UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
Instituto de Física de São Carlos

Carlos Maciel de Oliveira Bastos

Determinação de parâmetros para
Hamiltonianos $k.p$ a partir de estruturas de
bandas pré-existentes

São Carlos

2015

Carlos Maciel de Oliveira Bastos

Determinação de parâmetros para Hamiltonianos $\mathbf{k.p}$ a partir de estruturas de bandas pré-existentes

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Mestre em Ciências.

Área de concentração: Física Básica

Orientador: Prof. Dr. Guilherme M. Sipahi

Versão Corrigida
(versão original disponível na Unidade que aloja o Programa)

São Carlos

2015

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica elaborada pelo Serviço de Biblioteca e Informação do IFSC,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Bastos, Carlos Maciel de Oliveira

Determinação de parâmetros para Hamiltonianos k.p a partir de estruturas de bandas pré-existentes / Carlos Maciel de Oliveira Bastos; orientador Guilherme Matos Sipahi - versão corrigida -- São Carlos, 2015.
97 p.

Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Física Básica) -- Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2015.

1. Método k.p. 2. Estrutura de bandas. 3. Massas efetivas. 4. Semicondutores. I. Sipahi, Guilherme Matos, orient. II. Título.

Dedico aos meus pais Carlos Gonzaga e Vera.

Agradecimentos

Foram tantas as pessoas que contribuíram direta e indiretamente para este trabalho e para minha carreira que seus nomes não cabem em poucas páginas. A essas pessoas o meu muito obrigado. Porém, não posso deixar de agradecer a algumas pessoas especiais.

Primeiramente gostaria de agradecer aos meus pais, Carlos Gonzaga e Vera, e a meu irmão Carlos Gonzaga Junior, pela confiança, educação e carinho. Sem o apoio de vocês eu não estaria aqui. Amo muito vocês.

Eu queria agradecer também a toda minha família por estarmos sempre unidos em todos os momentos. Em especial, aos amigos Roberto e Maria por estarem sempre presentes em nosso convívio e ao amigo Pe. Edmário Bezerra Gomes por todo o apoio, amizade e afeição que tanto me motivaram a chegar até aqui.

Agradeço a minha companheira Luciana, pela dedicação, compreensão e amor que tanto me motivaram (e motivam) a seguir em frente.

Aos amigos e colegas que fiz durante a graduação na Universidade Federal de São Carlos, o meu muito obrigado.

Ao pessoal do churrasco das segundas feiras: Nicolau, Marcelão, Roma, Alex, Ciccarelli, Heitorzão, Fernando (Flor), João Motta, Drago, Bolinha, Diegão. O meu muito obrigado pelo companheirismo, amizade e momentos de descontração.

Aos amigos do IFSC: Agide, José Ricardo, Denis, Raul, César, Guilherme, Lucas, Vinícius. Agradeço por todo o apoio recebido.

Agradeço, especialmente, ao meu orientador Guilherme M. Sipahi e aos meus colegas de laboratório Paulo E. Faria Junior e Tiago Campos, pelas instruções técnicas e horas de discussões, mas acima de tudo pela amizade e companheirismo. Sem essas pessoas, esse trabalho não seria possível.

Também gostaria de agradecer aos professores Juarez L. F. Silva, Jaroslav Fabian, Fernando Sabino e Martin Gmitra por cederem as estruturas de bandas calculadas por DFT, que agregaram qualidade ao trabalho. O meu muito obrigado.

Queria também agradecer a todos os funcionários do IFSC pelo carinho e competência, em especial, ao técnico e companheiro de laboratório Ailton; ao pessoal da secretaria da pós-graduação: Patrícia, Sílvia e Ricardo; à bibliotecária Maria Neusa pelas revisões da dissertação; à secretária do grupo, Sônia; ao funcionário da gráfica Ítalo. O meu muito obrigado a todos.

Por último, e não menos importante, agradeço ao CNPq pelo apoio financeiro.

*"Quem, de três milênios,
Não é capaz de se dar conta
Vive na ignorância, na sombra,
À mercê dos dias, do tempo".*

Johann Wolfgang von Goethe

Resumo

BASTOS, C. M. O. **Determinação de parâmetros para Hamiltonianos $\mathbf{k.p}$ a partir de estruturas de bandas pré-existentes**. 2015. 97 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2015.

