (5.4)$$

Se, para efeito de cálculo, supusermos que os poços de potenciais são funções delta

$$V^{(\alpha)}(x) = V^{(\alpha)} \delta(x) \quad (5.5)$$

↑
num ponto do
reticulado

então

$$D_{+-}^{(\alpha)} = - \left[\frac{V^{(\alpha)} b^2}{2} \frac{1 - \cos \kappa b}{\kappa^2 b^2} + b \frac{\sin \kappa b}{\kappa b} \right]^{-1} \quad (5.6)$$

$$D_{++}^{(\alpha)} = - D_{+-}^{(\alpha)} \left[\cos \kappa b + \frac{V^{(\alpha)} b}{2} \frac{\sin \kappa b}{\kappa b} \right] \quad (5.7)$$

Em cálculos "muffin-tin" não há, em casos normais, razões para \underline{a} ser diferente de zero¹⁴. Assim as equações foram usadas para $a = 0$ (isto é, "esferas muffin-tin" se tocando).

Adotou-se $V_{||} = 0$ (em realidade não aparece se $a = 0$, no caso unidimensional) e

$$V^{(\alpha=1)} = -1.5$$

$$V^{(\alpha=2)} = -0.5$$

como magnitudes das funções δ em cada átomo (poço).

Note que, pela equação (5.4), a função da banda E versus k (ou k versus E) depende de ℓ , o vetor de translação da rede unidimensional. Vejamos o que isso significa.

Suponhamos que os átomos do tipo 1 e do tipo 2 estejam consideravelmente afastados, isto é, que ℓ seja muito grande. Nesse caso cada um dos dois potenciais levará a um nível característico com energia $E(\alpha) = -\frac{V(\alpha)^2}{4}$. Nesse limite, cada nível terá uma função de onda "de valência" $\psi(x) = e^{-\kappa|x|}$ fortemente localizada ao redor de cada átomo. Como os átomos estão muito separados, o recobrimento das funções de onda de átomos diferentes (ou mesmo iguais) tenderá a zero. Isso significa que a "banda" devida ao potencial do átomo 1 não se superpõe com a "banda" do átomo 2. Ou seja, haverá um "gap" razoavelmente grande entre as bandas. Além disso, como as funções de onda de átomos vizinhos não se superpõe, os níveis de valência formarão "bandas" achatadas. A densidade de estados de valência será então caracterizada por dois picos muito agudos, separados por um gap. Nesse limite, suponhamos um elétron pertencente a liga. Ou ele está na banda do átomo 1 ou ele está na banda do átomo 2. Assim é imperioso que a integral da densidade de estados na "banda tipo 1" so mada à da "banda tipo 2" seja igual à unidade. Nesse limite espera-se que o tempo de vida do elétron em cada banda seja longo. Note que a variação dos níveis tende a zero.

Aproximemos um pouco mais os átomos do caso anterior, mas mantendo ℓ ainda razoavelmente grande. Similarmente esperamos ainda duas bandas separadas. O gap entre elas deverá entretanto diminuir. A interação interbandas aumentando levará a bandas não tão achatadas. Os picos da densidade de estados serão então suavizados em altura, mas alargarão consideravelmente. Além disso espera-se que, no átomo de menor potencial (em módulo), a interação com estados de condução seja maior. Isso dará mais largura à densidade de estados dessa banda. Esta situação

ocorre para $\ell = 5.0$, p.exemplo, com os potenciais usados. Em cada banda, em vez de um pico de densidade de estados, podemos esperar vários. Estes picos representam estados localizados não apenas em torno de um átomo, mas de agregados com 1, 2, 3 ou mais átomos.

Vamos agora aproximar ainda mais os átomos. O gap entre as bandas poderá diminuir consideravelmente. Se estiverem separadas ainda, apresentarão uma estrutura de picos mais rica devido à interação mais forte entre átomos vizinhos. Esta situação ocorre para $\ell = 4.0$, com os potenciais usados.

Finalmente examinemos o caso em que os átomos estão suficientemente próximos. Nesse caso a interação será forte. As funções de onda ainda que tendendo a se concentrar em torno do respectivo átomo, poderão apresentar considerável recobrimento. Isso fundirá as duas "bandas" anteriores numa só. O gap desaparecerá. A estrutura de picos tenderá a se enriquecer. Entretanto a integral da densidade de estados ainda deverá ser igual à unidade (exceto se houver fusão também com bandas de condução). Isso ocorre para $\ell = 3.0$, com os potenciais usados.

Note que essas conclusões são independentes do método de cálculo. Assim tanto o método CPA, quanto o Monte Carlo (exato), quanto o EMV devem apresentar essas características. Os resultados Monte Carlo (que são aproximadamente exatos) foram tomados como padrão de comparação. Esses resultados (bem como os relativos ao método CPA) foram obtidos por T.P. Eggarter. Nas figuras 5, 6 e 7 apresentamos as curvas do número de estados por célula unitária em função da energia, obtidas por L.G. Ferreira. Claramente pode-se ver, pelos resultados Monte Carlo, que as situações correspondem aos casos já analisados.

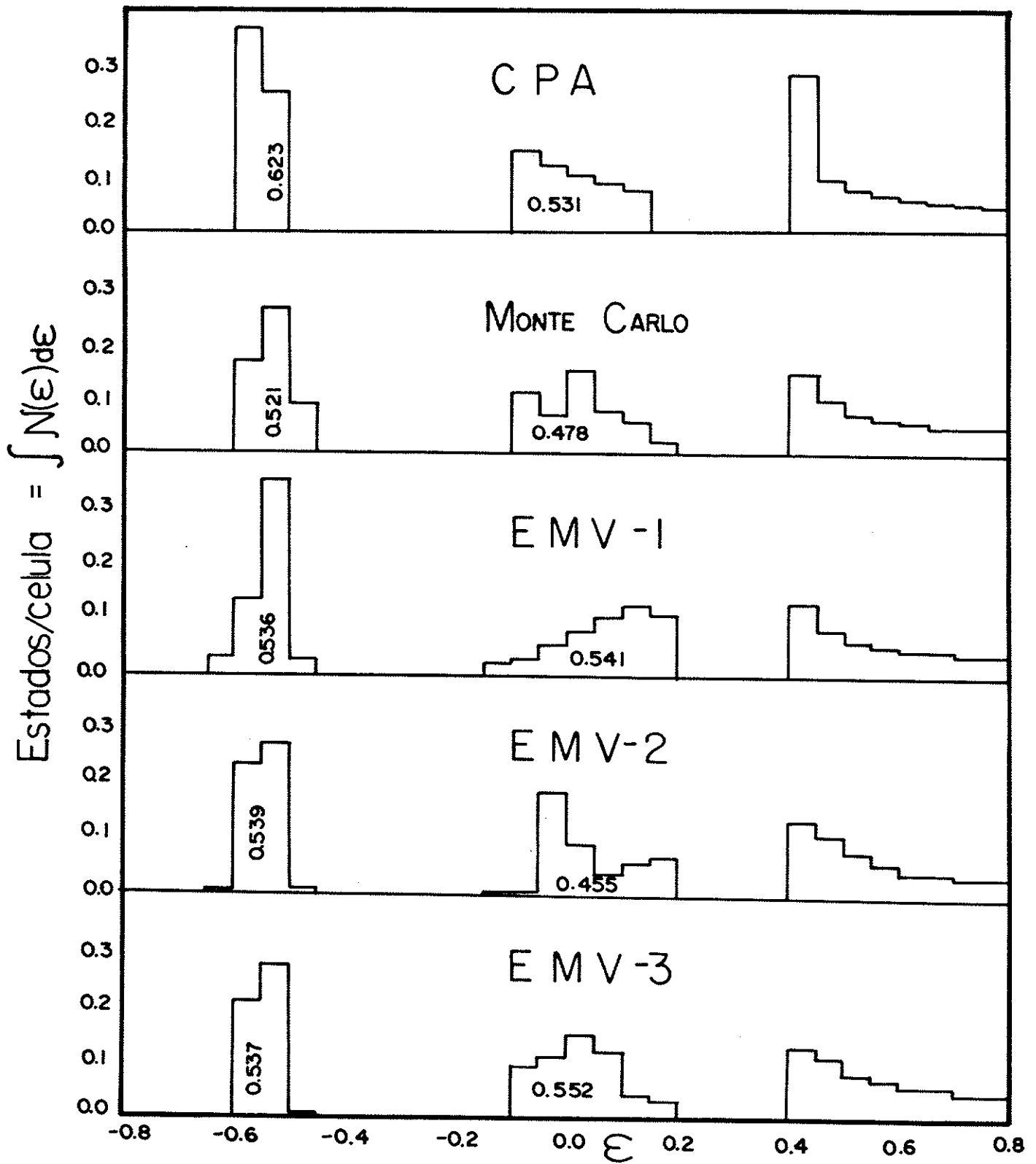


FIGURA 5. Resultados unidimensionais CPA, Monte Carlo e EMV para $\lambda = 5.0$. Vide texto.

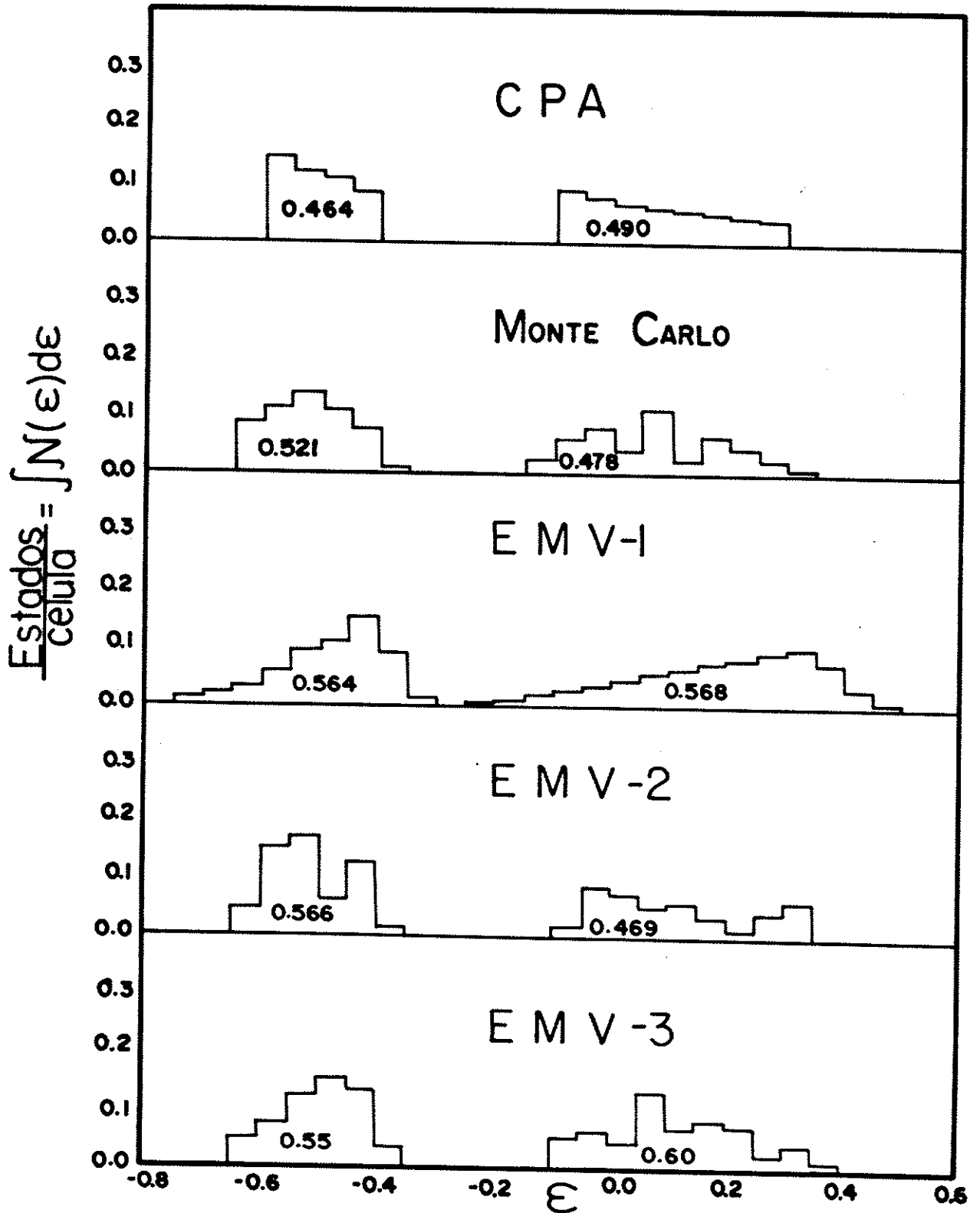


FIGURA 6. Resultados unidimensionais CPA, Monte Carlo e EMV para $l = 4.0$. Vide texto.

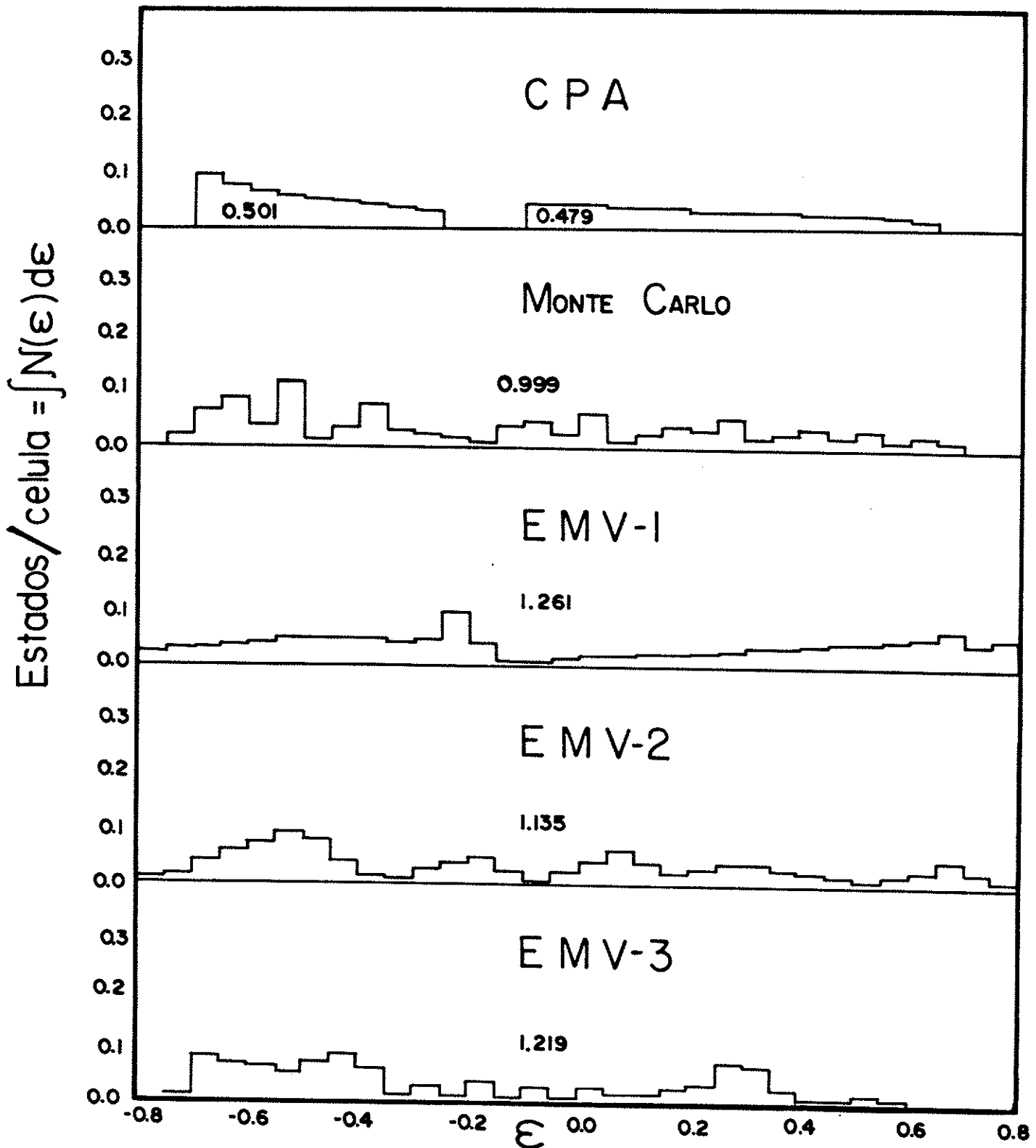


FIGURA 7. Resultados unidimensionais CPA, Monte Carlo e EMV para $\lambda = 3.0$. Vide texto.

Comparemos os resultados CPA aos Monte Carlo.

Para $\lambda = 5.0$ (Figura 5) os resultados CPA e Monte Carlo são muito similares. A estrutura da banda relativa ao potencial mais fraco entretanto parece ser pobre. O CPA tende claramente a alargar os gaps. O número de estados nas bandas de valência deve ser unitário. No Monte Carlo ele é unitário por construção. Nesse caso o CPA dá 1,154 estados. Uma diferença de 15%. Globalmente entretanto os resultados CPA são bons, nesse caso.

Para $\lambda = 4.0$ (Figura 6) globalmente os resultados são similares. A estrutura da "banda" devida ao átomo 2 é pobremente dada pelo CPA. Novamente o CPA alarga os gaps. O número de estados dado pelo CPA é 0.954. Uma diferença de 5%. De modo global os resultados continuam bons.

Para $\lambda = 3.0$ (Figura 7) o resultado CPA é muito pobre. Um largo gap irreal é introduzido. A estrutura também é pobre. O número de estados dado pelo CPA é 0.980 (bom). Globalmente o resultado é pobre.

Assim por esses três resultados pode-se ver que: mesmo um método altamente conceituado para o caso de ligas, tal como o CPA, apresenta problemas. O leitor deve estar ciente que, em hipótese alguma, tentamos concluir que o CPA é inconveniente. Um único resultado como esse não permite tal tipo de conclusão. Além do mais pode ser um caso de estudo problemático. Todavia, o resultado indica que, mesmo com o CPA, problemas podem aparecer. Outra conclusão, mais fundamentada, é que a obtenção do número correto de estados parece ser difícil.

Vamos agora comparar o método EMV-1 com o Monte Carlo. Por EMV-1 queremos dizer espalhamento múltiplo variacional com 1 átomo por célula unitária.

Para $\lambda = 5.0$, o resultado EMV-1 tem a mesma qualidade que o CPA. A estrutura dada pelo EMV-1 parece ser superior. Nota-se que o EMV-1 tende a diminuir os gaps. Obtemos 1.08 estados.

Para $\lambda = 4.0$, o resultado EMV-1 é inferior ao CPA. Os

gaps são fechados, ainda que com uma densidade muito pequena. A estrutura ainda assim é melhor que a do CPA. Obtemos 1.122 esta dos.

Para $\lambda = 3.0$ o resultado EMV-1 é superior ao CPA. A estrutura é de boa qualidade. O número de estados 1.251 entre tanto é muito elevado.

Dessas figuras dois fatos são aparentes. A estrutura da da pelo EMV-1 é de boa qualidade. Há dificuldade em prever o numero correto de estados. O fechamento de gaps é entretanto um problema tão sério quanto o aparecimento de gaps inexistentes. A grande rapidez do EMV-1 quando comparado ao CPA é o seu maior atrativo. Os resultados são animadores mas mostram que se deve proceder com cautela.

Vamos agora comparar o método EMV-2 com o Monte Carlo, com o CPA e com EMV-1. Agora temos 2 átomos por célula unitária.

Para $\lambda = 5.0$, o resultado EMV-2 é nitidamente superior ao CPA. Os gaps ainda que menores são bons. O número de esta dos 0.995 é excelente.

Para $\lambda = 4.0$, temos uma grande surpresa. O mau resul tado do EMV-1 é eliminado. O resultado obtido é de excelente qua lidade. A estrutura é muito superior à do CPA. Os gaps são bons. O número de estados 1.035 é bom (se aproximou de 1).

Para $\lambda = 3.0$, novamente um bom resultado. A estrutura é excelente. O número de estados 1.135 se aproximou da unidade.

Os resultados EMV-2 (2 átomos por célula unitária) são no mínimo surpreendentes. Globalmente, os resultados poderiam ser taxados de boa qualidade. São nitidamente superiores aos do CPA, pelo menos nos exemplos dados. Se extrapolarmos os resul tados para três dimensões obviamente chegaremos à conclusão de que o método será fortemente competitivo. Isso acentua-se ainda mais

caso nos lembremos que o tempo de um cálculo EMV será dezenas de vezes mais rápido que um cálculo CPA, num cristal (tridimensional).

Os resultados EMV-3 (3 átomos por célula unitária) também estão apresentados nas Figuras 5, 6 e 7. Uma melhoria global dos resultados seria esperada, mas tal não acontece. A estrutura melhora consideravelmente, tornando-se muito similar à dada pelo método Monte Carlo. A contagem de estados todavia, cai de qualidade. Para $\lambda = 5.0$ e $\lambda = 4.0$ o leitor pode notar que no método EMV, contrariamente ao Monte Carlo, a "banda" de energias mais altas tem mais estados do que a "banda" de energias mais baixas. Os gaps são tão bons quanto os do EMV-2.

Com base nesses exemplos podemos inferir que:

- a) A estrutura de picos dada pelo EMV é muito boa (superior à do CPA nesses casos);
- b) Com 1 átomo por célula, o EMV tende a diminuir os gaps;
- c) A contagem de estados apresenta erros da ordem de 10 a 20 por cento (geralmente para mais), em relação a um método exato.

A conclusão sobre a contagem de estados é grave. Entretanto, como vimos, ela também se aplica ao CPA. O leitor é aconselhado a ficar alerta, pois como mencionaremos nas seções 5.2 e 5.3, na literatura normalmente não são feitas citações quanto ao número de estados. Cabe lembrar que é trivial "normalizar" esse número de estados na maioria dos casos.

5.2 Breve Revisão Bibliográfica sobre Aplicações do CPA

Objetiva-se aqui fazer um breve resumo das aplicações do CPA. Há um número muito maior de trabalhos do que os aqui citados^{10,15,16}. Espera-se entretanto que as nossas citações sejam representativas, ou seja, que deêm uma visão geral das aplicações do CPA. Qualquer falha deve ser atribuída ao autor.

O formalismo tipo CPA foi introduzido por volta de 1967/68 por vários autores^{20,21}. Os primeiros resultados foram obtidos com potenciais δ em cada sítio²⁰, para ligas unidimensionais. Estes resultados, algo melhores que os ATA do mesmo autor²² (usando potenciais δ) foram animadores. Por resultados animadores entende-se uma descrição global razoável da liga. Assim, como fizemos na seção 5.1, verificava-se o aparecimento de gaps espúrios, por exemplo.

Rapidamente o método recebeu uma formulação mais rigorosa²³. Nesse artigo²³ extremamente longo, Velicky et al, usando a aproximação de um único sítio, derivaram toda a teoria para o modelo de uma única banda (single band). Nesse modelo a liga é descrita na aproximação "tight binding". O único orbital atômico $|n\rangle$ é associado a cada sítio n . Assim para um cristal puro uma única banda apareceria. A Hamiltoniana é

$$H = \sum_n |n\rangle \epsilon_n \langle n| + \sum_{n \neq m} |n\rangle t_{mn} \langle m| \equiv D + W \quad (5.8)$$

onde D é a parte diagonal de H . O modelo supõe que:

a) os elementos diagonais ϵ_n independem da composição e da configuração atômica. Isto é só tem os valores ϵ^A e ϵ^B numa liga AB, onde ϵ^A e ϵ^B seriam níveis atômicos. Note que os elementos de D são aleatórios.

b) As integrais de superposição t_{nm} ("hopping integrals")

são supostas independentes da composição. Note que, nesse aspecto, os elementos de W são translacionalmente invariantes.

Essas suposições são boas se os orbitais forem suficientemente localizados e se os potenciais atômicos não forem muito diferentes.

Sobre esse modelo, passível de resolução dentro da aproximação de um único sítio, os autores²³ obtêm um vasto número de conclusões. Conclusões essas que mostram que o CPA é a melhor das aproximações. O trabalho de Soven²⁴, novamente com Hamiltoniana "tight binding", obtêm mais conclusões sobre as potencialidades do CPA. As discussões deste autor usam exemplos para metais de transição.

Em 1970, Soven²⁵ finalmente apresenta como seria a aplicação do CPA a um sistema de potenciais "muffin-tin". Isto abre caminho para a aplicação do CPA a sistemas realísticos. Soven aplica o modelo para um sistema com "níveis s " somente, introduzindo ainda outras simplificações²⁵.

Até 1970, portanto, os cálculos CPA eram feitos com Hamiltonianas "tight-binding" e nenhuma comparação com sistemas reais fora feita. Num artigo²⁶ de 1971, Gyorffy introduz mais simplificações calculacionais no CPA. Essas simplificações suavizam o cálculo da densidade de estados. Nesse estágio, o CPA permitiria obter: densidade de estados, espectro de raios-X moles, "knight shift" e o "Mössbauer isomer shift". A comparação com resultados experimentais ainda não foi feita.

A enorme dificuldade computacional do CPA, entretanto, parece ter provocado um ressurgimento do ATA. Schwartz et al²⁷ em 1971 voltam a comparar ATA e CPA. Revendo o ATA os autores indicam que sua simplicidade e bons resultados tornam-no competitivo ao CPA. O sistema Au-Ag com um modelo de 2 bandas ("two

band model") "tight-binding" dá resultados similares com ATA e CPA. Não há comparação experimental.

Uma formulação explícita das equações ATA e CPA foi feita por Schwartz & Bansil²⁸ em 1974. O direcionamento para o uso do ATA é claro, pois os cálculos ATA realísticos parecem ser tratáveis²⁸.

O primeiro cálculo CPA "muffin-tin" para potenciais realísticos²⁹, entretanto, só apareceu em 1978. Stocks, Temmerman & Gyorffy obtiveram a densidade de estados para a liga $\text{Cu}_x\text{Ni}_{1-x}$. Assim, os primeiros resultados CPA apareceram 10 anos após seu surgimento. Neste cálculo, chamado de KKR-CPA pelos autores²⁹, a densidade de estados calculada compara-se bem com resultados de fotoemissão. Os autores são vagos com relação ao tempo envolvido. Os autores também não mencionam se tiveram ou não problemas com a contagem de estados, pois os resultados são em relação à energia de Fermi.

Na mesma época Bansil³⁰ apresenta cálculos CPA para a liga $\text{Cu}_x\text{Ni}_{1-x}$. Nesse mesmo trabalho, entretanto, um novo ATA, melhorado, é apresentado. Bansil conclui que a auto-consistência no CPA "muffin-tin" pode não ser importante na discussão de alguns aspectos do espectro eletrônico (tais como densidade de estados) de ligas de metais nobres ou de transição.

Ainda que os primeiros cálculos CPA "muffin-tin" apareçam, trabalhos usando modelos empíricos continuam a sair. Para o nosso estudo é importante citar o trabalho de Chen & Sher³¹ sobre a liga $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}_{1-y}\text{P}_y$. Esse artigo será discutido no capítulo 7. Novamente não há comparação com resultados experimentais, mas só com o método do cristal virtual¹⁷.

A mais detalhada comparação entre ATA e CPA apareceu em 1979 num trabalho de Bansil³². Neste trabalho o formalismo ATA

e CPA é melhor esclarecido. Uma versão mais elaborada do ATA é desenvolvida. As ligas $\text{Cu}_x\text{Ni}_{1-x}$ e $\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}$ são tratadas. São comparadas a densidade espectral $\langle \rho(\vec{k}, E) \rangle$, a densidade de estados $\langle \rho(E) \rangle$, as "bandas" de energia complexas, e a densidade de estados de cada componente $\langle \rho_A(E) \rangle$ $\left\{ \begin{array}{l} \text{é tal que} \\ x \langle \rho_A(E) \rangle + (1-x) \langle \rho_B(E) \rangle = \langle \rho(E) \rangle \end{array} \right.$. Bansil conclui que as soluções fornecem estados de Bloch no meio efetivo médio mais os níveis de impureza que resultariam se o átomo A (ou B) fosse colocado no meio efetivo. Bansil também conclui que a auto-consistência do CPA tem efeitos significativos nas matrizes de espalhamento. Para ondas s e p o CPA e o ATA aperfeiçoado são similares, para ondas d o CPA tende a aumentar o amortecimento dos estados eletrônicos. O espectro global (densidade de estados), entretanto, é extremamente similar no ATA e no CPA, exceto que o CPA tende a suavizá-lo. A parte imaginária da energia é muito grande nessas ligas conforme pode ser visto na referência 32.

Mesmo em 1980 certos problemas ainda persistiam no KKR-CPA³³. Derivações não rigorosas, mas utilizadas, levam a resultados não físicos. Os autores propõem que o cálculo da densidade de estados $\rho(E)$ seja feito por diferenciação da integral da densidade de estados $N(E)$ que pode ser obtida. A energia de Fermi não é determinada por contagem de estados, mas por diferença com a densidade na banda de condução, de forma que

$$N(E_F) - N(E_C) = x Z_A + (1-x) Z_B \quad (5.9)$$

onde E_C é o fundo da banda de condução e Z_A e Z_B são os elétrons de condução de A e de B. Não há comparação com a experiência.

Em 1981, Bansil et al³⁴ aplicam o ATA e o CPA à liga $\text{Cu}_x\text{Ni}_{1-x}$. Os resultados $\rho(\vec{p}, E)$ onde \vec{p} é o momentum, básica-

mente são pouco sensíveis à auto-consistência do CPA, ou seja, o ATA continua a dar resultados satisfatórios. Nesse artigo uma informação precisa de tempo computacional é fornecida. Uma iteração do CPA (ou seja, uma energia) leva cerca de 1 minuto num computador Cyber 72 (Control Data). Grosseiramente isso equivale a 5 vezes o nosso tempo (vide seção 4.6).

Cabe salientar que muitas conclusões podem ser obtidas usando-se modelos tipo CPA simplificados. O efeito do meio local no estado ligado do nitrogênio na liga $\text{GaP}_x\text{As}_{1-x}$ pode ser interpretado³⁵, e em acordo com os resultados experimentais, introduzindo-se simplificações no CPA. Hamiltonianas "tight-binding" permitem uma avaliação dos efeitos de ordem de curto alcance na densidade de estados³⁶. O modelo permite pelo menos a obtenção do sinal correto do parâmetro de ordem de curto alcance³⁶. Relacionado com o nosso estudo existe o trabalho de Zagórski & Nazarewicz³⁷. Usando uma hamiltoniana "tight-binding" e simplificações ao CPA, os autores estudam o efeito da espessura de filmes finos na densidade de estados. Os autores concluem que a espessura do filme não influencia sensivelmente a densidade de estados.

Esta rápida revisão bibliográfica do CPA permite retirar algumas conclusões. Efetivamente os cálculos CPA só começaram a cerca de 3 anos e relacionam-se com as ligas $\text{Cu}_x\text{Ni}_{1-x}$ e $\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}$. A maior parte dos cálculos não traz comparação com resultados experimentais. Problemas de cálculo não são improváveis de aparecer. Baseado em técnicas de função de Green, o método tem forte sedimentação teórica. Para certas propriedades, métodos sem auto-consistência podem ser competitivos.

5.3 Breve Revisão Bibliográfica sobre Aplicações do ATA

A introdução de um formalismo tipo ATA para ligas ocorreu cedo^{38,39}. O método começou a ser aplicado a modelos por Soven²² e Beeby⁴⁰. Soven²² usou potenciais tipo funções δ e obteve considerações a respeito da largura dos picos na densidade espectral. Beeby⁴⁰ fez os cálculos com Hamiltonianas "tight-binding". O rápido aparecimento do CPA levou o ATA a um plano secundário. Pant & Joshi⁴¹ realizam um cálculo ATA modificado, para a liga CuZn (latão β) utilizando potenciais tipo funções δ . Incluem o efeito de ordem de curto alcance no potencial. Os resultados são levemente superiores aos do cristal virtual¹⁷. Como citamos na seção anterior, o trabalho de Schwartz et al²⁷ em 1971 pende para o ATA, devido às inúmeras dificuldades do CPA.

Em 1974, quatro anos antes do CPA, surge uma importante aplicação do ATA à liga $\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}$ (latão α)⁴². Este trabalho é o mais amplo de todos no estudo de ligas desordenadas, até a época. Bansil et al⁴² usam 3 diferentes tipos de potencial de partida, na tentativa de introduzir a transferência de carga. Dois destes potenciais deixam um parâmetro livre para ajustes. A expansão do reticulado também é incluída e afeta significativamente a energia dos estados próximos ao nível de Fermi. Boa concordância com os resultados experimentais é obtida para espectro de absorção e para parâmetros associados com a parte real das bandas de energia. Concordância qualitativa é obtida para parâmetros relacionados com a parte imaginária das bandas de energia, tais como temperaturas Dingle e resistividades residuais.

Os bons resultados da referência 46 levaram a um cálculo similar para a liga $\text{Cu}_x\text{Ni}_{1-x}$ ⁴³. A qualidade global dos resultados é novamente boa. O espectro eletrônico é razoavelmente

predito em toda a faixa de concentrações. As temperaturas Dingle calculadas estão em boa concordância com resultados experimentais. Os primeiros problemas, todavia, começam a surgir. A integral da densidade de estados, num certo ponto, decresce com a energia. Isso indica que a densidade de estados em algum ponto é negativa, uma situação não-física, com certeza. Uma saída, localmente utilizável, foi encontrada.

Outra importante aplicação do ATA apareceu em 1978. Gelatt et al⁴⁴ aplicaram o ATA no estudo de hidretos não-estequiométricos de metais de transição 3d e 4d. Os resultados globalmente estão em boa concordância com dados experimentais.

O problema da obtenção de densidades de estados negativas foi levantado em 1979 por Bansil³². Isto foi conseguido com uma reformulação do ATA.

Também o ATA, usando Hamiltonianas "tight-binding" pode fornecer bons resultados⁴⁵. Huisman et al⁴⁵ aplicaram o ATA no estudo de vacâncias em TiO e TiC.

Weinberger & Podloucky⁴⁶ aplicaram o KKR-ATA relativo às ligas $U_xTh_{1-x}As$ e $U_xTh_{1-x}Sb$. Não há comparação com resultados experimentais.

Como podemos ver, da pequena revisão bibliográfica acima, o ATA ainda é fortemente competitivo com o CPA. Os resultados ATA globalmente são de boa qualidade. As referências 42, 43 e 44 sobressaem pela comparação com resultados experimentais, um fato que não aparece nos poucos cálculos CPA. Todavia, a técnica CPA, sendo conceitualmente mais rigorosa, é muito mais utilizada.

A oportunidade de um novo método de cálculo, pode neste ponto ser questionada, pois parece que agora o ATA e o CPA estão no melhor de sua fase. A derivação diferente do método do espa-

lhamento múltiplo variacional (EMV), a sua simplicidade, a possibilidade da introdução de ordem de curto alcance, não deixam de ser atrativos. Outro que substituir o CPA e o ATA, o EMV viria a complementá-los oferecendo uma alternativa de cálculo. Alguns cálculos representativos, usando o EMV, mostrarão ou não a sua utilidade.

- VI -

RESULTADOS PARA A LIGA DESORDENADA $Ga_{1-x}In_xAs_{1-y}P_y$

6.1 Cálculos para os Cristais GaAs e InP

Como mencionamos na seção 4.1, para a obtenção do potencial de partida, ajustaremos propriedades dos cristais GaAs e InP. Para facilidade de acompanhamento, dividiremos a apresentação em várias subseções.

6.1.1 Estrutura cristalina

Os semicondutores GaAs e InP apresentam a estrutura cúbica do ZnS (zincblende). Na figura 8 vemos uma célula convencional com 4Ga e 4As. Cada átomo tem 4 vizinhos dissimilares, dispostos nos vértices de um tetraedro regular. Fixando-se, p.ex. o Ga, os átomos de As estariam deslocados de $\frac{1}{4}$ da diagonal da célula convencional. Esta estrutura distingue-se da estrutura do diamante por não apresentar simetria de inversão.

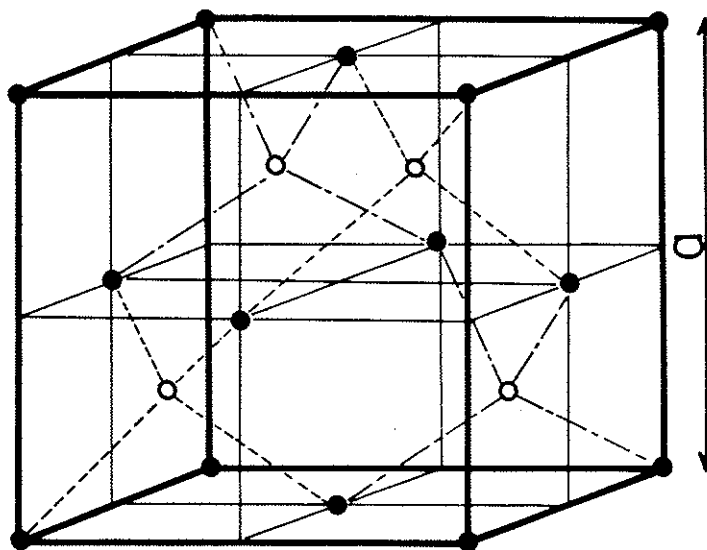


FIGURA 8. Célula convencional do GaAs. a é o parâmetro da rede.

Assim temos uma rede espacial cúbica de faces centradas com uma base. O grupo espacial⁴⁷ é T_d^2 ($F\bar{4}3m$). O grupo pontual

associado é T_d . O grupo T_d^2 é um grupo espacial simórfico, isto é, as operações do grupo espacial, correspondendo a uma translação nula são idênticas às operações do grupo pontual (T_d). A célula primitiva tem então 1 átomo, mais uma base associada.

$$\text{Ga} \rightarrow 0 \vec{a}_1 + 0 \vec{a}_2 + 0 \vec{a}_3$$

$$\text{base As} \rightarrow \frac{1}{4} \vec{a}_1 + \frac{1}{4} \vec{a}_2 + \frac{1}{4} \vec{a}_3$$

onde $\vec{a}_1 = \frac{a}{2} (\vec{j} + \vec{k})$; $\vec{a}_2 = \frac{a}{2} (\vec{i} + \vec{k})$; $\vec{a}_3 = \frac{a}{2} (\vec{i} + \vec{j})$ são os vetores primitivos da rede direta.

Se circundarmos cada átomo por uma esfera de raio ("muffin-tin") a $\sqrt{3}/8$, o volume das esferas será apenas 34% do volume total. Assim a região interesférica ocupará no mínimo 66% do volume total.

Para o GaAs⁴⁸ $a = 5.6536 \text{ \AA} = 10.6865 a_0$, onde a_0 é o raio de Bohr, e para o InP⁴⁸ $a = 5.8696 \text{ \AA} = 11.0957 a_0$, ambos a 300 K.

6.1.2 Simetria

As propriedades de simetria do grupo T_d^2 estão ricamente citadas na referência 47, assim não entraremos em detalhes. O leitor deve se remeter à referência 47 para qualquer dúvida sobre notação.

A figura 9 mostra a zona de Brillouin correspondente ao grupo T_d^2 com todos os pontos de simetria na notação BSW (Bouckaert, Smoluchowski e Wigner)⁴⁷.

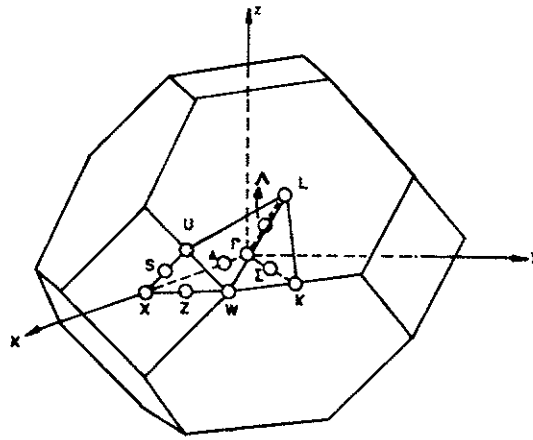


FIGURA 9. Zona de Brillouin. Grupo T_d^2 . Notação BSW⁴⁷.

Na tabela I listamos todos os pontos de simetria, mais o ponto de Baldereschi⁵ em unidades de $2\pi/a$.

A referência 47 traz todas as tabelas de caracteres e matrizes para todas as representações irredutíveis do grupo do vetor de onda. Com isso, em princípio, podemos aplicar os operadores de projeção a funções quaisquer e obter as funções de base de cada representação irredutível. Essas funções de base relacionam-se com as harmônicas esféricas reais através da equação (4.24), assim obtêm-se a matriz $U_{\rho, \sigma}^{(\lambda)}$. No caso do grupo T_d^2 a maior parte das representações irredutíveis é unidimensional, o que permite procedimentos mais simples (por tentativas). Os fatores de simetria foram cuidadosamente verificados para assegurar que estão livres de erros grosseiros. Numericamente, um excelente teste é recalcular o nível sem simetria, e verificar que todas as probabilidades $Q_{a, \ell}^{(\alpha)}$ da equação (4.15) permanecem inalteradas.

Na seção 4.5 vimos que, para pontos na fronteira da zona de Brillouin, devíamos usar um subgrupo do vetor de onda tal que $e^{i\vec{g} \cdot \vec{b}_a} = 1$ (equação (4.35)). Vamos exemplificar para o ponto W.

No ponto W temos $\vec{k} = 1 \vec{i} + \frac{1}{2} \vec{j} + 0 \vec{k}$ em unidades de $2\pi/a$.

T A B E L A I

Pontos de simetria, ponto de Baldereschi, representações irredutíveis. Grupo T_d^2 . Notação da referência 47. As coordenadas estão em unidades de $2\pi/a$.

G R U P O T_d^2					
Ponto de simetria	Coordenadas			Restrições	Representações irredutíveis
	x	y	z		
Γ	0	0	0		$\Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_{12}, \Gamma_{25}, \Gamma_{15}$
X	1	0	0		X_1, X_2, X_3, X_4, X_5
Δ	u	0	0	$u < 1$	$\Delta_1, \Delta_2, \Delta_3, \Delta_4$
W	1	1/2	0		W_1, W_2, W_3, W_4
Z	1	u	0	$u < 1/2$	Z_1, Z_2
K	3/4	3/4	0		K_1, K_2
Σ	u	u	0	$u < 3/4$	Σ_1, Σ_2
L	1/2	1/2	1/2		L_1, L_2, L_3
Λ	u	u	u	$u < 1/2$	$\Lambda_1, \Lambda_2, \Lambda_3$
U	1	1/4	1/4		U_1, U_2
S	1	u	u	$u < 1/4$	S_1, S_2
Baldereschi	0.6223	0.2953	0		sem simetria

As operações de simetria no ponto W são⁴⁷

R_1 a qual faz x, y, z ir em x, y, z

R_3 a qual faz x, y, z ir em $-x, y, -z$

R_{15} a qual faz x, y, z ir em $-z, -y, x$

e R_{16} a qual faz x, y, z ir em $z, -y, -x$

Pela equação (4.29)

$$\begin{aligned}\vec{g}_1 &= R_1 \vec{k} - \vec{k} = \frac{2\pi}{a} \left(1, \frac{1}{2}, 0 \right) - \frac{2\pi}{a} \left(1, \frac{1}{2}, 0 \right) \\ &= \frac{2\pi}{a} (0, 0, 0)\end{aligned}$$

$$\therefore \vec{g}_1 \cdot \vec{b}_{a1} = 0 \quad \vec{b}_{a1} = \vec{b}_{Ga} = \frac{a}{4} (0, 0, 0)$$

$$\therefore \vec{g}_1 \cdot \vec{b}_{a2} = 0 \quad \vec{b}_{a2} = \vec{b}_{As} = \frac{a}{4} (1, 1, 1)$$

$$\begin{aligned}\vec{g}_2 &= R_3 \vec{k} - \vec{k} = \frac{2\pi}{a} \left(-1, \frac{1}{2}, 0 \right) - \frac{2\pi}{a} \left(1, \frac{1}{2}, 0 \right) \\ &= \frac{2\pi}{a} (-2, 0, 0)\end{aligned}$$

$$\therefore \vec{g}_2 \cdot \vec{b}_{a1} = 0$$

$$\therefore \vec{g}_2 \cdot \vec{b}_{a2} = -\pi$$

$$\begin{aligned}\vec{g}_3 &= R_{15} \vec{k} - \vec{k} = \frac{2\pi}{a} \left(0, -\frac{1}{2}, 1 \right) - \frac{2\pi}{a} \left(1, \frac{1}{2}, 0 \right) \\ &= \frac{2\pi}{a} (-1, -1, 1)\end{aligned}$$

$$\therefore \vec{g}_3 \cdot \vec{b}_{a1} = 0$$

$$\therefore \vec{g}_3 \cdot \vec{b}_{a2} = \pi/2$$

$$\begin{aligned}\vec{g}_4 &= R_{16} \vec{k} - \vec{k} = \frac{2\pi}{a} \left(0, -\frac{1}{2}, -1 \right) - \frac{2\pi}{a} \left(1, \frac{1}{2}, 0 \right) \\ &= \frac{2\pi}{a} (-1, -1, -1)\end{aligned}$$

$$\therefore \vec{g}_4 \cdot \vec{b}_{a1} = 0$$

$$\therefore \vec{g}_4 \cdot \vec{b}_{a2} = 3\pi/2$$

Assim o subgrupo do vetor de onda tal que, no ponto W e $e^{i\vec{g} \cdot \vec{b}_{ai}} = 1$ para todos os \vec{b}_{ai} , é formado pela única operação que forneceu $\vec{g} \cdot \vec{b}_{ai} = 2n\pi$ ($i = 1$ ou 2), ou seja R_1 , que é justamente o grupo sem simetria. Assim ao passar o programa, devemos fazê-lo sem simetria. Nesse caso, entretanto, não saberíamos diferenciar um nível como sendo W_1, W_2, W_3, W_4 . A tabela de caracteres⁴⁷ pode nos dar mais informações (vide tabela II).