O estudo das estruturas de bandas de energia representa um ponto fundamental no entendimento de alguns fenômenos no âmbito da física do estado sólido, tais como luminescências e transporte, entre outros. Estas estruturas podem ser obtidas de diversas formas: através de medidas experimentais, tais como ARPES,¹ ou por modelos teóricos.²⁻⁴ Os modelos teóricos se dividem entre métodos *ab initio*, como o cálculo DFT,⁵ e métodos efetivos, como o $\mathbf{k.p}$.^{6,7} A abordagem DFT é viável para sistemas que vão de poucos átomos (como por exemplo, materiais *bulk*) até centenas de átomos (ou mesmo milhares, com restrições quanto às aproximações necessárias). Para sistemas confinados, por ser necessária uma grande quantidade de átomos, o custo computacional torna-se inviável. No método $\mathbf{k.p}$, por outro lado, as interações são descritas por parâmetros em um Hamiltoniano na forma matricial, geralmente fazendo uso de conceitos de simetria e da Teoria de Grupos. Esses parâmetros, entretanto, são obtidos de forma externa à teoria, através de estruturas de bandas pré-calculadas por outros métodos teóricos ou medidas experimentais. A literatura, porém, não apresenta um método de obtenção dos parâmetros $\mathbf{k.p}$ para qualquer estrutura cristalina, inviabilizando a construção de novos Hamiltonianos $\mathbf{k.p}$. Outro detalhe é que, mesmo para os Hamiltonianos existentes, a literatura não apresenta parâmetros para todos os materiais, limitando o número de sistemas que podem ser estudados aos materiais cujos parâmetros foram publicados. Neste trabalho propomos um método geral para obter os parâmetros $\mathbf{k.p}$, que consiste em realizar um *fitting* entre funções originadas na equação secular do Hamiltoniano e combinações das energias provenientes das estruturas de bandas pré-calculadas. Aplicamos o método a estruturas de bandas calculadas via DFT para o GaAs na fase zinc blende e para o InAs na fase wurtzita, obtidas por meio de colaborações. Utilizamos o GaAs zinc blende para testar o método desenvolvido, comprovando sua eficiência e confiabilidade. Devido aos bons resultados obtidos com o mesmo, aplicamos o método ao InAs wurtzita, que não possui parâmetros $\mathbf{k.p}$ na literatura, obtendo-os com sucesso.

Palavras-chaves: Método $\mathbf{k.p}$. Estrutura de bandas. Massas efetivas. Semicondutores.

Abstract

BASTOS, C. M. O. **Parameters determination for $\mathbf{k.p}$ Hamiltonians from pre-existent band structures**. 2015. 97 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2015.

The study of energy band structures is a key point in the understanding of some phenomena in solid state physics, such as luminescence and transport, among others. Among the different ways of obtaining the band structure can be determined experimentally by ARPES,¹ or by theoretical models.²⁻⁴ The theoretical models are divided into *ab initio* methods such as DFT calculations,⁵ and effective methods such as $\mathbf{k.p}$.^{6,7} The DFT approach is feasible for systems ranging from few atoms (such as bulk materials) to hundreds of atoms (or thousands, if the necessary approximations are performed). To treat confined systems, as a consequence the large number of atoms required, the computational cost becomes prohibitive. In $\mathbf{k.p}$ method, on the other hand, the interactions are described by parameters in a Hamiltonian in its matrix form, usually making use of concepts of symmetry and Group Theory. These parameters are obtained externally to theory using pre-calculated band structures by other theoretical methods or experimental measurements. The literature, however, does not present a method of determination of $\mathbf{k.p}$ parameters for a general crystal structure, preventing the construction of new $\mathbf{k.p}$ Hamiltonians. Furthermore, even for existing Hamiltonian, the literature has no parameters for all materials, limiting the number of systems that can be studied to the number of materials whose parameters have been published. In this work, we propose a general method to obtain the $\mathbf{k.p}$ parameters, which consists in performing a fitting of the functions originating from the secular equation of the Hamiltonian and the combined energies from the pre-calculated band structures. We applied the method to band structures calculated via the DFT for the zinc blende phase GaAs and for wurtzite phase InAs, obtained through collaborations. We use the zinc blende GaAs to test the developed method, proving its efficiency and reliability. Due to the good results, we applied the same stencil to successfully obtain InAs wurtzite $\mathbf{k.p}$ parameters, not listed in the literature.

Key-words: $\mathbf{k.p}$ method. Band structure. Effective masses. Semiconductors.

Lista de Figuras

Figura 1 – Fase cristalina zinc blende	26
Figura 2 – Fase cristalina wurtzita	28
Figura 3 – Comparação do ordenamento das bandas para a fase wurtzita	39
Figura 4 – Algoritmo do método de <i>fitting</i> dos parâmetros k.p.	44
Figura 5 – Ciclo autoconsistente do esquema Kohn-Sham	57
Figura 6 – Teste do método de <i>fitting</i> para o GaAs diagonalizado 6×6	61
Figura 7 – Teste do método de <i>fitting</i> para o GaAs diagonalizado 8×8	62
Figura 8 – Comparação entre os Hamiltonianos 6×6 e 8×8	62
Figura 9 – <i>Fitting</i> do Hamiltoniano 6×6 na estrutura de bandas do 8×8	64
Figura 10 – χ_n^2 para o <i>fitting</i> do Hamiltoniano 6×6 no Hamiltoniano 8×8	65
Figura 11 – Parâmetros do Hamiltoniano 6×6 obtidos pelo <i>fitting</i> do 8×8	66
Figura 12 – Valores do χ_n^2 do GaAs-DFT para o <i>fitting</i> do Hamiltoniano 6×6	67
Figura 13 – Parâmetros k.p. do Hamiltoniano 6×6 para o GaAs-DFT	69
Figura 14 – Estruturas de bandas para o GaAs-DFT para o Hamiltoniano 6×6	69
Figura 15 – χ_n^2 do Hamiltoniano 8×8 para o GaAs-DFT	70
Figura 16 – Parâmetros k.p. do Hamiltoniano 8×8 para o GaAs-DFT	72
Figura 17 – Estruturas de bandas do Hamiltoniano 8×8 para o GaAs-DFT	73
Figura 18 – χ_n^2 para o <i>fitting</i> do Hamiltoniano 6×6 aplicado ao InAs-DFT	74
Figura 19 – Parâmetros k.p. do Hamiltoniano 6×6 para o InAs-DFT	75
Figura 20 – Estruturas de bandas do Hamiltoniano 6×6 para o InAs-DFT	76
Figura 21 – χ_n^2 do Hamiltoniano 8×8 para o InAs-DFT	77
Figura 22 – Parâmetros k.p. do Hamiltoniano 8×8 para o InAs-DFT	78
Figura 23 – Estruturas de bandas do Hamiltoniano 8×8 para InAs-DFT	80

Lista de Tabelas

Tabela 1	– Energia e função de onda do Hamiltoniano wurtzita no ponto Γ	39
Tabela 2	– Parâmetros k.p para o GaAs zinc blende extraídos da literatura	60
Tabela 3	– Erro padrão para os parâmetros do GaAs diagonalizado 6×6	60
Tabela 4	– Erro padrão para os parâmetros do GaAs diagonalizado 8×8	60
Tabela 5	– Parâmetros k.p do Hamiltoniano 6×6 a partir do <i>fitting</i> do 8×8 . . .	63
Tabela 6	– Parâmetros k.p do Hamiltoniano 6×6 para o GaAs obtido via DFT .	68
Tabela 7	– Erro padrão dos parâmetros do Hamiltoniano 6×6 para o GaAs-DFT	68
Tabela 8	– Parâmetros k.p do Hamiltoniano 8×8 para o GaAs-DFT	71
Tabela 9	– Erro dos parâmetros k.p do modelo de 8 bandas para o GaAs-DFT . .	71
Tabela 10	– Parâmetros k.p do Hamiltoniano 6×6 para o InAs-DFT	74
Tabela 11	– Erro dos parâmetros k.p do Hamiltoniano 6×6 para o InAs-DFT . . .	75
Tabela 12	– Parâmetros k.p do Hamiltoniano 8×8 para o InAs-DFT	78
Tabela 13	– Erro dos parâmetros k.p do Hamiltoniano 8×8 para o InAs-DFT . . .	79

Sumário

1	INTRODUÇÃO	21
2	MÉTODO k.p	25
2.1	Sistemas cristalinos zinc blende e wurtzita	25
2.1.1	Zinc blende	25
2.1.2	Wurtzita	26
2.2	Método k.p via teoria de perturbação	27
2.3	Matrizes k.p	33
2.3.1	Zinc blende	33
2.3.2	Wurtzita	36
3	MÉTODO DE <i>FITTING</i> DOS PARÂMETROS k.p	41
3.1	O método de <i>fitting</i>	41
3.1.1	Relação entre os elementos de uma matriz e seus autovalores	41
3.1.2	Método de <i>fitting</i> para um Hamiltoniano k.p	43
3.2	Funções analíticas e numéricas do Hamiltoniano 6×6 zinc blende	45
3.3	Funções analíticas e numéricas do Hamiltoniano 6×6 wurtzita	47
3.4	Fitting e cálculo dos parâmetros	50
3.5	Pós <i>fitting</i> : análise χ_n^2	50
4	TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE	53
4.1	Teoremas de Hohenberg-Kohn	53
4.2	Partículas não-interagentes	54
4.3	Partículas interagentes	55
4.4	Ansatz e esquema Kohn-Sham	56
5	RESULTADOS	59
5.1	Teste do método de <i>fitting</i>	59
5.2	Comparação entre os Hamiltonianos k.p 6×6 e 8×8	61
5.3	GaAs zinc blende: <i>fitting</i> da estrutura de bandas obtida por DFT	66
5.3.1	<i>fitting</i> do Hamiltoniano 6×6 para o GaAs	66
5.3.2	<i>fitting</i> do Hamiltoniano 8×8 para o GaAs	70
5.4	InAs wurtzita: <i>fitting</i> da estrutura de bandas obtida por DFT	72
5.4.1	<i>fitting</i> do Hamiltoniano 6×6 para o InAs	73
5.4.2	<i>fitting</i> do Hamiltoniano 8×8 para o InAs	77
6	CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS	81