Para saber, por exemplo, quantas vezes P_{Ga} está em W_1 , aplica-se a fórmula¹⁹

$$\begin{aligned} n_{\text{vezes}} &= \frac{1}{\text{Número de operações do grupo}} \sum_{\text{todas operações}} \chi^*(P_{Ga}) \chi(W_1) \\ &= \frac{1}{4} \left(3 \times 1 - 1 \times 1 - 1 \times 1 - 1 \times 1 \right) = 0 \end{aligned} \quad (6.1)$$

com idêntico procedimento nos demais casos.

Obteríamos que:

- em um nível W_1 aparecerão $s_{Ga}, p_{As}, d_{Ga}, d_{As}$
- em um nível W_2 aparecerão $p_{Ga}, p_{As}, 2d_{Ga}, d_{As}$
- em um nível W_3 aparecerão $s_{As}, p_{Ga}, d_{Ga}, d_{As}$
- em um nível W_4 aparecerão $p_{Ga}, p_{As}, d_{Ga}, 2d_{As}$

Assim verificando-se os $Q_{a,\ell}^{(\alpha)}$ identificaremos os níveis de acordo com sua representação irredutível (exceto W_2 e W_4 que, no caso, não podem ser identificados por esse critério).

O mesmo procedimento global aplica-se aos pontos X, K, L, Z, S, U .

TABELA II

Tabela de Caracteres. Ponto W.

P O N T O W				
R_1 x,y,z	R_3 -x,y,-z	R_{15} -z,-y,x	R_{16} z,-y,-x	OBSERVAÇÕES
1	1	1	1	w_1
1	1	-1	-1	w_2
1	-1	i	-i	w_3
1	-1	-i	i	w_4
1	1	1	1	$e^{i\vec{g}_1 \cdot \vec{b}_{Ga,e}} e^{i\vec{g}_2 \cdot \vec{b}_{Ga,e}} e^{i\vec{g}_3 \cdot \vec{b}_{Ga,e}} e^{i\vec{g}_4 \cdot \vec{b}_{Ga,e}}$
1	-1	i	-i	$e^{i\vec{g}_1 \cdot \vec{b}_{As,e}} e^{i\vec{g}_2 \cdot \vec{b}_{As,e}} e^{i\vec{g}_3 \cdot \vec{b}_{As,e}} e^{i\vec{g}_4 \cdot \vec{b}_{As,e}}$
1	1	1	1	função tipo "s" (simetria esférica)
1	1	1	1	$s_{Ga} = s \times e^{i\vec{g} \cdot \vec{b}_{Ga}}$
1	-1	i	-i	$s_{As} = s \times e^{i\vec{g} \cdot \vec{b}_{As}}$
3	-1	-1	-1	função tipo "p" (as três)*
3	-1	-1	-1	$p_{Ga} = p \times e^{i\vec{g} \cdot \vec{b}_{Ga}}$
3	1	-i	i	$p_{As} = p \times e^{i\vec{g} \cdot \vec{b}_{As}}$
5	1	-1	-1	função tipo "d" (as cinco)*
5	1	-1	-1	$d_{Ga} = d \times e^{i\vec{g} \cdot \vec{b}_{Ga}}$
5	-1	-i	i	$d_{As} = d \times e^{i\vec{g} \cdot \vec{b}_{As}}$

* O caracter é dado por

$$\chi = \frac{\text{sen}(\ell + 1/2) \theta}{\text{sen}\theta/2}$$

onde θ é o ângulo de rotação (R_3 , $\theta = \pi$, R_{15} , $\theta = \pi/2$, R_{16} , $\theta = \pi/2$) ou por

$$\chi = (-1)^l \frac{\text{sen}(l + 1/2) \theta}{\text{sen}\theta/2}$$

se a operação for equivalente a uma inversão seguida de outra operação.

6.1.3 Valores experimentais para ajustes

A questão de quais valores ou propriedades devem ser usadas para ajustes, é completamente aberta. O que ajustar, depende das facilidades do método empregado. A maior parte dos ajustes é feita por comparação com algum tipo de espectro óptico (refletividade, fotoemissão, fotoluminescência, por exemplo). A facilidade com que o ajuste pode ser feito é importante.

Um valor de considerável importância em semicondutores é o do "gap" (banda proibida), entre o topo da banda de valência e o fundo da banda de condução. A informação sobre a posição dos níveis, em relação ao topo da banda de valência, pode ser encontrada, em maior ou menor detalhe, em várias referências⁴⁸⁻⁵⁷ (principalmente na referência 57).

Na figura 10 apresentamos a estrutura de níveis no ponto Γ , a qual foi utilizada nos ajustes. Ao contrário de pretender ajustar todos os níveis (o que é possível, usando-se estratégias tipo pseudopotencial), optou-se por um ajuste fino do gap (2%) e "valores razoáveis" (5%) para as bandas "4s do As" e "3s do P". As bandas "d" do Ga e do In foram acertadas dentro do possível (20%).

Para nós, além da estrutura eletrônica global, um parâmetro topológico como a massa efetiva $m^* = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial k^2} \right)^{-1}$ também teria grande importância. A massa efetiva relaciona-se com a mobilida-

de μ através da relação⁵⁸⁻⁶² $\mu = \frac{e\tau}{m^*}$. Além disso, valores da massa efetiva para ligas quaternárias existem em literatura^{60,61}. Assim também procurou-se ajustar a massa efetiva do GaAs e do InP com os valores existentes (vide tabela III), na esperança que, um bom resultado para esses compostos, leve a um bom resultado para a liga quaternária.

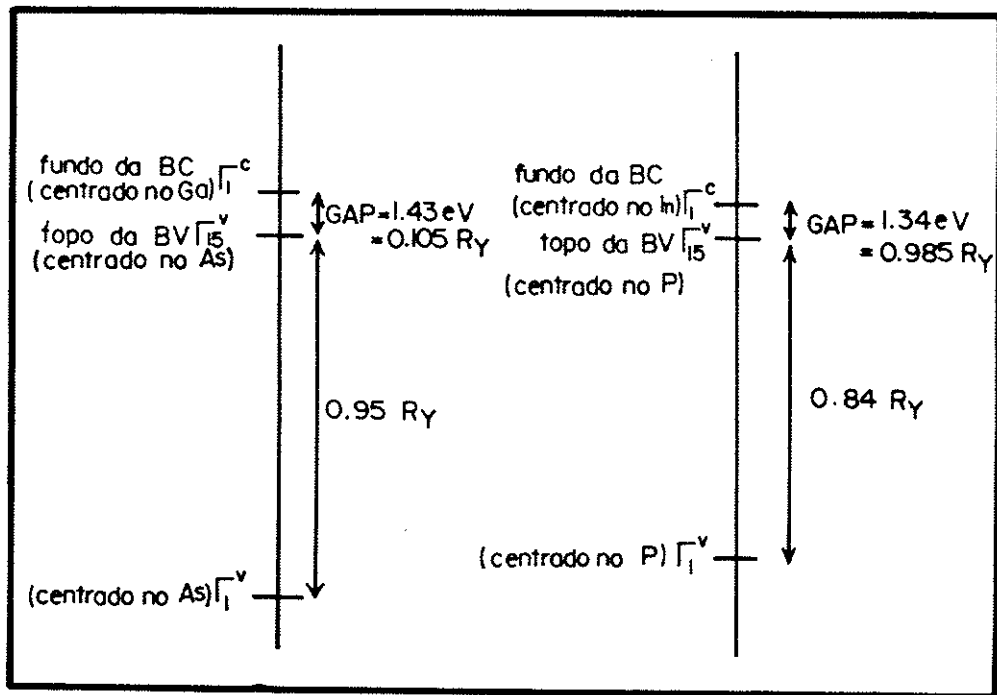


FIGURA 10. Valores experimentais dos principais níveis do GaAs e do InP no ponto Γ ⁴⁸⁻⁵⁷ a 300 K. O nível 3d do Ga está em $-1.40 Ry$ e o nível 4d do In está em $-1.24 Ry$ (relativos ao topo da banda de valência (BV)). Veja comentários no texto.

T A B E L A III

Massas efetivas do GaAs e InP (1ª banda de condução).
Valores da referência 59.

Composto	m^*/m_e
GaAs	0.068
InP	0.073

Temos um sentimento de que, valores calculados com erros até 30% nas massas efetivas poderiam ser considerados aceitáveis para estimar corretamente a mobilidade devida a desordem⁶⁰⁻⁶².

6.1.4 Problemas com os ajustes

Como citamos, a estrutura zincblende tem um fator de empacotamento baixo, 34%. Assim, em favor da segurança, que as esferas "muffin-tin" se toquem, é altamente desejável. Esta simples afirmação é problemática no nosso caso. O InP tem um parâmetro da rede maior do que o GaAs. Isso levaria ao uso de diferentes raios "muffin-tin" para Ga e In, e para As e P. Mas, como citado adiante, a liga estudada $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}_{1-y}\text{P}_y$ tem o mesmo parâmetro da rede⁴⁸ que o InP ("lattice matched"). A substituição atômica exige mesmos raios "muffin-tin" para Ga e In, por exemplo. Assim se usássemos raios diferentes para Ga e In, determinássemos os parâmetros de ajuste, ao implementarmos a liga pelo menos um dos raios seria alterado.

A situação do parágrafo anterior é crítica pois os valores dos parâmetros δ_2 , δ_3 e l dependem fortemente do raio "muffin-tin". Esta dependência é muito forte, a ponto de fazer com que gaps bem ajustados (2%) deem desvios de 30% para alterações de 10% no raio "muffin-tin". Como o GaAs tem parâmetro da rede inferior ao InP, a única saída é adotar para o InP os mesmos raios que para o GaAs. Assim no InP as esferas "muffin-tin" não se tocam. Um ajuste mais difícil é portanto previsto para o InP.

Adotamos $R_{\text{Ga}} = R_{\text{As}} = 2.31369 a_0$ (esferas se tocando). O mesmo para o InP (esferas não se tocam). Isto fornece um raio consideravelmente pequeno para o In⁴⁷.

Com relação a equação (4.2) adotamos:

- para Ga e In, $Z_{val} = 3$ ($4s^2 4p^1$ e $5s^2 5p^1$)

- para As e P, $Z_{val} = 5$ ($4s^2 4p^3$ e $5s^2 5p^3$)

O método variacional¹⁸ fornece:

- para Ga, $\delta_2 = 2.010$, $\delta_3 = 0.51611$

- para As, $\delta_2 = 2.031$, $\delta_3 = 0.65414$

- para In, $\delta_2 = 2.22684$, $\delta_3 = 0.368$

- para P, $\delta_2 = 1.61945$, $\delta_3 = 0.700$

Estes valores devem ser entendidos como ponto de partida razoável para os ajustes. Os valores de δ_2 são significativos quanto ao posicionamento das bandas "d". O uso de δ_2 incorreto força a banda "3d" do Ga, por exemplo, a se misturar com a banda "4s" do As. Isso é o principal guia de ajuste. Ainda que a unicidade do ajuste não possa ser provada, ela é muito aparente para quem faz os cálculos. Assim os valores finais ajustados dificilmente serão melhorados. O ajuste do InP foi mais problemático que o GaAs, e a variação dos δ ajustados para os δ iniciais é grande.

Aparentemente com 4 (ou 6) parâmetros (δ_{2Ga} , δ_{3Ga} , I_{Ga} , δ_{2As} , δ_{3As} , I_{As} , por exemplo) conseguiríamos ajustar pelo menos 4 valores, a saber: o gap, a largura da banda de valência, o nível d mais próximo e a massa efetiva m^* . Muito cedo entretanto, ficou claro que isto não seria possível. A massa efetiva e o gap estavam intimamente relacionados, uma mudança favorável de um deles afetava desfavoravelmente o outro (quaisquer que fossem δ_2 e δ_3). Isso não seria ruim se um ponto ótimo entre ambos fosse possível (por exemplo, 20% de erro para cada um). A situação

é, infelizmente, muito mais dramática.

Se acertarmos o gap (2% de erro no máximo) obtemos:

- para o GaAs, m^* em torno de 0.13
- para o InP, m^* em torno de 0.15,

mas, comparando-se com a tabela III, isso significa um erro da ordem de 100% em m^* ! Esse é um erro grande de modo a impedir o uso de m^* calculado. Mas se acertarmos m^* , o erro no gap é da mesma ordem. Assim temos que prescindir de um dos ajustes, ainda que ambos sejam igualmente importantes.

Tentativas foram feitas no sentido de contornar o problema. O potencial V_{II} foi alterado, isto não surtiu efeito, pois a tendência permaneceu. O exchange^{7,19} (usamos $\alpha = 0.71$) também influi significativamente no gap⁶³. As variações de α são entretanto insuficientes para melhorar significativamente o resultado. O parâmetro l , relacionado na equação (4.3), para valores fisicamente significativos⁴⁷, afeta muito pouco os cálculos.

Em vista desses resultados, tivemos de abandonar o ajuste de m^* no GaAs e no InP, e em consequência m^* da liga quaternária ficará em aberto. Isto limitará sensivelmente a comparação com resultados experimentais.

Esta situação aparentemente só pode ser explicada pela má qualidade do potencial tipo "muffin-tin" para esses compostos^{3,4,19}. A situação nesse caso parece ser mais crítica no InP, pois devido ao raio adotado, boa parte da carga ficará na região II. Na situação real ela se concentraria em torno das ligações tetraédricas. Na obtenção de V_{II} , a violenta "diluição" do potencial (mais de 66% do espaço pertence à região II) destrói parcialmente essa realidade.

Para tranquilizar o leitor, talvez valha a pena lembrar que a massa efetiva é um "detalhe fino" no cálculo de bandas. Propriedades topológicas corretas da superfície de Fermi também não são fáceis de serem obtidas, necessitando normalmente de melhoramentos nos métodos de cálculo^{64,65}.

6.1.5 Resultados finais para GaAs e InP

Com o abandono do ajuste da massa efetiva, os parâmetros finais de ajuste foram:

- para o Ga, $\delta_2 = 2.140$, $\delta_3 = 0.550$
- para o As, $\delta_2 = 2.031$, $\delta_3 = 0.488$
- para o In, $\delta_2 = 2.285$, $\delta_3 = 0.075$
- para o P, $\delta_2 = 1.640$, $\delta_3 = 0.8425$

Os cálculos, como citamos, usaram

$$R_{\text{Ga}} = R_{\text{As}} = R_{\text{In}} = R_{\text{P}} = 2.31369 a_0$$

$$\alpha_{\text{Ga}} = \alpha_{\text{As}} = \alpha_{\text{In}} = \alpha_{\text{P}} = \alpha_{\text{região II}} = 0.71$$

No final da construção do potencial cristalino, é realizada uma mudança do zero de energia de modo a colocar $V_{\text{II}} = -2.0 R_y$, tanto para o GaAs como para o InP. A saída do programa fornece as derivadas logarítmicas vezes R_a^2 (equação (4.7)).

Com esses resultados finais, as bandas de energia completas para o GaAs e o InP foram obtidas pelo programa KKR. Além dos níveis de energias, as cargas em cada esfera para cada ℓ também são obtidas. Esta informação é de considerável importância pois, além de permitir segura identificação dos níveis, permite acompanhar em detalhe os cálculos. Se algum detalhe não físico ocorrer¹⁹, é muito provável que ele possa ser descoberto a-

través do acompanhamento das cargas em cada esfera, para cada ℓ . Uma informação de qualidade superior a essa, seria dada por gráfi-
cos da densidade de carga em vários planos^{19,65}, a qual deveria a
presentar as propriedades das ligações tetraédricas covalentes. Em
alguns casos^{19,45}, é possível o cálculo de propriedades relaciona-
das com a função de onda sobre o núcleo de um átomo em particular,
o que representa uma sofisticação superior em termos de informação.

Nas tabelas IV e V apresentamos em detalhes, os resulta-
dos dos cálculos para o GaAs e para o InP.

Estas tabelas foram construídas com os seguintes crité-
rios:

a) O nível 3d do Ga não foi incluído; ele se situa em
- 3.674 Ry (Γ_{12} , Γ_{15}) e forma uma faixa bastante achatada. O ní-
vel 4d do In também não foi incluído; se situa em - 3.598 Ry
(Γ_{12} , Γ_{15}) e também forma faixa bastante achatada.

b) A quarta casa decimal só é incluída nos níveis Γ_{15} e
 Γ_1 que fornecem o gap, se necessário, ou quando a separação para
identificação de dois níveis diferentes assim o exigir.

c) Tanto nas energias quanto nas probabilidades o quar-
to decimal foi aproximado para 1×10^{-3} se maior ou igual a 5 e
foi truncado se for menor que 5. Assim um número igual a 0.000 a-
penas indica que a probabilidade é menor que 5×10^{-4} , mas NÃO é
nula.

d) Nas colunas das probabilidades, um traço indica que
para a referida simetria não há função de base para o valor de ℓ
em questão, assim a probabilidade é identicamente nula para esse
 ℓ .

e) A identificação da 2ª banda de condução (usualmente
feita pelas probabilidades) nem sempre está livre de ambiguidade.
Provavelmente alguns níveis da 3ª banda de condução estão mistura-
dos. A maior parte de dados experimentais da 2ª banda entretanto
refere-se aos pontos Γ , Δ , X ⁵⁵ os quais parecem ser razoáveis
no cálculo. O nosso interesse primário está na 1ª banda de condu-
ção, assim não insistimos nesse ponto, visto que também demanda -
ria um grande custo computacional.

TABELA IV

Resultados para GaAs

ENERGIA Ry	SIME TRIA	DE- GEN.	ESFERA DO Ga			ESFERA DO As			Q_{11}	ENERGIA Ry	SIME TRIA	DE- GEN.	ESFERA DO Ga			ESFERA DO As			Q_{11}
			$\rho l = 0$	$\rho l = 1$	$\rho l = 2$	$\rho l = 0$	$\rho l = 1$	$\rho l = 2$					$\rho l = 0$	$\rho l = 1$	$\rho l = 2$				
-3.222	Γ_1	1	0.089	—	—	0.729	—	—	0.182	-3.153	K_1	1	0.003	0.025	0.017	0.818	0.000	0.000	0.137
-2.3036	Γ_{15}	3	—	0.045	0.030	—	0.725	0.002	0.198	-2.605	K_1	1	0.413	0.002	0.001	0.002	0.317	0.009	0.256
-2.1999	Γ_1	1	0.614	—	—	0.181	—	—	0.205	-2.424	K_1	1	0.000	0.117	0.008	0.000	0.577	0.001	0.297
-1.731	Γ_{15}	3	—	0.488	0.002	—	0.028	0.115	0.367	-2.373	K_2	1	—	0.108	0.011	—	0.636	0.002	0.243
										-1.972	K_1	1	0.321	0.021	0.008	0.007	0.383	0.041	0.219
										-1.734	K_1	1	0.013	0.264	0.023	0.023	0.105	0.060	0.512
										-1.521	K_2	1	—	0.466	0.010	—	0.148	0.077	0.299
										-1.498	K_1	1	0.000	0.504	0.014	0.036	0.103	0.022	0.321
-3.172	BALDERESCHI	1	0.030	0.018	0.013	0.788	0.001	0.000	0.150	-3.198	A_1	1	0.063	0.008	0.006	0.753	0.001	0.000	0.169
-2.564		1	0.357	0.014	0.006	0.028	0.337	0.007	0.251	-2.490	A_1	1	0.259	0.036	0.011	0.047	0.391	0.005	0.251
-2.391		1	0.006	0.104	0.012	0.000	0.606	0.002	0.270	-2.322	A_3	2	—	0.066	0.024	—	0.698	0.002	0.210
-2.356		1	0.002	0.094	0.015	0.000	0.651	0.003	0.235	-2.080	A_1	1	0.399	0.039	0.003	0.076	0.258	0.014	0.211
-1.994		1	0.351	0.011	0.006	0.023	0.397	0.027	0.185	-1.688	A_3	2	—	0.467	0.008	—	0.054	0.110	0.361
-1.736		1	0.000	0.355	0.015	0.038	0.038	0.062	0.492	-1.679	A_1	1	0.014	0.336	0.011	0.030	0.117	0.064	0.428
-1.619		1	0.001	0.352	0.021	0.004	0.096	0.099	0.427										
-1.562		1	0.000	0.454	0.014	0.007	0.125	0.081	0.319										
-3.190	A_1	1	0.054	0.011	0.008	0.763	0.001	0.000	0.163	-3.170	L_1	1	0.028	0.018	0.013	0.792	0.000	0.000	0.149
-2.504	A_1	1	0.314	0.016	0.012	0.051	0.364	0.006	0.237	-2.597	L_1	1	0.317	0.033	0.000	0.011	0.347	0.005	0.287
-2.350	A_3	1	—	0.090	0.017	—	0.658	0.003	0.232	-2.338	L_3	2	—	0.083	0.019	—	0.679	0.002	0.217
-2.350	A_4	1	—	0.090	0.017	—	0.658	0.003	0.232	-2.068	L_1	1	0.376	0.057	0.003	0.057	0.217	0.030	0.260
-2.030	A_1	1	0.372	0.009	0.010	0.040	0.373	0.020	0.176	-1.663	L_3	2	—	0.420	0.017	—	0.062	0.111	0.390
-1.786	A_1	1	0.000	0.381	0.006	0.043	0.001	0.069	0.500	-1.537	L_1	1	0.017	0.260	0.017	0.017	0.282	0.000	0.407
-1.610	A_3	1	—	0.458	0.010	—	0.109	0.100	0.323										
-1.610	A_4	1	—	0.458	0.010	—	0.109	0.100	0.323										
-3.152	W_3	1	—	0.026	0.018	0.821	—	0.000	0.135	-3.152	S_1	1	0.000	0.026	0.018	0.820	0.000	0.000	0.136
-2.605	W_1	1	0.426	—	0.000	—	0.313	0.010	0.251	-2.612	S_1	1	0.409	0.000	0.002	0.000	0.320	0.008	0.261
-2.418	$W_2(W_4)$	1	—	0.105	0.012	—	0.594	0.000	0.289	-2.402	S_1	1	0.001	0.117	0.007	0.000	0.600	0.001	0.274
-2.399	$W_2(W_4)$	1	—	0.125	0.005	—	0.593	0.003	0.274	-2.384	S_2	1	—	0.115	0.008	—	0.624	0.001	0.252
-1.942	W_1	1	0.330	—	0.004	—	0.466	0.036	0.164	-1.988	S_1	1	0.325	0.004	0.012	0.001	0.367	0.047	0.243
-1.685	$W_2(W_4)$	1	—	0.192	0.037	—	0.168	0.067	0.536	-1.797	S_1	1	0.002	0.286	0.024	0.036	0.025	0.060	0.567
-1.614	W_3	1	—	0.508	0.010	0.064	—	0.029	0.389	-1.471	S_2	1	—	0.488	0.008	—	0.178	0.060	0.266
-1.518	$W_2(W_4)$	1	—	0.380	0.028	—	0.029	0.138	0.425	-1.470	S_1	1	0.003	0.479	0.010	0.010	0.150	0.054	0.294
-3.171	Σ_1	1	0.029	0.018	0.013	0.789	0.001	0.000	0.150	-3.153	U_1	1	0.003	0.025	0.017	0.818	0.000	0.000	0.137
-2.567	Σ_1	1	0.355	0.018	0.004	0.025	0.337	0.007	0.254	-2.605	U_1	1	0.413	0.002	0.001	0.002	0.317	0.009	0.256
-2.404	Σ_1	1	0.008	0.105	0.011	0.001	0.590	0.002	0.283	-2.424	U_1	1	0.000	0.117	0.008	0.000	0.577	0.001	0.297
-2.339	Σ_2	1	—	0.084	0.019	—	0.676	0.002	0.219	-2.373	U_2	1	—	0.108	0.011	—	0.636	0.002	0.243
-1.998	Σ_1	1	0.349	0.033	0.003	0.032	0.369	0.025	0.189	-1.972	U_1	1	0.321	0.021	0.008	0.007	0.383	0.041	0.219
-1.653	Σ_1	1	0.009	0.329	0.015	0.006	0.106	0.094	0.441	-1.734	U_1	1	0.013	0.264	0.023	0.023	0.105	0.060	0.512
-1.632	Σ_2	1	—	0.465	0.009	—	0.083	0.099	0.344	-1.521	U_2	1	—	0.466	0.010	—	0.148	0.077	0.299
-1.629	Σ_1	1	0.001	0.317	0.027	0.040	0.110	0.039	0.466	-1.498	U_1	1	0.000	0.504	0.014	0.036	0.103	0.022	0.321
-3.152	X_3	1	—	0.026	0.017	0.818	—	0.000	0.139	-3.152	Z_2	1	—	0.026	0.018	0.820	0.000	0.000	0.135
-2.614	X_1	1	0.405	—	0.002	—	0.322	0.008	0.263	-2.610	Z_1	1	0.414	0.000	0.001	—	0.318	0.009	0.258
-2.388	X_5	2	—	0.117	0.008	—	0.620	0.001	0.254	-2.403	Z_1	1	0.002	0.110	0.010	—	0.605	0.001	0.272
-2.388										Z_2	1	—	0.122	0.006	0.000	0.608	0.002	0.262	
-2.002	X_1	1	0.329	—	0.015	—	0.345	0.050	0.260	-1.973	Z_1	1	0.326	0.002	0.010	—	0.400	0.044	0.218
-1.821	X_3	1	—	0.293	0.023	0.040	—	0.061	0.583	-1.775	Z_2	1	—	0.284	0.026	0.034	0.039	0.059	0.558
-1.451	X_5	2	—	0.502	0.006	—	0.191	0.051	0.250	-1.509	Z_2	1	—	0.464	0.013	0.020	0.143	0.040	0.320
-1.451										Z_1	1	0.005	0.432	0.015	—	0.114	0.098	0.336	

TABELA V

Resultados para InP

ENERGIA Ry	SIME TRIA	DE-GEN.	ESFERA DO In			ESFERA DO P			Q ₁₁	ENERGIA Ry	SIME TRIA	DE-GEN.	ESFERA DO In			ESFERA DO P			Q ₁₁
			pℓ = 0	pℓ = 1	pℓ = 2	pℓ = 0	pℓ = 1	pℓ = 2					pℓ = 0	pℓ = 1	pℓ = 2				
-2.873	Γ ₁	1	0.087	—	—	0.666	—	—	0.247	-2.877	K ₁	1	0.003	0.022	0.014	0.786	0.000	0.000	0.175
-2.067	Γ ₁₅	3	—	0.029	0.023	—	0.717	0.001	0.230	-2.354	K ₁	1	0.332	0.002	0.001	0.002	0.316	0.010	0.337
-1.970		Γ ₁	1	0.440	—	—	0.234	—	—	0.326	-2.201	K ₁	1	0.000	0.087	0.005	0.000	0.532	0.001
-1.591	Γ ₁₅	3	—	0.329	0.000	—	0.015	0.186	0.469	-2.141	K ₂	1	—	0.080	0.007	—	0.615	0.001	0.296
		Γ ₁	1	0.440	—	—	0.234	—	—	0.326	-1.795	K ₁	1	0.255	0.026	0.008	0.012	0.292	0.072
										-1.640	K ₁	1	0.026	0.116	0.018	0.016	0.162	0.087	0.575
										-1.391	K ₂	1	—	0.288	0.005	—	0.128	0.169	0.410
										-1.339	K ₁	1	0.000	0.355	0.009	0.054	0.108	0.023	0.451
-2.812	BALDERESCHI	1	0.033	0.015	0.009	0.741	0.002	0.000	0.199	-2.845	A ₁	1	0.065	0.006	0.004	0.694	0.002	0.000	0.225
-2.314		1	0.271	0.013	0.005	0.041	0.334	0.007	0.329	-2.245	A ₁	1	0.185	0.030	0.009	0.062	0.385	0.004	0.325
-2.163		1	0.009	0.077	0.008	0.001	0.571	0.003	0.330	-2.086	A ₃	2	—	0.046	0.018	—	0.687	0.002	0.246
-2.123		1	0.002	0.070	0.011	0.001	0.631	0.003	0.283										
-1.790		1	0.295	0.006	0.005	0.026	0.364	0.050	0.253	-1.868	A ₁	1	0.317	0.031	0.001	0.101	0.212	0.027	0.312
-1.632		1	0.000	0.182	0.013	0.039	0.069	0.086	0.611	-1.574	A ₁	1	0.023	0.166	0.007	0.031	0.153	0.090	0.530
-1.523		1	0.000	0.186	0.015	0.011	0.056	0.162	0.569	-1.552	A ₃	2	—	0.307	0.005	—	0.040	0.184	0.464
-1.431		1	0.000	0.281	0.009	0.005	0.123	0.162	0.420										
-2.835		Δ ₁	1	0.056	0.009	0.005	0.707	0.003	0.000	0.220	-2.809	L ₁	1	0.030	0.015	0.010	0.750	0.000	0.000
-2.253	Δ ₁	1	0.233	0.012	0.011	0.072	0.361	0.005	0.305	-2.355	L ₁	1	0.236	0.030	0.000	0.013	0.337	0.004	0.380
-2.117	Δ ₃	1	—	0.066	0.013	—	0.639	0.002	0.280	-2.103	L ₃	2	—	0.059	0.014	—	0.667	0.001	0.258
-2.117	Δ ₄	1	—	0.066	0.013	—	0.639	0.002	0.280										
-1.821	Δ ₁	1	0.306	0.000	0.007	0.045	0.338	0.039	0.265	-1.871	L ₁	1	0.313	0.036	0.003	0.077	0.147	0.050	0.374
-1.675	Δ ₁	1	0.002	0.218	0.004	0.050	0.010	0.093	0.623	-1.542	L ₃	2	—	0.256	0.014	—	0.040	0.186	0.505
-1.477	Δ ₃	1	—	0.294	0.006	—	0.100	0.181	0.419										
-1.477	Δ ₄	1	—	0.294	0.006	—	0.100	0.181	0.419	-1.453	L ₁	1	0.014	0.095	0.013	0.010	0.337	0.001	0.530
-2.785	W ₃	1	—	0.022	0.014	0.790	—	0.000	0.174	-2.786	S ₁	1	0.000	0.023	0.014	0.789	0.000	0.000	0.174
-2.353	W ₁	1	0.344	—	0.000	—	0.312	0.011	0.333	-2.361	S ₁	1	0.327	0.000	0.002	0.000	0.318	0.008	0.345
-2.192	W ₂ (W ₄)	1	—	0.075	0.009	—	0.552	0.000	0.364	-2.175	S ₁	1	0.002	0.087	0.005	0.000	0.567	0.001	0.337
-2.174	W ₂ (W ₄)	1	—	0.096	0.003	—	0.552	0.004	0.346	-2.153	S ₂	1	—	0.085	0.006	—	0.601	0.001	0.307
-1.746	W ₁	1	0.281	—	0.003	—	0.431	0.062	0.223	-1.804	S ₁	1	0.266	0.007	0.012	0.002	0.283	0.080	0.351
-1.609	W ₂ (W ₄)	1	—	0.086	0.027	—	0.177	0.092	0.619	-1.704	S ₁	1	0.006	0.145	0.020	0.035	0.043	0.083	0.670
-1.470	W ₃	1	—	0.305	0.009	0.069	—	0.081	0.536	-1.367	S ₁	1	0.029	0.088	0.015	0.002	0.170	0.148	0.547
-1.450	W ₂ (W ₄)	1	—	0.109	0.028	—	0.012	0.227	0.623	-1.333	S ₂	1	—	0.315	0.003	—	0.159	0.154	0.370
-2.811	Σ ₁	1	0.032	0.015	0.010	0.742	0.002	0.000	0.199	-2.787	U ₁	1	0.003	0.022	0.014	0.787	0.000	0.000	0.175
-2.318	Σ ₁	1	0.269	0.016	0.004	0.037	0.333	0.007	0.334	-2.354	U ₁	1	0.332	0.002	0.001	0.002	0.316	0.010	0.337
-2.179	Σ ₁	1	0.012	0.077	0.008	0.001	0.546	0.003	0.353	-2.201	U ₁	1	0.000	0.087	0.005	0.000	0.532	0.001	0.375
-2.104	Σ ₂	1	—	0.060	0.014	—	0.663	0.002	0.261	-2.141	U ₂	1	—	0.080	0.007	—	0.615	0.001	0.296
-1.793	Σ ₁	1	0.292	0.026	0.002	0.040	0.332	0.046	0.262	-1.785	U ₁	1	0.255	0.026	0.008	0.012	0.292	0.072	0.336
-1.561	Σ ₁	1	0.006	0.150	0.013	0.000	0.131	0.127	0.571	-1.640	U ₁	1	0.026	0.116	0.018	0.016	0.162	0.087	0.575
-1.498	Σ ₂	1	—	0.304	0.004	—	0.066	0.178	0.477	-1.391	U ₂	1	—	0.288	0.005	—	0.128	0.169	0.410
-1.531	Σ ₁	1	0.004	0.151	0.018	0.045	0.118	0.083	0.582	-1.339	U ₁	1	0.000	0.357	0.009	0.054	0.109	0.023	0.449
-2.786	X ₃	1	—	0.023	0.014	0.787	—	0.000	0.176	-2.786	Z ₂	1	—	0.023	0.014	0.790	0.000	0.000	0.173
-2.364	X ₁	1	0.323	—	0.002	—	0.319	0.007	0.348	-2.359	Z ₁	1	0.332	0.000	0.002	—	0.317	0.009	0.341
-2.157	X ₅	2	—	0.087	0.005	—	0.597	0.001	0.311	-2.175	Z ₁	1	0.003	0.081	0.007	—	0.572	0.001	0.336
-1.819		X ₁	1	0.272	—	0.013	—	0.261	0.083	0.370	-2.165	Z ₂	1	—	0.092	0.004	0.000	0.573	0.002
-1.729	X ₃	1	—	0.158	0.019	0.041	—	0.083	0.698	-1.735	Z ₁	1	0.272	0.003	0.009	—	0.336	0.076	0.305
-1.305	X ₅	2	—	0.343	0.001	—	0.176	0.140	0.340	-1.683	Z ₂	1	—	0.141	0.021	0.031	0.056	0.084	0.666
-1.305		X ₁	1	—	0.343	0.001	—	0.176	0.140	0.340	-1.398	Z ₁	1	0.022	0.103	0.018	—	0.119	0.184
										-1.372	Z ₂	1	—	0.291	0.007	0.026	0.125	0.100	0.452

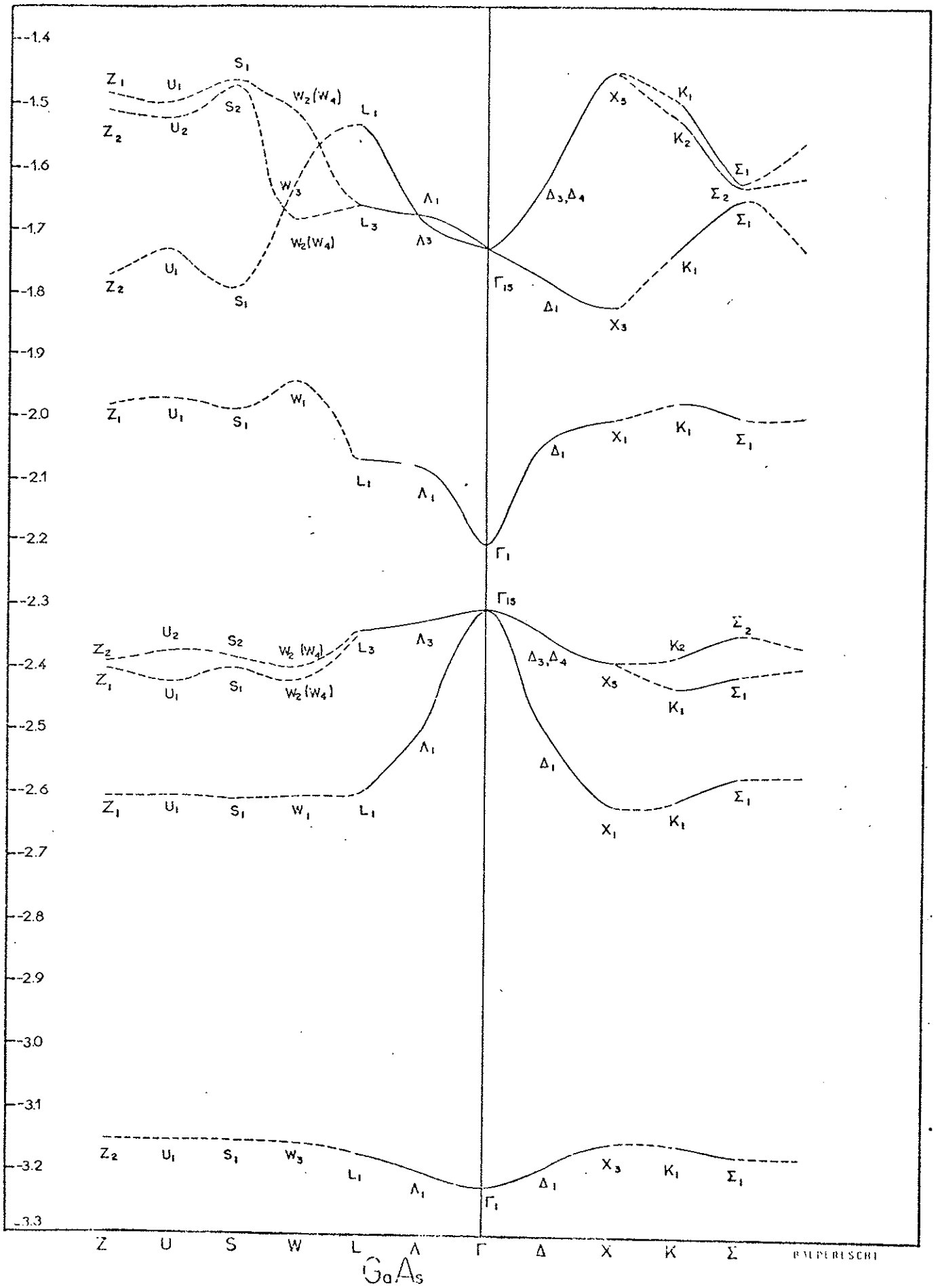


FIGURA 11. Bandas de energia para o GaAs.

6.1.6 Comentários sobre os resultados do GaAs e do InP

Como já afirmamos, o resultado mais desanimador do cálculo do GaAs e do InP, foi o valor da massa efetiva m^* (na 1ª banda de condução), a qual tem imprecisão da ordem de 100%, impedindo seu uso.

Nas figuras 11 e 12 apresentamos em forma gráfica as bandas do GaAs e do InP. Advertimos ao leitor que as linhas a traçadas, nada mais são do que um "guia para os olhos". Um número consideravelmente maior de pontos intermediários é necessário para que as "ligações" sejam feitas. A representação das faixas ao longo de uma direção (por exemplo $\Gamma-\Delta-X$, direção (1,0,0)) é um procedimento mais recomendável⁵. Assim, só o perfil global das bandas deve ser tirado dessas figuras, nenhuma conclusão sobre derivadas ou detalhes finos é permissível.

Se compararmos a figura 11 com os resultados do GaAs obtidos por H. Closs⁷, a similaridade global é boa. Obviamente não podemos exigir que o ajuste de 3 pontos forneça um resultado tão bom quanto um cálculo auto-consistente, como o de H. Closs⁷. A diferença acentua-se caso comparemos com as referências 64 e 65, as quais usam o método do pseudopotencial com vários parâmetros.

Comparando-se com resultados experimentais^{54,57,64} conclui-se que para o GaAs:

- a banda "4s do As" está muito bem descrita (assim o pico característico no espectro de fotoemissão por raios X será posicionado corretamente).

- a largura da banda "4p do As" é 30% inferior ao valor experimental (~ 5 Ry), mas globalmente é muito similar à experimental (assim a estrutura de picos no espectro será bem descrita, mas eles serão compactados). Note que todo o resto dessa banda está mais próximo do topo, do que experimentalmente.

- o ponto X da banda de condução desvia fortemente do experimental. A maior proximidade da banda de valência provavelmente é o responsável por esse fato, forçando o ponto X a subir (experimentalmente ele é próximo, ~ 0.028 Ry, ao ponto Γ). Isso diminuirá a densidade de estados no início da banda de condução.

As mesmas tendências encontradas no GaAs aparecem no InP. Este fato é importante, pois esta mesma tendência implica menor dependência dos resultados da liga quaternária. A diminuição da largura das faixas ("bandwidth") entretanto pode reduzir a superposição ("overlap") das bandas. Isto acarretará picos, talvez mais salientes do que os reais, na densidade de estados da banda de valência da liga.

6.2 Cálculos para a liga $Ga_{1-x}In_xAs_{1-y}P_y$

Nesta seção apresentamos uma breve sinopse sobre a liga quaternária $Ga_{1-x}In_xAs_{1-y}P_y$, e os resultados obtidos no nosso cálculo. A análise dos resultados é deixada para o capítulo 7.

6.2.1 $Ga_{1-x}In_xAs_{1-y}P_y$, uma liga recente

A liga quaternária $Ga_{1-x}In_xAs_{1-y}P_y$ tem recebido grande atenção atualmente. Esta liga pode ser crescida sobre InP, com o mesmo parâmetro de rede numa larga faixa de composições⁴⁸. Os gaps resultantes estão na faixa de 1.35 eV (equivalentes a $0.92 \mu m$ de comprimento de onda) a 0.75 eV ($1.65 \mu m$). Esta pequena região espectral engloba a região de menores perdas e dispersão das fibras ópticas^{48,66,67}, assim lasers com emissão nessa região seriam ótimas fontes de luz⁶⁷. O uso em outros artefatos eletrônicos também é altamente promissor⁶⁶.

O crescimento da literatura sobre essa liga pode ser vis

to pelo número de artigos listados no Physics Abstracts (Institute of Electrical and Electronic Engineers, Londres, Inglaterra). Na figura 13 listamos aproximadamente o número de artigos encontrados nos verbetes Galium alloys, Galium arsenide e Galium compounds, item InGaAsP, dos Índices anuais ou semi-anuais do Physics Abstracts.

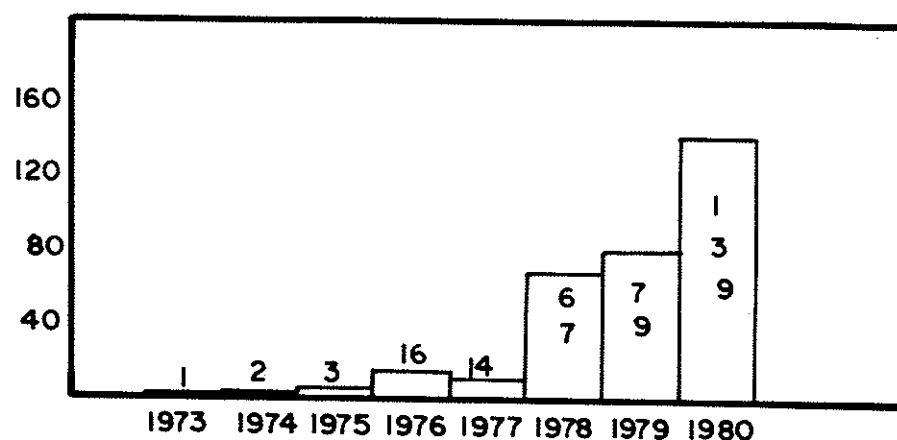


FIGURA 13. Artigos sobre InGaAsP no Physics Abstracts. Vide texto.

A grande maioria dos artigos (70 a 80%) tratam do aspecto tecnológico dessa liga, principalmente em lasers. Isto é óbvio, visto que o interesse está em suas propriedades tecnológicas, assim larga parte dos artigos é experimental. Entretanto, muito esforço é feito no sentido de interpretar suas propriedades com modelos teóricos^{57-62,66,67}. Sendo este trabalho sobre a estrutura eletrônica da liga, nós realmente estamos fortemente do lado teórico do problema. O leitor deve ter esse fato em mente, principalmente no capítulo 7.

Dentro do enfoque do parágrafo anterior, a região energética, dessa liga, mais estudada está ao redor do gap⁶⁸⁻⁷⁶. Como veremos, isso é problemático, pois mesmo em cálculos auto-consistentes⁷, esta é a região mais crítica devido ao exchange e ao procedimento "muffin-tin"¹⁹.

Devido ao seu caráter recente e ao interesse tecnolôgi-

co, o número de medidas experimentais, relativas a $Ga_{1-x}In_xAs_{1-y}P_y$, diretamente correlacionáveis com um cálculo de bandas^{16,32,42,43} é diminuto. Como já citamos, uma das mais importantes propriedades, a massa efetiva^{60,61,68,69,73}, tem baixa confiabilidade no nosso cálculo. Entretanto, a obtenção da densidade de estados da banda de valência, uma importante verificação dos resultados aqui apresentados, é possível^{53,64}.

6.2.2 Estrutura cristalina

A liga desordenada $Ga_{1-x}In_xAs_{1-y}P_y$ pode ser crescida numa variedade de substratos⁶⁶. Sobre o InP^{48,60}, para valores de x menores que 0.466 e y dado por

$$\frac{1 - y}{(2.140 + 0.069 y)} = 1 - x ,$$

esta liga quaternária apresenta o mesmo parâmetro da rede que o InP, dentro de 0.2%. Ainda que, em crescimentos irregulares, possa haver alguma distorção, a estrutura zinblende é preservada. Assim, temos a mesma estrutura cristalina, as mesmas propriedades de simetria da rede, e, os mesmos raios "muffin-tin" atômicos. A principal diferença é que os sítios estarão ocupados ao acaso, de acordo com x e y . Como dissemos, nesse primeiro estudo demonstrativo do uso do método EMV, negligenciamos qualquer ordem de curto alcance, ainda que essa possa existir⁷⁷.

Advertimos que a ocupação do espaço, pelas esferas "muffin-tin", é inferior a 34%, devido aos raios usados. Assim, o potencial na região II, ao longo das direções tetraédricas, provavelmente difere consideravelmente do real. Cálculos com pseudopotencial normais não padecem desse mal⁶⁴. Cálculos com pseudopotencial não local tem problemas similares, mas são superados devido ao maior número de parâmetros de ajuste⁶⁵.

6.2.3 O potencial na liga

Vários parâmetros ou propriedades de ligas semicondutoras, ternárias (quaternárias), são razoavelmente preditas por ponderações molares das mesmas propriedades das ligas binárias (e/ou ternárias) associadas^{48,59,66}. Assim, para o parâmetro da rede de $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}_{1-y}\text{P}_y$, $a(x,y)$, temos a chamada lei de Vegard⁴⁸

$$a(x,y) = (1-x)(1-y) a_{\text{GaAs}} + (1-x)y a_{\text{GaP}} + x(1-y) a_{\text{InAs}} + xy a_{\text{InP}} \quad (6.2)$$

Como não há meios preferenciais de definição do potencial da liga, adotamos um procedimento assemelhado ao acima. As derivadas logarítmicas já determinadas para Ga, As, In e P, para o mesmo potencial constante comum fixado, são injetadas no KKR-EMV. A matriz t de espalhamento encarrega-se da desordem. Procedimentos similares existem na literatura^{32,42,43,78}. Bansil⁴² dá vários procedimentos; a comparação com dados experimentais é o juiz.

6.2.4 As composições estudadas

Vimos que $0 \leq x \leq 0.466$ e $0 \leq y \leq 1.0$ para que a liga tenha o mesmo parâmetro da rede que o InP. Além disso, x e y estão vinculados pela relação $1-y/(2.140 + 0.069 y) = 1-x$. Assim vamos desde o InP até o $\text{In}_{0.534}\text{Ga}_{0.466}\text{As}$. O gap varia⁴⁸ de 0.0993 Ry para o InP até 0.0551 Ry para o $\text{In}_{0.534}\text{Ga}_{0.466}\text{As}$.

Para o estudo da liga quaternária escolhemos 6 diferentes composições. Uma composição com x e y baixos, portanto próxima ao InP. Outra composição com x e y altos, portanto próxima ao $\text{In}_{0.534}\text{Ga}_{0.466}\text{As}$. As demais foram escolhidas para representar suavemente a variação de x e y .

Na tabela VI apresentamos as composições e os respectivos gaps obtidos por espectro de fotoluminescência^{48,75}. Resulta

dos mais rigorosos estão no trabalho de Yamazoe et al⁷⁴, por medidas de eletrorefletância, que fornecem

$$E_g = \left[1.35 y + 0.75 (1 - y) - 0.138 y (1 - y) \right] / 13.6 \quad (6.3)$$

A diferença entre os dois métodos, só é significativa abaixo de 200 K, e nós estamos a 300 K.

T A B E L A VI

Composições estudadas e gaps experimentais correspondentes^{48,74}.

$Ga_{1-x}In_xAs_{1-y}P_y$		
1-y	1-x	E_g (Ry)
0.155	0.083	0.0907
0.515	0.223	0.0750
0.531	0.250	0.0744
0.625	0.283	0.0696
0.742	0.318	0.0654
0.906	0.395	0.0590

6.2.5 Resultados finais para $Ga_{1-x}In_xAs_{1-y}P_y$

Para a liga quaternária o número de níveis de energia, obtidos no KKR-EMV, dobrará em relação aos compostos simples GaAs e InP. Na liga, com átomos ao acaso em cada sítio, cada nível poderá jogar carga nos 4 tipos de átomos (ao contrário de 2 possibilidades únicas no GaAs e InP). Assim precisamos todos os $Q_{a,\ell}^{(\alpha)}$ da equação (4.15). O acompanhamento dessas cargas é importante, como já citamos.

No caso da liga, duas outras informações de crucial im-

portância aparecem. A fração de estados linearmente independentes em cada nível, f da equação (3.46), e a variância de cada nível, σ da equação (3.55).

A fração f nos diz quantos elétrons podemos colocar na banda (faixa) formada por esse nível, naquele ponto da zona de Brillouin. A variância σ nos diz que, na liga, o conjunto de N níveis a este assemelhado, não se situa exatamente no ponto calculado. Devido à desordem, a maior parte deles, está entre $E_c - \sqrt{\sigma}$ e $E_c + \sqrt{\sigma}$, onde E_c é o nível calculado pelo KKR-EMV.

Nas tabelas VII a XII apresentamos as bandas completas para as 6 composições estudadas, além do ponto de Baldereschi⁵, f e $\sqrt{\sigma}$. As mesmas observações feitas para as tabelas IV (GaAs) e V (InP) aplicam-se às tabelas VII a XII. A raiz quadrada da variância, $\sqrt{\sigma}$, foi tomada com 1 algarismo significativo a mais que os níveis, como usualmente se faz (ainda que inadequadamente). A letra p indica probabilidade de encontrar o elétron para o ℓ citado, nessa esfera.

O leitor deve se convencer que, a informação contida nessas tabelas é equivalente às bandas de energia complexas do ATA^{32,42,43} ou CPA^{29,32} mais a curva de densidade de estados dos mesmos métodos. No nosso caso, a densidade de estados é facilmente obtida da equação (3.57).

Havíamos enfatizado anteriormente, que a informação contida em tabelas desse tipo é importante. Para 1 átomo por célula unitária (mais a base), a equação (4.15) que fornece $Q_{a,\ell}^{(\alpha)}$, obtida pelo teorema de Feynman, tem correlação com a carga, para esse ℓ , colocada pela autofunção na esfera do átomo de tipo α . Esta informação correlaciona-se fortemente com a densidade de carga e com a função de onda. Assim, resultados não físicos ou imprecisos, provavelmente podem ser detectados pelo exame dessas cargas.

Nas figuras 14 a 19, repassamos os níveis de energia das tabelas VII a XII graficamente. Novamente as linhas aí traçadas são "somente um guia para os olhos". Para que essas figuras ficassem similares às de Bansil^{32,42,43}, $\sqrt{\sigma}$ deveria ser incluído. Por motivos gráficos não representamos $\sqrt{\sigma}$. O leitor deve estar atento a esse item, lembrando que em cada ponto da zona de Brillouin temos, em princípio, um $\sqrt{\sigma}$ diferente (também, obviamente, será diferente para diferentes bandas).

O leitor pode notar que a 2ª banda de condução não foi incluída, ao contrário do que fizemos com o GaAs e o InP. Entretanto, ela foi integralmente calculada. Como citamos, há possibilidade de que alguns níveis sejam da 3ª banda.

Cabe frisar que este tipo de informação raramente é encontrado na literatura de ligas⁴⁴. Incoerências locais, exceto se muito graves⁴³, praticamente desaparecem numa curva de densidade de estados.

A análise e aplicação dos resultados obtidos para a liga quaternária estão todos no capítulo 7. Provavelmente um número maior de inferências do que as contidas no capítulo 7 pode ser obtido. Esperamos ter captado os pontos mais representativos. O leitor pode, por si próprio, examinar as tabelas, pelo menos globalmente, e tirar suas conclusões. O autor espera que elas estejam no capítulo 7.

TABELA VII

Resultados para a liga $Ga_{0.083}In_{0.917}As_{0.155}P_{0.845}$

ENERGIA R_{ij}	SIME- TRIA	DE- GEN.	ESFERA DO Ga			ESFERA DO In			ESFERA DO As			ESFERA DO P			Q_{11}	f	$\sqrt{\sigma}$
			$pl=0$	$pl=1$	$pl=2$	$pl=0$	$pl=1$	$pl=2$	$pl=0$	$pl=1$	$pl=2$	$pl=0$	$pl=1$	$pl=2$			
-3.144	Γ_1	1	0.001	—	—	0.009	—	—	0.825	—	—	0.003	—	—	0.162	0.160	0.0086
-2.860	Γ_1	1	0.013	—	—	0.064	—	—	0.011	—	—	0.675	—	—	0.238	0.892	0.0347
-2.399	Γ_1	1	0.644	—	—	0.015	—	—	0.000	—	—	0.008	—	—	0.333	0.089	0.0098
-2.305	Γ_{15}	3	—	0.000	0.000	—	0.002	0.002	—	0.703	0.000	—	0.001	0.000	0.291	0.157	0.0038
-2.077	Γ_{15}	3	—	0.006	0.002	—	0.022	0.018	—	0.005	0.000	—	0.693	0.001	0.255	0.872	0.0167
-1.991	Γ_1	1	0.018	—	—	0.450	—	—	0.023	—	—	0.202	—	—	0.307	0.986	0.0461
-3.136	BALDERESCHI	1	0.000	0.000	0.000	0.002	0.001	0.003	0.839	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.154	0.157	0.0017
-2.809		1	0.005	0.001	0.000	0.025	0.011	0.007	0.001	0.001	0.000	0.746	0.002	0.000	0.200	0.865	0.0114
-2.419		1	0.550	0.000	0.000	0.013	0.003	0.001	0.001	0.063	0.000	0.017	0.040	0.002	0.310	0.125	0.0118
-2.351		1	0.104	0.001	0.000	0.143	0.005	0.002	0.001	0.350	0.000	0.011	0.054	0.001	0.327	0.386	0.0365
-2.316		1	0.000	0.002	0.000	0.002	0.011	0.002	0.000	0.678	0.000	0.000	0.004	0.000	0.300	0.164	0.0060
-2.310		1	0.000	0.001	0.000	0.000	0.007	0.002	0.000	0.711	0.000	0.000	0.000	0.000	0.278	0.159	0.0014
-2.249		1	0.001	0.001	0.000	0.120	0.003	0.001	0.001	0.267	0.000	0.011	0.260	0.003	0.333	0.632	0.0600
-2.158		1	0.000	0.012	0.001	0.008	0.054	0.006	0.000	0.009	0.000	0.000	0.569	0.002	0.339	0.897	0.0212
-2.125		1	0.000	0.012	0.001	0.002	0.051	0.008	0.000	0.000	0.000	0.000	0.623	0.002	0.299	0.873	0.0100
-1.802		1	0.002	0.056	0.001	0.319	0.015	0.004	0.002	0.027	0.006	0.021	0.340	0.042	0.165	0.976	0.0249
-3.139	Δ_1	1	0.001	0.000	0.000	0.004	0.001	0.002	0.835	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.156	0.158	0.0040
-2.829	Δ_1	1	0.009	0.001	0.000	0.043	0.007	0.004	0.003	0.001	0.000	0.713	0.002	0.000	0.217	0.874	0.0196
-2.407	Δ_1	1	0.628	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001	0.001	0.021	0.000	0.015	0.012	0.001	0.321	0.096	0.0022
-2.329	Δ_1	1	0.023	0.001	0.000	0.079	0.004	0.005	0.001	0.550	0.000	0.017	0.024	0.001	0.296	0.235	0.0186
-2.310	Δ_3	1	—	0.001	0.000	—	0.006	0.002	—	0.699	0.000	—	0.000	0.000	0.281	0.159	0.0008
-2.310	Δ_4	1	—	0.001	0.000	—	0.006	0.002	—	0.699	0.000	—	0.000	0.000	0.281	0.159	0.0008
-2.224	Δ_1	1	0.000	0.001	0.000	0.164	0.005	0.005	0.003	0.114	0.000	0.036	0.338	0.003	0.329	0.968	0.0521
-2.120	Δ_3	1	—	0.012	0.001	—	0.049	0.009	—	0.000	0.000	—	0.629	0.002	0.297	0.871	0.0094
-2.120	Δ_4	1	—	0.012	0.001	—	0.049	0.009	—	0.000	0.000	—	0.629	0.002	0.297	0.871	0.0094
-1.837	Δ_1	1	0.004	0.016	0.001	0.326	0.000	0.006	0.004	0.024	0.005	0.039	0.322	0.033	0.219	0.985	0.0319
-3.134	W_3	1	—	0.000	0.000	—	0.002	0.004	0.842	—	0.000	0.000	—	0.000	0.152	0.157	0.0005
-2.786	W_3	1	—	0.002	0.001	—	0.017	0.011	0.000	—	0.000	0.792	—	0.000	0.177	0.855	0.0035
-2.437	W_1	1	0.447	—	0.000	0.065	—	0.000	—	0.097	0.001	—	0.074	0.004	0.311	0.178	0.0260
-2.361	W_1	1	0.212	—	0.000	0.177	—	0.000	—	0.228	0.000	—	0.049	0.002	0.332	0.394	0.0463
-2.322	$W_2 (W_3)$	1	—	0.003	0.000	—	0.016	0.003	—	0.666	0.000	—	0.014	0.000	0.299	0.170	0.0116
-2.318	$W_2 (W_4)$	1	—	0.003	0.000	—	0.016	0.001	—	0.682	0.000	—	0.006	0.000	0.292	0.165	0.0078
-2.258	W_1	1	0.002	—	0.000	0.103	—	0.000	—	0.356	0.000	—	0.212	0.003	0.324	0.455	0.0542
-2.179	$W_2 (W_3)$	1	—	0.010	0.001	—	0.049	0.006	—	0.027	0.000	—	0.548	0.000	0.360	0.932	0.0346
-2.166	$W_2 (W_4)$	1	—	0.015	0.000	—	0.067	0.002	—	0.015	0.000	—	0.561	0.003	0.338	0.910	0.0265
-1.756	W_1	1	0.000	—	0.000	0.381	—	0.003	—	0.039	0.008	—	0.457	0.062	0.050	0.972	0.0302

TABELA VII

(continuação)

ENERGIA Ry	SINE TRIA	DE- GEN.	ESFERA DO Ga			ESFERA DO In			ESFERA DO As			ESFERA DO P			Q ₁₁	f	√σ
			pℓ = 0	pℓ = 1	pℓ = 2	pℓ = 0	pℓ = 1	pℓ = 2	pℓ = 0	pℓ = 1	pℓ = 2	pℓ = 0	pℓ = 1	pℓ = 2			
-3.136	Σ ₁	1	0.000	0.000	0.000	0.002	0.001	0.003	0.840	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.153	0.157	0.0017
-2.808	Σ ₁	1	0.005	0.001	0.000	0.025	0.011	0.007	0.001	0.001	0.000	0.747	0.002	0.000	0.199	0.846	0.0113
-2.420	Σ ₁	1	0.538	0.001	0.000	0.015	0.004	0.001	0.001	0.066	0.000	0.016	0.043	0.002	0.313	0.128	0.0126
-2.353	Σ ₁	1	0.115	0.001	0.000	0.144	0.007	0.002	0.001	0.338	0.000	0.009	0.055	0.001	0.326	0.394	0.0377
-2.318	Σ ₁	1	0.001	0.002	0.000	0.004	0.013	0.002	0.000	0.682	0.000	0.000	0.007	0.000	0.288	0.167	0.0085
-2.308	Σ ₂	1	—	0.001	0.000	—	0.005	0.002	—	0.701	0.000	—	0.000	0.000	0.290	0.158	0.0007
-2.250	Σ ₁	1	0.001	0.001	0.000	0.114	0.004	0.001	0.001	0.277	0.000	0.010	0.255	0.003	0.334	0.607	0.0596
-2.170	Σ ₁	1	0.000	0.011	0.001	0.010	0.053	0.005	0.000	0.017	0.000	0.001	0.543	0.002	0.358	0.917	0.0277
-2.109	Σ ₂	1	—	0.011	0.001	—	0.045	0.011	—	0.000	0.000	—	0.649	0.001	0.281	0.870	0.0097
-1.800	Σ ₁	1	0.001	0.150	0.000	0.284	0.043	0.002	0.003	0.024	0.004	0.026	0.295	0.034	0.134	0.814	0.0269
-3.134	X ₃	1	—	0.000	0.000	—	0.002	0.004	0.841	—	0.000	0.000	—	0.000	0.152	0.157	0.0005
-2.786	X ₃	1	—	0.002	0.001	—	0.018	0.011	0.000	—	0.000	0.790	—	0.000	0.179	0.855	0.0036
-2.442	X ₁	1	0.404	—	0.000	0.076	—	0.001	—	0.110	0.001	—	0.088	0.003	0.317	0.206	0.0294
-2.366	X ₁	1	0.253	—	0.000	0.158	—	0.001	—	0.192	0.000	—	0.048	0.001	0.347	0.344	0.0435
-2.315	X ₅	2	—	0.002	0.000	—	0.013	0.001	—	0.687	0.000	—	0.004	0.000	0.293	0.163	0.0060
-2.260	X ₁	1	0.002	—	0.000	0.088	—	0.000	—	0.374	0.000	—	0.206	0.002	0.328	0.423	0.0528
-2.153	X ₅	2	—	0.014	0.000	—	0.061	0.003	—	0.007	0.000	—	0.596	0.001	0.324	0.889	0.0194
-1.830	X ₁	1	0.004	—	0.001	0.296	—	0.012	—	0.019	0.010	—	0.253	0.070	0.335	0.976	0.0236
-3.140	Λ ₁	1	0.001	0.000	0.000	0.005	0.001	0.002	0.833	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.157	0.158	0.0051
-2.837	Λ ₁	1	0.010	0.001	0.000	0.049	0.005	0.003	0.005	0.001	0.000	0.705	0.002	0.000	0.221	0.878	0.0233
-2.405	Λ ₁	1	0.633	0.000	0.000	0.002	0.001	0.001	0.001	0.017	0.000	0.013	0.009	0.000	0.323	0.094	0.0038
-2.329	Λ ₁	1	0.017	0.002	0.000	0.060	0.009	0.004	0.001	0.572	0.000	0.013	0.025	0.001	0.297	0.221	0.0177
-2.306	Λ ₃	2	—	0.001	0.000	—	0.003	0.002	—	0.703	0.000	—	0.001	0.000	0.290	0.158	0.0023
-2.219	Λ ₁	1	0.000	0.003	0.000	0.137	0.014	0.004	0.003	0.100	0.000	0.033	0.363	0.002	0.339	0.986	0.0511
-2.094	Λ ₃	2	—	0.009	0.001	—	0.035	0.014	—	0.002	0.000	—	0.669	0.001	0.267	0.870	0.0125
-1.889	Λ ₁	1	0.008	0.069	0.000	0.307	0.016	0.001	0.009	0.012	0.003	0.085	0.180	0.020	0.290	0.946	0.0392
-3.134	K ₁	1	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002	0.004	0.843	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.150	0.157	0.0004
-2.788	K ₁	1	0.001	0.002	0.001	0.002	0.017	0.011	0.000	0.000	0.000	0.788	0.000	0.000	0.179	0.856	0.0041
-2.437	K ₁	1	0.440	0.000	0.000	0.064	0.001	0.000	0.000	0.100	0.001	0.002	0.076	0.004	0.313	0.182	0.0261
-2.362	K ₁	1	0.218	0.000	0.000	0.169	0.001	0.000	0.000	0.221	0.000	0.000	0.049	0.002	0.339	0.385	0.0452
-2.324	K ₁	1	0.000	0.003	0.000	0.000	0.020	0.002	0.000	0.656	0.000	0.000	0.017	0.000	0.302	0.173	0.0130
-2.313	K ₂	1	—	0.002	0.000	—	0.010	0.001	—	0.694	0.000	—	0.001	0.000	0.292	0.161	0.0037
-2.258	K ₁	1	0.002	0.000	0.000	0.099	0.000	0.000	0.000	0.358	0.000	0.000	0.212	0.003	0.325	0.451	0.0541
-2.186	K ₁	1	0.000	0.012	0.000	0.000	0.055	0.003	0.000	0.036	0.000	0.000	0.524	0.001	0.369	0.951	0.0392
-2.140	K ₂	1	—	0.013	0.001	—	0.058	0.005	—	0.002	0.000	—	0.608	0.001	0.312	0.878	0.0138
-1.790	K ₁	1	0.001	0.089	0.001	0.285	0.038	0.006	0.001	0.024	0.008	0.006	0.291	0.057	0.194	0.933	0.0220

TABELA VII

(continuação)

ENERGIA R _g	SIME- TRIA	DE- GEN.	ESFERA DO Ga			ESFERA DO In			ESFERA DO A _g			ESFERA DO P			Q ₁₁	f	√σ
			p _l = 0	p _l = 1	p _l = 2	p _l = 0	p _l = 1	p _l = 2	p _l = 0	p _l = 1	p _l = 2	p _l = 0	p _l = 1	p _l = 2			
-3.136	L ₁	1	0.000	0.000	0.000	0.002	0.001	0.003	0.839	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.154	0.157	0.0016
-2.807	L ₁	1	0.005	0.001	0.000	0.023	0.011	0.008	0.001	0.000	0.000	0.756	0.000	0.000	0.194	0.863	0.0108
-2.432	L ₁	1	0.407	0.002	0.000	0.042	0.011	0.000	0.001	0.113	0.000	0.011	0.082	0.002	0.329	0.195	0.0237
-2.369	L ₁	1	0.245	0.002	0.000	0.128	0.010	0.000	0.000	0.204	0.000	0.001	0.055	0.000	0.356	0.339	0.0392
-2.308	L ₃	2	—	0.001	0.000	—	0.005	0.002	—	0.702	0.000	—	0.000	0.000	0.290	0.158	0.0008
-2.258	L ₁	1	0.001	0.001	0.000	0.073	0.005	0.000	0.000	0.366	0.000	0.003	0.225	0.001	0.325	0.443	0.0556
-2.108	L ₃	2	—	0.011	0.001	—	0.045	0.011	—	0.000	0.000	—	0.653	0.001	0.278	0.869	0.0098
-1.890	L ₁	1	0.007	0.077	0.000	0.302	0.018	0.003	0.007	0.008	0.005	0.065	0.125	0.037	0.344	0.922	0.0370
-3.134	S ₁	1	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002	0.004	0.843	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.150	0.157	0.0005
-2.786	S ₁	1	0.000	0.002	0.001	0.000	0.017	0.011	0.000	0.000	0.000	0.791	0.000	0.000	0.178	0.855	0.0036
-2.441	S ₁	1	0.419	0.000	0.000	0.073	0.000	0.001	0.000	0.107	0.001	0.000	0.085	0.004	0.311	0.198	0.0287
-2.365	S ₁	1	0.242	0.000	0.000	0.161	0.000	0.001	0.000	0.201	0.000	0.000	0.048	0.001	0.345	0.357	0.0441
-2.318	S ₁	1	0.000	0.003	0.000	0.001	0.015	0.001	0.000	0.681	0.000	0.000	0.007	0.000	0.292	0.166	0.0035
-2.315	S ₂	1	—	0.002	0.000	—	0.012	0.001	—	0.689	0.000	—	0.001	0.000	0.292	0.162	0.0054
-2.259	S ₁	1	0.002	0.000	0.000	0.092	0.000	0.000	0.000	0.370	0.000	0.000	0.207	0.002	0.327	0.431	0.0532
-2.167	S ₁	1	0.000	0.013	0.000	0.002	0.059	0.003	0.000	0.015	0.000	0.000	0.561	0.001	0.346	0.909	0.0265
-2.150	S ₂	1	—	0.014	0.000	—	0.060	0.004	—	0.005	0.000	—	0.595	0.001	0.321	0.886	0.0178
-1.812	S ₁	1	0.002	0.087	0.001	0.276	0.013	0.009	0.000	0.021	0.008	0.000	0.267	0.062	0.252	0.918	0.0160
-3.134	U ₁	1	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002	0.004	0.843	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.150	0.157	0.0004
-2.788	U ₁	1	0.001	0.002	0.001	0.002	0.017	0.011	0.000	0.000	0.000	0.788	0.000	0.000	0.179	0.856	0.0041
-2.437	U ₁	1	0.440	0.000	0.000	0.064	0.001	0.000	0.000	0.100	0.001	0.002	0.076	0.004	0.313	0.182	0.0261
-2.362	U ₁	1	0.218	0.000	0.000	0.169	0.001	0.000	0.000	0.221	0.000	0.000	0.049	0.002	0.331	0.385	0.0452
-2.324	U ₁	1	0.000	0.003	0.000	0.000	0.020	0.002	0.000	0.656	0.000	0.000	0.017	0.000	0.302	0.173	0.0130
-2.313	U ₂	1	—	0.002	0.000	—	0.010	0.001	—	0.694	0.000	—	0.001	0.000	0.292	0.161	0.0037
-2.258	U ₁	1	0.002	0.000	0.000	0.099	0.000	0.000	0.000	0.358	0.000	0.000	0.212	0.003	0.325	0.451	0.0541
-2.186	U ₁	1	0.000	0.012	0.000	0.000	0.055	0.003	0.000	0.036	0.000	0.000	0.524	0.001	0.369	0.951	0.0392
-2.140	U ₂	1	—	0.013	0.001	—	0.058	0.005	—	0.002	0.000	—	0.608	0.001	0.312	0.878	0.0138
-1.790	U ₁	1	0.001	0.089	0.001	0.285	0.038	0.006	0.001	0.024	0.008	0.000	0.291	0.057	0.194	0.933	0.0220
-3.134	Z ₂	1	—	0.000	0.000	—	0.002	0.004	0.842	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.152	0.157	0.0005
-2.786	Z ₂	1	—	0.002	0.001	—	0.017	0.011	0.000	0.000	0.000	0.791	0.000	0.000	0.178	0.855	0.0036
-2.440	Z ₁	1	0.425	0.000	0.000	0.071	0.000	0.001	—	0.104	0.001	—	0.081	0.004	0.315	0.192	0.0278
-2.364	Z ₁	1	0.232	0.000	0.000	0.165	0.000	0.001	—	0.208	0.000	—	0.049	0.001	0.343	0.368	0.0446
-2.319	Z ₁	1	0.000	0.002	0.000	0.001	0.013	0.002	—	0.614	0.000	—	0.007	0.000	0.361	0.166	0.0078
-2.316	Z ₂	1	—	0.002	0.000	—	0.014	0.001	0.000	0.684	0.000	0.000	0.005	0.000	0.293	0.164	0.0069
-2.259	Z ₁	1	0.002	0.000	0.000	0.095	0.000	0.000	—	0.365	0.000	—	0.208	0.002	0.328	0.437	0.0533
-2.167	Z ₁	1	0.000	0.012	0.000	0.003	0.054	0.005	—	0.015	0.000	—	0.560	0.001	0.352	0.908	0.0261
-2.160	Z ₂	1	—	0.015	0.000	—	0.067	0.003	0.000	0.011	0.000	0.000	0.592	0.002	0.311	0.899	0.0237
-1.795	Z ₁	1	0.001	0.015	0.001	0.313	0.005	0.008	—	0.027	0.009	—	0.331	0.066	0.224	0.985	0.0225

TABELA VIII

Resultados para a liga $Ga_{0.223}In_{0.777}As_{0.515}P_{0.485}$

ENERGIA Ry	SIME- TRIA	DE- GEN.	ESFERA DO Ga			ESFERA DO In			ESFERA DO As			ESFERA DO P			Q_{11}	f	$\sqrt{\sigma}$
			p _l = 0	p _l = 1	p _l = 2	p _l = 0	p _l = 1	p _l = 2	p _l = 0	p _l = 1	p _l = 2	p _l = 0	p _l = 1	p _l = 2			
-3.164	Γ_1	1	0.010	—	—	0.021	—	—	0.793	—	—	0.004	—	—	0.172	0.539	0.0186
-2.828	Γ_1	1	0.019	—	—	0.029	—	—	0.018	—	—	0.715	—	—	0.219	0.541	0.0356
-2.384	Γ_1	1	0.616	—	—	0.033	—	—	0.005	—	—	0.015	—	—	0.331	0.259	0.0248
-2.296	Γ_{15}	3	—	0.003	0.002	—	0.006	0.007	—	0.714	0.000	—	0.003	0.000	0.264	0.532	0.0103
-2.096	Γ_{15}	3	—	0.009	0.003	—	0.011	0.010	—	0.009	0.000	—	0.653	0.000	0.304	0.523	0.0161
-2.032	Γ_1	1	0.035	—	—	0.415	—	—	0.065	—	—	0.105	—	—	0.380	0.935	0.0579
-3.141	BALDERESCHI	1	0.003	0.001	0.001	0.005	0.004	0.009	0.823	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.153	0.530	0.0054
-2.799		1	0.009	0.002	0.001	0.013	0.005	0.003	0.002	0.002	0.000	0.763	0.001	0.000	0.200	0.510	0.0127
-2.456		1	0.362	0.002	0.001	0.038	0.005	0.003	0.006	0.229	0.002	0.022	0.036	0.002	0.293	0.522	0.0372
-2.348		1	0.244	0.004	0.000	0.121	0.007	0.002	0.000	0.272	0.000	0.001	0.006	0.000	0.342	0.662	0.0478
-2.330		1	0.027	0.011	0.001	0.029	0.021	0.004	0.000	0.608	0.000	0.000	0.005	0.000	0.292	0.593	0.0126
-2.315		1	0.002	0.010	0.001	0.004	0.018	0.005	0.000	0.679	0.000	0.000	0.001	0.000	0.279	0.545	0.0057
-2.189		1	0.000	0.001	0.000	0.092	0.001	0.000	0.002	0.173	0.001	0.004	0.380	0.001	0.345	0.890	0.0684
-2.141		1	0.000	0.016	0.001	0.004	0.022	0.002	0.000	0.015	0.001	0.000	0.576	0.001	0.362	0.548	0.0204
-2.125		1	0.000	0.017	0.001	0.001	0.023	0.004	0.000	0.001	0.001	0.000	0.618	0.001	0.333	0.524	0.0081
-1.849		1	0.018	0.080	0.001	0.348	0.000	0.003	0.012	0.105	0.016	0.020	0.245	0.020	0.131	0.966	0.0586
-3.149	Δ_1	1	0.005	0.001	0.001	0.011	0.003	0.006	0.813	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.159	0.533	0.0101
-2.811	Δ_1	1	0.014	0.001	0.000	0.021	0.003	0.002	0.007	0.002	0.000	0.741	0.001	0.000	0.210	0.522	0.0215
-2.422	Δ_1	1	0.457	0.002	0.001	0.006	0.003	0.004	0.009	0.172	0.001	0.031	0.020	0.001	0.293	0.403	0.0196
-2.336	Δ_1	1	0.167	0.001	0.001	0.138	0.002	0.004	0.002	0.345	0.000	0.004	0.004	0.000	0.332	0.732	0.0449
-2.313	Δ_3	1	—	0.010	0.002	—	0.017	0.006	—	0.694	0.000	—	0.000	0.000	0.271	0.539	0.0054
-2.313	Δ_4	1	—	0.010	0.002	—	0.017	0.006	—	0.694	0.000	—	0.000	0.000	0.271	0.539	0.0054
-2.179	Δ_1	1	0.000	0.001	0.000	0.109	0.001	0.001	0.006	0.115	0.001	0.011	0.401	0.001	0.353	0.810	0.0526
-2.122	Δ_3	1	—	0.017	0.001	—	0.022	0.004	—	0.000	0.001	—	0.620	0.001	0.334	0.521	0.0067
-2.122	Δ_4	1	—	0.017	0.001	—	0.022	0.004	—	0.000	0.001	—	0.620	0.001	0.334	0.521	0.0067
-1.881	Δ_1	1	0.026	0.003	0.002	0.358	0.000	0.004	0.020	0.103	0.012	0.032	0.256	0.014	0.169	0.931	0.0662
-3.134	W_3	1	—	0.002	0.001	—	0.005	0.002	0.833	—	0.000	0.000	—	0.000	0.146	0.527	0.0024
-2.785	W_3	1	—	0.003	0.001	—	0.008	0.005	0.000	—	0.000	0.797	—	0.000	0.185	0.496	0.0031
-2.484	W_1	1	0.345	—	0.000	0.076	—	0.000	—	0.233	0.093	—	0.044	0.003	0.296	0.556	0.0449
-2.348	$W_2 (W_4)$	1	—	0.016	0.001	—	0.029	0.005	—	0.621	0.000	—	0.015	0.000	0.313	0.577	0.0225
-2.345	W_1	1	0.309	—	0.000	0.172	—	0.000	—	0.179	0.000	—	0.004	0.000	0.336	0.626	0.0638
-2.337	$W_2 (W_4)$	1	—	0.018	0.001	—	0.033	0.002	—	0.653	0.001	—	0.008	0.001	0.284	0.568	0.0177
-2.194	W_1	1	0.000	—	0.000	0.088	—	0.000	—	0.202	0.001	—	0.358	0.002	0.348	0.930	0.0747
-2.151	$W_2 (W_4)$	1	—	0.013	0.001	—	0.018	0.002	—	0.033	0.000	—	0.569	0.000	0.364	0.569	0.0299
-2.146	$W_2 (W_4)$	1	—	0.021	0.000	—	0.029	0.001	—	0.025	0.001	—	0.633	0.001	0.289	0.561	0.0275
-1.795	W_1	1	0.006	—	0.001	0.485	—	0.002	—	0.170	0.029	—	0.362	0.037	-0.093	0.916	0.0622

TABELA VIII

(continuação)

ENERGIA Ry	SIME- TRIA	DE- GEN.	ESFERA DO Ga			ESFERA DO In			ESFERA DO As			ESFERA DO P			Q ₁₁	f	√σ
			p _l = 0	p _l = 1	p _l = 2	p _l = 0	p _l = 1	p _l = 2	p _l = 0	p _l = 1	p _l = 2	p _l = 0	p _l = 1	p _l = 2			
-3.141	Σ ₁	1	0.002	0.001	0.001	0.005	0.004	0.009	0.823	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.152	0.530	0.0053
-2.799	Σ ₁	1	0.009	0.002	0.001	0.012	0.005	0.003	0.002	0.001	0.000	0.765	0.001	0.000	0.199	0.510	0.0125
-2.458	Σ ₁	1	0.354	0.003	0.000	0.040	0.006	0.002	0.006	0.233	0.002	0.021	0.037	0.002	0.295	0.530	0.0378
-2.351	Σ ₁	1	0.213	0.007	0.000	0.093	0.013	0.002	0.000	0.329	0.000	0.001	0.009	0.000	0.332	0.668	0.0392
-2.335	Σ ₂	1	0.070	0.009	0.000	0.061	0.017	0.002	0.000	0.526	0.000	0.000	0.006	0.000	0.307	0.644	0.0201
-2.309	Σ ₂	1	—	0.008	0.002	—	0.015	0.006	—	0.703	0.000	—	0.000	0.000	0.267	0.536	0.0041
-2.190	Σ ₁	1	0.000	0.001	0.000	0.088	0.001	0.000	0.002	0.175	0.001	0.004	0.375	0.001	0.351	0.894	0.0687
-2.148	Σ ₁	1	0.000	0.015	0.001	0.005	0.021	0.002	0.000	0.026	0.001	0.000	0.573	0.001	0.356	0.564	0.0264
-2.115	Σ ₂	1	—	0.016	0.002	—	0.021	0.005	—	0.000	0.000	—	0.629	0.001	0.327	0.519	0.0059
-1.858	Σ ₁	1	0.017	0.162	0.000	0.301	0.001	0.001	0.015	0.081	0.014	0.024	0.191	0.017	0.174	0.935	0.0523
-3.134	X ₃	1	—	0.002	0.001	—	0.005	0.012	0.833	—	0.000	0.000	—	0.000	0.146	0.527	0.0023
-2.786	X ₃	1	—	0.003	0.001	—	0.008	0.005	0.000	—	0.000	0.796	—	0.000	0.186	0.496	0.0033
-2.491	X ₁	1	0.316	—	0.000	0.080	—	0.001	—	0.245	0.002	—	0.048	0.002	0.305	0.590	0.0466
-2.349	X ₁	1	0.331	—	0.000	0.153	—	0.001	—	0.156	0.000	—	0.004	0.000	0.355	0.573	0.0591
-2.331	X ₅	2	—	0.016	0.001	—	0.029	0.003	—	0.665	0.000	—	0.006	0.000	0.281	0.558	0.0150
-2.194	X ₁	1	0.000	—	0.000	0.082	—	0.000	—	0.209	0.001	—	0.363	0.001	0.344	0.932	0.0764
-2.139	X ₅	2	—	0.018	0.000	—	0.024	0.001	—	0.012	0.000	—	0.594	0.000	0.350	0.540	0.0186
-1.861	X ₁	1	0.021	—	0.004	0.347	—	0.009	—	0.090	0.032	—	0.214	0.040	0.244	0.932	0.0524
-3.134	K ₁	1	0.000	0.002	0.001	0.000	0.005	0.012	0.832	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.147	0.527	0.0023
-2.786	K ₁	1	0.001	0.003	0.001	0.001	0.008	0.005	0.000	0.000	0.000	0.794	0.000	0.000	0.184	0.497	0.0038
-2.484	K ₁	1	0.336	0.000	0.000	0.075	0.001	0.001	0.000	0.238	0.003	0.002	0.045	0.003	0.298	0.566	0.0450
-2.352	K ₁	1	0.013	0.017	0.001	0.005	0.032	0.004	0.000	0.596	0.000	0.000	0.017	0.000	0.312	0.597	0.0233
-2.347	K ₁	1	0.299	0.001	0.000	0.158	0.002	0.000	0.000	0.189	0.000	0.000	0.004	0.000	0.346	0.624	0.0597
-2.324	K ₂	1	—	0.013	0.001	—	0.024	0.004	—	0.679	0.000	—	0.003	0.000	0.275	0.549	0.0109
-2.194	K ₁	1	0.000	0.000	0.000	0.087	0.000	0.000	0.000	0.205	0.001	0.000	0.365	0.001	0.340	0.929	0.0758
-2.155	K ₁	1	0.000	0.014	0.000	0.000	0.020	0.001	0.000	0.042	0.000	0.000	0.552	0.000	0.269	0.587	0.0334
-2.132	K ₂	1	—	0.018	0.001	—	0.024	0.002	—	0.006	0.000	—	0.606	0.000	0.343	0.530	0.0132
-1.842	K ₁	1	0.011	0.276	0.002	0.225	0.000	0.004	0.005	0.062	0.020	0.008	0.142	0.025	0.221	0.770	0.0289
-3.153	A ₁	1	0.006	0.001	0.000	0.013	0.002	0.005	0.808	0.000	0.000	0.002	0.000	0.000	0.162	0.534	0.0122
2.815	A ₁	1	0.016	0.001	0.000	0.023	0.002	0.001	0.009	0.001	0.000	0.734	0.001	0.000	0.212	0.527	0.0251
-2.415	A ₁	1	0.458	0.003	0.001	0.001	0.006	0.003	0.009	0.170	0.001	0.029	0.018	0.001	0.300	0.395	0.0160
-2.340	A ₁	1	0.163	0.004	0.001	0.116	0.008	0.003	0.001	0.363	0.000	0.003	0.006	0.000	0.332	0.714	0.0399
-2.302	A ₃	2	—	0.006	0.002	—	0.010	0.007	—	0.709	0.000	—	0.001	0.000	0.265	0.533	0.0061
-2.176	A ₁	1	0.000	0.003	0.000	0.095	0.004	0.001	0.006	0.104	0.001	0.011	0.419	0.001	0.354	0.782	0.0502
-2.106	A ₃	2	—	0.013	0.002	—	0.017	0.007	—	0.002	0.000	—	0.641	0.001	0.316	0.519	0.0098
-1.932	A ₁	1	0.033	0.042	0.000	0.332	0.011	0.001	0.035	0.055	0.008	0.053	0.161	0.010	0.258	0.964	0.0666

TABELA VIII

(continuação)