6.1	Conclusão do Trabalho	81
6.2	Trabalhos Futuros	82
	Referências	83
	APÊNDICE A – TEOREMAS DE HOHENBERG-KOHN	89
A.1	Teorema 1	89
A.2	Teorema 2	91
	APÊNDICE B – FUNÇÕES ANALÍTICAS E NUMÉRICAS	93
B.1	Hamiltonianos $k.p$ 8×8 para a fase cristalina zinc blende	93
B.2	Hamiltonianos $k.p$ 8×8 para a fase cristalina wurtzita	95

1 Introdução

A determinação de estruturas de bandas é parte fundamental do estudo da Física do Estado Sólido e do estudo de materiais para aplicações tecnológicas. Um exemplo da importância do tema pode ser obtido ao se olhar os temas dos 3 prêmios Nobel⁸ dados para aplicações tecnológicas dos últimos 15 anos: o primeiro em 2000, que foi dividido em duas partes, sendo a metade oferecida a Zhores I. Alferov e Herbert Kroemer pelo desenvolvimento de heteroestruturas semicondutoras e circuitos integrados, que permitiu a criação de computadores mais rápidos, entre outras aplicações; o segundo em 2007, oferecido a Albert Fert e Peter Grunberg pela descoberta da magnetorresistência gigante, que possibilitou a miniaturização de discos rígidos; e o terceiro em 2014, oferecido a Isamu Akasaki, Hiroshi Amano e Shuji Nakamura, devido ao desenvolvimento do led azul, que possibilitou a criação do led branco, que nos próximos anos deve substituir as lâmpadas convencionais, devido ao seu fator econômico. Todas as aplicações tecnológicas derivadas desses prêmios, necessitam um estudo da estrutura eletrônica do material e por consequência de sua estrutura de bandas.

O estudo de estruturas de bandas possibilita o entendimento de fenômenos físicos como, por exemplo, os férmions de Majorana,^{9–11} e o desenvolvimento de novas tecnologias, como a spintrônica^{12–14} e os lasers de spin,^{15–18} entre outros.

As estruturas de bandas podem ser obtidas por meio de experimentos, através de técnicas como ARPES (do inglês, *angle-resolved photoemission spectroscopy*),^{1,19,20} ou por meio de modelos teóricos. Entre esses se destacam os métodos *ab initio*, como por exemplo, o método *tight-binding*^{21–24} e a Teoria do Funcional da Densidade (DFT, do inglês, *density functional theory*),^{4,21,25} e os métodos efetivos, como por exemplo o método **k.p.**^{7,26}

Os métodos ditos *ab initio* consideram todas as interações entre os átomos e os elétrons para calcular a estrutura de bandas. Porém, o alto custo computacional limita o uso destes métodos. Em especial quando se deseja obter estruturas de bandas para sistemas confinados, como nanofios^{27,28} e pontos quânticos,^{29,30} em que é necessário criar uma super-célula para descrever o sistema, o que geralmente envolve muitos átomos e, consequentemente, um alto custo computacional.² Os métodos efetivos, por sua vez, possuem um custo computacional menor, em especial o método **k.p.**

O método **k.p** consiste em considerar que as interações são descritas por parâmetros em um Hamiltoniano na forma matricial. A construção dessas matrizes é feita usando a simetria dos sistemas via Teoria de Grupos.²⁶ Os parâmetros, entretanto, não podem ser determinados pelo próprio método, sendo necessário obtê-los por outras vias.

Uma forma de determinar os parâmetros **k.p** é através de medidas experimentais

das massas efetivas. Essas, por sua vez, podem ser medidas por diversos procedimentos experimentais, sendo os mais comuns ressonância ciclotrônica,^{31,32} piezotransmissão,³³ efeito Hall,³⁴ entre outros. Em sistemas mais simétricos, i. e., com um número menor de parâmetros, torna-se possível a extração dos parâmetros **k.p** a partir das massas efetivas medidas para diversas direções e assumindo-se uma aproximação parabólica para as mesmas em torno do ponto Γ .

Outra abordagem para determinar os parâmetros **k.p** é através de cálculos teóricos, utilizando estruturas de bandas tipo *bulk* pré-calculadas por outros métodos (*ab initio* ou experimental). Essa metodologia consiste em calcular as massas efetivas através de um *fitting* parabólico muito próximo do ponto Γ (cerca de 0.5% do tamanho total da estrutura de bandas) e, a partir das massas efetivas, determinar os parâmetros **k.p**.^{35–37} De modo semelhante ao caso experimental, essa metodologia também se limita a fases cristalinas mais simétricas, sendo que, para essas fases, os parâmetros **k.p** são tabelados na literatura.^{38–41}

Os parâmetros encontrados na literatura não contemplam todos os materiais para os quais a forma do Hamiltoniano **k.p** é conhecida. Isto limita o número de materiais que podem ser usados para o estudo de sistemas reais.