ENERGIA Ry	SME TRIA	DE- GEN.	ESFERA DO Ga			ESFERA DO In			ESFERA DO As			ESFERA DO P			Q ₁₁	f	√σ
			p _{l=0}	p _{l=1}	p _{l=2}	p _{l=0}	p _{l=1}	p _{l=2}	p _{l=0}	p _{l=1}	p _{l=2}	p _{l=0}	p _{l=1}	p _{l=2}			
-3.141	L ₁	1	0.002	0.001	0.001	0.005	0.004	0.010	0.824	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.152	0.529	0.0051
-2.798	L ₁	1	0.008	0.002	0.001	0.011	0.005	0.004	0.002	0.000	0.000	0.770	0.000	0.000	0.197	0.507	0.0117
-2.479	L ₁	1	0.273	0.006	0.000	0.055	0.013	0.000	0.003	0.267	0.001	0.010	0.049	0.001	0.321	0.626	0.0440
-2.356	L ₁	1	0.364	0.002	0.000	0.125	0.004	0.000	0.000	0.144	0.000	0.000	0.005	0.000	0.355	0.512	0.0523
-2.308	L ₃	2	—	0.008	0.002	—	0.015	0.006	—	0.704	0.000	—	0.000	0.000	0.266	0.536	0.0041
-2.193	L ₁	1	0.000	0.001	0.000	0.068	0.002	0.000	0.001	0.203	0.001	0.002	0.379	0.001	0.342	0.917	0.0759
-2.115	L ₃	2	—	0.016	0.002	—	0.020	0.005	—	0.000	0.000	—	0.631	0.000	0.325	0.519	0.0060
-1.925	L ₁	1	0.032	0.059	0.001	0.327	0.014	0.002	0.026	0.040	0.017	0.039	0.114	0.021	0.309	0.979	0.0622
-3.134	S ₁	1	0.000	0.002	0.001	0.000	0.005	0.012	0.833	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.146	0.527	0.0023
-2.786	S ₁	1	0.000	0.003	0.001	0.000	0.008	0.005	0.000	0.000	0.000	0.796	0.000	0.000	0.186	0.496	0.0033
-2.489	S ₁	1	0.323	0.000	0.000	0.079	0.000	0.001	0.000	0.242	0.002	0.000	0.047	0.002	0.303	0.582	0.0461
-2.349	S ₁	1	0.299	0.001	0.000	0.138	0.003	0.001	0.000	0.197	0.000	0.000	0.005	0.000	0.356	0.606	0.0545
-2.338	S ₁	1	0.023	0.015	0.001	0.018	0.028	0.002	0.000	0.610	0.000	0.000	0.009	0.000	0.294	0.593	0.0166
-2.329	S ₂	1	—	0.015	0.001	—	0.027	0.003	—	0.669	0.000	—	0.005	0.000	0.279	0.556	0.0139
-2.194	S ₁	1	0.000	0.000	0.000	0.084	0.000	0.000	0.000	0.208	0.001	0.000	0.363	0.001	0.342	0.931	0.0763
-2.146	S ₁	1	0.000	0.016	0.000	0.001	0.023	0.001	0.000	0.022	0.000	0.000	0.575	0.000	0.361	0.556	0.0245
-2.137	S ₂	1	—	0.018	0.000	—	0.024	0.002	—	0.010	0.000	—	0.597	0.000	0.348	0.537	0.0171
-1.850	S ₁	1	0.016	0.082	0.003	0.310	0.000	0.007	0.002	0.085	0.028	0.002	0.198	0.035	0.230	0.971	0.0476
-3.134	U ₁	1	0.000	0.002	0.001	0.000	0.005	0.012	0.832	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.147	0.527	0.0023
-2.786	U ₁	1	0.001	0.003	0.001	0.001	0.008	0.005	0.000	0.000	0.000	0.794	0.000	0.000	0.186	0.497	0.0038
-2.484	U ₁	1	0.336	0.000	0.000	0.075	0.001	0.001	0.000	0.238	0.003	0.002	0.045	0.003	0.298	0.566	0.0450
-2.352	U ₁	1	0.013	0.017	0.001	0.005	0.032	0.004	0.000	0.598	0.000	0.000	0.016	0.000	0.312	0.597	0.0233
-2.347	U ₁	1	0.308	0.001	0.000	0.163	0.002	0.000	0.000	0.195	0.000	0.000	0.004	0.000	0.326	0.624	0.0615
-2.324	U ₂	1	—	0.013	0.001	—	0.024	0.004	—	0.679	0.000	—	0.003	0.000	0.275	0.549	0.0109
-2.194	U ₁	1	0.000	0.000	0.000	0.086	0.000	0.000	0.000	0.204	0.001	0.000	0.362	0.001	0.345	0.929	0.0752
-2.155	U ₁	1	0.000	0.014	0.000	0.000	0.020	0.001	0.000	0.042	0.000	0.000	0.552	0.000	0.369	0.587	0.0334
-2.132	U ₂	1	—	0.018	0.001	—	0.024	0.002	—	0.006	0.000	—	0.606	0.000	0.343	0.530	0.0132
-1.842	U ₁	1	0.011	0.276	0.002	0.225	0.000	0.004	0.005	0.062	0.020	0.008	0.142	0.025	0.221	0.770	0.0289
-3.134	Z ₂	1	—	0.002	0.001	—	0.005	0.012	0.833	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.146	0.527	0.0023
-2.785	Z ₂	1	—	0.003	0.001	—	0.008	0.005	0.000	0.000	0.000	0.797	0.000	0.000	0.185	0.496	0.0032
-2.487	Z ₁	1	0.327	0.000	0.000	0.077	0.000	0.001	—	0.238	0.003	—	0.046	0.003	0.305	0.575	0.0455
-2.349	Z ₁	1	0.281	0.003	0.000	0.131	0.005	0.001	—	0.235	0.000	—	0.006	0.000	0.339	0.629	0.0522
-2.338	Z ₁	1	0.042	0.014	0.001	0.032	0.025	0.003	—	0.598	0.000	—	0.008	0.000	0.277	0.611	0.0171
-2.334	Z ₂	1	—	0.017	0.000	—	0.031	0.000	0.000	0.659	0.000	0.000	0.007	0.000	0.285	0.561	0.0161
-2.194	Z ₁	1	0.000	0.000	0.000	0.084	0.000	0.000	—	0.205	0.001	—	0.360	0.001	0.348	0.931	0.0754
-2.145	Z ₁	1	0.000	0.015	0.001	0.001	0.021	0.002	—	0.022	0.000	—	0.586	0.000	0.352	0.554	0.0246
-2.143	Z ₂	1	—	0.018	0.000	—	0.025	0.001	0.000	0.017	0.001	0.000	0.582	0.006	0.354	0.550	0.0218
-1.832	Z ₁	1	0.015	0.030	0.003	0.371	0.000	0.006	—	0.114	0.030	—	0.258	0.038	0.136	0.949	0.0531

TABELA IX

Resultados para a liga $Ga_{0.250}In_{0.750}As_{0.531}P_{0.469}$

ENERGIA Ry	SIME TRIA	DE- GEN.	ESFERA DO Ga			ESFERA DO In			ESFERA DO As			ESFERA DO P			Q ₁₁	f	√σ
			pℓ = 0	pℓ = 1	pℓ = 2	pℓ = 0	pℓ = 1	pℓ = 2	pℓ = 0	pℓ = 1	pℓ = 2	pℓ = 0	pℓ = 1	pℓ = 2			
-3.165	Γ ₁	1	0.011	—	—	0.021	—	—	0.791	—	—	0.004	—	—	0.173	0.556	0.0188
-2.827	Γ ₁	1	0.020	—	—	0.027	—	—	0.018	—	—	0.716	—	—	0.219	0.524	0.0352
-2.381	Γ ₁	1	0.609	—	—	0.037	—	—	0.006	—	—	0.016	—	—	0.332	0.295	0.0278
-2.296	Γ ₁₅	3	—	0.004	0.002	—	0.006	0.007	—	0.714	0.000	—	0.003	0.000	0.263	0.549	0.0103
-2.097	Γ ₁₅	3	—	0.010	0.003	—	0.010	0.009	—	0.008	0.000	—	0.652	0.000	0.306	0.506	0.0156
-2.036	Γ ₁	1	0.039	—	—	0.413	—	—	0.066	—	—	0.101	—	—	0.381	0.925	0.0595
-3.142	BALDERESCHI	1	0.003	0.002	0.001	0.005	0.004	0.009	0.822	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.153	0.546	0.0056
-2.799		1	0.009	0.002	0.001	0.012	0.005	0.003	0.002	0.002	0.000	0.764	0.001	0.000	0.200	0.494	0.0127
-2.459		1	0.359	0.003	0.001	0.037	0.004	0.003	0.007	0.234	0.002	0.023	0.035	0.002	0.291	0.563	0.0383
-2.345		1	0.217	0.006	0.001	0.105	0.010	0.002	0.000	0.309	0.000	0.001	0.006	0.000	0.342	0.703	0.0431
-2.330		1	0.051	0.012	0.001	0.047	0.018	0.004	0.000	0.573	0.000	0.000	0.004	0.000	0.289	0.635	0.0147
-2.316		1	0.004	0.012	0.002	0.006	0.018	0.005	0.000	0.704	0.000	0.000	0.001	0.000	0.248	0.564	0.0060
-2.187		1	0.000	0.001	0.000	0.090	0.001	0.000	0.002	0.167	0.001	0.004	0.378	0.001	0.354	0.867	0.0662
-2.141		1	0.000	0.017	0.001	0.004	0.020	0.002	0.000	0.016	0.001	0.000	0.577	0.001	0.362	0.531	0.0204
-2.125		1	0.000	0.019	0.001	0.001	0.021	0.003	0.000	0.001	0.001	0.000	0.629	0.001	0.322	0.507	0.0082
-1.853		1	0.023	0.063	0.001	0.357	0.000	0.003	0.013	0.113	0.017	0.019	0.249	0.020	0.122	0.959	0.0634
-3.150	Δ ₁	1	0.006	0.001	0.001	0.011	0.003	0.006	0.824	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.147	0.549	0.0105
-2.810	Δ ₁	1	0.015	0.001	0.000	0.019	0.003	0.001	0.307	0.002	0.000	0.741	0.001	0.000	0.209	0.506	0.0214
-2.424	Δ ₁	1	0.442	0.002	0.001	0.006	0.003	0.004	0.010	0.185	0.001	0.032	0.020	0.001	0.291	0.456	0.0218
-2.333	Δ ₁	1	0.176	0.001	0.001	0.142	0.002	0.003	0.001	0.331	0.000	0.003	0.003	0.000	0.335	0.755	0.0474
-2.314	Δ ₃	1	—	0.011	0.002	—	0.017	0.005	—	0.694	0.000	—	0.000	0.000	0.270	0.557	0.0060
-2.314	Δ ₄	1	—	0.011	0.002	—	0.017	0.005	—	0.694	0.000	—	0.000	0.000	0.270	0.557	0.0060
-2.177	Δ ₁	1	0.000	0.001	0.000	0.108	0.001	0.001	0.006	0.114	0.001	0.010	0.403	0.001	0.353	0.790	0.0519
-2.122	Δ ₃	1	—	0.018	0.001	—	0.020	0.004	—	0.001	0.001	—	0.617	0.001	0.338	0.504	0.0067
-2.122	Δ ₄	1	—	0.018	0.001	—	0.020	0.004	—	0.001	0.001	—	0.617	0.001	0.338	0.504	0.0067
-1.886	Δ ₁	1	0.031	0.003	0.002	0.357	0.000	0.004	0.021	0.108	0.012	0.031	0.255	0.014	0.162	0.926	0.0696
-3.134	W ₃	1	—	0.002	0.001	—	0.005	0.012	0.833	—	0.000	0.000	—	0.003	0.146	0.544	0.0026
-2.785	W ₃	1	—	0.004	0.001	—	0.008	0.005	0.000	—	0.000	0.798	—	0.000	0.185	0.480	0.0031
-2.488	W ₁	1	0.349	—	0.000	0.072	—	0.000	—	0.235	0.003	—	0.043	0.003	0.295	0.588	0.0452
-2.350	W ₂ (W ₄)	1	—	0.017	0.002	—	0.028	0.005	—	0.612	0.000	—	0.014	0.000	0.322	0.595	0.0226
-2.341	W ₁	1	0.300	—	0.000	0.178	—	0.000	—	0.178	0.000	—	0.003	0.000	0.341	0.684	0.0667
-2.338	W ₂ (W ₄)	1	—	0.020	0.001	—	0.032	0.002	—	0.645	0.001	—	0.008	0.001	0.291	0.585	0.0179
-2.192	W ₁	1	0.000	—	0.000	0.088	—	0.000	—	0.196	0.001	—	0.362	0.002	0.351	0.907	0.0730
-2.150	W ₂ (W ₄)	1	—	0.014	0.001	—	0.017	0.002	—	0.033	0.000	—	0.568	0.000	0.364	0.550	0.0293
-2.145	W ₂ (W ₄)	1	—	0.020	0.000	—	0.024	0.000	—	0.023	0.001	—	0.570	0.001	0.360	0.544	0.0246
-1.799	W ₁	1	0.009	—	0.001	0.489	—	0.002	—	0.177	0.029	—	0.357	0.036	0.100	0.909	0.0650

TABELA IX

(continuação)

ENERGIA Ry	SIME- TRIA	DE- GEN.	ESFERA DO Ga			ESFERA DO In			ESFERA DO As			ESFERA DO P			Q ₁₁	f	√σ
			p _l = 0	p _l = 1	p _l = 2	p _l = 0	p _l = 1	p _l = 2	p _l = 0	p _l = 1	p _l = 2	p _l = 0	p _l = 1	p _l = 2			
-3.142	Σ ₁	1	0.003	0.002	0.001	0.005	0.004	0.009	0.823	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.152	0.546	0.0055
-2.799	Σ ₁	1	0.009	0.002	0.001	0.012	0.005	0.003	0.002	0.001	0.000	0.765	0.001	0.000	0.199	0.493	0.0125
-2.461	Σ ₁	1	0.352	0.003	0.001	0.039	0.006	0.002	0.006	0.237	0.002	0.021	0.036	0.002	0.293	0.570	0.0388
-2.349	Σ ₁	1	0.167	0.011	0.001	0.068	0.018	0.002	0.000	0.405	0.000	0.001	0.009	0.000	0.317	0.696	0.0308
-2.334	Σ ₁	1	0.115	0.008	0.001	0.091	0.012	0.003	0.000	0.450	0.000	0.000	0.005	0.000	0.315	0.703	0.0289
-2.309	Σ ₂	1	—	0.010	0.002	—	0.015	0.006	—	0.702	0.000	—	0.000	0.000	0.315	0.703	0.0289
-2.187	Σ ₁	1	0.000	0.001	0.000	0.088	0.001	0.000	0.002	0.170	0.001	0.003	0.378	0.001	0.266	0.553	0.0045
-2.147	Σ ₁	1	0.000	0.016	0.001	0.005	0.019	0.002	0.000	0.026	0.001	0.000	0.563	0.001	0.646	0.870	0.0670
-2.116	Σ ₂	1	—	0.017	0.002	—	0.019	0.005	—	0.000	0.001	—	0.629	0.001	0.368	0.547	0.0260
-1.862	Σ ₁	1	0.022	0.139	0.001	0.313	0.001	0.001	0.016	0.089	0.015	0.024	0.198	0.017	0.328	0.502	0.0057
-1.862	Σ ₁	1	0.022	0.139	0.001	0.313	0.001	0.001	0.016	0.089	0.015	0.024	0.198	0.017	0.328	0.502	0.0057
-3.134	X ₃	1	—	0.002	0.001	—	0.005	0.012	0.833	—	0.000	0.000	—	0.000	0.146	0.543	0.0025
-2.786	X ₃	1	—	0.004	0.001	—	0.008	0.005	0.000	—	0.000	0.796	—	0.000	0.186	0.480	0.0033
-2.495	X ₁	1	0.322	—	0.000	0.075	—	0.001	—	0.246	0.002	—	0.046	0.002	0.304	0.620	0.0468
-2.345	X ₁	1	0.320	—	0.000	0.157	—	0.001	—	0.156	0.000	—	0.303	0.000	0.363	0.633	0.0621
-2.332	X ₅	2	—	0.018	0.001	—	0.028	0.003	—	0.663	0.000	—	0.006	0.000	0.281	0.576	0.0155
-2.192	X ₁	1	0.000	—	0.000	0.083	—	0.000	—	0.203	0.001	—	0.369	0.001	0.343	0.910	0.0750
-2.139	X ₅	2	—	0.019	0.000	—	0.022	0.001	—	0.013	0.000	—	0.593	0.000	0.351	0.523	0.0185
-1.865	X ₁	1	0.025	—	0.004	0.348	—	0.009	—	0.095	0.033	—	0.214	0.038	0.235	0.927	0.0561
-3.135	K ₁	1	0.000	0.002	0.001	0.000	0.005	0.012	0.832	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.146	0.544	0.0025
-2.787	K ₁	1	0.001	0.004	0.001	0.001	0.007	0.005	0.000	0.000	0.000	0.794	0.000	0.000	0.187	0.481	0.0039
-2.488	K ₁	1	0.340	0.000	0.000	0.070	0.001	0.001	0.000	0.239	0.003	0.002	0.043	0.003	0.297	0.598	0.0453
-2.354	K ₁	1	0.003	0.020	0.001	0.001	0.033	0.003	0.000	0.610	0.000	0.000	0.017	0.000	0.311	0.606	0.0243
-2.342	K ₁	1	0.300	0.001	0.000	0.167	0.001	0.000	0.000	0.175	0.000	0.000	0.003	0.000	0.353	0.671	0.0639
-2.324	K ₂	1	—	0.015	0.001	—	0.024	0.004	—	0.678	0.000	—	0.003	0.000	0.275	0.567	0.0113
-2.192	K ₁	1	0.000	0.000	0.000	0.086	0.003	0.000	0.000	0.196	0.001	0.000	0.364	0.001	0.351	0.906	0.0731
-2.154	K ₁	1	0.000	0.015	0.000	0.000	0.019	0.001	0.000	0.041	0.000	0.000	0.551	0.000	0.371	0.568	0.0327
-2.132	K ₂	1	—	0.019	0.001	—	0.022	0.002	—	0.006	0.000	—	0.604	0.000	0.345	0.513	0.0132
-1.845	K ₁	1	0.014	0.225	0.002	0.251	0.000	0.005	0.005	0.073	0.022	0.008	0.158	0.026	0.211	0.880	0.0379
-3.154	A ₁	1	0.007	0.001	0.001	0.013	0.002	0.005	0.807	0.000	0.000	0.002	0.000	0.000	0.162	0.551	0.0125
-2.815	A ₁	1	0.017	0.001	0.000	0.021	0.002	0.001	0.009	0.001	0.000	0.735	0.001	0.000	0.212	0.510	0.0249
-2.417	A ₁	1	0.440	0.004	0.001	0.002	0.007	0.003	0.010	0.186	0.001	0.030	0.019	0.001	0.298	0.451	0.0184
-2.337	A ₁	1	0.175	0.004	0.001	0.119	0.007	0.003	0.001	0.344	0.000	0.002	0.004	0.000	0.339	0.735	0.0422
-2.302	A ₃	2	—	0.007	0.002	—	0.010	0.007	—	0.708	0.000	—	0.001	0.000	0.265	0.550	0.0062
-2.174	A ₁	1	0.000	0.003	0.000	0.094	0.004	0.001	0.006	0.102	0.001	0.011	0.418	0.001	0.359	0.762	0.0491
-2.107	A ₃	2	—	0.014	0.002	—	0.016	0.007	—	0.032	0.001	—	0.640	0.001	0.318	0.502	0.0094
-1.937	A ₁	1	0.039	0.042	0.000	0.329	0.011	0.001	0.036	0.057	0.009	0.051	0.162	0.010	0.253	0.960	0.0700

TABELA IX

(continuação)

ENERGIA R_y	SIME- TRIA	DE- GEN.	ESFERA DO Ga			ESFERA DO In			ESFERA DO As			ESFERA DO P			Q_{11}	f	\sqrt{g}
			$p\ell = 0$	$p\ell = 1$	$p\ell = 2$	$p\ell = 0$	$p\ell = 1$	$p\ell = 2$	$p\ell = 0$	$p\ell = 1$	$p\ell = 2$	$p\ell = 0$	$p\ell = 1$	$p\ell = 2$			
-3.141	L_1	1	0.003	0.002	0.001	0.005	0.004	0.010	0.324	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.152	0.546	0.0054
-2.797	L_1	1	0.008	0.002	0.001	0.010	0.005	0.003	0.002	0.000	0.000	0.771	0.000	0.000	0.197	0.491	0.0117
-2.483	L_1	1	0.276	0.007	0.000	0.052	0.013	0.000	0.003	0.269	0.001	0.010	0.047	0.001	0.320	0.655	0.0443
-2.351	L_1	1	0.355	0.002	0.000	0.129	0.004	0.000	0.000	0.144	0.000	0.001	0.004	0.000	0.361	0.568	0.0555
-2.309	L_3	2	—	0.009	0.002	—	0.015	0.006	—	0.703	0.000	—	0.000	0.000	0.265	0.553	0.0044
-2.190	L_1	1	0.000	0.001	0.000	0.068	0.002	0.000	0.001	0.193	0.001	0.001	0.377	0.001	0.354	0.893	0.0725
-2.115	L_3	2	—	0.017	0.002	—	0.019	0.005	—	0.000	0.000	—	0.631	0.000	0.326	0.502	0.0058
-1.930	L_1	1	0.037	0.059	0.001	0.325	0.013	0.002	0.026	0.042	0.017	0.038	0.115	0.020	0.303	0.977	0.0654
-3.134	S_1	1	0.000	0.002	0.001	0.000	0.005	0.012	0.833	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.146	0.543	0.0025
-2.786	S_1	1	0.000	0.004	0.001	0.000	0.008	0.005	0.000	0.000	0.000	0.796	0.000	0.000	0.186	0.480	0.0033
-2.493	S_1	1	0.328	0.000	0.000	0.074	0.000	0.001	0.000	0.244	0.002	0.000	0.045	0.002	0.302	0.612	0.0464
-2.346	S_1	1	0.239	0.005	0.001	0.113	0.008	0.002	0.000	0.286	0.000	0.000	0.006	0.000	0.341	0.692	0.0464
-2.338	S_1	1	0.077	0.014	0.001	0.050	0.022	0.002	0.000	0.525	0.000	0.000	0.007	0.000	0.302	0.662	0.0195
-2.330	S_2	1	—	0.017	0.001	—	0.027	0.003	—	0.667	0.000	—	0.005	0.000	0.279	0.573	0.0144
-2.192	S_1	1	0.000	0.000	0.000	0.086	0.000	0.000	0.000	0.207	0.001	0.000	0.378	0.001	0.326	0.909	0.0767
-2.145	S_1	1	0.000	0.013	0.000	0.001	0.021	0.001	0.000	0.023	0.000	0.000	0.575	0.000	0.361	0.539	0.0243
-2.137	S_2	1	—	0.019	0.001	—	0.022	0.001	—	0.011	0.000	—	0.596	0.000	0.350	0.520	0.0171
-1.853	S_1	1	0.020	0.060	0.003	0.322	0.000	0.007	0.001	0.094	0.030	0.002	0.206	0.035	0.218	0.965	0.0529
-3.135	U_1	1	0.000	0.002	0.001	0.000	0.005	0.012	0.832	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.146	0.544	0.0025
-2.787	U_1	1	0.001	0.004	0.001	0.001	0.007	0.005	0.000	0.000	0.000	0.794	0.000	0.000	0.187	0.481	0.0039
-2.488	U_1	1	0.340	0.000	0.000	0.070	0.001	0.001	0.000	0.239	0.003	0.002	0.043	0.003	0.297	0.598	0.0453
-2.354	U_1	1	0.003	0.020	0.001	0.001	0.033	0.003	0.000	0.610	0.000	0.000	0.017	0.000	0.311	0.606	0.0243
-2.342	U_1	1	0.301	0.001	0.000	0.168	0.001	0.000	0.000	0.176	0.000	0.000	0.003	0.000	0.351	0.671	0.0641
-2.324	U_2	1	—	0.015	0.001	—	0.024	0.004	—	0.678	0.000	—	0.003	0.000	0.275	0.567	0.0113
-2.192	U_1	1	0.000	0.000	0.000	0.086	0.000	0.000	0.000	0.198	0.001	0.000	0.367	0.001	0.345	0.906	0.0738
-2.154	U_1	1	0.000	0.015	0.000	0.000	0.019	0.001	0.000	0.041	0.000	0.000	0.551	0.000	0.371	0.568	0.0327
-2.132	U_2	1	—	0.019	0.001	—	0.022	0.002	—	0.006	0.000	—	0.604	0.000	0.345	0.513	0.0132
-1.845	U_1	1	0.014	0.225	0.002	0.251	0.000	0.005	0.005	0.073	0.022	0.008	0.158	0.026	0.211	0.880	0.0379
-3.134	Z_2	1	—	0.002	0.001	—	0.005	0.012	0.833	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.146	0.543	0.0025
-2.786	Z_2	1	—	0.004	0.001	—	0.008	0.005	0.000	0.000	0.000	0.797	0.000	0.000	0.185	0.480	0.0032
-2.492	Z_1	1	0.333	0.000	0.000	0.073	0.000	0.001	—	0.241	0.003	—	0.044	0.003	0.302	0.605	0.0460
-2.346	Z_1	1	0.206	0.007	0.001	0.095	0.012	0.002	—	0.351	0.000	—	0.007	0.000	0.318	0.701	0.0397
-2.337	Z_1	1	0.110	0.011	0.001	0.075	0.017	0.002	—	0.477	0.000	—	0.006	0.000	0.301	0.690	0.0259
-2.335	Z_2	1	—	0.020	0.001	—	0.031	0.003	0.000	0.678	0.000	0.000	0.008	0.000	0.259	0.580	0.0173
-2.192	Z_1	1	0.000	0.000	0.000	0.086	0.000	0.000	—	0.201	0.010	—	0.368	0.001	0.342	0.909	0.0745
-2.145	Z_1	1	0.000	0.016	0.001	0.001	0.019	0.002	—	0.022	0.000	—	0.581	0.000	0.358	0.536	0.0241
-2.142	Z_2	1	—	0.020	0.000	—	0.023	0.001	0.000	0.018	0.001	0.000	0.580	0.001	0.357	0.533	0.0216
-1.835	Z_1	1	0.020	0.022	0.003	0.416	0.000	0.007	—	0.135	0.034	—	0.286	0.040	0.037	0.936	0.0634

TABELA X

Resultados para a liga $Ga_{0.283}In_{0.717}As_{0.625}P_{0.375}$

ENERGIA R_y	SIME- TRIA	DE- GEN.	ESFERA DO Ga			ESFERA DO In			ESFERA DO As			ESFERA DO P			Q_{11}	f	$\sqrt{\sigma}$	
			pl = 0	pl = 1	pl = 2	pl = 0	pl = 1	pl = 2	pl = 0	pl = 1	pl = 2	pl = 0	pl = 1	pl = 2				
-3.170	Γ_1	1	0.014	—	—	0.022	—	—	0.785	—	—	0.004	—	—	0.175	0.652	0.0192	
-2.818	Γ_1	1	0.018	—	—	0.026	—	—	0.017	—	—	0.731	—	—	0.214	0.416	0.0303	
-2.378	Γ_1	1	0.605	—	—	0.039	—	—	0.008	—	—	0.016	—	—	0.332	0.337	0.0307	
-2.294	Γ_{15}	3	—	0.006	0.003	—	0.007	0.009	—	0.718	0.000	—	0.003	0.000	0.254	0.645	0.0113	
-2.101	Γ_{15}	3	—	0.009	0.003	—	0.008	0.007	—	0.008	0.000	—	0.644	0.000	0.321	0.404	0.0132	
-2.046	Γ_1	1	0.042	—	—	0.416	—	—	0.076	—	—	0.081	—	—	0.384	0.905	0.0601	
-3.143	BALDERESCHI	1	0.004	0.002	0.001	0.006	0.004	0.010	0.819	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.153	0.641	0.0063	
-2.796		1	0.009	0.002	0.001	0.009	0.004	0.002	0.002	0.002	0.000	0.000	0.771	0.000	0.000	0.199	0.394	0.0112
-2.468		1	0.345	0.003	0.001	0.039	0.004	0.003	0.008	0.258	0.002	0.020	0.028	0.002	0.288	0.631	0.0399	
-2.344		1	0.154	0.012	0.001	0.065	0.017	0.003	0.000	0.416	0.000	0.001	0.005	0.000	0.325	0.759	0.0282	
-2.331		1	0.120	0.010	0.001	0.091	0.013	0.003	0.000	0.448	0.000	0.000	0.002	0.000	0.311	0.774	0.0293	
-2.317		1	0.009	0.014	0.002	0.011	0.019	0.006	0.000	0.665	0.000	0.000	0.001	0.000	0.273	0.666	0.0059	
-2.174		1	0.000	0.000	0.000	0.079	0.001	0.000	0.002	0.144	0.001	0.003	0.412	0.001	0.357	0.696	0.0573	
-2.136		1	0.000	0.015	0.001	0.003	0.014	0.001	0.000	0.014	0.001	0.000	0.580	0.000	0.370	0.422	0.0172	
-2.124		1	0.000	0.016	0.001	0.001	0.016	0.003	0.000	0.002	0.001	0.000	0.619	0.000	0.342	0.405	0.0069	
-1.866		1	0.032	0.040	0.001	0.368	0.000	0.003	0.015	0.146	0.020	0.015	0.224	0.016	0.119	0.940	0.0714	
-3.153	Δ_1	1	0.007	0.001	0.001	0.012	0.003	0.007	0.807	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.160	0.645	0.0109	
-2.805	Δ_1	1	0.014	0.001	0.000	0.015	0.002	0.001	0.006	0.002	0.000	0.751	0.001	0.000	0.207	0.404	0.0187	
-2.431	Δ_1	1	0.415	0.002	0.002	0.009	0.003	0.004	0.014	0.218	0.001	0.030	0.017	0.001	0.284	0.536	0.0258	
-2.331	Δ_1	1	0.202	0.001	0.001	0.153	0.002	0.003	0.001	0.293	0.000	0.002	0.002	0.000	0.341	0.811	0.0542	
-2.315	Δ_3	1	—	0.014	0.002	—	0.019	0.006	—	0.692	0.000	—	0.000	0.000	0.265	0.653	0.0074	
-2.315	Δ_4	1	—	0.014	0.002	—	0.019	0.006	—	0.692	0.000	—	0.000	0.000	0.265	0.653	0.0074	
-2.167	Δ_1	1	0.001	0.001	0.000	0.093	0.001	0.001	0.006	0.102	0.001	0.007	0.425	0.001	0.362	0.641	0.0458	
-2.122	Δ_3	1	—	0.016	0.001	—	0.015	0.003	—	0.001	0.001	—	0.617	0.000	0.346	0.403	0.0055	
-2.122	Δ_4	1	—	0.016	0.001	—	0.015	0.003	—	0.001	0.001	—	0.617	0.000	0.346	0.403	0.0055	
-1.900	Δ_1	1	0.041	0.003	0.002	0.356	0.000	0.004	0.026	0.134	0.013	0.026	0.224	0.010	0.162	0.916	0.0752	
-3.134	W_3	1	—	0.003	0.002	—	0.006	0.014	0.831	—	0.000	0.000	—	0.000	0.144	0.639	0.0034	
-2.785	W_3	1	—	0.003	0.001	—	0.006	0.004	0.000	—	0.000	0.798	—	0.000	0.192	0.383	0.0026	
-2.497	W_1	1	0.343	—	0.000	0.079	—	0.000	—	0.255	0.004	—	0.033	0.002	0.293	0.645	0.0454	
-2.356	$W_2(W_4)$	1	—	0.022	0.002	—	0.030	0.005	—	0.626	0.000	—	0.013	0.000	0.303	0.689	0.0234	
-2.342	$W_2(W_4)$	1	—	0.025	0.001	—	0.034	0.002	—	0.655	0.001	—	0.008	0.000	0.274	0.681	0.0190	
-2.336	W_1	1	0.297	—	0.000	0.184	—	0.000	—	0.163	0.000	—	0.001	0.000	0.355	0.744	0.0706	
-2.177	W_1	1	0.000	—	0.000	0.076	—	0.000	—	0.165	0.002	—	0.398	0.001	0.357	0.732	0.0629	
-2.143	$W_2(W_4)$	1	—	0.012	0.001	—	0.012	0.001	—	0.029	0.000	—	0.578	0.000	0.367	0.433	0.0243	
-2.140	$W_2(W_4)$	1	—	0.017	0.000	—	0.017	0.000	—	0.021	0.001	—	0.572	0.001	0.371	0.431	0.0205	
-1.813	W_1	1	0.017	—	0.001	0.476	—	0.002	—	0.214	0.033	—	0.299	0.027	-0.070	0.900	0.0714	

TABELA X

(continuação)

ENERGIA R_y	SIME- TRIA	DE- GEN.	ESFERA DO Ga			ESFERA DO In			ESFERA DO As			ESFERA DO P			Q_{11}	f	$\sqrt{\sigma}$
			$p_{l=0}$	$p_{l=1}$	$p_{l=2}$	$p_{l=0}$	$p_{l=1}$	$p_{l=2}$	$p_{l=0}$	$p_{l=1}$	$p_{l=2}$	$p_{l=0}$	$p_{l=1}$	$p_{l=2}$			
-3.143	Σ_1	1	0.004	0.002	0.001	0.006	0.004	0.010	0.819	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.152	0.641	0.0062
-2.796	Σ_1	1	0.009	0.002	0.001	0.009	0.004	0.002	0.002	0.001	0.000	0.772	0.000	0.000	0.198	0.394	0.0110
-2.470	Σ_1	1	0.338	0.004	0.001	0.040	0.006	0.002	0.008	0.260	0.002	0.018	0.029	0.002	0.291	0.636	0.0402
-2.351	Σ_1	1	0.095	0.018	0.001	0.030	0.024	0.004	0.000	0.500	0.000	0.001	0.008	0.000	0.319	0.741	0.0191
-2.332	Σ_1	1	0.191	0.005	0.001	0.134	0.007	0.002	0.000	0.316	0.000	0.000	0.002	0.000	0.342	0.799	0.0483
-2.310	Σ_2	1	—	0.013	0.002	—	0.017	0.006	—	0.702	0.000	—	0.000	0.000	0.259	0.650	0.0059
-2.174	Σ_1	1	0.000	0.001	0.000	0.078	0.001	0.000	0.002	0.148	0.001	0.002	0.417	0.001	0.348	0.698	0.0587
-2.141	Σ_1	1	0.000	0.014	0.001	0.004	0.014	0.001	0.000	0.023	0.001	0.000	0.573	0.000	0.369	0.432	0.0216
-2.117	Σ_2	1	—	0.015	0.002	—	0.014	0.003	—	0.000	0.000	—	0.629	0.000	0.336	0.401	0.0041
-1.874	Σ_1	1	0.031	0.097	0.001	0.334	0.002	0.001	0.019	0.120	0.018	0.020	0.188	0.014	0.155	0.964	0.0681
-3.134	X_3	1	—	0.003	0.002	—	0.006	0.014	0.831	—	0.000	0.000	—	0.000	0.145	0.639	0.0033
-2.785	X_3	1	—	0.003	0.001	—	0.006	0.004	0.000	—	0.000	0.797	—	0.000	0.189	0.383	0.0029
-2.504	X_1	1	0.317	—	0.000	0.072	—	0.001	—	0.266	0.003	—	0.036	0.002	0.303	0.674	0.0465
-2.340	X_1	1	0.323	—	0.000	0.167	—	0.001	—	0.147	0.000	—	0.001	—	0.361	0.693	0.0673
-2.337	X_5	2	—	0.022	0.001	—	0.030	0.003	—	0.659	0.000	—	0.005	0.000	0.279	0.672	0.0163
-2.178	X_1	1	0.000	—	0.000	0.072	—	0.000	—	0.169	0.001	—	0.403	0.001	0.354	0.731	0.0638
-2.134	X_5	2	—	0.017	0.000	—	0.016	0.001	—	0.012	0.000	—	0.597	0.000	0.357	0.416	0.0157
-1.876	X_1	1	0.034	—	0.004	0.353	—	0.008	—	0.121	0.038	—	0.190	0.030	0.221	0.919	0.0627
-3.135	K_1	1	0.000	0.003	0.002	0.000	0.006	0.013	0.830	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.145	0.639	0.0034
-2.786	K_1	1	0.001	0.003	0.001	0.001	0.006	0.004	0.000	0.000	0.000	0.795	0.000	0.000	0.189	0.384	0.0033
-2.498	K_1	1	0.334	0.001	0.000	0.069	0.001	0.001	0.001	0.259	0.003	0.001	0.034	0.002	0.296	0.654	0.0454
-2.360	K_1	1	0.001	0.025	0.001	0.000	0.034	0.004	0.000	0.611	0.000	0.000	0.014	0.000	0.310	0.697	0.0245
-2.337	K_1	1	0.298	0.000	0.000	0.173	0.001	0.000	0.000	0.157	0.000	0.000	0.001	0.000	0.370	0.728	0.0676
-2.328	K_2	1	—	0.019	0.002	—	0.026	0.004	—	0.673	0.000	—	0.003	0.000	0.272	0.663	0.0125
-2.177	K_1	1	0.000	0.000	0.000	0.075	0.000	0.000	0.000	0.166	0.001	0.000	0.401	0.001	0.355	0.730	0.0631
-2.146	K_1	1	0.000	0.014	0.000	0.000	0.014	0.001	0.000	0.037	0.000	0.000	0.586	0.000	0.348	0.446	0.0281
-2.129	K_2	1	—	0.017	0.001	—	0.016	0.001	—	0.006	0.000	—	0.606	0.000	0.352	0.409	0.0113
-1.853	K_1	1	0.022	0.144	0.002	0.297	0.000	0.004	0.006	0.111	0.028	0.006	0.166	0.023	0.190	0.963	0.0537
-3.157	Λ_1	1	0.009	0.001	0.001	0.014	0.002	0.005	0.802	0.000	0.000	0.002	0.000	0.000	0.163	0.646	0.0130
-2.808	Λ_1	1	0.015	0.001	0.001	0.016	0.001	0.001	0.009	0.001	0.000	0.746	0.000	0.000	0.209	0.407	0.0217
-2.423	Λ_1	1	0.405	0.005	0.001	0.004	0.007	0.004	0.013	0.223	0.001	0.028	0.016	0.001	0.292	0.537	0.0224
-2.335	Λ_1	1	0.208	0.005	0.001	0.129	0.006	0.003	0.001	0.303	0.000	0.001	0.002	0.000	0.341	0.787	0.0490
-2.302	Λ_3	2	—	0.009	0.003	—	0.012	0.008	—	0.711	0.000	—	0.001	0.000	0.257	0.646	0.0071
-2.164	Λ_1	1	0.001	0.002	0.000	0.084	0.002	0.001	0.006	0.092	0.001	0.007	0.439	0.001	0.364	0.615	0.0431
-2.109	Λ_3	2	—	0.013	0.002	—	0.012	0.005	—	0.002	0.000	—	0.635	0.000	0.330	0.401	0.0075
-1.949	Λ_1	1	0.049	0.037	0.000	0.330	0.010	0.001	0.042	0.073	0.010	0.041	0.150	0.007	0.249	0.947	0.0744

TABELA X

(continuação)

ENERGIA R_y	SIME- TRIA	DE- GEN.	ESFERA DO G_a			ESFERA DO I_n			ESFERA DO A_s			ESFERA DO P			Q_{11}	f	$\sqrt{\sigma}$
			$pl = 0$	$pl = 1$	$pl = 2$	$pl = 0$	$pl = 1$	$pl = 2$	$pl = 0$	$pl = 1$	$pl = 2$	$pl = 0$	$pl = 1$	$pl = 2$			
-3.143	L_1	1	0.004	0.002	0.001	0.006	0.004	0.011	0.822	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.150	0.641	0.0061
-2.795	L_1	1	0.008	0.002	0.001	0.008	0.004	0.002	0.002	0.000	0.000	0.777	0.000	0.000	0.196	0.392	0.0103
-2.492	L_1	1	0.269	0.008	0.000	0.051	0.012	0.000	0.003	0.289	0.002	0.009	0.036	0.001	0.320	0.710	0.0439
-2.347	L_1	1	0.356	0.003	0.000	0.135	0.004	0.000	0.000	0.134	0.000	0.001	0.002	0.000	0.366	0.622	0.0595
-2.309	L_3	2	—	0.013	0.002	—	0.016	0.006	—	0.703	0.000	—	0.000	0.000	0.259	0.649	0.0059
-2.176	L_1	1	0.000	0.001	0.000	0.061	0.001	0.000	0.001	0.161	0.001	0.001	0.413	0.001	0.359	0.709	0.0619
-2.116	L_3	2	—	0.015	0.002	—	0.014	0.004	—	0.000	0.060	—	0.630	0.000	0.334	0.401	0.0042
-1.940	L_1	1	0.047	0.054	0.001	0.328	0.012	0.001	0.031	0.055	0.020	0.030	0.108	0.016	0.297	0.968	0.0704
-3.134	S_1	1	0.000	0.003	0.002	0.000	0.006	0.014	0.831	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.145	0.639	0.0033
-2.785	S_1	1	0.000	0.003	0.001	0.000	0.006	0.004	0.000	0.000	0.000	0.797	0.000	0.000	0.189	0.383	0.0028
-2.503	S_1	1	0.323	0.000	0.000	0.072	0.000	0.001	0.000	0.263	0.003	0.000	0.035	0.002	0.301	0.667	0.0462
-2.347	S_1	1	0.060	0.020	0.001	0.023	0.027	0.003	0.000	0.564	0.000	0.000	0.008	0.000	0.295	0.723	0.0174
-2.337	S_1	1	0.258	0.004	0.000	0.149	0.005	0.001	0.000	0.237	0.000	0.000	0.002	0.000	0.344	0.761	0.0586
-2.334	S_2	1	—	0.022	0.001	—	0.029	0.003	—	9.663	0.000	—	0.005	0.000	0.277	0.670	0.0153
-2.178	S_1	1	0.000	0.000	0.000	0.073	0.000	0.000	0.000	0.168	0.001	0.000	0.401	0.001	0.356	0.731	0.0635
-2.140	S_1	1	0.000	0.015	0.000	0.001	0.015	0.001	0.000	0.020	0.000	0.000	0.582	0.000	0.365	0.427	0.0204
-2.133	S_2	1	—	0.017	0.000	—	0.016	0.001	—	0.010	0.000	—	0.600	0.000	0.356	0.414	0.0145
-1.864	S_1	1	0.029	0.032	0.004	0.344	0.000	0.007	0.001	0.126	0.035	0.001	0.193	0.028	0.199	0.942	0.0617
-3.135	U_1	1	0.000	0.003	0.002	0.000	0.006	0.013	0.830	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.145	0.639	0.0034
-2.786	U_1	1	0.001	0.003	0.001	0.001	0.006	0.004	0.000	0.000	0.000	0.795	0.000	0.000	0.189	0.384	0.0033
-2.498	U_1	1	0.334	0.001	0.000	0.069	0.001	0.001	0.001	0.259	0.003	0.001	0.034	0.002	0.296	0.654	0.0454
-2.360	U_1	1	0.001	0.025	0.001	0.000	0.034	0.004	0.000	0.611	0.000	0.000	0.014	0.000	0.310	0.697	0.0245
-2.337	U_1	1	0.303	0.000	0.000	0.176	0.001	0.000	0.000	0.159	0.000	0.000	0.001	0.000	0.359	0.728	0.0688
-2.328	U_2	1	—	0.019	0.002	—	0.026	0.004	—	0.673	0.000	—	0.003	0.000	0.272	0.663	0.0125
-2.177	U_1	1	0.000	0.000	0.000	0.075	0.000	0.000	0.000	0.167	0.001	0.000	0.404	0.001	0.350	0.730	0.0636
-2.146	U_1	1	0.000	0.014	0.000	0.000	0.014	0.001	0.000	0.037	0.000	0.000	0.586	0.000	0.348	0.446	0.0281
-2.129	U_2	1	—	0.017	0.001	—	0.016	0.001	—	0.006	0.000	—	0.606	0.000	0.352	0.409	0.0113
-1.853	U_1	1	0.022	0.144	0.002	0.297	0.000	0.004	0.006	0.111	0.028	0.006	0.166	0.023	0.190	0.963	0.0537
-3.134	Z_2	1	—	0.003	0.002	—	0.006	0.014	0.831	—	0.000	0.000	—	0.000	0.145	0.639	0.0033
2.785	Z_2	1	—	0.003	0.001	—	0.006	0.004	0.000	—	0.000	0.797	—	0.000	0.189	0.383	0.0027
-2.501	Z_1	1	0.328	0.000	0.000	0.071	0.000	0.001	—	0.261	0.003	—	0.035	0.002	0.298	0.660	0.0460
-2.348	Z_1	1	0.062	0.018	0.001	0.022	0.025	0.004	—	0.543	0.000	—	0.008	0.000	0.317	0.724	0.0173
-2.340	Z_2	1	—	0.024	0.001	—	0.032	0.003	0.000	0.662	0.000	0.000	0.007	0.000	0.271	0.676	0.0178
-2.336	Z_1	1	0.248	0.004	0.000	0.152	0.005	0.001	—	0.244	0.000	—	0.002	0.000	0.344	0.773	0.0587
-2.177	Z_1	1	0.000	0.000	0.000	0.075	0.000	0.000	—	0.169	0.001	—	0.405	0.001	0.349	0.731	0.0641
-2.139	Z_1	1	0.000	0.014	0.000	0.001	0.014	0.001	—	0.020	0.000	—	0.576	0.000	0.374	0.425	0.0199
-2.137	Z_2	1	—	0.017	0.000	—	0.017	0.001	0.000	0.016	0.001	0.000	0.581	0.000	0.368	0.423	0.0181
-1.847	Z_1	1	0.027	0.010	0.003	0.383	0.000	0.006	—	0.155	0.035	—	0.229	0.028	0.124	0.920	0.0648

TABELA XI

Resultados para a liga $Ga_{0.318}In_{0.682}As_{0.742}P_{0.258}$

ENERGIA R_y	SIME- TRIA	DE- GEN.	ESFERA DO Ga			ESFERA DO In			ESFERA DO As			ESFERA DO P			Q_{11}	f	$\sqrt{\sigma}$
			$p_{l=0}$	$p_{l=1}$	$p_{l=2}$	$p_{l=0}$	$p_{l=1}$	$p_{l=2}$	$p_{l=0}$	$p_{l=1}$	$p_{l=2}$	$p_{l=0}$	$p_{l=1}$	$p_{l=2}$			
-3.176	Γ_1	1	0.017	—	—	0.024	—	—	0.779	—	—	0.003	—	—	0.177	0.766	0.018
-2.807	Γ_1	1	0.014	—	—	0.013	—	—	0.013	—	—	0.751	—	—	0.208	0.281	0.022
-2.375	Γ_1	1	0.603	—	—	0.041	—	—	0.012	—	—	0.013	—	—	0.330	0.380	0.033
-2.291	Γ_{15}	3	—	0.008	0.005	—	0.008	0.010	—	0.724	0.000	—	0.002	0.000	0.243	0.762	0.012
-2.106	Γ_{15}	3	—	0.007	0.003	—	0.005	0.005	—	0.006	0.000	—	0.636	0.000	0.337	0.275	0.009
-2.058	Γ_1	1	0.045	—	—	0.421	—	—	0.089	—	—	0.055	—	—	0.390	0.880	0.059
-3.145	BALDERESCHI	1	0.005	0.003	0.002	0.007	0.005	0.012	0.814	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.152	0.757	0.0065
-2.792		1	0.007	0.002	0.000	0.006	0.002	0.001	0.002	0.001	0.000	0.779	0.000	0.000	0.199	0.269	0.0085
-2.479		1	0.331	0.003	0.001	0.041	0.004	0.003	0.011	0.280	0.003	0.015	0.019	0.001	0.289	0.694	0.0395
-2.347		1	0.084	0.021	0.002	0.027	0.024	0.004	0.000	0.536	0.000	0.000	0.004	0.000	0.296	0.820	0.0149
-2.329		1	0.178	0.009	0.001	0.120	0.010	0.002	0.000	0.348	0.000	0.000	0.001	0.000	0.330	0.856	0.0443
-2.319		1	0.029	0.017	0.003	0.030	0.019	0.006	0.000	0.629	0.001	0.000	0.000	0.000	0.267	0.796	0.0048
-2.157		1	0.001	0.000	0.000	0.061	0.000	0.000	0.002	0.109	0.001	0.001	0.453	0.001	0.371	0.443	0.0417
-2.131		1	0.000	0.011	0.000	0.002	0.009	0.001	0.000	0.011	0.001	0.000	0.592	0.000	0.373	0.284	0.0125
-2.122		1	0.000	0.012	0.001	0.001	0.010	0.002	0.000	0.001	0.000	0.000	0.610	0.000	0.363	0.275	0.0049
-1.884		1	0.045	0.026	0.001	0.373	0.001	0.002	0.019	0.190	0.023	0.011	0.176	0.011	0.121	0.926	0.0779
-3.156	Δ_1	1	0.010	0.002	0.001	0.013	0.003	0.008	0.801	0.001	0.000	0.001	0.000	0.000	0.161	0.760	0.0109
-2.798	Δ_1	1	0.011	0.001	0.000	0.010	0.001	0.001	0.005	0.002	0.000	0.766	0.000	0.000	0.204	0.274	0.0142
-2.440	Δ_1	1	0.389	0.003	0.002	0.013	0.003	0.005	0.018	0.249	0.002	0.023	0.012	0.001	0.280	0.615	0.0285
-2.327	Δ_1	1	0.224	0.001	0.001	0.165	0.001	0.003	0.001	0.255	0.000	0.001	0.001	0.000	0.347	0.861	0.0611
-2.317	Δ_3	1	—	0.019	0.003	—	0.021	0.007	—	0.689	0.001	—	0.000	0.000	0.260	0.769	0.0092
-2.317	Δ_4	1	—	0.019	0.003	—	0.021	0.007	—	0.689	0.001	—	0.000	0.000	0.260	0.769	0.0092
-2.153	Δ_1	1	0.001	0.000	0.000	0.073	0.000	0.000	0.005	0.083	0.001	0.004	0.464	0.000	0.367	0.421	0.0353
-2.121	Δ_3	1	—	0.012	0.001	—	0.009	0.002	—	0.001	0.000	—	0.614	0.000	0.360	0.274	0.0038
-2.121	Δ_4	1	—	0.012	0.001	—	0.009	0.002	—	0.001	0.000	—	0.614	0.000	0.360	0.274	0.0038
-1.918	Δ_1	1	0.054	0.003	0.002	0.354	0.000	0.003	0.032	0.170	0.015	0.018	0.176	0.007	0.166	0.908	0.0799
-3.135	W_3	1	—	0.004	0.003	—	0.007	0.016	0.829	—	0.000	0.000	—	0.000	0.143	0.755	0.0045
-2.784	W_3	1	—	0.003	0.001	—	0.004	0.002	0.000	—	0.000	0.800	—	0.000	0.191	0.263	0.0019
-2.507	W_1	1	0.337	—	0.000	0.068	—	0.002	—	0.276	0.004	—	0.022	0.002	0.291	0.700	0.0446
-2.363	$W_2(W_4)$	1	—	0.026	0.002	—	0.031	0.005	—	0.625	0.000	—	0.009	0.000	0.301	0.796	0.0223
-2.348	$W_2(W_4)$	1	—	0.030	0.001	—	0.035	0.002	—	0.632	0.001	—	0.005	0.000	0.292	0.791	0.0183
-2.330	W_1	1	0.296	—	0.000	0.193	—	0.000	—	0.147	0.000	—	0.000	0.000	0.363	0.805	0.0753
-2.160	W_1	1	0.001	—	—	0.059	—	0.000	—	0.125	0.002	—	0.452	0.001	0.361	0.459	0.0460
-2.135	$W_2(W_4)$	1	—	0.009	0.000	—	0.007	0.001	—	0.022	0.000	—	0.593	0.000	0.367	0.288	0.0173
-2.133	$W_2(W_4)$	1	—	0.013	0.000	—	0.011	0.000	—	0.016	0.001	—	0.593	0.000	0.365	0.289	0.0150
-1.833	W_1	1	0.030	—	0.001	0.461	—	0.002	—	0.267	0.037	—	0.223	0.018	-0.039	0.896	0.0780

TABELA XI

(continuação)

ENERGIA R_y	SIME- TRIA	DE- GEN.	ESFERA DO Ga			ESFERA DO In			ESFERA DO As			ESFERA DO P			Q_{11}	f	$\sqrt{\sigma}$
			$p\ell = 0$	$p\ell = 1$	$p\ell = 2$	$p\ell = 0$	$p\ell = 1$	$p\ell = 2$	$p\ell = 0$	$p\ell = 1$	$p\ell = 2$	$p\ell = 0$	$p\ell = 1$	$p\ell = 2$			
-3.145	Σ_1	1	0.005	0.003	0.002	0.007	0.005	0.012	0.816	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.150	0.757	0.0068
-2.792	Σ_1	1	0.007	0.002	0.000	0.006	0.002	0.001	0.002	0.001	0.000	0.780	0.000	0.000	0.198	0.269	0.0084
-2.481	Σ_1	1	0.326	0.004	0.001	0.042	0.005	0.002	0.610	0.283	0.003	0.014	0.019	0.001	0.290	0.699	0.0401
-2.355	Σ_1	1	0.054	0.024	0.002	0.012	0.028	0.004	0.000	0.557	0.001	0.000	0.006	0.000	0.311	0.814	0.0162
-2.329	Σ_1	1	0.242	0.003	0.001	0.165	0.004	0.001	0.000	0.239	0.000	0.000	0.001	0.000	0.345	0.845	0.0629
-2.310	Σ_2	1	—	0.017	0.003	—	0.019	0.007	—	0.701	0.000	—	0.000	0.000	0.252	0.766	0.0079
-2.158	Σ_1	1	0.001	0.000	0.000	0.061	0.000	0.000	0.002	0.112	0.001	0.001	0.461	0.001	0.359	0.443	0.0428
-2.134	Σ_1	1	0.000	0.010	0.000	0.003	0.009	0.001	0.000	0.018	0.000	0.000	0.586	0.000	0.372	0.289	0.0155
-2.117	Σ_2	1	—	0.012	0.001	—	0.009	0.002	—	0.000	0.000	—	0.622	0.000	0.353	0.273	0.0024
-1.890	Σ_1	1	0.044	0.066	0.001	0.349	0.003	0.001	0.024	0.164	0.021	0.014	0.154	0.010	0.150	0.950	0.0761
-3.135	X_3	1	—	0.004	0.003	—	0.007	0.015	0.828	—	0.000	0.000	—	0.000	0.143	0.755	0.0044
-2.784	X_3	1	—	0.003	0.001	—	0.004	0.002	0.000	—	0.000	0.799	—	0.000	0.191	0.263	0.0021
-2.515	X_1	1	0.311	—	0.001	0.070	—	0.001	—	0.287	0.003	—	0.024	0.001	0.302	0.726	0.0452
-2.341	X_5	2	—	0.028	0.001	—	0.032	0.003	—	0.656	0.000	—	0.004	0.000	0.276	0.784	0.0166
-2.334	X_1	1	0.322	—	0.000	0.176	—	0.001	—	0.134	0.000	—	0.001	0.000	0.367	0.756	0.0721
-2.160	X_1	1	0.001	—	0.000	0.056	—	0.000	—	0.125	0.001	—	0.45	0.001	0.364	0.457	0.0459
-2.129	X_5	2	—	0.012	0.000	—	0.010	0.001	—	0.809	0.000	—	0.691	0.000	0.367	0.281	0.0113
-1.889	X_1	1	0.045	—	0.004	0.358	—	0.007	—	0.160	0.044	—	0.151	0.020	0.211	0.912	0.0696
-3.136	K_1	1	0.000	0.004	0.003	0.001	0.007	0.015	0.827	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.144	0.755	0.0045
-2.785	K_1	1	0.001	0.002	0.001	0.001	0.004	0.002	0.000	0.000	0.000	0.798	0.000	0.000	0.191	0.263	0.0025
-2.508	K_1	1	0.327	0.001	0.000	0.066	0.001	0.001	0.001	0.279	0.004	0.001	0.022	0.001	0.296	0.709	0.0443
-2.367	K_1	1	0.001	0.030	0.002	0.000	0.035	0.004	0.000	0.607	0.000	0.000	0.000	0.010	0.312	0.802	0.0230
-2.332	K_1	1	0.305	0.000	0.000	0.187	0.000	0.000	0.000	0.144	0.000	0.000	0.000	0.000	0.361	0.789	0.0742
-2.331	K_2	1	—	0.025	0.002	—	0.028	0.005	—	0.671	0.000	—	0.002	0.000	0.267	0.777	0.0134
-2.160	K_1	1	0.001	0.000	0.000	0.058	0.000	0.000	0.000	0.125	0.001	0.000	0.454	0.001	0.360	0.457	0.0460
-2.137	K_1	1	0.000	0.010	0.000	0.000	0.008	0.000	0.000	0.026	0.000	0.000	0.577	0.000	0.378	0.295	0.0190
-2.126	K_2	1	—	0.012	0.000	—	0.010	0.001	—	0.005	0.000	—	0.608	0.000	0.363	0.277	0.0082
-1.866	K_1	1	0.034	0.085	0.002	0.334	0.001	0.004	0.007	0.164	0.035	0.004	0.146	0.016	0.168	0.960	0.0664
-3.161	Λ_1	1	0.012	0.001	0.001	0.016	0.002	0.006	0.795	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.165	0.762	0.0127
-2.801	Λ_1	1	0.012	0.001	0.000	0.011	0.001	0.000	0.007	0.001	0.000	0.761	0.000	0.000	0.205	0.276	0.0164
-2.430	Λ_1	1	0.373	0.006	0.002	0.006	0.008	0.004	0.018	0.258	0.001	0.022	0.012	0.001	0.289	0.621	0.0251
-2.333	Λ_1	1	0.236	0.005	0.001	0.140	0.006	0.002	0.000	0.263	0.000	0.000	0.001	0.000	0.346	0.830	0.0557
-2.301	Λ_3	2	—	0.012	0.004	—	0.014	0.009	—	0.713	0.000	—	0.000	0.000	0.247	0.763	0.0085
-2.151	Λ_1	1	0.001	0.001	0.000	0.068	0.001	0.000	0.006	0.075	0.001	0.004	0.477	0.000	0.364	0.406	0.0333
-2.112	Λ_3	2	—	0.010	0.002	—	0.008	0.003	—	0.001	0.000	—	0.629	0.000	0.346	0.273	0.0050
-1.965	Λ_1	1	0.062	0.031	0.000	0.331	0.009	0.001	0.051	0.097	0.011	0.028	0.127	0.005	0.248	0.932	0.0784

TABELA XI

(continuação)

ENERGIA Ry	SIME- TRIA	DE- GEN.	ESFERA DO Ga			ESFERA DO In			ESFERA DO As			ESFERA DO P			Q ₁₁	f	√σ
			pℓ = 0	pℓ = 1	pℓ = 2	pℓ = 0	pℓ = 1	pℓ = 2	pℓ = 0	pℓ = 1	pℓ = 2	pℓ = 0	pℓ = 1	pℓ = 2			
-3.145	L ₁	1	0.005	0.003	0.002	0.006	0.005	0.012	0.817	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.150	0.757	0.0067
-2.791	L ₁	1	0.006	0.002	0.000	0.005	0.002	0.002	0.002	0.000	0.000	0.784	0.000	0.000	0.197	0.268	0.0078
-2.503	L ₁	1	0.263	0.009	0.000	0.050	0.012	0.000	0.004	0.309	0.002	0.007	0.024	0.001	0.320	0.763	0.0422
-2.342	L ₁	1	0.360	0.003	0.000	0.143	0.004	0.000	0.001	0.123	0.000	0.001	0.001	0.000	0.365	0.678	0.0644
-2.310	L ₃	2	—	0.017	0.003	—	0.018	0.007	—	0.703	0.000	—	0.000	0.000	0.251	0.765	0.0078
-2.159	L ₁	1	0.001	0.801	0.000	0.074	0.001	0.000	0.002	0.120	0.001	0.001	0.691	0.001	0.047	0.443	0.0665
-2.117	L ₃	2	—	0.011	0.001	—	0.009	0.002	—	0.000	0.000	—	0.623	0.000	0.352	0.273	0.0024
-1.953	L ₁	1	0.059	0.049	0.001	0.331	0.012	0.001	0.037	0.076	0.024	0.021	0.092	0.010	0.288	0.958	0.0756
-3.135	S ₁	1	0.000	0.004	0.003	0.000	0.007	0.015	0.828	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.143	0.755	0.0044
-2.784	S ₁	1	0.000	0.003	0.001	0.000	0.004	0.002	0.000	0.000	0.000	0.799	0.000	0.000	0.191	0.263	0.0021
-2.513	S ₁	1	0.318	0.000	0.000	0.069	0.000	0.001	0.000	0.285	0.003	0.000	0.023	0.001	0.299	0.720	0.0450
-2.351	S ₁	1	0.017	0.027	0.002	0.004	0.032	0.003	0.000	0.613	0.000	0.000	0.006	0.000	0.295	0.800	0.0177
-2.339	S ₂	1	—	0.027	0.002	—	0.031	0.004	—	0.660	0.000	—	0.004	0.000	0.273	0.782	0.0157
-2.333	S ₁	1	0.294	0.001	0.000	0.173	0.001	0.000	0.000	0.158	0.000	0.000	0.001	0.000	0.371	0.788	0.0698
-2.160	S ₁	1	0.001	0.000	0.000	0.057	0.000	0.000	0.000	0.127	0.001	0.000	0.456	0.001	0.357	0.456	0.0464
-2.133	S ₁	1	0.000	0.011	0.000	0.000	0.009	0.000	0.000	0.015	0.000	0.000	0.593	0.000	0.369	0.286	0.0146
-2.128	S ₂	1	—	0.012	0.000	—	0.010	0.001	—	0.008	0.000	—	0.602	0.000	0.366	0.280	0.0105
-1.878	S ₁	1	0.041	0.017	0.004	0.359	0.000	0.006	0.001	0.171	0.042	0.001	0.156	0.019	0.184	0.924	0.0696
-3.136	U ₁	1	0.000	0.004	0.003	0.001	0.007	0.015	0.827	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.144	0.755	0.0045
-2.785	U ₁	1	0.001	0.002	0.001	0.001	0.004	0.002	0.000	0.000	0.000	0.798	0.000	0.000	0.191	0.263	0.0025
-2.508	U ₁	1	0.327	0.001	0.000	0.066	0.001	0.001	0.001	0.279	0.004	0.001	0.022	0.001	0.296	0.709	0.0443
-2.367	U ₁	1	0.001	0.030	0.002	0.000	0.035	0.004	0.000	0.607	0.000	0.000	0.010	0.000	0.312	0.802	0.0230
-2.332	U ₁	1	0.305	0.000	0.000	0.187	0.000	0.000	0.000	0.145	0.000	0.000	0.000	0.000	0.361	0.789	0.0742
-2.331	U ₂	1	—	0.025	0.002	—	0.028	0.005	—	0.671	0.000	—	0.002	0.000	0.267	0.777	0.0134
-2.160	U ₁	1	0.001	0.000	0.000	0.059	0.000	0.000	0.000	0.127	0.001	0.000	0.460	0.001	0.351	0.457	0.0466
-2.137	U ₁	1	0.000	0.010	0.000	0.000	0.008	0.000	0.000	0.026	0.000	0.000	0.577	0.000	0.378	0.295	0.0190
-2.126	U ₂	1	—	0.012	0.000	—	0.010	0.001	—	0.005	0.000	—	0.608	0.000	0.363	0.277	0.0082
-1.866	U ₁	1	0.034	0.085	0.002	0.334	0.001	0.004	0.007	0.164	0.035	0.004	0.146	0.016	0.168	0.960	0.0664
-3.135	Z ₂	1	—	0.004	0.003	—	0.007	0.015	0.828	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.143	0.755	0.0045
-2.784	Z ₂	1	—	0.003	0.001	—	0.004	0.002	0.000	0.000	0.000	0.799	0.000	0.000	0.191	0.263	0.0020
-2.511	Z ₁	1	0.323	0.000	0.000	0.069	0.000	0.001	—	0.282	0.004	—	0.023	0.001	0.296	0.714	0.0449
-2.353	Z ₁	1	0.024	0.026	0.002	0.006	0.030	0.004	—	0.613	0.000	—	0.006	0.000	0.288	0.802	0.0178
-2.345	Z ₂	1	—	0.029	0.001	—	0.034	0.003	0.000	0.645	0.001	0.000	0.005	0.000	0.282	0.788	0.0175
-2.331	Z ₁	1	0.289	0.001	0.000	0.181	0.002	0.000	—	0.172	0.000	—	0.001	0.000	0.354	0.806	0.0715
-2.160	Z ₁	1	0.001	0.000	0.000	0.058	0.000	0.000	—	0.126	0.001	—	0.453	0.001	0.361	0.458	0.0461
-2.132	Z ₁	1	0.000	0.010	0.000	0.001	0.009	0.001	—	0.015	0.000	—	0.598	0.000	0.366	0.285	0.0145
-2.131	Z ₂	1	—	0.013	0.000	—	0.010	0.000	0.000	0.012	0.000	0.000	0.591	0.000	0.372	0.285	0.0131
-1.863	Z ₁	1	0.039	0.005	0.003	0.388	0.000	0.005	—	0.202	0.041	—	0.178	0.019	0.122	0.910	0.0721

T A B E L A X I I

Resultados para a liga $Ga_{0.395}In_{0.605}As_{0.906}P_{0.094}$

ENERGIA R_y	SIME TRIA	DE- GEN.	ESFERA DO Ga			ESFERA DO In			ESFERA DO As			ESFERA DO P			Q_{11}	f	$\sqrt{\sigma}$
			$p_l = 0$	$p_l = 1$	$p_l = 2$	$p_l = 0$	$p_l = 1$	$p_l = 2$	$p_l = 0$	$p_l = 1$	$p_l = 2$	$p_l = 0$	$p_l = 1$	$p_l = 2$			
-3.184	Γ_1	1	0.024	—	—	0.024	—	—	0.770	—	—	0.001	—	—	0.180	0.918	0.0131
-2.791	Γ_1	1	0.007	—	—	0.004	—	—	0.006	—	—	0.782	—	—	0.202	0.098	0.0090
-2.368	Γ_1	1	0.600	—	—	0.045	—	—	0.021	—	—	0.007	—	—	0.327	0.476	0.0390
-2.289	Γ_{15}	3	—	0.012	0.008	—	0.010	0.012	—	0.732	0.000	—	0.001	0.000	0.226	0.917	0.0123
-2.113	Γ_{15}	3	—	0.003	0.001	—	0.002	0.002	—	0.003	0.000	—	0.620	0.000	0.369	0.097	0.0036
-2.077	Γ_1	1	0.051	—	—	0.425	—	—	0.104	—	—	0.020	—	—	0.400	0.820	0.0572
-3.149	BALDERESCHI	1	0.007	0.004	0.003	0.007	0.005	0.012	0.808	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.152	0.914	0.0072
-2.786		1	0.003	0.001	0.000	0.002	0.001	0.000	0.001	0.001	0.000	0.793	0.000	0.000	0.199	0.096	0.0036
-2.495		1	0.325	0.004	0.001	0.039	0.004	0.002	0.014	0.305	0.004	0.007	0.007	0.000	0.288	0.780	0.0370
-2.353		1	0.031	0.033	0.003	0.005	0.027	0.005	0.000	0.601	0.001	0.000	0.002	0.000	0.292	0.930	0.0118
-2.327		1	0.053	0.026	0.003	0.029	0.021	0.005	0.000	0.585	0.001	0.000	0.000	0.000	0.277	0.932	0.0055
-2.315		1	0.201	0.006	0.002	0.168	0.005	0.002	0.000	0.283	0.000	0.000	0.000	0.000	0.334	0.953	0.0606
-2.133		1	0.001	0.000	0.000	0.029	0.000	0.000	0.001	0.051	0.001	0.000	0.000	0.000	0.366	0.123	0.0166
-2.122		1	0.000	0.005	0.000	0.001	0.003	0.000	0.000	0.005	0.000	0.000	0.000	0.605	0.381	0.097	0.0021
-2.119		1	0.000	0.005	0.000	0.000	0.003	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.620	0.370	0.097	0.0020
-1.916		1	0.077	0.015	0.002	0.367	0.001	0.002	0.023	0.269	0.027	0.004	0.082	0.004	0.127	0.922	0.0856
-3.161	Δ_1	1	0.014	0.003	0.002	0.013	0.003	0.008	0.793	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.163	0.916	0.0091
-2.788	Δ_1	1	0.005	0.000	0.000	0.003	0.000	0.000	0.003	0.001	0.000	0.791	0.000	0.000	0.196	0.097	0.0059
-2.454	Δ_1	1	0.362	0.003	0.003	0.016	0.003	0.005	0.026	0.286	0.003	0.010	0.005	0.000	0.278	0.729	0.0290
-2.317	Δ_1	1	0.239	0.001	0.001	0.187	0.001	0.002	0.000	0.208	0.000	0.000	0.000	0.000	0.359	0.941	0.0710
-2.321	Δ_3	1	—	0.028	0.005	—	0.022	0.007	—	0.686	0.001	—	0.000	0.000	0.251	0.920	0.0117
-2.321	Δ_4	1	—	0.028	0.005	—	0.022	0.007	—	0.686	0.001	—	0.000	0.000	0.251	0.920	0.0117
-2.132	Δ_1	1	0.002	0.000	0.000	0.036	0.000	0.000	0.003	0.042	0.001	0.001	0.547	0.000	0.369	0.123	0.0150
-2.119	Δ_3	1	—	0.005	0.000	—	0.003	0.001	—	0.000	0.000	—	0.624	0.000	0.366	0.097	0.0015
-2.119	Δ_4	1	—	0.005	0.000	—	0.003	0.001	—	0.000	0.000	—	0.624	0.000	0.366	0.097	0.0015
-1.952	Δ_1	1	0.086	0.002	0.002	0.348	0.000	0.003	0.041	0.239	0.017	0.007	0.086	0.002	0.166	0.910	0.0860
-3.134	W_3	1	—	0.006	0.004	—	0.007	0.017	0.825	—	0.000	0.000	—	0.000	0.141	0.913	0.0063
-2.783	W_3	1	—	0.001	0.000	—	0.001	0.001	0.000	—	0.000	0.804	—	0.000	0.193	0.095	0.0008
-2.523	W_1	1	0.341	—	0.000	0.060	—	0.000	—	0.299	0.005	—	0.008	0.001	0.286	0.779	0.0415
-2.373	$W_2(W_4)$	1	—	0.035	0.003	—	0.030	0.005	—	0.622	0.000	—	0.003	0.000	0.301	0.931	0.0181
-2.356	$W_2(W_4)$	1	—	0.042	0.002	—	0.035	0.003	—	0.645	0.001	—	0.002	0.000	0.269	0.929	0.0165
-2.317	W_1	1	0.287	—	0.000	0.225	—	0.000	—	0.132	0.000	—	0.000	0.000	0.356	0.929	0.0867
-2.134	W_1	1	0.001	—	0.000	0.027	—	0.000	—	0.056	0.001	—	0.544	0.000	0.371	0.124	0.0174
-2.124	$W_2(W_4)$	1	—	0.004	0.000	—	0.002	0.000	—	0.009	0.000	—	0.605	0.000	0.380	0.099	0.0064
-2.123	$W_2(W_4)$	1	—	0.006	0.000	—	0.003	0.000	—	0.007	0.000	—	0.606	0.000	0.378	0.099	0.0057
-1.867	W_1	1	0.063	—	0.001	0.430	—	0.001	—	0.357	0.042	—	0.095	0.006	0.005	0.903	0.0854

TABELA XII

(continuação)

ENERGIA Ry	SIME- TRIA	DE- GEN.	ESFERA DO Ga			ESFERA DO In			ESFERA DO As			ESFERA DO P			Q_{11}	f	$\sqrt{\sigma}$
			$p\ell = 0$	$p\ell = 1$	$p\ell = 2$	$p\ell = 0$	$p\ell = 1$	$p\ell = 2$	$p\ell = 0$	$p\ell = 1$	$p\ell = 2$	$p\ell = 0$	$p\ell = 1$	$p\ell = 2$			
-3.148	Σ_1	1	0.007	0.004	0.003	0.007	0.005	0.013	0.808	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.152	0.914	0.007
-2.786	Σ_1	1	0.003	0.001	0.000	0.002	0.001	0.000	0.001	0.001	0.000	0.793	0.000	0.000	0.198	0.096	0.003
-2.497	Σ_1	1	0.321	0.005	0.001	0.040	0.005	0.002	0.013	0.307	0.004	0.006	0.007	0.000	0.289	0.784	0.037
-2.363	Σ_1	1	0.027	0.034	0.003	0.003	0.028	0.005	0.060	0.534	0.001	0.000	0.003	0.000	0.302	0.931	0.014
-2.318	Σ_1	1	0.262	0.003	0.001	0.197	0.002	0.001	0.000	0.175	0.000	0.000	0.000	0.000	0.360	0.930	0.076
-2.313	Σ_2	1	—	0.025	0.005	—	0.020	0.008	—	0.699	0.001	—	0.000	0.000	0.242	0.919	0.010
-2.133	Σ_1	1	0.001	0.000	0.000	0.029	0.000	0.000	0.001	0.051	0.001	0.000	0.544	0.000	0.372	0.123	0.016
-2.123	Σ_1	1	0.000	0.005	0.000	0.001	0.003	0.000	0.000	0.008	0.000	0.000	0.681	0.000	0.301	0.099	0.006
-2.117	Σ_2	1	—	0.005	0.001	—	0.003	0.001	—	0.000	0.000	—	0.629	0.000	0.361	0.097	0.000
-1.921	Σ_1	1	0.076	0.039	0.001	0.354	0.004	0.001	0.029	0.243	0.025	0.005	0.076	0.003	0.144	0.938	0.085
-3.136	X_3	1	—	0.006	0.004	—	0.007	0.017	0.825	—	0.000	0.000	—	0.000	0.141	0.913	0.006
-2.783	X_3	1	—	0.001	0.000	—	0.001	0.001	0.000	—	0.000	0.802	—	0.000	0.194	0.095	0.000
-2.531	X_1	1	0.316	—	0.001	0.061	—	0.001	—	0.310	0.004	—	0.008	0.000	0.298	0.801	0.041
-2.349	X_5	2	—	0.038	0.002	—	0.032	0.003	—	0.650	0.000	—	0.002	0.000	0.273	0.926	0.015
-2.321	X_1	1	0.305	—	0.000	0.200	—	0.001	—	0.119	0.000	—	0.000	0.000	0.375	0.891	0.081
-2.134	X_1	1	0.001	—	0.000	0.029	—	0.000	—	0.060	0.001	—	0.590	0.000	0.318	0.124	0.018
-2.122	X_5	2	—	0.005	0.000	—	0.003	0.000	—	0.004	0.000	—	0.613	0.000	0.374	0.098	0.004
-1.917	X_1	1	0.075	—	0.005	0.357	—	0.006	—	0.234	0.050	—	0.072	0.007	0.194	0.914	0.080
-3.137	K_1	1	0.001	0.006	0.004	0.001	0.007	0.016	0.824	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.142	0.913	0.006
-2.783	K_1	1	0.000	0.001	0.000	0.000	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.802	0.000	0.000	0.194	0.095	0.001
-2.524	K_1	1	0.330	0.001	0.000	0.059	0.001	0.001	0.001	0.303	0.005	0.000	0.008	0.000	0.292	0.787	0.041
-2.377	K_1	1	0.000	0.039	0.002	0.000	0.033	0.004	0.000	0.606	0.000	0.000	0.004	0.000	0.311	0.933	0.018
-2.337	K_2	1	—	0.035	0.003	—	0.028	0.005	—	0.666	0.001	—	0.001	0.000	0.262	0.924	0.013
-2.319	K_1	1	0.288	0.000	0.000	0.212	0.000	0.000	0.000	0.126	0.000	0.000	0.000	0.000	0.372	0.916	0.083
-2.134	K_1	1	0.001	0.000	0.000	0.027	0.000	0.000	0.000	0.056	0.001	0.000	0.545	0.000	0.371	0.124	0.017
-2.124	K_1	1	0.000	0.004	0.000	0.000	0.003	0.000	0.000	0.011	0.000	0.000	0.614	0.000	0.368	0.099	0.007
-2.121	K_2	1	—	0.005	0.000	—	0.003	0.000	—	0.002	0.000	—	0.608	0.000	0.381	0.097	0.003
-1.894	K_1	1	0.066	0.038	0.002	0.359	0.002	0.003	0.007	0.260	0.042	0.001	0.074	0.006	0.141	0.938	0.080
-3.167	Λ_1	1	0.017	0.002	0.001	0.016	0.002	0.006	0.787	0.001	0.000	0.001	0.000	0.000	0.167	0.916	0.010
-2.789	Λ_1	1	0.006	0.000	0.000	0.003	0.000	0.000	0.003	0.001	0.000	0.773	0.000	0.000	0.214	0.097	0.006
-2.444	Λ_1	1	0.341	0.009	0.002	0.010	0.008	0.004	0.026	0.300	0.002	0.010	0.005	0.000	0.285	0.741	0.025
-2.323	Λ_1	1	0.259	0.006	0.001	0.158	0.004	0.002	0.000	0.214	0.000	0.000	0.000	0.000	0.355	0.906	0.065
-2.300	Λ_3	2	—	0.019	0.006	—	0.015	0.010	—	0.715	0.001	—	0.000	0.000	0.234	0.917	0.010
-2.131	Λ_1	1	0.002	0.000	0.000	0.036	0.000	0.000	0.004	0.039	0.001	0.001	0.555	0.000	0.362	0.122	0.014
-2.116	Λ_3	2	—	0.004	0.001	—	0.002	0.001	—	0.000	0.000	—	0.620	0.000	0.370	0.097	0.001
-1.995	Λ_1	1	0.093	0.024	0.001	0.325	0.007	0.001	0.063	0.144	0.012	0.010	0.075	0.002	0.243	0.913	0.084

TABELA XII

(continuação)

ENERGIA Ry	SIME- TRIA	DE- GEN.	ESFERA DO Ga			ESFERA DO In			ESFERA DO As			ESFERA DO P			Q_{11}	f	$\sqrt{\sigma}$
			$pl = 0$	$pl = 1$	$pl = 2$	$pl = 0$	$pl = 1$	$pl = 2$	$pl = 0$	$pl = 1$	$pl = 2$	$pl = 0$	$pl = 1$	$pl = 2$			
-3.148	L_1	1	0.007	0.004	0.003	0.007	0.005	0.013	0.810	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.150	0.914	0.0071
-2.786	L_1	1	0.003	0.001	0.000	0.002	0.001	0.000	0.001	0.000	0.000	0.795	0.000	0.000	0.197	0.096	0.0032
-2.520	L_1	1	0.265	0.011	0.000	0.045	0.010	0.000	0.006	0.331	0.003	0.003	0.008	0.000	0.319	0.832	0.0373
-2.330	L_1	1	0.346	0.004	0.000	0.162	0.003	0.000	0.001	0.111	0.000	0.000	0.000	0.000	0.372	0.812	0.0740
-2.312	L_3	2	—	0.025	0.005	—	0.020	0.008	—	0.702	0.001	—	0.000	0.000	0.240	0.918	0.0109
-2.133	L_1	1	0.001	0.000	0.000	0.027	0.000	0.000	0.001	0.057	0.001	0.000	0.590	0.000	0.322	0.122	0.0181
-2.117	L_3	2	—	0.005	0.001	—	0.003	0.001	—	0.000	0.000	—	0.614	0.000	0.377	0.097	0.0005
-1.978	L_1	1	0.090	0.041	0.001	0.329	0.010	0.001	0.044	0.120	0.028	0.007	0.052	0.004	0.273	0.945	0.0843
-3.136	S_1	1	0.000	0.006	0.004	0.000	0.007	0.017	0.825	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.141	0.913	0.0062
-2.783	S_1	1	0.000	0.001	0.000	0.000	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.803	0.000	0.000	0.194	0.095	0.0009
-2.529	S_1	1	0.321	0.000	0.001	0.061	0.000	0.001	0.000	0.307	0.004	0.000	0.008	0.000	0.296	0.796	0.0413
-2.360	S_1	1	0.006	0.038	0.002	0.001	0.032	0.003	0.000	0.625	0.000	0.000	0.003	0.000	0.290	0.930	0.0159
-2.346	S_2	1	—	0.037	0.002	—	0.031	0.004	—	0.654	0.000	—	0.002	0.000	0.270	0.926	0.0148
-2.320	S_1	1	0.295	0.001	0.000	0.206	0.000	0.000	0.006	0.129	0.000	0.000	0.000	0.000	0.369	0.906	0.0825
-2.134	S_1	1	0.001	0.000	0.000	0.027	0.000	0.000	0.000	0.056	0.001	0.000	0.545	0.000	0.371	0.124	0.0174
-2.123	S_1	1	0.000	0.005	0.000	0.000	0.003	0.000	0.000	0.007	0.000	0.000	0.652	0.000	0.332	0.098	0.0060
-2.121	S_2	1	—	0.005	0.000	—	0.003	0.000	—	0.004	0.000	—	0.615	0.000	0.373	0.098	0.0041
-1.906	S_1	1	0.072	0.007	0.004	0.363	0.000	0.005	0.001	0.253	0.048	0.000	0.075	0.006	0.166	0.918	0.0808
-3.137	U_1	1	0.001	0.006	0.004	0.001	0.007	0.016	0.824	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.142	0.913	0.0063
-2.783	U_1	1	0.000	0.001	0.000	0.000	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.802	0.000	0.000	0.194	0.095	0.0010
-2.524	U_1	1	0.331	0.001	0.000	0.059	0.001	0.001	0.001	0.303	0.005	0.000	0.008	0.001	0.291	0.787	0.0411
-2.377	U_1	1	0.000	0.039	0.002	0.000	0.033	0.004	0.000	0.606	0.000	0.000	0.004	0.000	0.311	0.933	0.0184
-2.337	U_2	1	—	0.035	0.003	—	0.028	0.005	—	0.665	0.001	—	0.001	0.000	0.263	0.924	0.0137
-2.319	U_1	1	0.288	0.000	0.000	0.217	0.000	0.000	0.000	0.126	0.000	0.000	0.000	0.000	0.372	0.916	0.0834
-2.134	U_1	1	0.001	0.000	0.000	0.027	0.000	0.000	0.000	0.056	0.001	0.000	0.545	0.000	0.371	0.124	0.0173
-2.124	U_1	1	0.000	0.004	0.000	0.000	0.003	0.000	0.000	0.011	0.000	0.000	0.614	0.000	0.368	0.099	0.0073
-2.121	U_2	1	—	0.005	0.000	—	0.003	0.000	—	0.002	0.000	—	0.608	0.000	0.381	0.097	0.0032
-1.894	U_1	1	0.066	0.038	0.002	0.358	0.002	0.003	0.007	0.260	0.042	0.001	0.074	0.006	0.141	0.938	0.0802
-3.136	Z_2	1	—	0.006	0.004	—	0.007	0.017	0.825	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.141	0.913	0.0063
-2.783	Z_2	1	—	0.001	0.000	—	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.797	0.000	0.000	0.199	0.095	0.0008
-2.528	Z_1	1	0.326	0.000	0.000	0.060	0.000	0.001	—	0.304	0.005	—	0.008	0.001	0.296	0.791	0.0412
-2.361	Z_1	1	0.009	0.036	0.003	0.001	0.030	0.004	—	0.624	0.000	—	0.003	0.000	0.289	0.930	0.0158
-2.353	Z_2	1	—	0.041	0.002	—	0.034	0.003	0.000	0.652	0.001	0.000	0.002	0.000	0.266	0.928	0.0160
-2.318	Z_1	1	0.301	0.001	0.000	0.221	0.001	0.000	—	0.141	0.000	—	0.000	0.000	0.334	0.918	0.0871
-2.134	Z_1	1	0.001	0.000	0.000	0.028	0.000	0.000	—	0.059	0.001	—	0.573	0.000	0.338	0.124	0.0183
-2.123	Z_1	1	0.000	0.004	0.000	0.000	0.003	0.000	—	0.006	0.000	—	0.617	0.000	0.369	0.098	0.0056
-2.122	Z_2	1	—	0.005	0.000	—	0.003	0.000	0.000	0.005	0.000	0.000	0.602	0.000	0.384	0.098	0.0050
-1.893	Z_1	1	0.069	0.002	0.003	0.382	0.000	0.004	—	0.287	0.047	—	0.081	0.006	0.119	0.912	0.0822

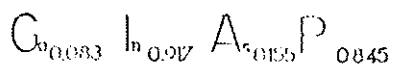
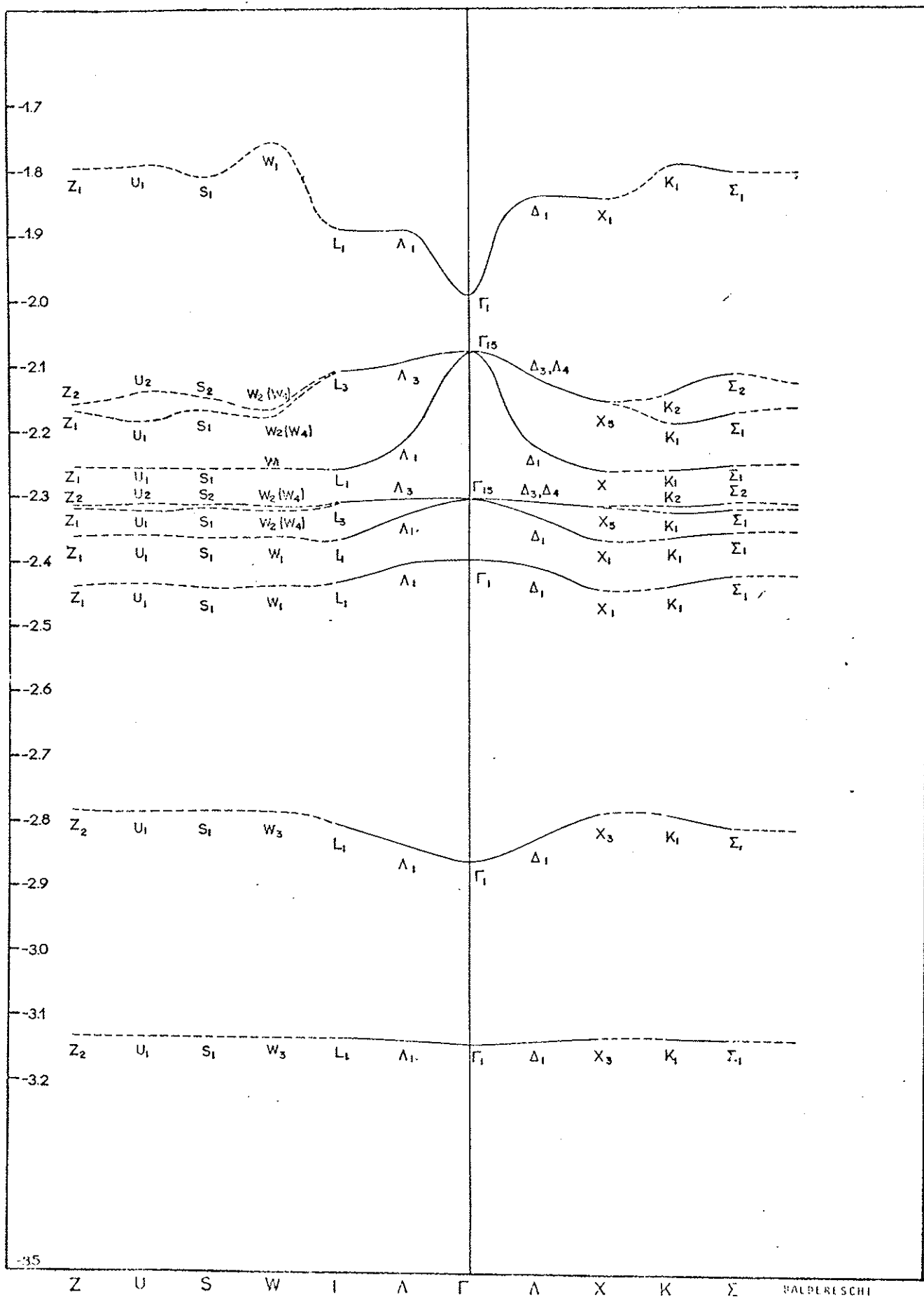


FIGURA 14. Bandas de energia para a liga $Ga_{0.083}In_{0.917}As_{0.155}P_{0.845}$. Energias em Ry.