Apesar de ser um projeto em gestação por diversos anos, o desenvolvimento deste método tornou-se fundamental para o grupo há aproximadamente dois anos e meio quando o professor Guilherme Sipahi e o então aluno de mestrado Paulo E. Faria Junior, estavam iniciando o estudo sobre politipismo em nanofios de InP. O politipismo é a variação entre fases cristalinas num mesmo sistema.⁴² Nesse caso, o fio de InP possui variações entre as fases cristalinas zinc blende e wurtzita.⁴³ Porém a literatura apresenta apenas os parâmetros **k.p** para o InP zinc blende, o que motivou a desenvolver uma metodologia sistemática para obter parâmetros de qualquer estrutura cristalina de forma direta, de uma estrutura de bandas pré-calculada. Este trabalho ganhou ainda mais importância após o início da colaboração como Prof. Jaroslav Fabian e seu grupo, da Universität Regensburg, com o qual estamos desenvolvendo modelos para fios na fase wurtzita que não possuem parâmetros publicados.

Neste estudo, desenvolvemos um método para extrair parâmetros **k.p** a partir de uma estrutura de bandas pré-existente, através de um *fitting* entre funções extraídas da equação secular do Hamiltoniano e funções provenientes das energias da estrutura de bandas pré-calculada. Neste estudo vamos extrair os parâmetros **k.p** a partir de estruturas de bandas calculadas via DFT.

A partir do método de *fitting* estudamos dois materiais: o GaAs na fase cristalina zinc blende e o InAs na fase cristalina wurtzita, cujas estruturas de bandas via DFT foram calculadas previamente por colaborações. A estrutura de bandas do GaAs foi cedida pelo estudante Fernando Sabino e pelo Prof. Juarez L. F. Silva, do Instituto de Química de São

Carlos, da Universidade de São Paulo. A estrutura de bandas do InAs foi calculada pelo Dr. Martin Gmitra, membro do grupo do Prof. Jaroslav Fabian, da Universität Regensburg, Alemanha.

Inicialmente aplicamos o método de *fitting* ao GaAs na fase cristalina zinc blende, que é o material mais estudado na literatura. A partir da comparação dos parâmetros **k.p** obtidos pelo *fitting* e a literatura pudemos verificar a eficácia e a confiabilidade do método desenvolvido.

Devido aos bons resultados obtidos pelo método de *fitting* quando aplicado ao GaAs, aplicamos o mesmo método ao InAs na fase cristalina wurtzita e extraímos os parâmetros **k.p**. O InAs na fase wurtzita não possui parâmetros **k.p** na literatura, apesar de seu potencial em aplicações tecnológicas como, por exemplo, emissão de ondas de rádio por nanofios,⁴⁴ utilização em dispositivos spintrônicos,⁴⁵ dispositivos FET (do inglês, *field-effect transistors*),⁴⁶ entre outros.

Com a metodologia desenvolvida, será possível suprir a falta de parâmetros de materiais cujos Hamiltonianos **k.p** são estabelecidos na literatura e viabilizar a criação de Hamiltonianos para qualquer fase cristalina, possibilitando assim, o aumento do número de sistemas físicos passíveis de estudo através do método **k.p**.

2 Método **k.p**

O estudo de propriedades eletrônicas e ópticas de materiais necessita de ferramentas adequadas. Uma das mais tradicionais é o método **k.p**. Este método faz uso das simetrias do sistema para encontrar uma descrição simplificada de sua estrutura eletrônica. Usando a periodicidade do cristal (via Teorema de Bloch) e informações de sua estrutura cristalina, chega-se a uma descrição de campo médio (na aproximação de massa efetiva), criando um Hamiltoniano efetivo para o sistema. Aumentando-se o número de estados da base de funções de onda utilizadas, este Hamiltoniano pode descrever fielmente toda a zona de Brillouin em uma região de energias previamente determinadas. Com o uso de uma versão apropriada da teoria de perturbação, pode-se determinar Hamiltonianos equivalentes com um conjunto reduzido de funções de base que descrevam adequadamente as mesmas bandas de energia no cristal. Por ser uma descrição de campo médio, o método **k.p** é utilizado em descrições de dispositivos onde o tamanho proíbe o uso efetivo de programas de cálculo atomístico. Nesse capítulo vamos discutir a derivação do método **k.p** e aplicá-lo às estruturas cristalinas wurtzita e zinc blende.

2.1 Sistemas cristalinos zinc blende e wurtzita

O método **k.p** faz uso das simetrias da rede cristalina para descrever o sistema com um Hamiltoniano simplificado. Esta seção apresenta as estruturas cristalinas das fases wurtzita e zinc blende, as mais comuns quando se tratam de materiais semicondutores dos grupos III-V e II-VI.

2.1.1 Zinc blende

Zinc blende é a estrutura cristalina mais comum entre materiais semicondutores III-V, com exceção dos nitretos. A célula convencional pode ser representada por duas estruturas cúbicas de face centrada (FCC, do inglês *face-centered cubic*) interpenetradas, sendo cada FCC composta por átomos diferentes. Uma FCC está deslocada um quarto da distância diagonal do cubo em relação à outra.⁴⁷ A célula convencional e a primeira zona de Brillouin (FBZ, do inglês *first Brillouin zone*) são representadas na figura 1.

Em outra representação, mais adequada ao nosso estudo, pode-se considerar uma rede de Bravais FCC com dois átomos na base, de modo que suas posições atômicas da base, em coordenadas cartesianas, são:

- átomo 1: $(0, 0, 0)$;

- átomo 2: $a(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$,

sendo a o parâmetro de rede.

A figura 1b) apresenta os pontos de alta simetria na FBZ para a fase cristalina zinc blende. Como adotamos o sistema de coordenadas cartesiano, as posições dos pontos de alta simetria são:

$$\begin{aligned}
 \Gamma &= (0, 0, 0) & W &= \frac{2\pi}{a} \left(1, \frac{1}{2}, 0\right) \\
 X &= \frac{2\pi}{a} \left(1, 0, 0\right) & K &= \frac{2\pi}{a} \left(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, 0\right) \\
 L &= \frac{2\pi}{a} \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right) & U &= \frac{2\pi}{a} \left(1, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}\right)
 \end{aligned} \tag{2.1}$$

Usaremos a notação $\Gamma - P$, onde P é o ponto de alta simetria, quando indicarmos uma direção específica na FBZ.

Figura 1 – Fase cristalina zinc blende: a) representa a célula convencional, sendo a o parâmetro de rede; b) FBZ com os pontos de alta simetria.

Fonte: a) Elaborado pelo autor. b) Adaptado de FARIA JUNIOR; SIPAHI.⁴⁸

2.1.2 Wurtzita

A fase cristalina wurtzita possui simetria hexagonal e sua célula convencional pode ser descrita como duas estruturas de empacotamento hexagonal denso (HCP, do inglês *hexagonal close-packed*) interpenetrantes, com um tipo de átomo em cada HCP.⁴⁷ São necessários três parâmetros estruturais para descrevê-la: a é o parâmetro de rede no plano da base, c é o parâmetro de rede na direção perpendicular à base e u é a distância

entre os átomos mais próximos na direção perpendicular à base. A célula convencional e os parâmetros de rede estão representados na figura 2a).

A wurtzita também pode ser representada como uma rede HCP com quatro átomos na base, onde as posições atômicas da base em coordenadas cartesianas são dadas por:

- átomo 1: $(0, 0, 0)$;
- átomo 2: $(0, 0, u)$;
- átomo 3: $(\frac{a}{2}, \frac{\sqrt{3}}{6}, \frac{c}{2a})$;
- átomo 4: $(\frac{a}{2}, \frac{\sqrt{3}}{6}, \frac{c}{a}(u + \frac{1}{2}))$.

A FBZ da fase wurtzita e os pontos de alta simetria estão representados na figura 2b). As posições dos pontos de alta simetria, em coordenadas cartesianas, são dadas por:

$$\begin{aligned}
 \Gamma &= (0, 0, 0) & A &= \frac{2\pi}{a} \left(0, 0, \frac{1}{2c}\right) \\
 K &= \frac{2\pi}{a} \left(\frac{2}{3}, 0, 0\right) & H &= \frac{2\pi}{a} \left(\frac{2}{3}, 0, \frac{a}{2c}\right) \\
 M &= \frac{2\pi}{a} \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2\sqrt{3}}, 0\right) & L &= \frac{2\pi}{a} \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2\sqrt{3}}, \frac{1}{2c}\right)
 \end{aligned} \tag{2.2}$$

Usaremos a mesma notação definida para a fase zinc blende quando referirmos a uma direção específica da FBZ.

2.2 Método **k.p** via teoria de perturbação

A intenção dessa seção é mostrar os princípios básicos do método. O cálculo dos elementos de matriz e as análises de simetria podem ser acompanhados em detalhes nas referências 7, 26 e 49.

De maneira geral, a matéria pode ser entendida como uma coleção de átomos integrantes sujeitos ou não a um campo externo. Independente da fase que este conjunto de átomos esteja (gasosa, líquida ou condensada), o sistema será descrito por um conjunto de elétrons e núcleos atômicos interagindo entre si através da interação eletrostática. For-

Figura 2 – Fase cristalina wurtzita: a) representação da célula convencional, sendo a , c e u parâmetros estruturais; b) FBZ com os pontos de alta simetria.