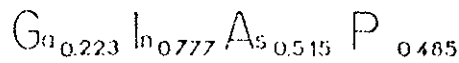
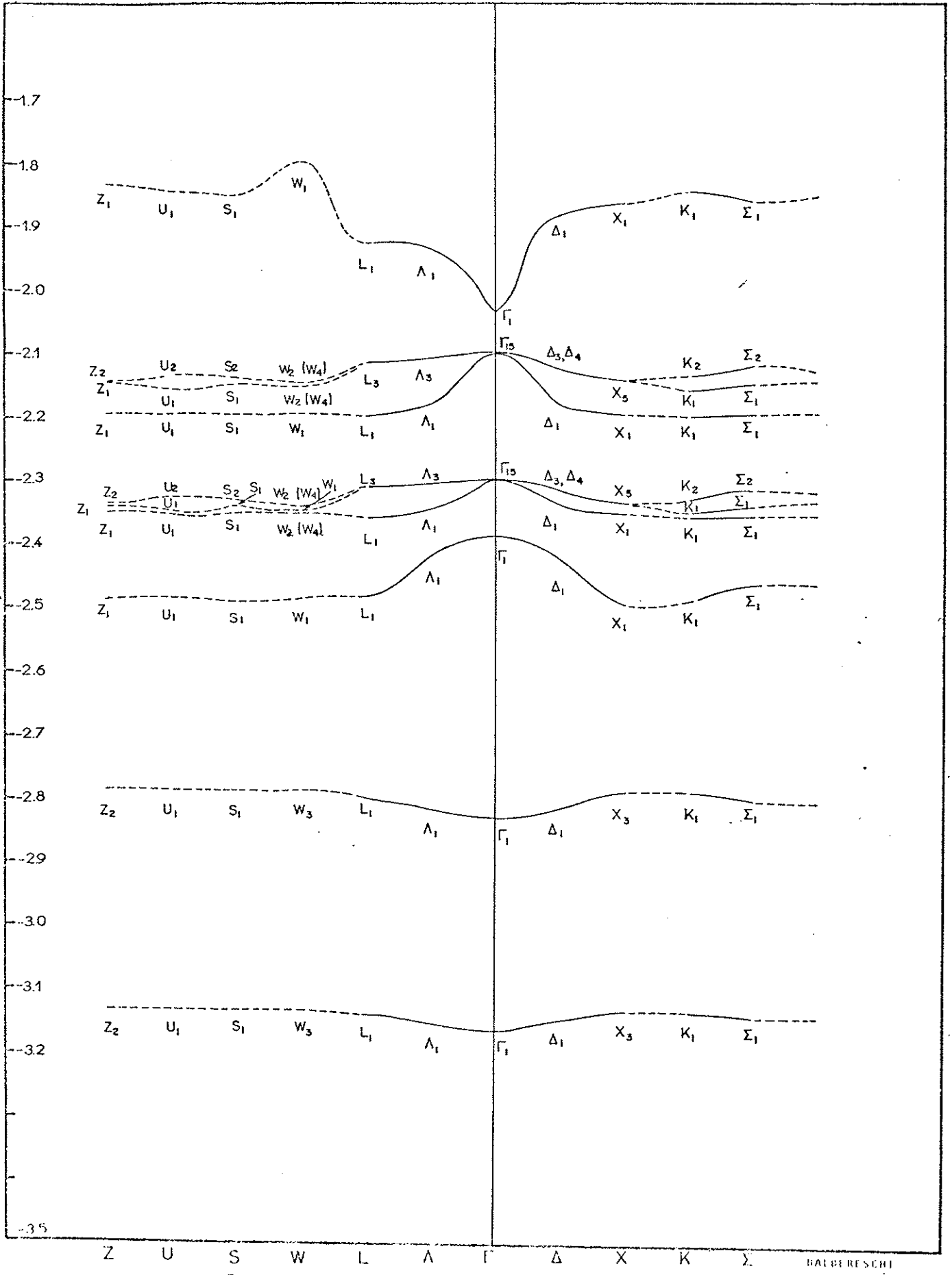


FIGURA 15. Bandas de energia para a liga $Ga_{0.223}In_{0.777}As_{0.515}P_{0.485}$. Energias em Ry.

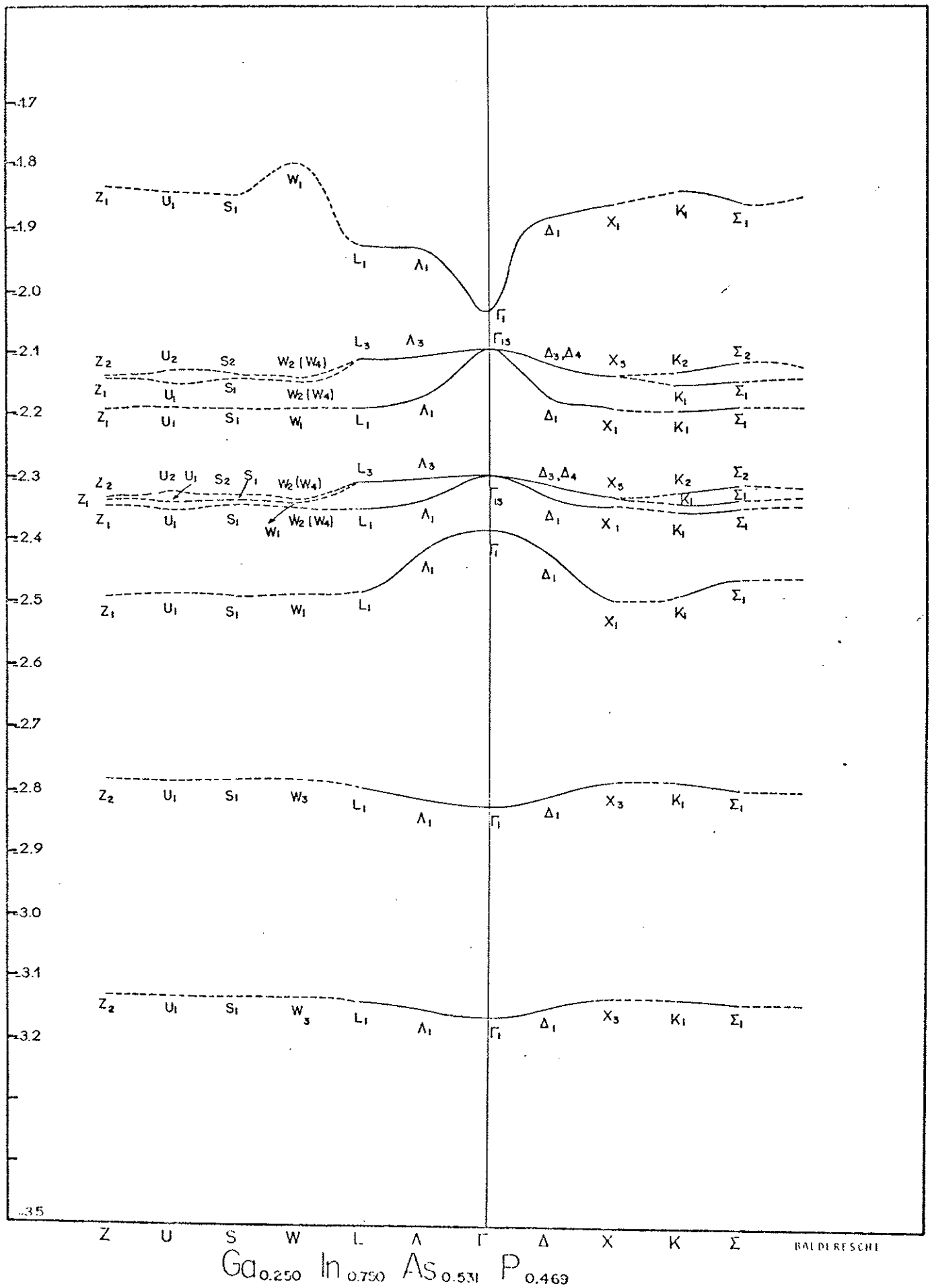


FIGURA 16. Bandas de energia para a liga $Ga_{0.250}In_{0.750}As_{0.531}P_{0.469}$. Energias em Ry.

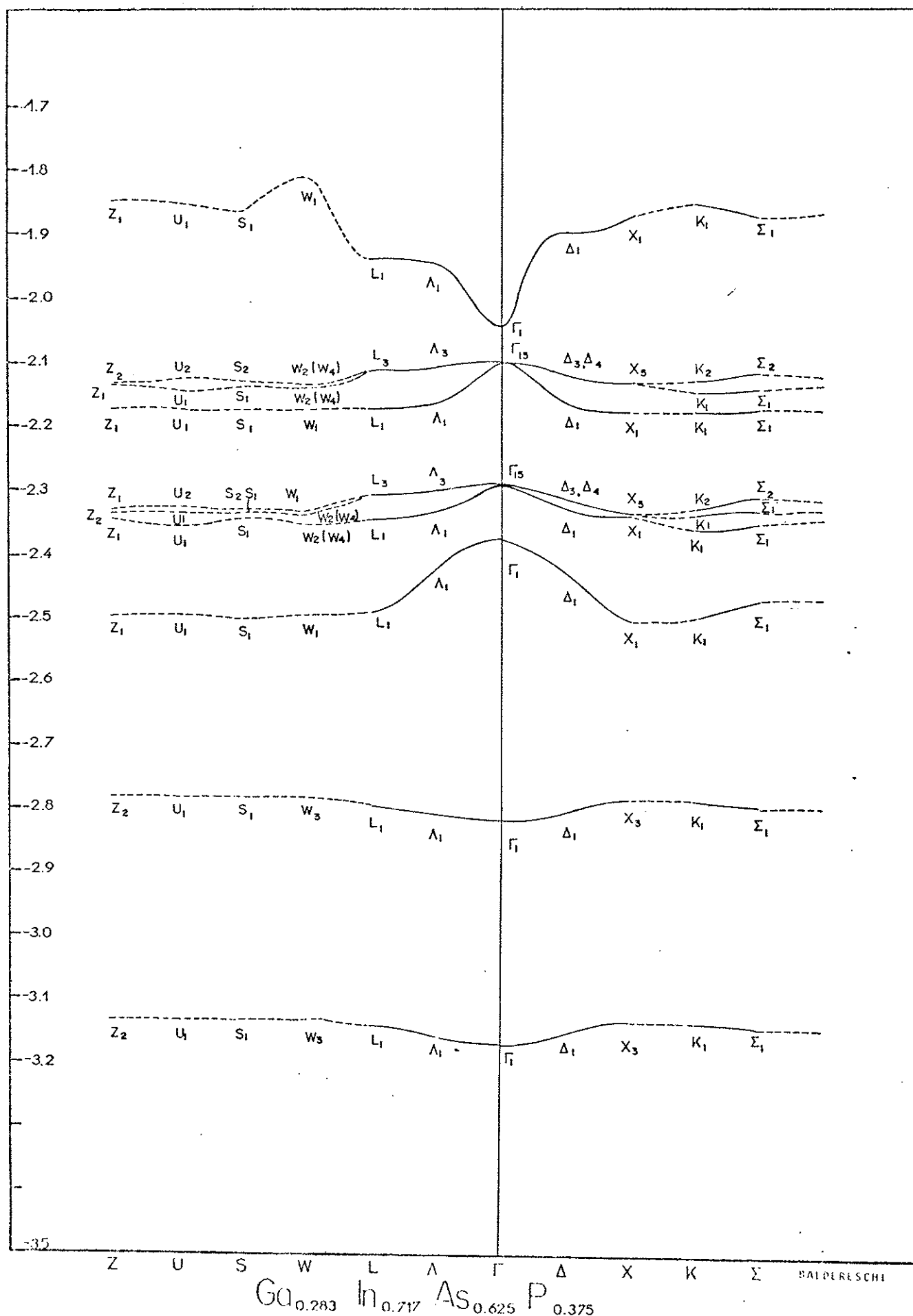


FIGURA 17. Bandas de energia para a liga $Ga_{0.283} In_{0.717} As_{0.625} P_{0.375}$. Energias em Ry.

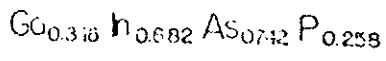
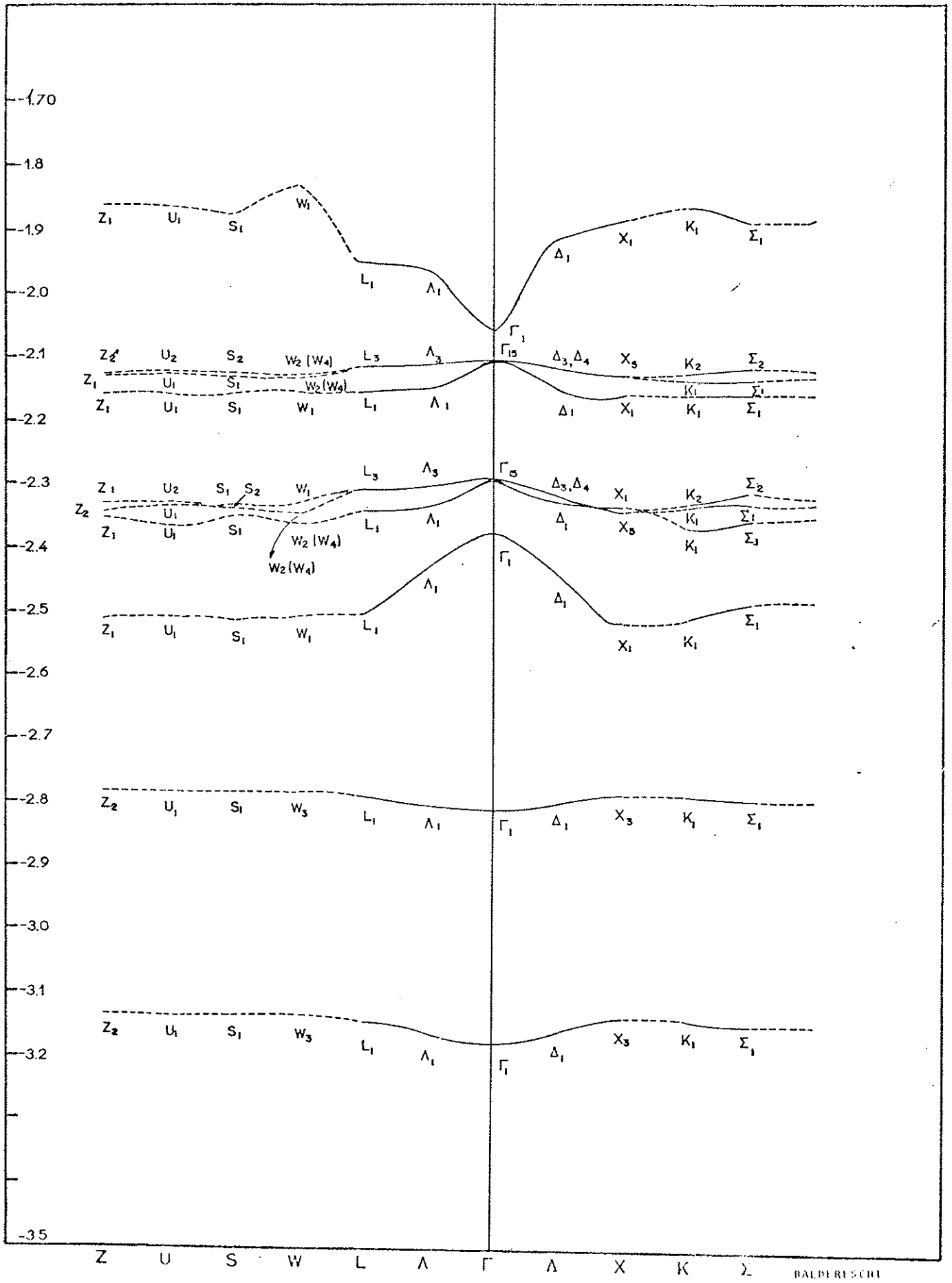


FIGURA 18. Bandas de energia para a liga $Ga_{0.318}In_{0.682}As_{0.742}P_{0.258}$. Energias em Ry.

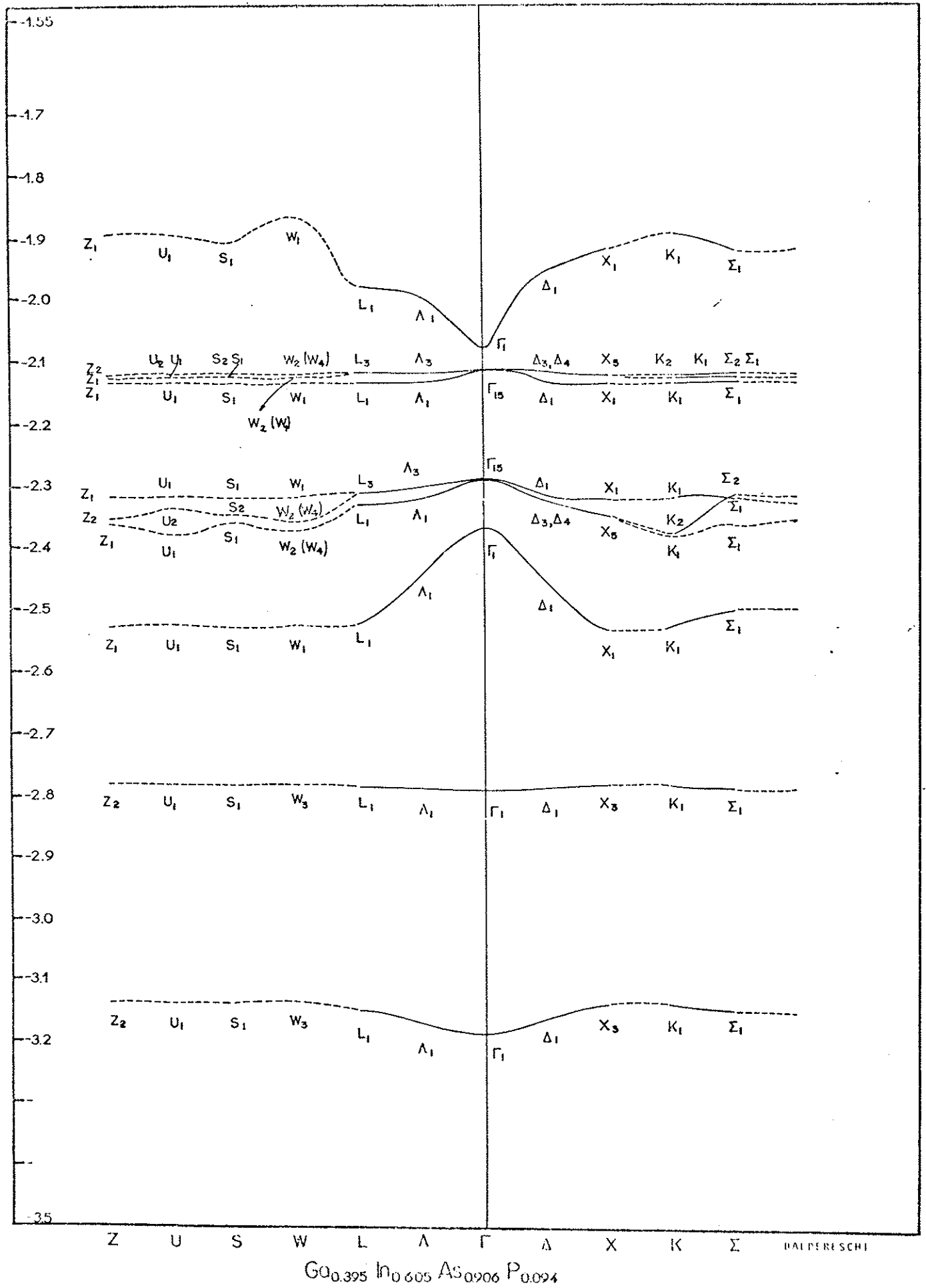


FIGURA 19. Bandas de energia para a liga $Ga_{0.395}In_{0.605}As_{0.906}P_{0.094}$. Energias em Ry.

- VII -

ANÁLISE DOS RESULTADOS

Neste capítulo empreendemos uma análise dos resultados apresentados. Procuramos mostrar tanto aspectos positivos como negativos. A densidade de estados é apresentada graficamente. A tarefa, mais difícil, de comparação com resultados experimentais está na seção 7.8. Um breve resumo das conclusões será apresentado no capítulo 8.

7.1 Posicionamento das Bandas

O posicionamento das várias bandas normalmente é verificado pelo ponto Γ da zona de Brillouin. O ponto Γ , ainda que usualmente seja o mais importante de todos, não é representativo da zona de Brillouin.

A média, de qualquer função periódica $g(\vec{k})$ suave em \vec{k} ,

$$\bar{g} = \frac{\Omega_{CP}}{(2\pi)^3} \int_{ZB} g(\vec{k}) d^3k = g_{\text{Baldereschi}} \quad (7.1)$$

onde Ω_{CP} é o volume da célula primitiva, pode ser bem representada pelo ponto de Baldereschi^{5,79}. Assim níveis de energia, densidades de carga, densidades de estados, \bar{f} , $\bar{\sigma}$ podem ser obtidos, aproximadamente, pela verificação dos valores no ponto de Baldereschi $\left[\vec{k} = \frac{2\pi}{a} (0.6223 \hat{x} + 0.2953 \hat{y} + 0 \hat{z}) \right]$.

Uma rápida verificação nas figuras 14 a 19 nos mostra que as bandas são muito suaves e claramente definidas. O mesmo o corre com o ATA³².

Das tabelas VII a XII nota-se que:

- há duas bandas profundas "tipo s", uma em $\sim - 3.1 \text{ Ry}$

e outra em $\sim - 2.8$ Ry, que representam os níveis 4s do As e 3s do P. A separação dessas bandas é bastante acentuada (~ 0.34 Ry), no nosso modelo. Isso implica, que estando corretas suas posições, elas poderiam ser facilmente distinguidas experimentalmente. Estas bandas parecem reter fortemente o seu caráter atômico ("4s" e "3s" respectivamente) e não se misturam.

- entre $- 2.4$ e $- 2.5$ Ry, encontramos outra banda, predominantemente tipo "s", fortemente centrada no átomo de Ga. Este resultado é uma surpresa. O nível s do Ga, anteriormente banda de condução no GaAs, mais raso do que p As portanto, foi transformado em nível de valência. Como citaremos adiante, a verificação experimental deste fato seria difícil, mas se confirmada seria uma importante previsão do método. É muito provável que essa previsão seja correta, pois é difícil explicar o "nível s" do Ga mais profundo que o "nível p" do As (veja a seguir) somente devido à escolha do potencial.

- entre $- 2.3$ e $- 2.4$ Ry, temos uma banda centrada no As, "tipo p". Ela é triplamente degenerada no ponto Γ . Em um ponto genérico, p.ex. Baldereschi, o mais profundo dos três níveis desta banda também tem elevada componente s, centrada no Ga e In. Esta indefinição ou mistura provocará incerteza elevada em sua energia. Em nenhuma das composições estudadas, esta banda torna-se o topo da banda de valência da liga. Isto levará a alguns problemas. O modo com que o potencial foi construído, e o fato de não realizarmos auto-consistência, podem ser responsáveis por esse fato.

- o topo da banda de valência localiza-se em torno de $- 2.1$ Ry, é uma banda "tipo p", triplamente degenerada no ponto Γ . É centrada no P. No ponto de Baldereschi, o nível mais profundo tem elevada componente p no As, indicando mistura. Note

que a banda em si, isto é, sem levarmos σ em consideração, é bastante achatada.

- a última banda mostrada é a 1ª banda de condução. É centrada no In e no P. A 2ª banda de condução (não mostrada), para baixas porcentagens de Ga (altos x), intercepta a parte superior da 1ª banda de condução. Entretanto o ponto Γ_1 da 1ª banda tem sempre a mais baixa energia (~ 0.17 Ry abaixo dos demais).

O leitor pode notar que, mesmo para a larga faixa de composições usadas, as figuras 14 a 19 são muito similares. As principais mudanças detetáveis são: aumento ou diminuição da largura das bandas; alteração do gap (faixa proibida). Consequentemente espera-se densidade de estados com estruturas de picos similares.

O posicionamento aqui obtido é passível de verificação experimental. A separação das bandas s do As e s do P (em - 3.1 Ry e - 2.8 Ry) não é tão difícil de ser verificada. A banda de valência "s do Ga", entretanto, exigiria maiores cuidados experimentais para sua verificação.

7.2 Os Valores de f e $\sqrt{\sigma}$

Considerando-se o GaAs, ou o InP, temos $3+5 = 8$ elétrons por célula a acomodar, incluindo o spin, ou seja, 4 estados orbitais por célula na banda de valência. O mesmo se aplica à liga quaternária. Assim a soma dos f, na banda de valência deveria ser igual a 4. A rigor teríamos que calcular

$$\sum_i \frac{\Omega_{CP}}{(2\pi)^3} \int f_i(\vec{k}) d^3k = n = \text{número de estados orbitais por célula} \quad (7.2)$$

onde i varre as bandas de valência (ou até aqui supostas de va-

lência). Como citamos, esse valor pode ser aproximado por

$$n_{\text{estados}} \approx \sum_i f_{\text{Baldereschi}} \quad (7.3)$$

Com isso, obtêm-se os resultados da tabela XIII.

T A B E L A X I I I

Contagem de estados no EMV, bandas consideradas de valência.

1-x	y	L I G A	$\sum_i f_i$
0.083	0.845	Ga _{0.083} In _{0.917} As _{0.155} P _{0.845}	4.258
0.223	0.485	Ga _{0.223} In _{0.777} As _{0.515} P _{0.485}	5.324
0.250	0.469	Ga _{0.250} In _{0.750} As _{0.531} P _{0.469}	5.410
0.283	0.375	Ga _{0.283} In _{0.717} As _{0.625} P _{0.375}	5.388
0.318	0.258	Ga _{0.318} In _{0.682} As _{0.742} P _{0.258}	5.194
0.395	0.094	Ga _{0.395} In _{0.605} As _{0.906} P _{0.094}	4.922

Assim, exceto para a composição muito próxima à do InP, a contagem de estados é superestimada em 30%. Se tentássemos impor a condição de obtenção do nível de Fermi, $\sum_i f_i = 4$, cairíamos no meio da banda "tipo p" do P, uma situação impossível nesse semiconductor. Assim sabemos que a contagem de estados é superestimada. Se esta tendência à superestimação permanecer em futuros cálculos, dever-se-á alterar o cálculo de f . Note que os valores de f variam ao longo da zona de Brillouin, mas a variação é suave na maior parte das bandas. Variações da ordem de 100% entretanto existem.

Note também que os valores de f são usualmente maiores

do que as probabilidades $p^{(\alpha)}$, onde α é o tipo do átomo no qual o nível está principalmente centrado.

O valor de f dos níveis da 1ª banda de condução é próximo a 1. Isso em qualquer concentração.

Os valores de $\sqrt{\sigma}$ variam severamente segundo os níveis, e além disso, dentro de uma mesma banda, variam consideravelmente segundo o ponto da zona de Brillouin considerado. Numa liga \vec{k} realmente não é um "número quântico" adequado, a descrição da liga via \vec{k} leva a incerteza nos níveis. Essa incerteza entretanto não é meramente descritiva, mas intrínseca de ligas. Se associarmos uma onda progressiva com vetor de onda \vec{k} a um elétron, ela será espalhada pelos "átomos" (caroços). Como esses centros espalhadores são aleatórios (p.ex. tipo A ou tipo B), a onda terá um certo tempo de vida. Assim σ faz as vezes da parte imaginária da energia complexa, do ATA ou CPA.

O leitor pode notar que há valores de $\sqrt{\sigma}$ da ordem de $0.075 \text{ Ry} \cong 1 \text{ eV}$. Este é um valor consideravelmente elevado. A ocorrência, como é possível verificar por inspeção das tabelas VII a XII, se dá em níveis com elevada porcentagem de carga em pelo menos dois tipos de átomos. O valor de σ , ou $\sqrt{\sigma}$, reflete parcialmente essa incerteza. Saliente-se que $\sqrt{\sigma}$ é um valor absolutamente essencial no EMV, do mesmo modo que a energia complexa no ATA e no CPA³².

A dependência da teoria em σ pode ser problemática, pois se $\sqrt{\sigma}$ for subestimado, gaps espúrios podem aparecer. Por outro lado, se $\sqrt{\sigma}$ for superestimado, gaps reais podem ser fechados. Se f for superestimado, σ provavelmente o será, pela equação (3.55). Este fato deve estar presente no restante deste capítulo.

O valor de $\sqrt{\sigma}$ do topo da banda de valência Γ_{15} pode

ser considerado razoável (0.0036 a 0.0167 Ry). No fundo da banda de condução ele é apreciável (0.0461 a 0.0601 Ry). Isso indica que o potencial espalhador varia severamente para energias próximas ao fundo da banda de condução. Esse é um efeito da desordem. Isto certamente levará a estados no gap, uma situação não impossível em ligas.

7.3 As Cargas em Cada Tipo de Átomo e na Região II

Pelas tabelas VII a XII podemos acompanhar as cargas em cada átomo. Se nos fixarmos nas bandas de valência, poderemos fazer duas observações globais:

- as cargas, para cada ℓ , colocadas em cada átomo, apresentam uma coerência global acentuada. Assim em todos os pontos da zona de Brillouin, não é possível observar nenhuma patologia referente às cargas, tais como cargas muito elevadas num átomo, desaparecimento abrupto de cargas para um dado ℓ , altas porcentagens para $\ell = 2$. Pode-se dizer que os resultados são realmente como o que se esperaria. O mesmo se aplica às cargas na região II, Q_{II} , elas são pequenas para níveis profundos e aumentam para níveis mais elevados, como esperado. Esta coerência nas cargas da banda de valência, imprime confiabilidade no cálculo^{19,64,65}.

- as cargas para $\ell = 2$ são muito pequenas. Esta observação é boa indicação que, exceto se tivermos níveis d, provavelmente não é necessária a inclusão de $\ell = 2$. Isto é esperado em cálculos KKR¹⁻⁴, mas tínhamos que verificá-lo no caso do KKR-EMV.

Note que das tabelas VII a XII, em princípio, poderíamos obter as cargas de valência em cada tipo de átomo, mas para

isso precisamos de valores exatos de f . Isto forneceria indicações sobre a transferência de carga ocorrida no cálculo, a qual pode ser importante³².

Vejamos as bandas de condução. No ponto Γ_1 , fundo da banda de condução, a carga na região II é superior à dos níveis de valência, como esperado^{4,19,49}.

Em pontos altamente representativos da zona de Brillouin^{79,80}, tais como o ponto de Baldereschi, Δ , W e Σ , entre tanto, situações diferentes ocorrem, o que necessita algumas explicações adicionais.

A carga na região II para esses níveis é menor do que Q_{II} para os níveis de valência. Essa situação é improvável, mas não impossível, pois uma interferência de ondas espalhadas acentuada, poderia forçar o elétron de condução a permanecer a maior parte do tempo centrado nos átomos. A situação entretanto é mais complicada. Para alguns níveis (particularmente ponto W_1), o valor de Q_{II} calculado é negativo. Assim, ou há algum problema ou a nossa interpretação concernente a cargas não pode ser estritadamente feita. A explanação dessa situação está na próxima seção.

7.4 A 2ª Banda de Condução

Os resultados algo anômalos da 1ª banda de condução (exceto ponto Γ_1), salientam-se com a 2ª banda de condução (não mostrada). A maior parte dos valores de Q_{II} calculados são negativos. Assim se fizermos a rígida interpretação dos $Q^{(\alpha)}$ como cargas, estaremos em situação problemática, pois não podemos ter cargas negativas na região II. Há uma explicação simples para essa situação aparentemente embaraçosa.

Se a função de onda não é contínua e não tem derivada contínua, é impossível provar que

$$\int_{\text{região } \beta} \psi^* \psi d^3r = \frac{\partial E}{\partial V_\beta} \quad V_\beta \rightarrow \text{potencial na região } \beta$$

assim a carga na região β , que é dada com rigor por $\int_{\text{região } \beta} \psi^* \psi d^3r$ pode não ser igual a $\frac{\partial E}{\partial V_\beta}$. Mas nós estamos justamente usando $\frac{\partial E}{\partial V_\beta}$ para obter as cargas.

Esta situação é muito similar à do método celular⁸¹, no qual há dois modos de normalizar, uma baseada na integral e outra em $\partial E/\partial V$. No presente caso, somente dentro das esferas, é possível provar que

$$\int_{\text{esfera } \beta} \psi^* \psi d^3r \propto \frac{\partial E}{\partial V^{(\alpha)}} \quad V^{(\alpha)} \text{ potencial na esfera } \alpha$$

Assim não há surpresa para o sinal de Q_{11} ser negativo. O ponto é que, estritamente falando, $\frac{\partial E}{\partial V^{(\alpha)}}$, como usado pelo programa, não é exatamente a carga na esfera α , mas apenas proporcional a ela.

Note que o método de cálculo de f dado pela Eq. (3.40) seria inconsistente com os fatos acima. Isto explica o uso da Eq. (3.46), ao invés da Eq. (3.40).

7.5 O Gap da Liga

A definição do gap de uma liga desordenada a rigor não é inequívoca, como a de um material puro ou de uma liga ordenada. Ocorre que, estritamente falando, não há estados de ondas "caminhantes" perfeitamente estacionários. Tais estados tem um certo tempo de vida e portanto uma certa largura. Além disso, é bem

provável a existência de auto-estados localizados, com energia no interior do gap (devido a clusters).

No nosso caso o gap é direto e no ponto Γ , $\left(\text{gap} = \Gamma_1^{\text{condução}} - \Gamma_{15}^{\text{valência}} \right)$. Suponhamos que o gap calculado seja determinado desse mesmo modo na liga. O leitor pode notar que a variação dos níveis Γ_{15} (topo da banda de valência) e Γ_1 (fundo da banda de condução) é apreciável. Assim certamente haverá estados introduzidos no gap. Isso entretanto praticamente não afetará a densidade de estados. Note que o ponto Γ não é um ponto representativo da zona de Brillouin^{79,80}. Assim a esmagadora contribuição para a densidade de estados virá dos pontos representativos^{79,80}.

A comparação dos resultados obtidos com a literatura está na seção 7.8.

7.6 Densidade de Estados

A densidade de estados calculada é considerada o principal elo de interligação com resultados experimentais [Refs. 17, 32, 42, 43, 53, 55, 57, 64-65, 78]. A densidade de estados experimental, obtida por exemplo através de espectroscopia de raios X, revela tanto o comportamento global das bandas de energia, quanto alguns detalhes finos^{53,57}. Assim o cálculo da densidade de estados é básico no estudo de ligas³².

A equação (3.57) nos permite o cálculo da densidade de estados. Esta equação é consideravelmente mais simples que a similar ATA. Entretanto, mesmo a equação (3.57) exige integração na zona de Brillouin. Acontece que o integrando da equação (3.57) é função suave de \vec{k} . Nesse caso a média na zona de Brillouin pode ser bem representada pelo valor no ponto de Baldereschi⁷⁹. Um esquema mais aperfeiçoado que o de Baldereschi é o esquema de

três pontos de Chadi-Cohen⁸⁰.

No esquema de três pontos de Chadi-Cohen

$$\left[f(\vec{k}) \frac{e^{-\frac{(E - \epsilon(\vec{k}))^2}{2 \cdot \sigma(\vec{k})}}}{\sqrt{2\pi \sigma(\vec{k})}} \right]_{\text{m\u00e9dio na ZB}} = \frac{1}{4} \left[f(\Delta) \frac{e^{-\frac{(E - \epsilon(\Delta))^2}{2 \sigma(\Delta)}}}{\sqrt{2\pi \sigma(\Delta)}} \right. \\ \left. + f(W) \frac{e^{-\frac{(E - \epsilon(W))^2}{2 \sigma(W)}}}{\sqrt{2\pi \sigma(W)}} + 2f(\Sigma) \frac{e^{-\frac{(E - \epsilon(\Sigma))^2}{2 \sigma(\Sigma)}}}{\sqrt{2\pi \sigma(\Sigma)}} \right] \quad (7.4)$$

ou seja, os pontos Δ , W e Σ representam a m\u00e9dia na zona de Brillouin.

No nosso caso, apenas pequenas diferen\u00e7as ocorrem se usarmos os esquemas de Baldereschi ou de Chadi-Cohen 3 pontos. Isso se deve ao car\u00e1ter suave do integrando (veja as figuras 14 a 19 e as tabelas VII a XII). Escolhemos o esquema de 3 pontos de Chadi-Cohen para efeito de apresenta\u00e7\u00e3o. Este esquema fornece uma estrutura de picos levemente mais rica que o ponto de Baldereschi. A simplicidade no c\u00e1lculo da densidade de estados \u00e9 importante atrativo do EMV. No ATA ou no CPA, os integrandos para c\u00e1lculo da densidade de estados variam severamente com \vec{k} ³². Este fato acarreta a necessidade de integra\u00e7\u00f5es muito mais sofisticadas, e portanto demoradas⁸² no ATA e CPA.

Nas figuras 20 a 25 apresentamos as curvas de densidade de estados em fun\u00e7\u00e3o da energia. Lembremos que: em -3.1 Ry temos uma banda "tipo s As"; em -2.8 Ry temos uma banda "tipo s P"; em -2.4 Ry uma banda tipo "misto s Ga + p As"; em -2.3 Ry temos uma banda "tipo p As" com algum car\u00e1ter s Ga + s In; em -2.15 Ry temos uma banda "tipo p P" com algum car\u00e1ter p As; acima de -2 Ry temos a 1\u00aa banda de condu\u00e7\u00e3o, predominantemente "s In" (Obs: as energias citadas s\u00e3o indicativas).

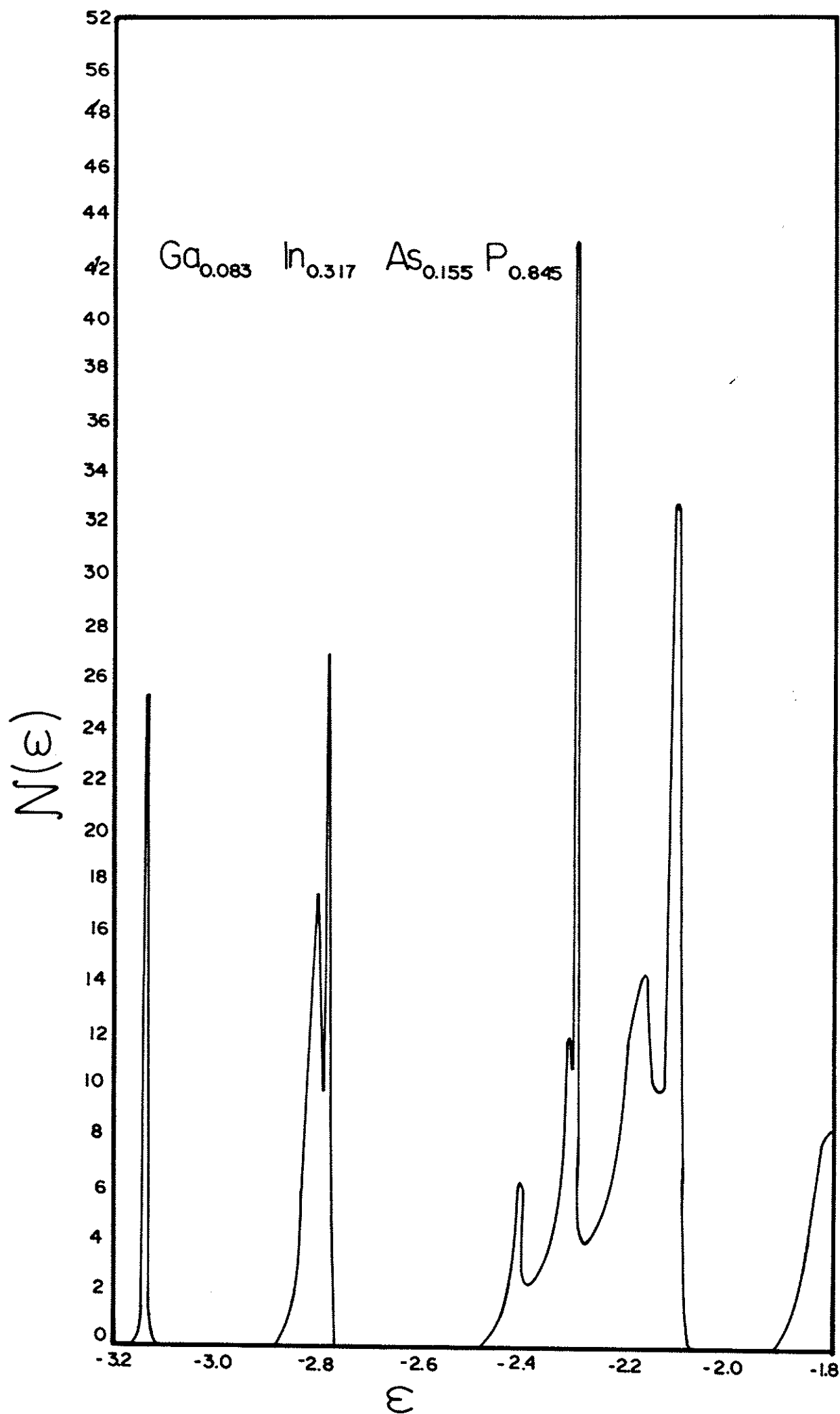


FIGURA 20. Densidade de estados para a liga $\text{Ga}_{0.083}\text{In}_{0.317}\text{As}_{0.155}\text{P}_{0.845}$. O valor $N(\epsilon)$ é o real multiplicado por $\Omega_{\text{ZB}}/2$. Energias em Ry.

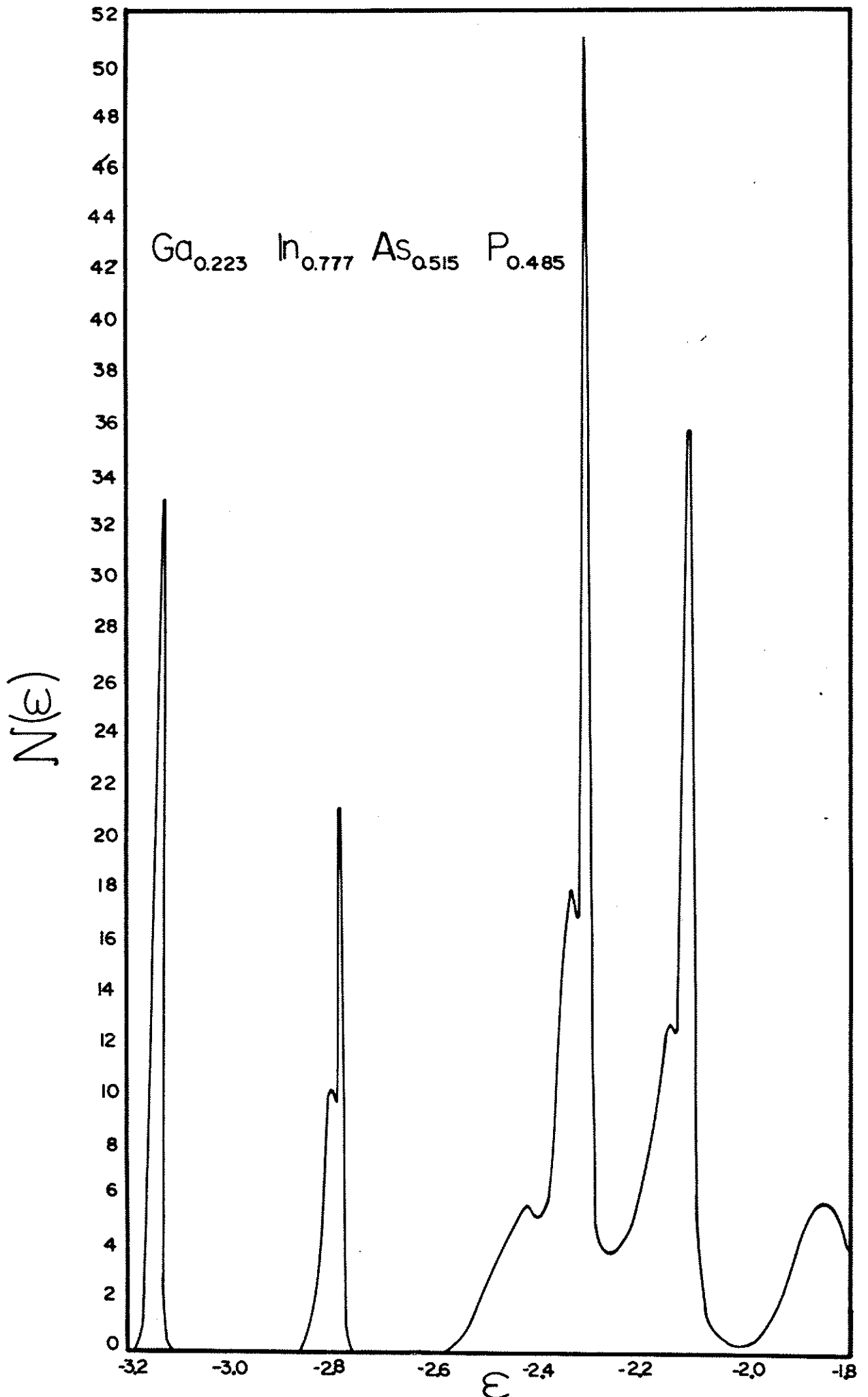


FIGURA 21. Densidade de estados para a liga $\text{Ga}_{0.223}\text{In}_{0.777}\text{As}_{0.515}\text{P}_{0.485}$.