Fonte: a) Elaborado pelo autor. b) Adaptado de FARIA JUNIOR; SIPAHI⁴⁸

malmente, o Hamiltoniano não relativístico e independente do tempo para um sistema com N elétrons e P núcleos será

$$H = - \sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 - \sum_i^P \frac{\hbar^2}{2M_i} \nabla_{\mathbf{R}_i}^2 + \sum_{i < j}^N \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_i^N \sum_j^P \frac{Z_j e}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j|} + \sum_{i < j}^P \frac{Z_j Z_i}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|}, \quad (2.3)$$

de modo que os dois primeiros termos representam as energias cinéticas dos elétrons e dos núcleos, enquanto os três últimos termos representam as interações coulombianas elétron-elétron, elétron-núcleo e núcleo-núcleo respectivamente. Denotamos m como a massa do elétron, M sendo a massa dos núcleos, e como a carga fundamental do elétron, Z a carga do núcleo, $\mathbf{r}_i$ como as posições dos elétrons e $\mathbf{R}_i$ como as posições dos núcleos.

Como a massa do núcleo é da ordem de 10^3 a 10^5 vezes maior que a massa do elétron, uma boa aproximação é desprezar os termos cinéticos dos núcleos, ou seja, considerarmos os núcleos fixos enquanto os elétrons se movem, sendo essa aproximação conhecida como Born-Oppenheimer. Essa consideração torna o Hamiltoniano 2.3 separável em uma parte eletrônica e uma parte nuclear, ou seja,

$$H = H_e + H_n, \quad (2.4)$$

sendo

$$\begin{aligned} H_e &= - \sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 + \sum_{i < j}^N \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_i^N \sum_j^P \frac{Z_j e}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j|}, \\ H_n &= \sum_{i < j}^P \frac{Z_j Z_i}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|}. \end{aligned} \quad (2.5)$$

As funções de onda também se tornam separáveis, em uma parte eletrônica e outra nuclear, podendo ser escritas como

$$\Psi(\mathbf{r}_i; \mathbf{R}_i) = \psi(\mathbf{r}_i; \mathbf{R}_i) \phi(\mathbf{R}_i), \quad (2.6)$$

ou seja, para um dado conjunto de $\mathbf{R}_i$, a equação de Schrödinger nos fornece um espectro de energia. Assim, precisamos resolver apenas a parte eletrônica do Hamiltoniano.

As metodologias para resolução da equação de Schrödinger para funções de onda dos elétrons constituem a chamada teoria de estrutura eletrônica. Perceba que o termo H_e para um elétron pode ser facilmente resolvido. O problema é tratar esse Hamiltoniano envolvendo muitos elétrons.

Tradicionalmente o problema envolvendo muitos elétrons é resolvido utilizando a abordagem de *partícula independente*. Nesta abordagem aproximamos um problema de muitos elétrons para um problema de um elétron em um potencial médio (ou efetivo) criado por todas as outras partículas do sistema. Formalmente temos que o Hamiltoniano será

$$H_{pi} = - \sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 + V_{ef}, \quad (2.7)$$

onde V_{ef} é o potencial efetivo. Como V_{ef} possui origem nas interações coulombianas, este não depende apenas $\mathbf{r}_i$ e $\mathbf{R}_i$, mas também da função de onda, pois a interação coulombiana depende da carga, que por sua vez depende da função de onda.

A função de onda também depende de todas as posições de todas as outras partículas, o que constitui um caráter não-local. Outro fato é que, dependendo da abordagem, V_{ef} também pode depender do espectro de energia.

Nessa abordagem, a maneira de se obter uma aproximação para o V_{ef} é diferente para cada um dos métodos que a adotam (Hartree-Fock,²¹ DFT,⁵⁰ Thomas-Fermi,⁵ entre outros). Partiremos dessa abordagem para construir os Hamiltonianos $\mathbf{k.p}$.

Em nosso Hamiltoniano 2.3 desprezamos os efeitos relativísticos, que são pequenos para elementos mais leves da tabela periódica. Devido ao formalismo não-relativístico, o spin do elétron é introduzido de maneira *ad hoc*. Como a interação spin-órbita constitui um ponto fundamental nos sistemas que queremos estudar, já que seus efeitos na estrutura

de bandas são grandes e não podem ser desprezados. Portanto, vamos introduzir o termo de spin-órbita em nosso Hamiltoniano:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 + V_{ef}(\mathbf{r}) + \frac{i\hbar^2}{4m_0^2 c^2} (\nabla V_{ef} \times \nabla_{\mathbf{r}_i}) \cdot \boldsymbol{\sigma}. \quad (2.8)$$

Até aqui tratamos o caso geral de um sistema envolvendo elétrons e átomos. Agora, vamos particularizar para o caso em que o sistema possui uma periodicidade.