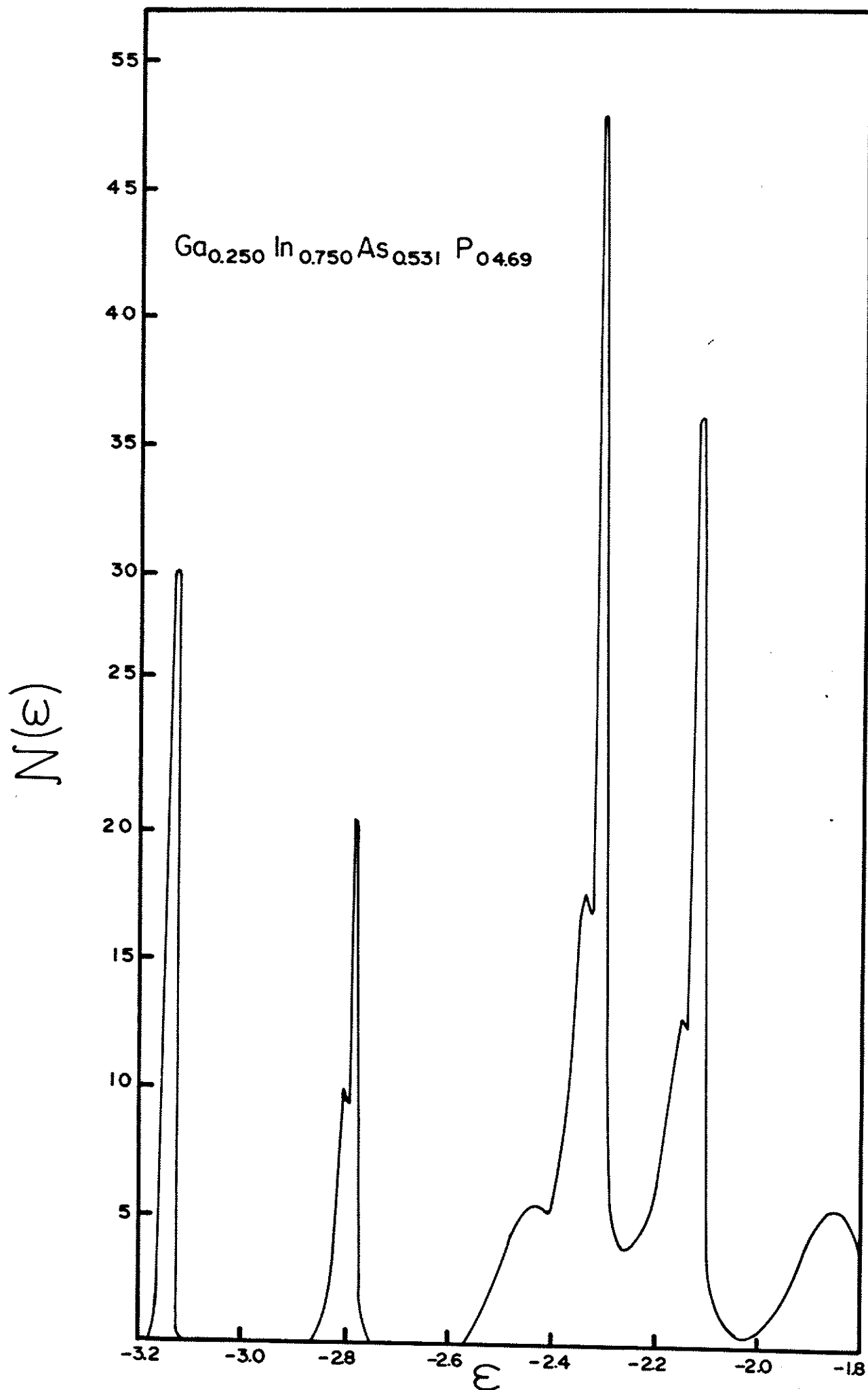


FIGURA 22. Densidade de estados para a liga $\text{Ga}_{0.250}\text{In}_{0.750}\text{As}_{0.531}\text{P}_{0.469}$.

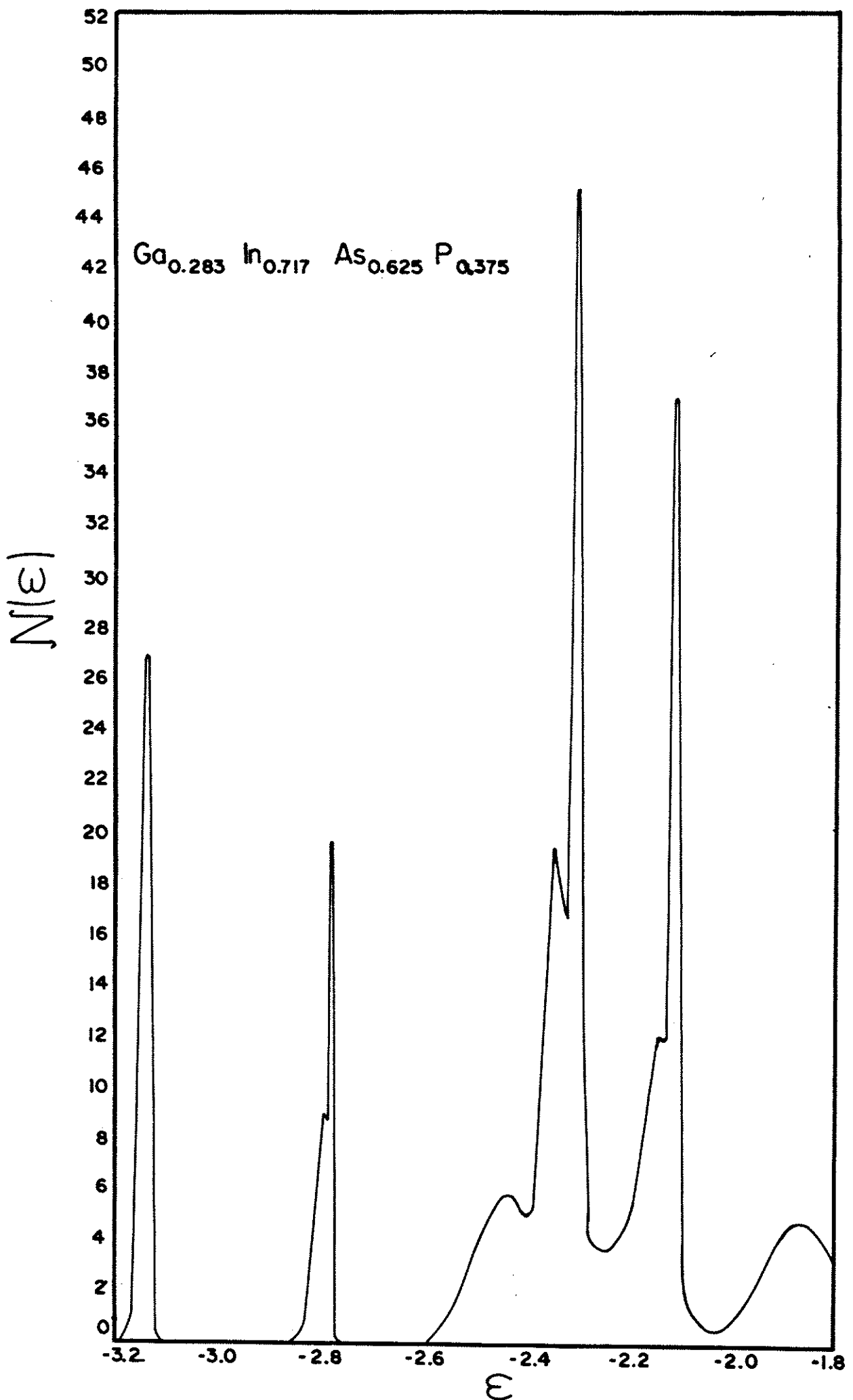


FIGURA 23. Densidade de estados para a liga $\text{Ga}_{0.283}\text{In}_{0.717}\text{As}_{0.625}\text{P}_{0.375}$.

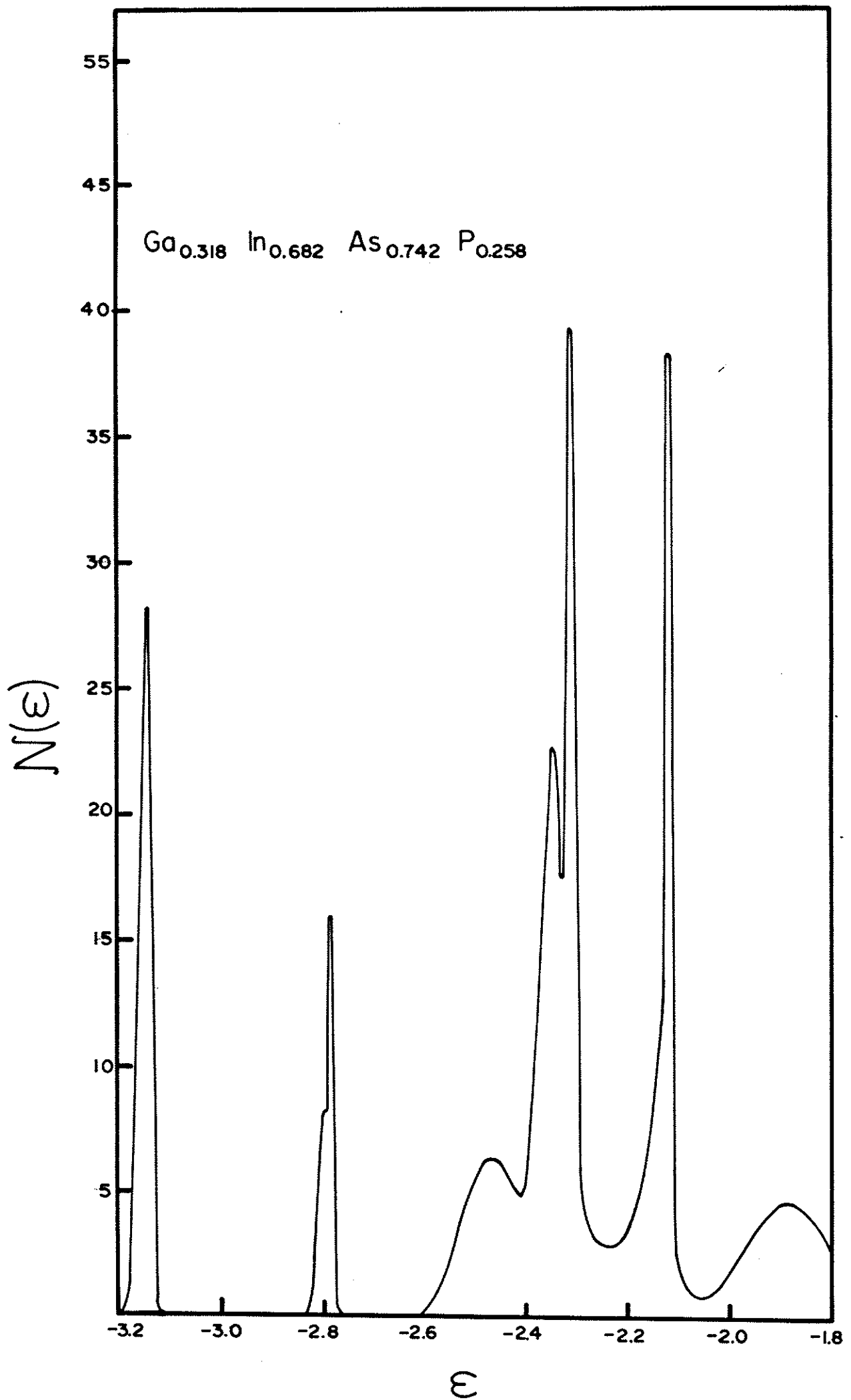


FIGURA 24. Densidade de estados para a liga $\text{Ga}_{0.318}\text{In}_{0.682}\text{As}_{0.742}\text{P}_{0.258}$.

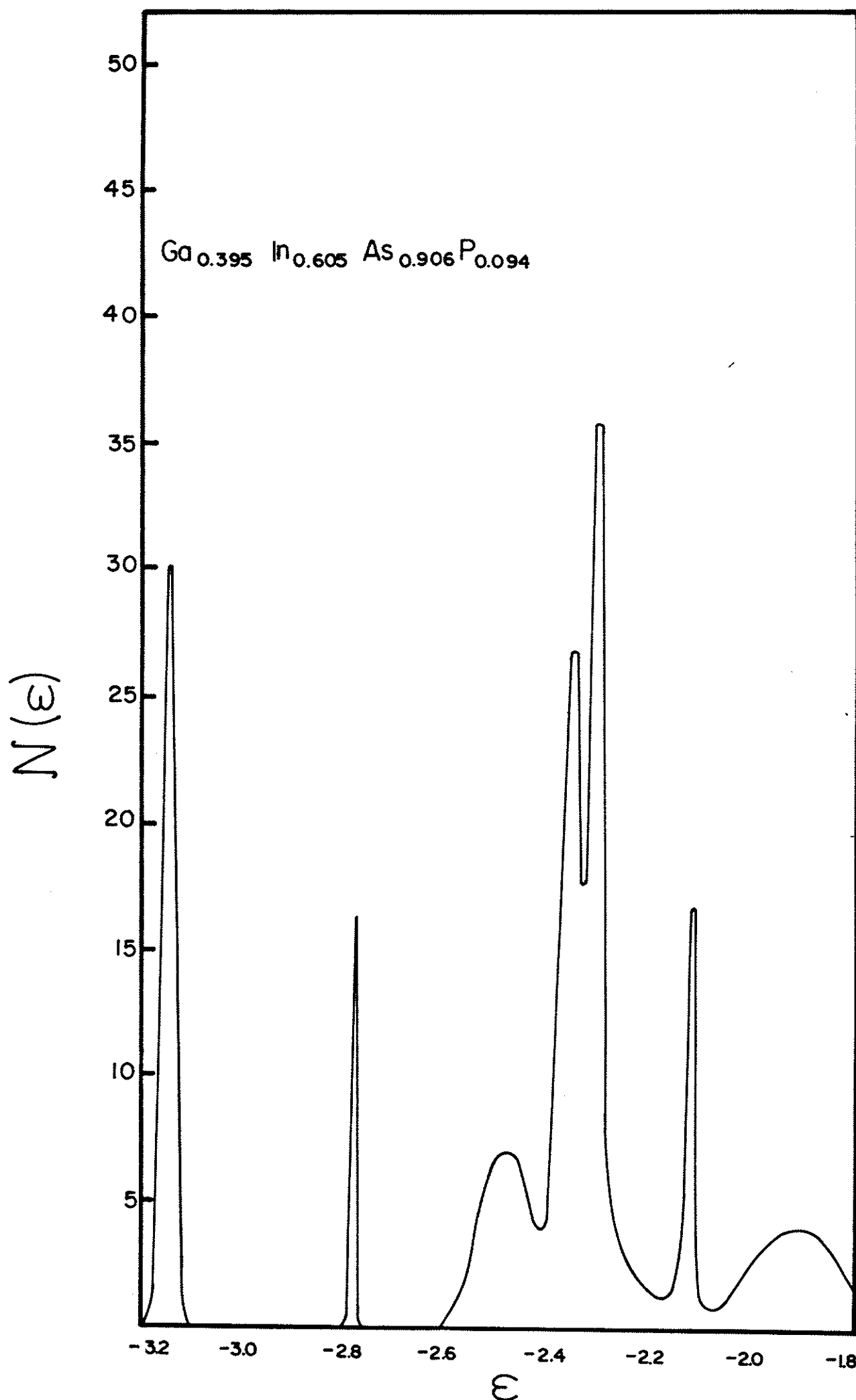


FIGURA 25. Densidade de estados para a liga $\text{Ga}_{0.395}\text{In}_{0.605}\text{As}_{0.906}\text{P}_{0.094}$.

A acentuada semelhança das curvas de densidade de estados das figuras 20 a 25, era esperada pelas bandas das figuras 14 a 19. As curvas de densidade de estados, entretanto, incluem f e σ que estão vinculados às porcentagens dos componentes e à de sordem.

Note que a separação das bandas "s As" em $-3.1 Ry$ e "s P" em $-2.8 Ry$ é grande, e que essas bandas também estão acentuadamente separadas da banda superior de valência. A separação ou o ajustamento das bandas "s As" e "s P" não pode ser trivialmente predito. Entretanto, em vista da discussão na seção 5.1, a possibilidade das mesmas se separarem é muito grande. Ambas as bandas tem níveis fortemente localizados, e, como o parâmetro da rede do InP é superior ao do GaAs, o recobrimento das funções localizadas de átomos vizinhos é muito pequeno.

Na parte superior da banda de valência, a proximidade dos níveis e sua variação significativa, levam a uma continuidade na densidade de estados em qualquer composição. Há uma estrutura de picos razoavelmente rica nestas bandas. Pelos menos 3 picos característicos podem ser distinguidos em todas as composições. Essa rica estrutura de picos é uma consequência do efeito de liga. Uma auto-consistência no potencial diria se essa estrutura é verdadeira.

Exceto talvez para $y = 0.094$, baixa porcentagem de P (vide figura 25), o gap pode ser claramente distinguido pela acentuadíssima queda na densidade de estados. Entretanto, exceto para a liga $Ga_{0.083}In_{0.917}As_{0.155}P_{0.845}$, a densidade de estados no gap pode ser considerada apreciável. Remetemos o leitor à figura 6. A discussão deste ponto está nas seções 7.7 e 7.8.

A densidade de estados na banda de condução realmente é muito menor do que se esperaria. A não inclusão da 2ª banda de

condução é responsável por este fato. Isto afeta muito pouco as conclusões posteriores.

Um ponto importante das curvas de densidade de estados é seu comportamento com respeito às concentrações x e y . A posição dos picos depende muito pouco das concentrações (tanto de x quanto de y). A área sobre os picos, sua largura e alturas dependem de x e y .

Ao aumentarmos a concentração de As (isto é, diminuirmos y), da figura 20 à 25 podemos notar o alargamento acentuado dos picos correspondentes a níveis centrados no As. Em correspondência os níveis centrados no P encurtam-se, como esperado.

Para baixas porcentagens de Ga (isto é, altos valores de x), o nível centrado no Ga é bastante destacado, mas pouco largo. Com o aumento da porcentagem de Ga o alargamento é claramente visível.

Também nas figuras 21 e 22 que tem aproximadamente as mesmas porcentagens de As e P, os picos correspondentes são muito similares, como esperado, pois essa é a desordem do As e P. A diferença entre as figuras 21 e 22 é pequena, indicando comportamento suave da banda de valência em função da concentração.

As alturas dos picos, aproximadamente, seguem as mesmas tendências citadas. Entretanto, um certo cuidado é necessário na interpretação das alturas teóricas dos picos. O número de pontos usados na integração na zona de Brillouin é pequeno (3 pontos), assim algum pico que talvez fosse menor, pode ser aumentado se os pontos Δ , W e Σ tiverem energias muito similares. Isto acontece no nosso caso. Assim a comparação das áreas, ainda que sem rigor, é preferível, mormente no caso de bandas separadas.

7.7 Estados no Gap

Por simples inspeção das figuras 21 a 25 podemos verificar que o número de estados no gap deve ser apreciável. Como temos a densidade de estados total no gap (soma das $N(E)$ de várias bandas, principalmente do tipo da banda de valência e da 1ª banda de condução), podemos integrá-la nas energias do gap e obter o número de estados no gap.

Tentemos, entretanto, um tratamento analítico, que talvez permita melhores conclusões. Vamos incluir somente a 1ª banda de condução, a qual apresenta $f(\vec{k}) \approx \text{constante} \approx 1$ e para $\sigma(\vec{k})$ adotaremos um valor representativo.

$$N(E) = 2 \int_{ZB} \frac{d^3k}{\Omega_{ZB}} \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma}} e^{-\frac{(E - \epsilon(\vec{k}))^2}{\sigma}} \quad (7.5)$$

↑
spin

Tomaremos $\epsilon(\vec{k}) = \frac{k^2}{m^*}$, onde usou-se unidades atômicas (isto é: energias em Ry; m^* em unidades de m_e a massa do elétron; k em unidades de $\frac{2\pi}{a}$ onde a é expresso em termos de a_0 , o raio de Bohr), e o zero de energia no fundo da banda de condução. Chamaremos de n o número de estados no gap. Então

$$n \approx 2 \int_{-\infty}^0 dE \int_{ZB} \frac{d^3k}{\Omega_{ZB}} \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma}} e^{-\frac{(E - \epsilon(\vec{k}))^2}{2\sigma}}$$

Mas

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^0 dE e^{-\frac{(E - \epsilon(\vec{k}))^2}{2\sigma}} &= \int_{-\infty}^{-\epsilon(\vec{k})} dx e^{-x^2/2\sigma} = \int_{\epsilon(\vec{k})}^{\infty} dx e^{-x^2/2\sigma} \\ &= \frac{\sqrt{2\pi\sigma}}{2} \operatorname{erfc}\left(\frac{k^2}{m^* \sqrt{2\sigma}}\right) \end{aligned}$$

Assim

$$n \approx \frac{1}{\Omega_{ZB}} \int_{ZB} 4\pi k^2 dk \operatorname{erfc}\left(\frac{k^2}{m^* \sqrt{2\sigma}}\right)$$

Estendendo a integração em k de 0 a ∞ , e integrando por partes chega-se a

$$n \approx \frac{8 \sqrt{2\pi}}{3 \Omega_{ZB} m^* \sqrt{\sigma}} \int_0^{\infty} k^4 e^{-k^4/2\sigma m^{*2}} dk$$

$$n \approx \frac{4 \sqrt{2\pi}}{3 \Omega_{ZB} m^* \sqrt{\sigma}} \int_0^{\infty} x^{3/2} e^{-x^2/2\sigma m^{*2}} dx$$

O integrando é máximo para $x = \sqrt{\frac{3\sigma}{2}} m^*$. Adotando esse valor para o fator pré-exponencial obtemos (após reconsiderar unidades e dividir pelo volume da célula primitiva $\Omega_{CP} \cong 342 a_0^3 \cong 50.6 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$)

$$\frac{n}{V} \approx \pi \left(\frac{2^7}{3} \right)^{1/4} \frac{m_e^{3/2}}{h^3} (m^* \sqrt{\sigma})^{3/2} \quad (7.6)$$

onde h = constante de Planck.

Coloquemos $m^* \approx 0.15$ (InP), $\sqrt{\sigma} \approx 0.05 \text{ Ry}$ então

$$\frac{n}{V} \approx 5 \times 10^{19} \frac{\text{estados no gap}}{\text{cm}^3}$$

Se tivéssemos $m^* \approx 0.04$ (liga), $\sqrt{\sigma} \approx 0.01$ obteríamos

$$\frac{n}{V} \approx 6 \times 10^{17} \frac{\text{estados no gap}}{\text{cm}^3}$$

Assim $\frac{n}{V}$ depende severamente (em termos práticos) do produto $m^* \sqrt{\sigma}$. Se integrarmos, numericamente, a densidade de estados das figuras 20 a 25 na região do gap, obteremos aproximadamente os resultados da tabela XIV.

T A B E L A X I V

Estados no gap.

Obs: na banda de valência (4 elétrons) temos

$$4 \times 2/\Omega_{CP} = 1.48 \times 10^{23} \text{ estados/cm}^3$$

L I G A	$n = \frac{\text{n}^\circ \text{ de estados no gap}}{\text{cm}^3}$
$\text{Ga}_{0.083} \text{In}_{0.917} \text{As}_{0.155} \text{P}_{0.845}$	9.5×10^{19}
$\text{Ga}_{0.223} \text{In}_{0.777} \text{As}_{0.515} \text{P}_{0.485}$	3.2×10^{21}
$\text{Ga}_{0.250} \text{In}_{0.750} \text{As}_{0.531} \text{P}_{0.469}$	3.3×10^{21}
$\text{Ga}_{0.283} \text{In}_{0.717} \text{As}_{0.625} \text{P}_{0.375}$	3.3×10^{21}
$\text{Ga}_{0.318} \text{In}_{0.682} \text{As}_{0.742} \text{P}_{0.258}$	2.7×10^{21}
$\text{Ga}_{0.395} \text{In}_{0.605} \text{As}_{0.906} \text{P}_{0.094}$	1.7×10^{21}

Como podemos notar, os valores da tabela XIV são consideravelmente superiores ao valor 5×10^{19} estados/cm³, obtido com o uso da equação (7.6). A razão é que a rigor não podemos compará-los. O valor de n da equação (7.6) só inclui a banda de condução, prescindindo de qualquer contribuição da banda de valência.

Na figura 26 mostramos com maior detalhe a região do gap. Uma situação inesperada surge. A grande contribuição para o número de estados no gap, realmente provém da banda de valência. Somente para a liga $\text{Ga}_{0.395} \text{In}_{0.605} \text{As}_{0.906} \text{P}_{0.094}$ é que podemos perceber com maior intensidade a contribuição da 1ª banda de condução.

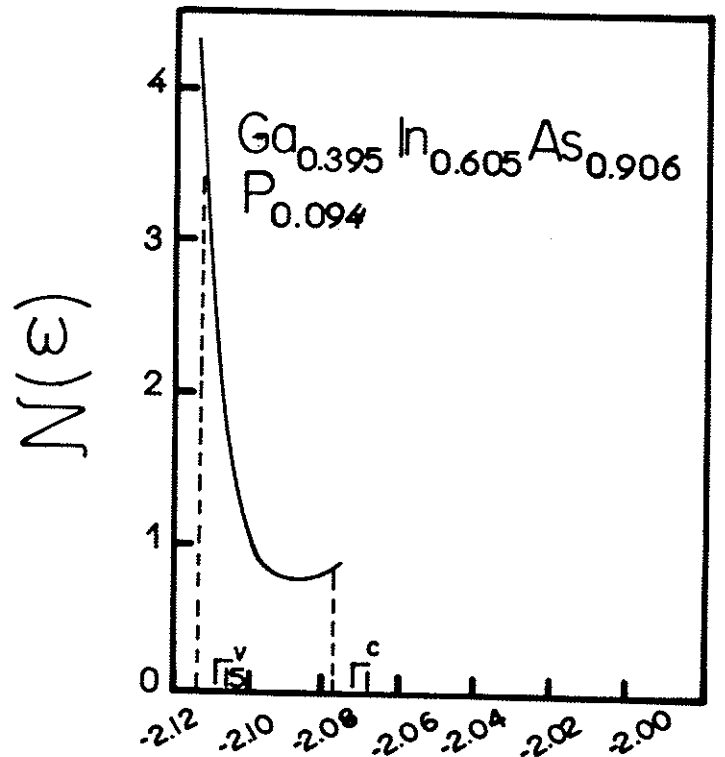
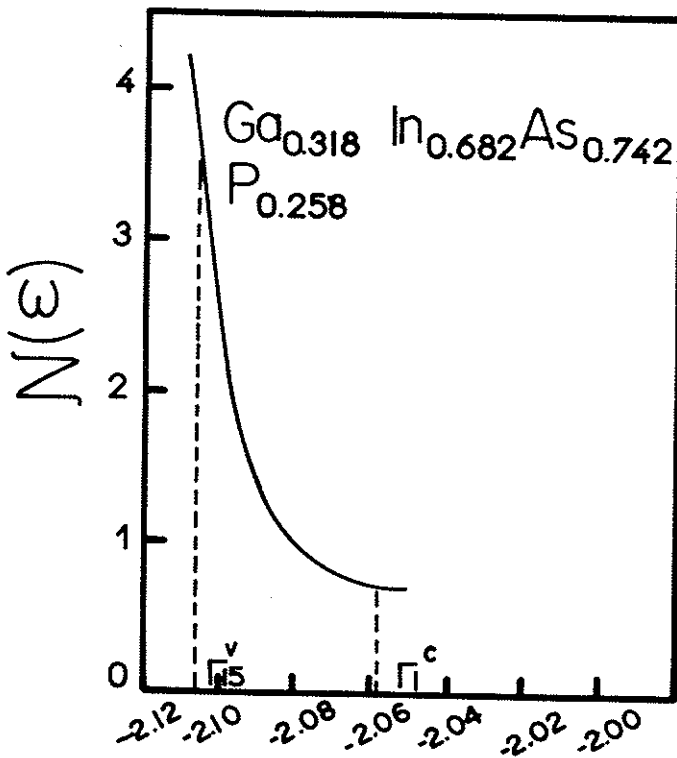
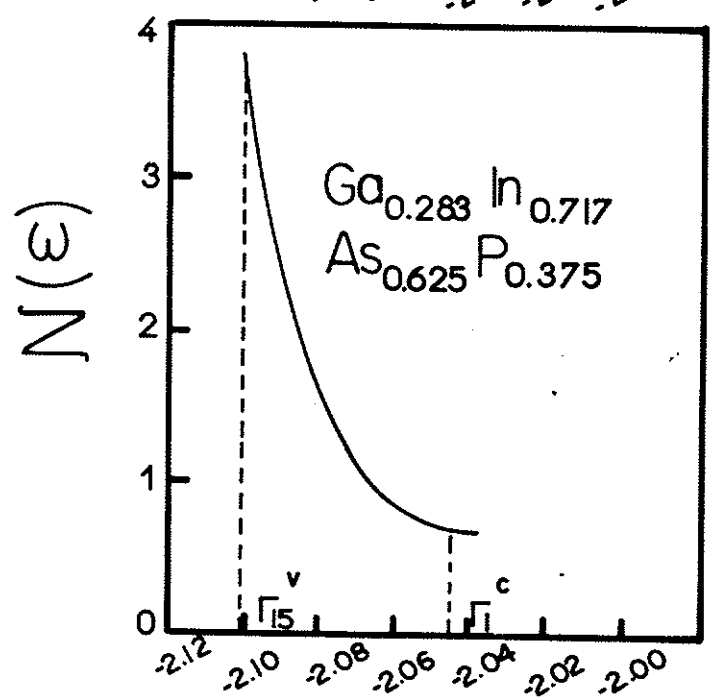
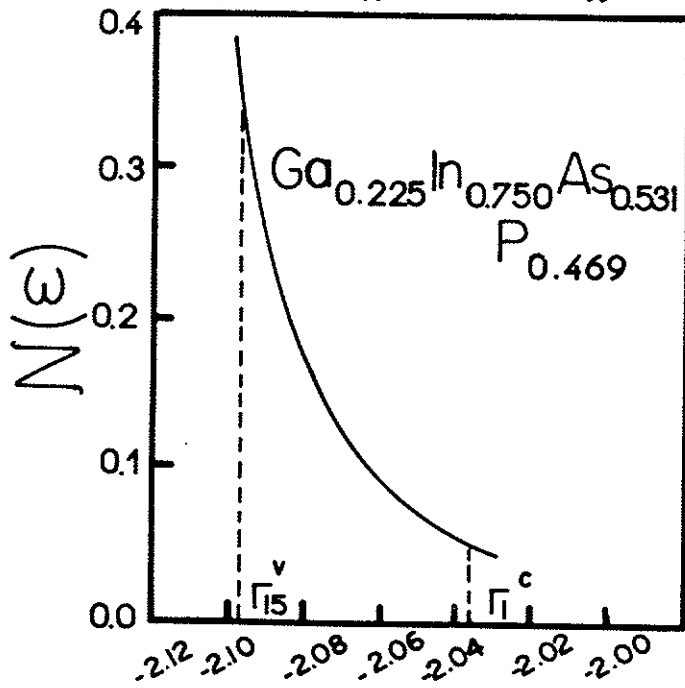
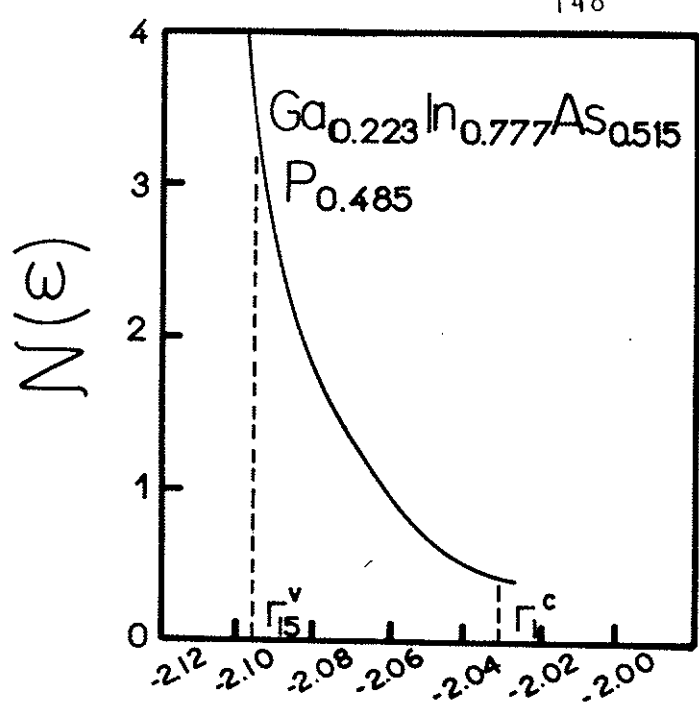
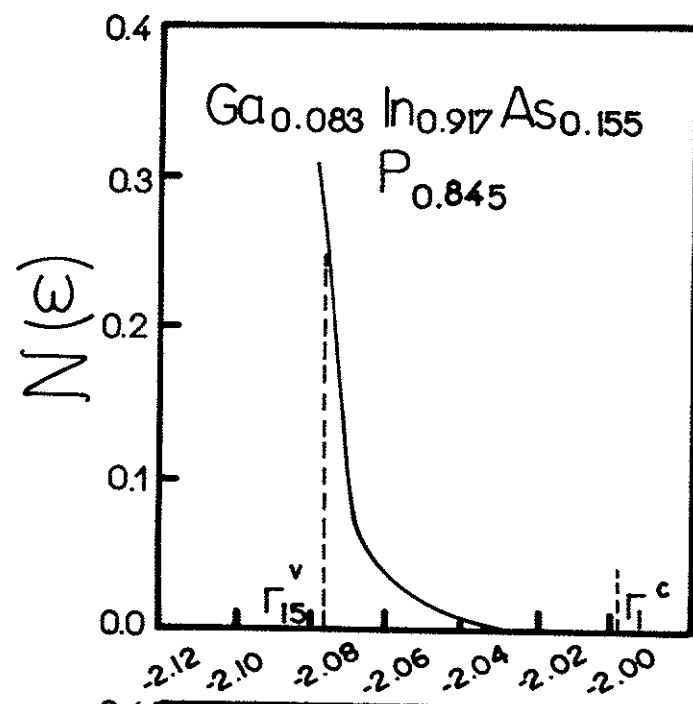


FIGURA 26. Densidade de estados na proximidade do gap. $N(\epsilon)$ é o valor real vezes $\Omega_{2B}/2$. Energias em Ry.

A explanação para essa grande contribuição está nas figuras 14 a 19. O caráter excessivamente plano da banda "tipo p" do P (topo da banda de valência), leva ao aparecimento de uma grande cauda da banda de valência no gap. Este caráter plano estava presente também no GaAs e no InP. Assim, o problema é devido ao potencial e não ao modelo.

O parágrafo anterior explica parcialmente o grande número de estados no gap. Entretanto, não pode explicar, por exemplo, a grande cauda da banda de condução para $\text{Ga}_{0.395}\text{In}_{0.605}\text{As}_{0.906}\text{P}_{0.094}$. Nesse sentido é possível estar ocorrendo uma superestimação de σ na banda de condução. Como foi citado na seção 7.2 a superestimação é provável. Uma volta ao capítulo 5, seção 5.1, figura 6, para 1 átomo por célula unitária, mostra que a tendência à superestimação existe. Nessa mesma figura notamos o desaparecimento do problema com 2 átomos por célula unitária.

Os comentários anteriores suavizam fortemente o problema do excessivo número de estados no gap. Cabe salientar que, em uma liga, estados no gap devem existir, introduzidos pela desordem. O método pode prevê-los, só que há superestimação. Um ponto importante de ser guardado, refere-se a que efeitos de potencial (que igualmente existem no ATA e CPA) influem significativamente nos resultados⁸³.

7.8 Comparação com a Literatura

Nesta seção tentamos, do melhor modo possível, empreender uma comparação com resultados existentes em literatura. Como será fácil ao leitor perceber, o número de tais comparações é pequeno. Dividimos em algumas seções para facilitar o acompanhamento.

7.8.1 Gap

O gap é o mais importante parâmetro da liga. Como ajustamos somente o gap dos materiais puros, é permissível a comparação dos gaps obtidos com a experiência.

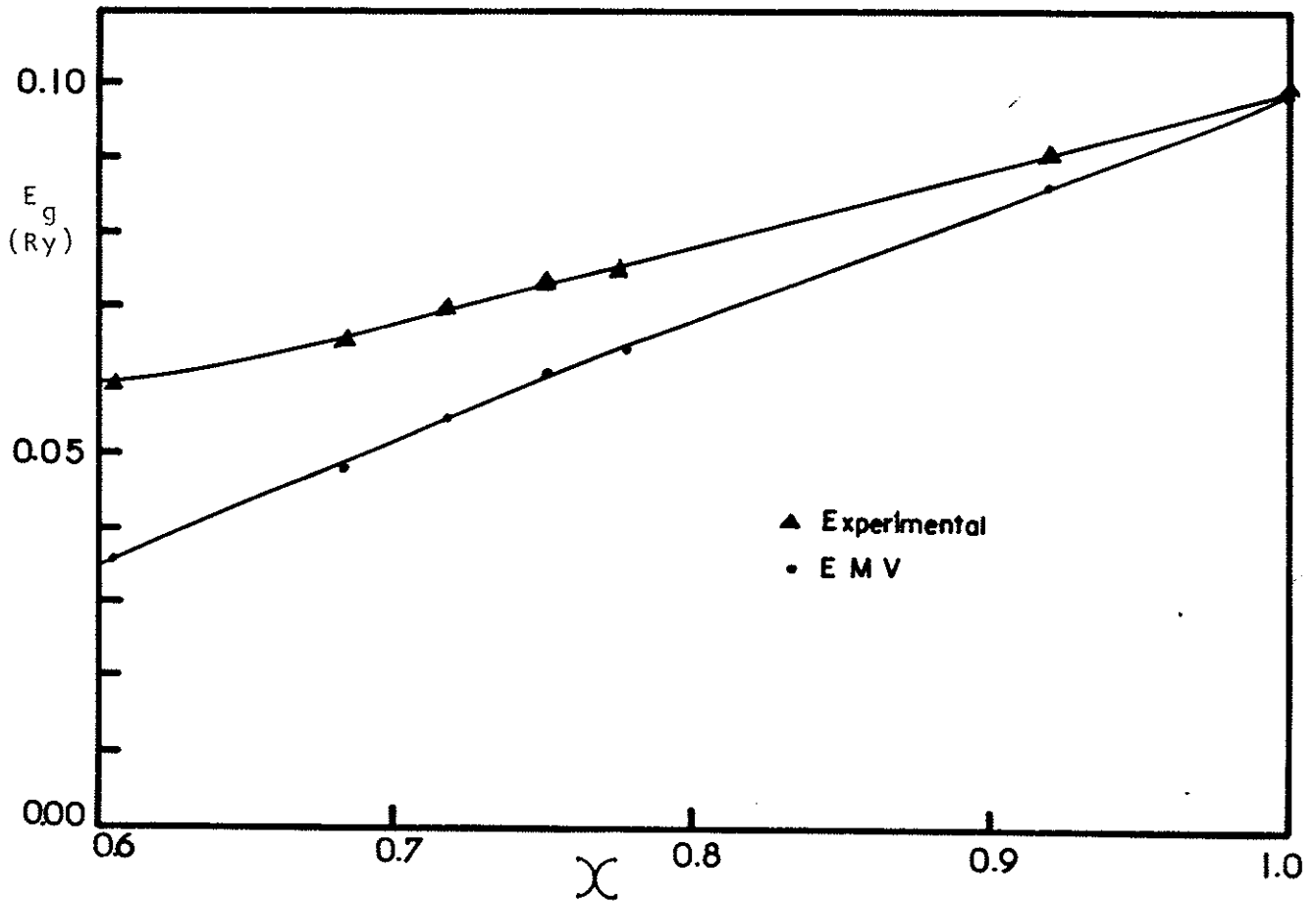


FIGURA 27. Gap de energia para a liga $Ga_{1-x}In_xAs_{1-y}P_y$, com o mesmo parâmetro de rede que o InP. Valores calculados e experimentais.

Na figura 27 apresentamos os gaps calculado e experimental em função da concentração de In, x . Como x e y estão relacionados pela relação

$$\frac{1 - y}{(2.140 + 0.069 y)} = 1 - x \quad (7.7)$$

não há necessidade de repetir para a composição y . O gap em função de y apresenta a mesma tendência que a curva em função de x , só que a faixa de variação de y é maior. O gap experimental pro

vem da referência 74.

Pode-se notar que a tendência de diminuição do gap com o aumento da fração de Ga, isto é, com a diminuição de x , é bem descrita. Entretanto, o valor calculado do gap desvia-se razoavelmente do experimental. Esse desvio é tanto maior quanto maior a porcentagem de Ga. Mesmo experimentalmente a variação do gap difere levemente do comportamento linear, o mesmo ocorre no nosso caso.

A causa principal da diferença com o valor experimental parece ser devida ao modo de obtenção do potencial da liga. Realmente usamos as mesmas derivadas logarítmicas para todas as composições e deixamos a matriz t cuidar da desordem. O procedimento usual difere deste. Vários autores^{17,31,32,42-44,80,82} preferem usar o potencial do cristal virtual¹⁷, que é uma soma ponderada de potenciais atômicos, ou modificações desse esquema⁴². A concordância experimental é melhor nesses casos⁸⁰. Mencionamos anteriormente que infelizmente não há meios preferenciais de escolha dos potenciais. Não é possível garantir que, ajustando-se os gaps dos materiais puros, o gap da liga seja adequado.

7.8.2 Topo da banda de valência

Das tabelas VII a XII e da seção 7.1 percebemos que: a) a banda superior de valência tem caráter predominantemente "tipo p centrado no P", com alguma mistura de pAs, no ponto de Baldereschi; b) no ponto Γ a banda superior é predominantemente pP, em todas as composições; c) a diferença de energia entre a banda $\Gamma_{15} \text{As}$ e $\Gamma_{15} \text{P}$ é 0.15 Ry .

Assim, claramente para nós, o topo da banda de valência é um nível centrado no átomo de P. Vejamos o que isso significaria em termos experimentais e teóricos.

Primeiramente podemos observar que, se fizéssemos o limite para $y \rightarrow 0$ (isto é, liga sem P), caindo na ternária $\text{Ga}_{0.466}\text{In}_{0.534}\text{As}$, devido à diferença de 0.15 Ry, um enorme gap apareceria. Isto levaria a séria contradição com a experiência. Experimentalmente^{48,74} este gap é justamente o menor de todos, ~ 0.055 Ry. Entretanto há uma explicação bastante simples desse efeito anômalo. Ao construirmos o potencial da liga, usando as derivadas logarítmicas dos átomos nos compostos puros, realmente estamos tomando o In cercado de P. Mas não existem tais átomos de P na liga ternária $\text{Ga}_{0.466}\text{In}_{0.534}\text{As}$! Assim nesse caso, se seguíssemos o mesmo esquema adotado para a liga quaternária, deveríamos parametrizar GaAs e InAs e não InP! Este fato é importante, pois a matriz $t = x_A t_A + x_B t_B$ tenderia à matriz de As se a fração de As tendesse a 1, mas não o posicionamento de potenciais, o qual foi feito de antemão. Assim é permissível concluir que o posicionamento dos potenciais, isto é, sua escolha, é de primeira importância no estudo de ligas.

Cabe salientar ao leitor que a conclusão anterior de mo do algum é nova. O mesmo problema ocorre com materiais puros, como citado a dezenas de anos atrás¹⁻⁴. Em consequência é certeza o seu aparecimento em ligas^{17,32,42,43,82}. Nesse aspecto o potencial do cristal virtual¹⁷ leva alguma vantagem, pois coloca por exemplo no sítio catiônico, uma média ponderada do As e P. Assim automaticamente o efeito da concentração de fósforo tendendo a zero seria incluído. Entretanto, o cristal virtual não for nece propriedades de ligas adequadamente^{10,16}.

O problema de escolha de potencial é assim crítico. Todavia este problema só pode ser parcialmente⁷ resolvido com auto consistência³². Os efeitos de transferência de carga parecem ser de grande importância em ligas, como citado por Bansil^{32,42}. E

importante ter em mente que a mesma situação ocorre com o ATA³² e com o CPA³²! O CPA trata auto-consistentemente a desordem e não o potencial atômico!

Voltemos a examinar o topo da banda de valência. Um nível fortemente centrado no P no ponto Γ , em princípio forneceria propriedades similares a esse átomo. Uma propriedade razoavelmente característica do tipo de átomo, principalmente se eles tiverem números atômicos afastados, é a separação spin-órbita de níveis que sem correções seriam degenerados. Os átomos de P e de As estão nessa condição. A separação spin-órbita do GaAs⁵⁵ é $0.025 \text{ Ry} \approx 0.34 \text{ eV}$ e a do InP⁸⁴ é da ordem de $0.088 \text{ Ry} \approx 0.12 \text{ eV}$.

Recentemente a separação spin-órbita da liga foi medida⁸⁴. Chamando de Δ_0 a separação spin-órbita da liga, Perea et al⁸⁴ obtiveram

$$\Delta_0 = 0.312 - 0.086 y - 0.107 y^2 \quad (300 \text{ K})(\text{em eV}) \quad (7.8)$$

Assim, a separação spin-órbita da liga varia de 0.12 eV para o InP ($x = 1.0$, $y = 1.0$) a 0.31 eV para a liga ternária $\text{Ga}_{0.466}\text{In}_{0.534}\text{As}$. Para a separação spin-órbita variar severamente com a composição, como pela equação (7.8), há necessidade de acentuada mistura As e P no topo da banda de valência.

Nesse sentido, uma interação mais forte entre as bandas "tipo p" do P e do As (de valência) é necessária. Ainda que tenhamos uma certa mistura de P e As, no ponto Γ , a mistura é ínfima. Obviamente a distribuição de carga é melhor ditada pelo ponto de Baldereschi do que pelo ponto Γ . Mas mesmo no caso do ponto de Baldereschi, a mistura de As e P é pequena para justificar a equação (7.8). Deste modo, não deve ser descartada a possibilidade que, a banda "tipo p" do P esteja alta em demasia ou a do As baixa em demasia.

Mas já citamos que o posicionamento de níveis depende da escolha do potencial. Assim, de modo algum seria surpresa, a mudança da situação obtida se efetuássemos uma auto-consistência no potencial. A transferência de carga poderia ocorrer^{32,42}, por exemplo, se os átomos de P tivessem muita carga sobre si ("mais do que o devido"), provocando a transferência de carga do P para o As, os níveis do P descendo e os do As subindo.

7.8.3 Comparação com o cálculo CPA de Chen & Sher³¹

Chen & Sher³¹ aplicaram o método CPA à liga $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}_{1-y}\text{P}_y$, usando uma variante do método "tight-binding". Quatro orbitais tetraédricos são dados a cada átomo. Os parâmetros relacionados a cada orbital (que pode ser Ga-As, Ga-P, In-As, In-P), são obtidos por parametrização empírica com os semicondutores puros binários.

Os autores usam então um CPA de "ligação única" para interpolar entre as propriedades dos compostos puros binários. Isto leva a uma equação escalar para o CPA, como nos métodos "tight-binding"¹⁰. Os cálculos são feitos relativamente ao potencial do cristal virtual. O procedimento é o seguinte: com x e y , calcula-se uma hamiltoniana de cristal virtual \bar{H} ; com \bar{H} obtêm-se $\epsilon_n(\vec{k})$, isto é, as bandas; obtêm-se a densidade de estados

$$\bar{\rho}(E) = \frac{1}{N} \sum_n \sum_{\vec{k}} \delta\left(\epsilon - \epsilon_n(\vec{k})\right);$$

com essa densidade de estados, entra-se na condição de espalhamento do CPA, que a matriz \bar{t} de espalhamento média seja nula. No meio do processo aparece a "self-energy" do CPA, que mede a diferença entre CPA e a aproximação do cristal virtual. Procedese iterativamente (um procedimento simples, se a equação é escalar).

A seguir resumimos as principais conclusões do cálculo de Chen & Sher:

a) Devido à pequena diferença em energia de ligação entre diferentes tipos de átomos (InAs, -10.06 eV, InP, -10.28 eV, GaP, -10.81 eV, GaAs, -11.17 eV), as diferenças entre as densidades de estados calculadas pelo CPA e pelo VCA são insignificantes. Os autores haviam chegado à mesma conclusão para ligas ternárias⁸⁴.

b) A densidade de estados CPA para todas as concentrações no sistema $Ga_{1-x}In_xAs_{1-y}P_y$ são muito similares.

c) Os picos da densidade de estados deslocam-se levemente para energias superiores quando x cresce para y fixo. Para x crescendo, cresce a porcentagem de In e a energia cresce como podemos ver pelos valores acima.

d) Para x fixo e y variando, praticamente não há deslocamento dos picos na densidade de estados. Como podemos ver, há pouca diferença entre InAs e InP, pelos valores citados. Entretanto a largura dos picos cresce com o aumento da concentração de As.

e) Há uma dependência não linear da energia Γ_{15} em função da concentração. Segundo os autores esse fato seria responsável pela variação levemente diferente da linear do gap da liga.

f) O alargamento da densidade de estados é pequeno no topo da banda de valência, mas é apreciável dentro da banda. Isso implica que a mobilidade de buracos "profundos" é pobre devido à desordem.

Vamos tentar comparar as conclusões de Chen & Sher com os nossos resultados. A similaridade na densidade de estados para todas as composições é a mais forte comparação possível. O fato de que tanto o cristal virtual, o CPA e o EMV deem densidades

de estados similares, não deve, de modo algum, ser encarado como uma certeza de cálculo. Há possibilidade que os 3 estejam incorretos! Só a medida experimental pode efetivamente dar o parecer final. Entretanto tal ponto mostra a similaridade dos métodos, ao menos nesse caso.

As conclusões c) e d) são difíceis de comparar, pois tratamos só da liga crescida com o mesmo parâmetro de rede que o InP, o que vincula x e y pela equação (7.7). Chen & Sher fizeram para todas as composições.

A dependência da energia Γ_{15} no nosso caso é melhor ajustada por expressões não lineares, mas o desvio da linearidade é muito pequeno. Como o encurvamento do gap é muito pequeno⁷⁴, qualquer afirmação tem baixa confiabilidade (incluindo a de Chen & Sher).

Chen & Sher corretamente³¹ chegam à conclusão f) em que o alargamento da densidade de estados é pequeno no topo da banda de valência. Como frisamos, nossos resultados diferem severamente. Vimos que, no nosso caso, a banda de valência com largura pequena é o responsável pelo alargamento da densidade de estados, e é um problema de potencial. Com um melhor ajuste das bandas do InP e do GaAs, que deixam a desejar fora do ponto Γ , provavelmente o problema seria corrigido. Assim o potencial é o responsável por esse fato. É importante que o leitor tenha em mente que o ajuste preciso da maior parte dos pontos de uma banda, é uma tarefa formidável⁷.

Vamos comparar, grosseiramente, a densidade de estados CPA de Chen & Sher com a nossa. Ainda que as composições não sejam exatamente as mesmas, a comparação é permissível, pois todas as densidades obtidas, por Chen & Sher são similares à densidade mostrada na figura 28.

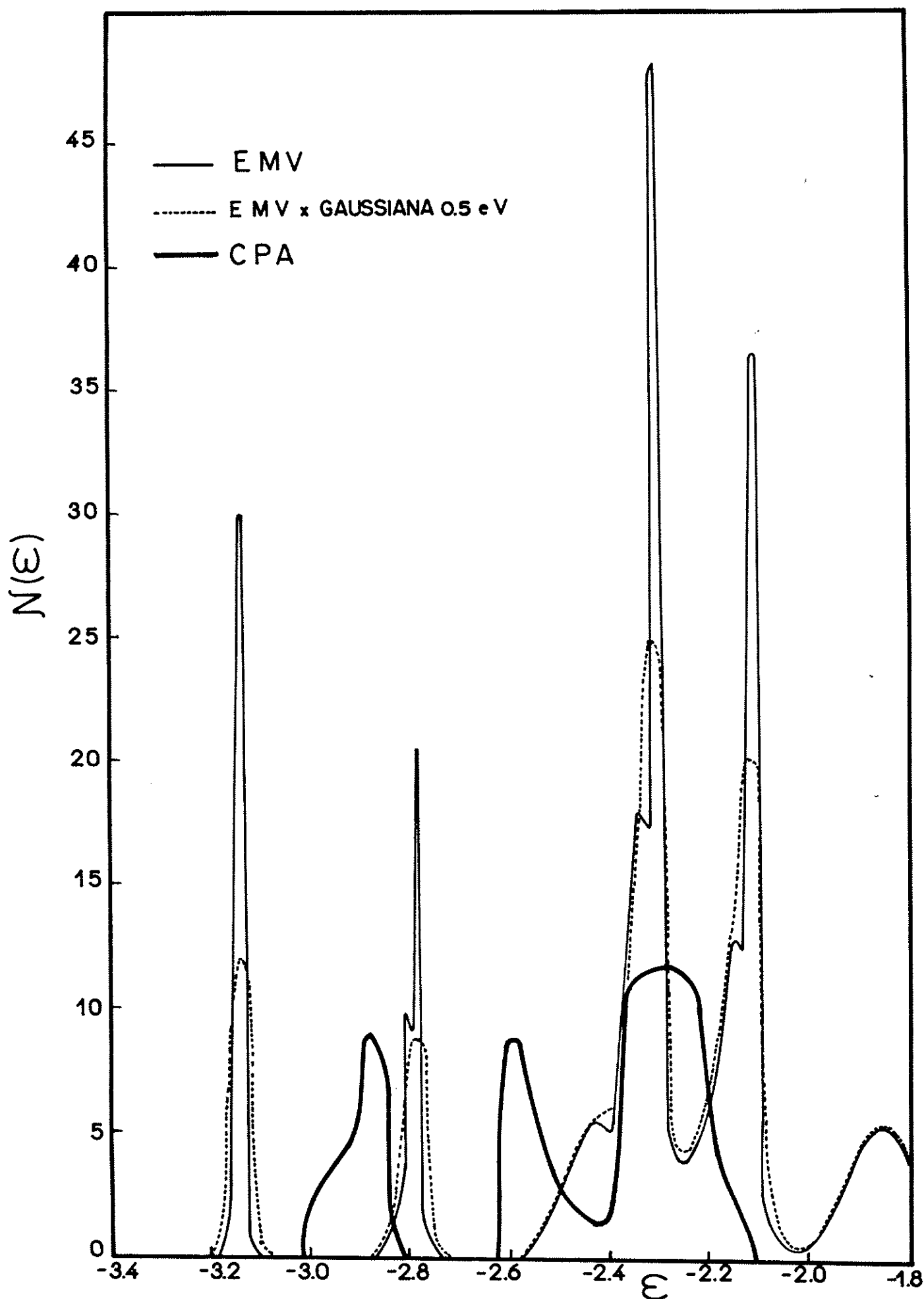


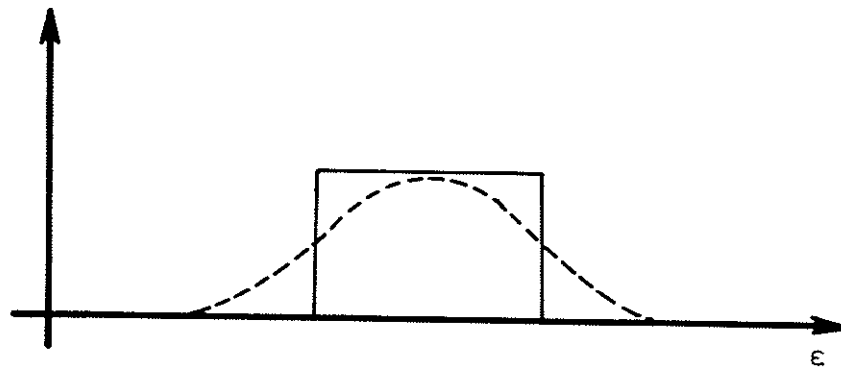
FIGURA 28. Densidade de estados para a liga $\text{Ga}_{0.250}\text{In}_{0.750}\text{As}_{0.531}\text{P}_{0.469}$. Vide texto. Energias em Ry.

Na figura 28 apresentamos 3 curvas de densidade de estados. A CPA para $x = 0.75$ $y = 0.50$ do trabalho de Chen & Sher, a EMV da figura 22 para $x = 0.75$ $y = 0.469$ e a mesma EMV, só que alargada.

Vejam os que significa o "alargamento" da curva de densidade de estados. Experimentalmente sempre temos uma resolução finita dos aparelhos de medida. Assim podemos distinguir entre 2 densidades de estados, a "verdadeira" $N_V(E)$ e a "medida" $N_M(E)$. Devido à resolução Δ do aparelho

$$\begin{aligned}
 N_M(E) &= \frac{1}{\Delta} \int_{E-\Delta/2}^{E+\Delta/2} N_V(\epsilon) d\epsilon \\
 &= \frac{1}{\Delta} \int_{-\infty}^{+\infty} \theta(\epsilon - E + \Delta/2) \theta\left(E + \frac{\Delta}{2} - \epsilon\right) N_V(\epsilon) d\epsilon
 \end{aligned} \tag{7.9}$$

ou seja, a densidade "verdadeira" sofre uma convolução com funções degraus θ unitárias



mas experimentalmente não há esse caráter brusco, então faz-se

$$\frac{1}{\Delta} \theta(\epsilon - E + \Delta/2) \theta(E + \Delta/2 - \epsilon) \rightarrow \frac{e^{-(\epsilon - E)^2 / 2(\Delta/2)^2}}{\sqrt{2\pi (\Delta/2)^2}}$$

assim

$$N_M(E) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-(\epsilon - E)^2 / 2(\Delta/2)^2}}{\sqrt{2\pi (\Delta/2)^2}} N_V(\epsilon) d\epsilon \tag{7.10}$$

A equação (7.10), dita convolução da densidade de estados, simplesmente suaviza a estrutura de picos de $N_V(E)$, tal como experimentalmente. Assim é mais fácil comparar $N_M(E)$ obtida da equação (7.10) (usando $N_V(\varepsilon) = N_{\text{calculado}}(\varepsilon)$) com o experimental. O procedimento é comum em literatura^{52,53}.

Usamos $\Delta \approx 0.5$ eV, pois um espectro de raios X forneceria uma resolução similar. É possível também o uso de diferentes Δ para diferentes bandas. Tipicamente $\Delta \approx 0.25$ eV para a banda de condução e o topo da banda de valência, e $\Delta \approx 0.75$ eV para níveis mais profundos⁵².

A figura 28 mostra claramente as diferenças obtidas, entre o EMV e o CPA.

Para os níveis profundos ("4s" do As e "3s" do P) o CPA prevê uma única banda, o EMV prevê duas. A situação pode ser decida experimentalmente, pois a separação do EMV é elevada. Essa grande diferença é difícil de ser explicada, só levando em conta os potenciais. Cabe lembrar que as nossas bandas profundas estão razoavelmente ajustadas. O trabalho de Chen & Sher³¹ vale-se de ponderações em x e y que talvez falhem para bandas profundas. Chen & Sher também nada citam sobre o caráter dessas bandas (a rigor, Chen & Sher não citam se seria uma única banda ou mistura, mas deduzimos pela área sob a curva de densidade de estados, que esta banda tem 1/3 do número de estados das bandas de valência superiores).

Para a banda superior, tanto o CPA quanto o EMV preveem dois picos distintos. A forma da estrutura CPA, entretanto, é similar em todas as composições³¹. No EMV, os picos estão levemente mais unidos que no CPA. Entretanto, o peso f e σ alteram consideravelmente a estrutura segundo as composições y usadas. Note que Chen & Sher nada afirmam sobre as densidades de

cargas componentes do topo da banda de valência. Isto deixa o problema da variação da separação spin-órbita em aberto mesmo com o CPA. Somente as densidades de carga componentes de Bansil³² trariam melhor luz ao problema.

Note que Chen & Sher não incluíram a banda de condução. No topo da banda de valência está a maior diferença entre EMV e CPA. A densidade de estados do CPA apresenta comportamento totalmente diferente do EMV. Entretanto, Chen & Sher não localizaram o ponto Γ_{15} na curva de densidade de estados, o que impede melhores comparações.

Experimentalmente, a separação ou não dos níveis profundos poderia ser decidida por espectro de raio X de fotoemissão XPS^{53,57} ou via ESCA, cuja resolução é da ordem de 0.2 - 0.5 eV. Provavelmente tal distinção seria muito mais difícil no topo da banda de valência. Observe que a constância da densidade de estados obtida no CPA³¹ e não no EMV também poderia ser esclarecida experimentalmente. A excessiva constância da densidade de estados no caso CPA (qualquer composição!) é difícil de aceitar, pois aparentemente indicaria que os átomos perderiam acentuadamente o seu caráter mesmo em níveis profundos. No EMV tal situação é muito mais promissora.

7.8.4 Cálculos de contribuição da desordem à mobilidade

A mobilidade dos elétrons num semicondutor, depende das interações desses portadores com os átomos da rede cristalina, com os átomos de impureza, com defeitos da rede, com outros portadores. São os chamados mecanismos de espalhamento.

Há pelo menos dois tipos distintos de mobilidade: a mobilidade Hall μ_H e a mobilidade de deriva μ_D ("drift mobility")

$$\mu_H = \frac{e \langle \tau \rangle}{m^*} \frac{\langle \tau^2 \rangle}{\langle \tau \rangle^2} = \mu_d \frac{\langle \tau^2 \rangle}{\langle \tau \rangle^2} = A \mu_d \quad (7.11)$$

onde A é uma constante. Nessa equação $\langle \tau \rangle$ é dito "tempo de relaxação" dos processos de espalhamento e $\langle \rangle$ significa a média em energia devida à equação cinética de Boltzmann. O coeficiente A a rigor depende dos mecanismos de difusão. Entretanto, a dependência dos diferentes mecanismos em relação à temperatura é distinta⁵⁹. Assim, para uma temperatura fixa, os tipos de mecanismos predominantes são fixados e A é praticamente constante com a composição. Assim, eliminando o símbolo

$$\begin{aligned} \mu_H &\propto \mu_d \\ \mu_H &\propto \frac{e\tau}{m^*} \end{aligned} \quad (7.12)$$

Se supusermos que os mecanismos de espalhamento são independentes entre si, é lícito escrever

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{\text{fonons}}} + \frac{1}{\tau_{\text{impurezas ionizadas}}} + \frac{1}{\tau_{\text{liga}}} + \dots \quad (7.13)$$

$$\begin{aligned} \downarrow & \quad \downarrow & \quad \downarrow & \quad \downarrow \\ \frac{1}{\mu_H} &\propto \frac{1}{\mu_f} + \frac{1}{\mu_{II}} + \frac{1}{\mu_{\text{liga}}} + \dots \end{aligned} \quad (7.14)$$

onde

$$\mu_{\text{liga}} = \frac{e\tau_{\text{liga}}}{m^*} \quad (7.15)$$

É possível, através da medida de μ_H em várias temperaturas, separar aproximadamente μ_f , μ_{II} e μ_{liga} . Normalmente requer um cuidadoso ajuste aos dados experimentais⁶⁰.

Leheny et al⁶⁰ mostraram que, apenas incluindo-se μ_f e μ_{II} o ajuste aos dados experimentais não é possível, para a liga $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}_{1-y}\text{P}_y$. Somente incluindo-se μ_{liga} é que os dados experimentais podem ser convenientemente ajustados. Desse modo ob

tiveram μ_{liga} em função de y , a 300 K.

No que se segue, tentamos relacionar τ_{liga} com $\sqrt{\sigma}$, a variança dos níveis de condução.

Para uma temperatura fixa^{59,86}, e uma liga $A_x B_{1-x}$

$$\tau_{\text{liga}} \propto \frac{1}{x(1-x)(\Delta U)^2 (m^*)^{3/2}} \quad (7.16)$$

Nessa equação ΔU é a "profundidade do poço de potencial espalhador". O fator $x(1-x)$ vem da desordem e ponderação de ΔU relativo ao cristal virtual⁸⁶.

Vimos que os nossos valores de m^* são largamente superestimados nos materiais puros, eliminando a possibilidade do cálculo de m^* na liga. Assim, para m^* usaremos os valores experimentais de Perea et al⁶¹.

Numa liga desordenada, devido à falta de periodicidade no potencial, o elétron não tem mais associado a si um vetor de onda \vec{k} definido. Assim, se associarmos um vetor de onda \vec{k} ao elétron, necessariamente esse estado terá um tempo de vida. Isso se deve ao caráter aleatório do potencial, o qual pode fazer $\vec{k} \rightarrow \vec{k}'$, através de espalhamento.

Seja em $t = 0$, a função de onda $\psi_a(\xi, 0)$, a qual tem energia média E_a associada. O estado quase estacionário, com tempo de vida t_v , será em $t = t$

$$\psi_a(\xi, t) = \psi_a(\xi, 0) e^{-i E_a t / \hbar} e^{-t/2t_v}$$

onde
$$\psi_a(\xi, 0) = \int C_a(E) \psi_E(\xi) dE$$

onde $|C_a(E)|^2 dE$ determina a probabilidade do sistema ter energia entre E e $E + dE$.

Mas o tempo de vida t_v relaciona-se com a indeterminação da energia $\Delta E = \epsilon$ através de⁸⁷

$$t_v \varepsilon = \hbar \quad (7.17)$$

Pode-se mostrar⁸⁷ que a lei de decaimento de um estado está diretamente relacionada com sua função de distribuição $|c_a(E)|^2$. Nesse caso⁸⁷

$$|c_a(\varepsilon)| = \frac{\varepsilon/2\pi}{(E - E_a)^2 + \frac{1}{4}\varepsilon^2} \quad (7.18)$$

é a densidade de probabilidade para a energia no estado $\psi_a(\xi, 0)$ ter energia E . O valor ε caracteriza o alargamento em energia e é chamada largura natural do nível de energia. Esta densidade de estados tem a forma de uma Lorentziana.

Assim uma curva em forma de sino na densidade de estados, tem uma largura que é representada por ε . Mas ε é inversamente proporcional ao tempo de vida do estado. Portanto $\sqrt{\sigma}$, do nosso cálculo é inversamente proporcional ao tempo de vida do estado

$$\sqrt{\sigma} \propto \frac{1}{t_v} \quad (7.19)$$

Mas a probabilidade de transição w , ou a seção de choque que lhe é associada, é inversamente proporcional ao tempo de vida

$$w \propto \frac{1}{t_v} \quad (7.20)$$

Assim

$$w \propto \sqrt{\sigma} \quad (7.21)$$

Mas, se supusermos um poço de potencial espalhador com profundidade característica ΔU , sabemos que vale a relação

$$w \propto (\Delta U)^2 \quad (7.22)$$

Como mostrado por Mott⁸⁶, a probabilidade total de espalhamento é proporcional a $(\Delta U)^2$, mais um fator de ponderação da

desordem β (numa liga $A_x B_{1-x}$ seria o $x(1-x)$ citado).

Assim

$$w \propto \beta (\Delta U)^2 \quad (7.23)$$

Então pela equação (7.21) vem que

$$\sqrt{\sigma} \propto \beta (\Delta U)^2 \quad (7.24)$$

Finalmente, utilizando as equações (7.16) e (7.15) chegamos a

$$\mu_{liga} \propto \left(m^{*5/2} \sqrt{\sigma} \right)^{-1} \quad (7.25)$$

Na tabela XV apresentamos y , m^* , $\sqrt{\sigma}$ no ponto Γ , e $m^{*5/2} \sqrt{\sigma}$.

T A B E L A XV

Valores de $\left(m^{*5/2} \sqrt{\sigma} \right)^{-1} \propto \mu_{liga}$

y	m^*	$\sqrt{\sigma}_{\Gamma}$	$(m^{*5/2} \sqrt{\sigma})^{-1}$
0.094	0.044	0.0572	4.30×10^4
0.258	0.048	0.0593	3.34×10^4
0.375	0.053	0.0601	2.57×10^4
0.469	0.056	0.0595	2.26×10^4
0.485	0.057	0.0579	2.23×10^4
0.845	0.068	0.0461	1.80×10^4
$\rightarrow 1$	$\rightarrow 0.08$	$\rightarrow 0$	$\rightarrow \infty$

Na figura 29 apresentamos μ_{liga} versus y (fração molar de P), obtidos da tabela XV, e o resultado de Leheny et al⁶⁰. Como não temos valores absolutos de μ_{liga} , dividimos a mobilidade de Leheny et al por um fator constante, de tal forma que os mínimos das curvas tivessem o mesmo valor. Assim, a escala vertical é relativa.

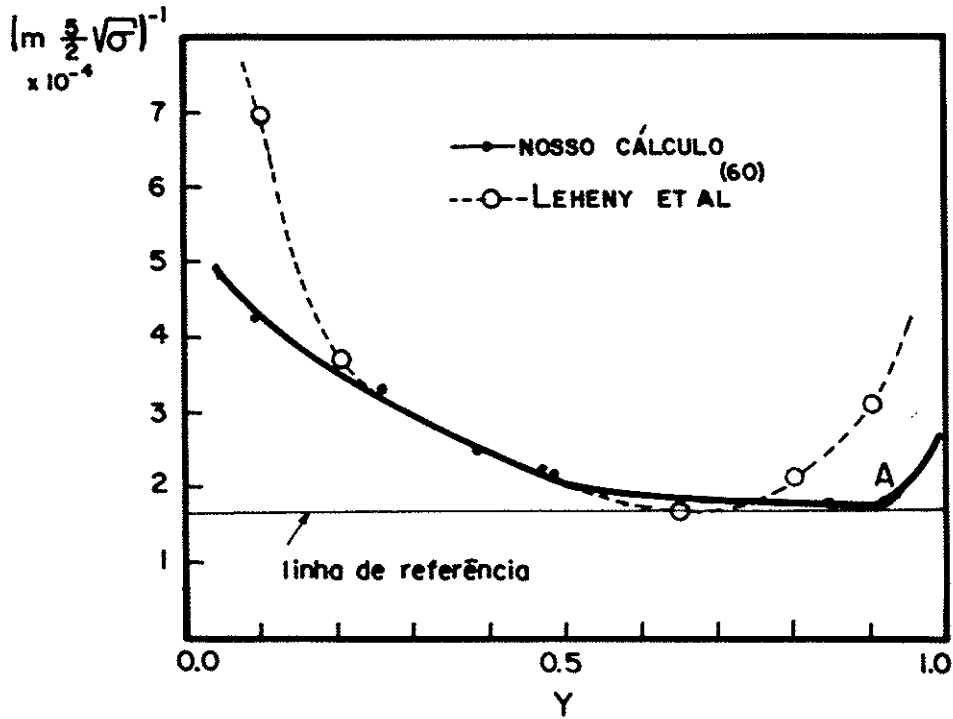


FIGURA 29. Mobilidade devida à desordem para a liga $Ga_{1-x}In_x As_{1-y}P_y$ em função da composição y . A escala vertical é relativa. Vide texto.

É importante frisar que o "ponto de retorno A" na figura certamente existirá (não foi calculado). Isso se deve a que m^* tenderá ao valor do InP puro (aproximadamente 0.08), mas $\sqrt{\sigma}$ diminui ao nos aproximarmos de $y = 1$ (InP puro), assim o fator $(m^{*5/2} \sqrt{\sigma})^{-1}$ tenderá a crescer a partir de alguma composição. O leitor pode notar que no ponto de Baldereschi essa tendência ao decréscimo de $\sqrt{\sigma}$ é muito mais acentuada.

A concordância mostrada na figura 29 é muito boa, em vista dos argumentos simples utilizados. Além disso, no trabalho de Leheny et al⁶⁰, a dispersão dos valores experimentais é grande, a única conclusão global segura⁶⁰ é um mínimo em torno de $y \sim 0.4$ a 0.8, e um crescimento razoável nos extremos.

Ainda que devamos tomar esse resultado de modo qualitativo, a aplicação do mesmo argumento poderia ser feita com ligas simples, bem estudadas, tais como Ge_xSi_{1-x} , o que forneceria maior fundamentação.

7.8.5 Pontos L e X

Recentemente, Grinyaev et al⁸⁸ investigaram a estrutura de bandas de algumas composições da liga quaternária $Ga_{1-x}In_xAs_{1-y}P_y$. Utilizaram o método do cristal virtual associado ao método de pseudopotencial empírico. Basicamente ajustaram as bandas dos quatro componentes InAs, InP, GaAs e GaP e com esses parâmetros de pseudopotencial usaram o método do cristal virtual.

Entre as composições estudadas, duas delas são próximas às nossas de tal forma a permitir uma comparação.

Na tabela XVI, apresentamos os valores de Grinyaev et al⁸⁸ calculados, o experimental quando disponível, e as correspondentes transições no nosso cálculo.

T A B E L A XVI

Algumas transições da liga quaternária
 $Ga_{1-x}In_xAs_{1-y}P_y$. Energias em Ry.

L I G A	Referência	$ L_3^V - L_1^C $	$ \Gamma_{15}^V - X_1^C $	$ X_5^V - X_1^C $
$Ga_{0.08}In_{0.92}As_{0.18}P_{0.82}$	Teórico Ref. 88	0.228	0.160	0.354
$Ga_{0.083}In_{0.917}As_{0.155}P_{0.845}$	nosso cálculo	0.218	0.247	0.323
$Ga_{0.08}In_{0.92}As_{0.18}P_{0.82}$	Exper. Ref. 89	0.180	—	0.335
$Ga_{0.42}In_{0.58}As_{0.93}P_{0.07}$	Teórico Ref. 88	0.199	0.132	0.346
$Ga_{0.395}In_{0.605}As_{0.906}P_{0.094}$	nosso cálculo	0.139	0.196	0.205
$Ga_{0.42}In_{0.58}As_{0.93}P_{0.07}$	Exper. Ref. 89	0.195	—	—

A principal diferença entre os cálculos de Grinyaev e o nosso está no posicionamento Γ_{15}^V e X_1^C , justamente para o qual não há valores experimentais. Nossos valores são acentuadamente

elevados para $\Gamma_{15}^V - X_1^C$, tal qual ocorreu no ajuste dos compostos puros GaAs e InP. Isto é, o ponto X_1^C da liga parece estar muito alto em decorrência do potencial utilizado. Também podemos notar que para $\text{Ga}_{0.395}\text{In}_{0.605}\text{As}_{0.906}\text{P}_{0.094}$ há diminuição das larguras $L_3^V - L_1^C$ e $X_5^V - X_1^C$ em relação ao cálculo de Grinyaev. Isto concorda com a mesma tendência com os compostos puros, pois os pontos X_1^C e L_1^C estão relativamente afastados de Γ_{15}^V no caso dos compostos puros.

Cabe salientar que Grinyaev põe dúvidas nos valores 0.180 e 0.335, experimentais, de Caspers & Wieder⁸⁹, atribuindo-os a outras transições.

Ainda que qualitativamente, os valores da tabela XVI parecem claramente indicar como os ajustes das transições dos materiais puros influenciam fortemente a liga. Isto implica que uma cuidadosa escolha dos potenciais dos materiais puros é necessária. Em outras palavras, mais ajustes são necessários.

Deve-se frisar que o cálculo da separação spin-órbita do nível Γ_{15}^V feito por Grinyaev concorda bem com a experiência.

- VIII -

RESUMO DAS CONCLUSÕES

Tentamos aqui sintetizar algumas conclusões ou inferências relativas a esse primeiro trabalho com o método do espalhamento múltiplo variacional para ligas (EMV).

O fato que mais se sobressai é a extrema rapidez com que os cálculos de uma liga podem ser feitos com o EMV. Os cálculos unidimensionais, mesmo com 3 átomos por célula unitária foram extremamente rápidos. Os cálculos para uma composição da liga quaternária $Ga_{1-x}In_xAs_{1-y}P_y$, foram extremamente rápidos. Em realidade superaram levemente o tempo computacional para o cálculo conjunto do GaAs e do InP. Ou seja, o EMV leva a tempos de cálculo de ligas similares aos de materiais puros! Em comparação com o ATA ele é pelo menos 5 vezes mais rápido, e portanto dezenas de vezes mais rápido que o CPA.

Os cálculos para a liga $Ga_{1-x}In_xAs_{1-y}P_y$, feitos com o ajuste de apenas 2 materiais puros, GaAs e InP indicam que uma escolha judiciosa do potencial é necessária. Se a escolha tiver defeitos, mesmo com os materiais puros, pelo menos parte desses defeitos podem ser transportados à liga. A mesma situação ocorre com o ATA e com o CPA. Isto é um indicativo que, talvez ajustando-se algum parâmetro experimental da liga, bons resultados possam ser obtidos.

Nenhum problema sério foi encontrado com o método EMV. Assim níveis espúrios, integrações problemáticas na zona de Brillouin, problemas numéricos estiveram ausentes com o EMV. Esses problemas são situações comuns no ATA e no CPA. A contagem de estados no EMV parece ser superestimada em 20% - 30%, mas não há in-

formações em literatura que nos permitam obter a contagem de esta dos para o ATA e o CPA. Vimos entretanto no caso unidimensional, que tais problemas também aparecem no CPA.

A possibilidade do aumento da célula unitária e da in- trodução de ordem de curto alcance é real no EMV. O aumento de tempo computacional exigido não seria tão elevado. Ou de outra for- ma, seria factível a verificação do comportamento de pontos de al- ta simetria, Γ , Δ , p.ex., sob aumento da célula unitária ou de introdução de ordem de curto alcance.

Ainda que de forma taxativa, nenhuma conclusão é permis- sível de um só cálculo, o método se mostra bastante promissor. O estudo de ligas onde grande número de informações experimentais e- xista, e onde a aproximação "muffin-tin" seja adequada, tal como a liga $\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}$ mostrarão a potencialidade de que o método dis- põe.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

As referências estão catalogadas por ordem de aparecimento no texto. Um asterisco (*) antes do número da referência indica que para este trabalho essa referência é particularmente importante.

1. KORRINGA, J., *Physica* 13, 392 (1947).
2. KOHN, W. & ROSTOKER, N., *Phys. Rev.* 94, 1111 (1954).
3. HAM, F.S. & SEGALL, B., *Phys. Rev.* 124, 1786 (1961).
- *4. SEGALL, B. & HAM, F.S., "Methods in Computational Physics", Vol. 8, p. 251-294 (1968), Academic Press, NY.
- *5. KINOSHITA, D.L., "Um modelo de auto-consistência no método KKR", tese de doutoramento, Instituto de Física da Universidade de São Paulo, 1977.
6. JOHNSON, K.H., *Phys. Rev.* 150, 429 (1966).
7. CLOSS, H., "Uma formulação autoconsistente não muffin-tin para o método APW, e sua aplicação ao GaAs", tese de doutoramento, Instituto de Física Gleb Wataghin da Universidade Estadual de Campinas, 1979.
8. CHELIKOWSKY, J.R. & COHEN, M.L., *Phys. Rev. B* 14, 556 (1976).
9. GUTTMAN, L., *Solid State Phys.* 3, 145 (1956).
- *10. EHRENREICH, H. & SCHWARTZ, L.M., *Solid State Phys.* 31, 149 (1976).
11. FERREIRA, L.G., PEREIRA, J.R., LIDA, D. & AGOSTINHO, A., *J. Phys. C* 8, 992 (1975).
12. FERREIRA, L.G., AGOSTINHO, A. & LIDA, D., *Phys. Rev. B* 14, 354 (1976).
13. STROUD, D. & EHRENREICH, H., *Phys. Rev. B* 2, 3197 (1970).
14. JOHNSON, K.H., *Annual Rev. Phys. Chem.* 26, 39 (1975).

- *15. ELLIOTT, R.J., KRUMHANSL, J.A. & LEATH, P.L., Rev. Mod. Phys. 46, 465 (1974).
- *16. SELLMYER, D.J., Solid State Phys. 33, 83 (1978).
17. AMAR, K., JOHNSON, K.H. & SOMMERS, C.B., Phys. Rev. 153, 655 (1967).
18. LIMA, M.A.P. & FERREIRA, L.G., Phys. Rev. A 22, 343 (1980).
19. RIEGO, A.R., "Impureza de Hidrogênio em Matriz de Argônio Sólido", tese de mestrado, Instituto de Física da Universidade de São Paulo, 1978.
20. SOVEN, P., Phys. Rev. 156, 809 (1967).
21. ONODERA, Y. & YOYOZAWA, J., J. Phys. Soc. Japan 24, 1341 (1968).
22. SOVEN, P., Phys. Rev. 151, 539 (1966).
23. VELICKÝ, B., KIRKPATRICK, S. & EHRENREICH, H., Phys. Rev. 175, 747 (1968).
24. SOVEN, P., Phys. Rev. 178, 1136 (1969).
25. SOVEN, P., Phys. Rev. B 2, 4715 (1970).
26. GYORFFY, B., Phys. Rev. B 5, 2382 (1972).
27. SCHWARTZ, L., BROUERS, F., VEDYAYEV, A.V. & EHRENREICH, H., Phys. Rev. B 4, 3383 (1971).
28. SCHWARTZ, L. & BANSIL, A., Phys. Rev. B 10, 3261 (1974).
29. STOCKS, G.M., TEMMERMAN, W.M. & GYORFFY, B., Phys. Rev. Lett. 41, 339 (1978).
30. BANSIL, A., Phys. Rev. Lett. 41, 1670 (1978).
- *31. CHEN, A.B. & SHER, A., Phys. Rev. B 19, 3057 (1979).
- *32. BANSIL, A., Phys. Rev. B 20, 4025 (Parte I) e 4036 (Parte II) (1979).
Errata Phys. Rev. B 23, 3107 (1981).
33. FAULKNER, J.S. & STOCKS, G.M., Phys. Rev. B 21, 3222 (1980).

34. BANSIL, A., RAO, R.S., MIJNARENDS, P.E. & SCHWARTZ, L.,
Phys. Rev. B 23, 3608 (1981).
35. MARIETTE, H., CHEVALLIER, J. & LEROUX-HUGON, P., Phys. Rev.
B 21, 5706 (1980).
36. BATIREV, I.G., KATSNELSON, A.A., KERTÉSZ, L. & SZÁSZ, A.,
Phys. Stat. Sol. 100, 479 (1980).
37. ZAGÓRSKI, A. & NAZAREWICZ, W., Acta Phys. Pol. A 57, 391 e
403 (1980).
38. LAX, M., Rev. Mod. Phys. 23, 287 (1951).
39. KORRINGA, J., J. Phys. Chem. Solids 7, 252 (1958).
40. BEEBY, J.L., Proc. Roy. Soc., Ser. A 302, 113 (1967).
41. PANT, M.M. & JOSHI, S.K., Phys. Rev. B 1, 2532 (1970).
- *42. BANSIL, A., EHRENREICH, H., SCHWARTZ, L. & WATSON, R.E.,
Phys. Rev. B 9, 445 (1974).
- *43. BANSIL, A., SCHWARTZ, L. & EHRENREICH, H., Phys. Rev. B
12, 2893 (1975).
44. GELATT, Jr., C.D., EHRENREICH, H. & WEISS, J.A., Phys. Rev.
B 17, 1940 (1978).
45. HUISMAN, L.M., CARLSSON, A.E., GELATT Jr., C.D. & EHRENREICH,
H., Phys. Rev. B 22, 991 (1980).
46. WEINBERGER, P. & PODLOUCKY, R., Phys. Rev. B 22, 645 (1980).
- *47. SLATER, J.C., "Quantum Theory of Molecules and Solids",
Vol. 2 "Symmetry and Energy Bands in Crystals", McGraw-Hill,
NY, 1965.
- **48. NAHORY, R.E., POLLACK, M.A., JOHNSTON Jr., W.D. & BARNS, R.
L., Appl. Phys. Lett. 33, 659 (1978).
49. FAZZIO, A., LEITE, J.R. & DE SIQUEIRA, M.L., J. Phys. C
12, 513 (1979).
50. PANDEY, K.C. & PHILLIPS, J.C., Phys. Rev. B 9, 1552 (1974).
51. BRUST, D., Solid State Commun. 9, 481 (1971).

52. GROBMAN, W.D. & EASTMAN, D.E., Phys. Rev. Lett. 29, 1508 (1972).
53. POLLAK, R.A., KOWALCZYK, S., SHIRLEY, D.A., JOANNOPOULOS, J.D., CHADI, D.J. & COHEN, M.L., Phys. Rev. Lett. 29, 1103 (1972).
54. PITT, G.D., J. Phys. C 6, 1586 (1973).
55. CHELIKOWSKY, J.R. & COHEN, M.L., Phys. Rev. Lett. 32, 674 (1974).
56. SASAKI, A., NISHIUMA, M. & TAKEDA, Y., Jpn. J. Appl. Phys. 19, 1695 (1980).
- *57. LEY, L., POLLAK, R.A., KOWALCZYK, S.P. & SHIRLEY, D.A., Phys. Rev. B 9, 600 (1974).
- *58. GLICKSMAN, M., ENSTROM, R.E., MITTLEMAN, S.A. & APPERT, J. R., Phys. Rev. B 9, 1621 (1974).
- *59. HARRISON, J.W. & HAUSER, J.R., J. Appl. Phys. 47, 292 (1976).
- *60. LEHENY, R.F., BALLMAN, A.A., DE WINTER, J.C., NAHORY, R.E. & POLLACK, M.A., J. Electron. Mater. 9, 561 (1980).
- *61. PEREA, E.H., MENDEZ, E. & FONSTAD, C.G., J. Electron. Mater. 9, 459 (1980).
- *62. HAUSER, J.R., LITTLE JOHN, M.A. & GLISSON, T.H., Appl. Phys. Lett. 28, 458 (1976).
63. PEREIRA NETO, J.R. & FERREIRA, L.G., J. Phys. C 6, 3430 (1973).
64. CHELIKOWSKY, J.R., CHADI, D.J. & COHEN, M.L., Phys. Rev. B 8, 2786 (1973).
65. CHELIKOWSKY, J.R. & COHEN, M.L., Phys. Rev. B 14, 556 (1976).
66. LITTLEJOHN, M.A., HAUSER, J.R. & GLISSON, T.H., Appl. Phys. Lett. 30, 242 (1977).

67. SHEN, C.C., HSIEH, J.J. & LIND, T.A., *Appl. Phys. Lett.* 30, 353 (1977).
68. BRENDENCKE, H., STÖRMER, H.L. & NELSON, R.J., *Appl. Phys. Lett.* 35, 772 (1979).
69. RESTORFF, J.B., HOUSTON, B., BURKE, J.R. & HAYES, R.E., *Appl. Phys. Lett.* 32, 189 (1978).
70. NELSON, R.J., HOLONYAK Jr., N., HITCHENS, W.R., LAZARUS, D. & ALTARELLI, M., *Solid State Commun.* 18, 321 (1976).
71. DOLGINOV, L.M., IBRAKHIMOV, N., ROGULIN, V.Yu. & SHEVCHENKO, E.G., *Sov. Phys. Semicond.* 10, 729 (1976).
72. HOLONYAK Jr., N., CHIN, R., COLEMAN, J.J., KEUNE, D.L. & GROVES, W.O., *J. Appl. Phys.* 48, 635 (1977).
73. NISHINO, T., YAMAZOE, Y. & HAMAKAWA, Y., *Appl. Phys. Lett.* 33, 861 (1978).
74. YAMAZOE, Y., NISHINO, T., HAMAKAWA, Y. & KARIYA, T., *Jpn. J. Appl. Phys.* 19, 1473 (1980).
75. NAKAJIMA, K., YAMAGUCHI, A., AKITA, K. & KOTANI, T., *J. Appl. Phys.* 49, 5944 (1978).
76. ERMAKOV, O.N., IGNATKINA, R.S., SUSHKOV, V.P. & CHUKICHEV, M.V., *Sov. Phys. Semicond.* 12, 395 (1978).
77. JOANNOPOULOS, J.D. & COHEN, M.L., *Solid State Phys.* 31, 71 (1976).
78. STOCKS, G.M., GYORFFY, B.L., GIULIANO, E.S. & RUGGERI, R., *J. Phys. F* 7, 1859 (1977).
- *79. BALDERESCHI, A., *Phys. Rev. B* 7, 5212 (1973).
- *80. CHADI, D.J. & COHEN, M.L., *Phys. Rev. B* 7, 692 (1973).
81. FERREIRA, L.G. & LEITE, J.R., *Phys. Rev. A* 18, 335 (1978).
82. BANSIL, A., *Solid State Commun.* 16, 885 (1975).
83. AMAR, H., JOHNSON, K.H. & WANG, K.P., *Phys. Rev.* 148, 672 (1966).

84. PEREA, E.H., MENDEZ, E.E. & FONSTAD, C.G., Appl. Phys. Lett. 36, 978 (1980).
85. CHEN, A.B. & SHER, A., Phys. Rev. B 17, 4726 (1978).
86. MOTT, N.F. & JONES, H., "The Theory of the Properties of Metals and Alloys", Oxford University Press, London (1936).
87. DAVYDOV, A.S., "Quantum Mechanics" 2ª Edição, Pergamon Press, Oxford (1976).
88. GRINYAEV, S.N., IL'IN, M.A., LUKOMSKII, A.I., CHALDYSHEV, V.A. & CHUPAKHINA, V.M., Sov. Phys. Semicond. 14, 446 (1980).
89. CASPERS, H.H. & WIEDER, H.H., Solid State Commun. 29, 403 (1979).