Como materiais no estado cristalino formam uma rede composta por átomos e elétrons organizados de forma periódica, por simetria, temos que V_{ef} também será periódico, apesar de não conhecermos sua forma funcional. Uma vez que temos um potencial periódico, a função de onda de um elétron é descrita pelo teorema de Bloch:

$$\Psi(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (2.9)$$

sendo $\Psi(\mathbf{r})$ a função de onda do elétron, $\mathbf{k}$ o vetor de onda e $u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ a função de Bloch. Para resolver a equação de Schrödinger independente do tempo, aplicamos o Hamiltoniano 2.8 na função de onda do elétron:

$$E\Psi(\mathbf{r}) = H\Psi(\mathbf{r}), \quad (2.10)$$

ou seja,

$$E(e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 (e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})) + V_{ef}(\mathbf{r}) (e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})) - \frac{i\hbar^2}{4m_0^2 c^2} (\nabla V_{ef} \times \nabla_{\mathbf{r}_i}) \cdot \boldsymbol{\sigma} (e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})). \quad (2.11)$$

Aplicando os operadores temos que:

$$\begin{aligned} E(e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})) &= -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mathbf{r}_i} [i\mathbf{k} (e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})) + e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \nabla_{\mathbf{r}_i} u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})] + V_{ef}(\mathbf{r}) (e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})) \\ &\quad - \frac{i\hbar^2}{4m_0^2 c^2} [i(e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})) (\nabla V_{ef} \times \mathbf{k}) \cdot \boldsymbol{\sigma} + e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} (\nabla V_{ef} \times \nabla_{\mathbf{r}_i} u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})) \cdot \boldsymbol{\sigma}] \end{aligned} \quad (2.12)$$

$$\begin{aligned} E(e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})) &= -\frac{\hbar^2}{2m} i\mathbf{k} [i\mathbf{k} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) + e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \nabla_{\mathbf{r}_i} u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})] - \\ &\quad \frac{\hbar^2}{2m} [i\mathbf{k} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \nabla_{\mathbf{r}_i} u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) + e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})] - \\ &\quad e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \frac{i\hbar^2}{4m_0^2 c^2} [iu_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) (\nabla V_{ef} \times \mathbf{k}) \cdot \boldsymbol{\sigma} + (\nabla V_{ef} \times \nabla_{\mathbf{r}_i} u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})) \cdot \boldsymbol{\sigma}] + \\ &\quad V_{ef}(\mathbf{r}) (e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})). \end{aligned} \quad (2.13)$$

Como todos os termos dependem de $e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$, podemos eliminá-lo. Assim

$$\begin{aligned} Eu_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) &= \frac{\hbar^2}{2m} k^2 u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) - \frac{\hbar^2}{2m} i\mathbf{k} \nabla_{\mathbf{r}_i} u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) - \frac{\hbar^2}{2m} i\mathbf{k} \nabla_{\mathbf{r}_i} u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) + \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) + \\ &\quad V_{ef}(\mathbf{r}) u_{n,\mathbf{k}} - \frac{i\hbar^2}{4m_0^2 c^2} [iu_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) (\nabla V_{ef} \times \mathbf{k}) \cdot \boldsymbol{\sigma} + (\nabla V_{ef} \times \nabla_{\mathbf{r}_i} u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})) \cdot \boldsymbol{\sigma}]. \end{aligned} \quad (2.14)$$

Rearranjando os termos, obtemos

$$Eu_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \left[\frac{\hbar^2}{2m} k^2 - \frac{\hbar^2}{m} i\mathbf{k}\nabla_{\mathbf{r}_i} + \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 \right] u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) + \left[V_{ef}(\mathbf{r}) + \frac{\hbar^2}{4m_0^2 c^2} \mathbf{k} \cdot (\boldsymbol{\sigma} \times \nabla V_{ef}) - \frac{i\hbar^2}{4m_0^2 c^2} (\nabla V_{ef} \times \nabla_{\mathbf{r}_i}) \cdot \boldsymbol{\sigma} \right] u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (2.15)$$

Para simplificar a notação, utilizamos a definição de operador momento $\mathbf{p} = -i\hbar\nabla$. Portanto

$$Eu_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \left[\frac{\hbar^2}{2m} k^2 + \frac{\hbar}{m} \mathbf{k} \cdot \mathbf{p} + \frac{p^2}{2m} + V_{ef}(\mathbf{r}) \right] u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) + \left[\frac{\hbar^2}{4m_0^2 c^2} \mathbf{k} \cdot (\boldsymbol{\sigma} \times \nabla V_{ef}) + \frac{\hbar}{4m_0^2 c^2} (\nabla V_{ef} \times \mathbf{p}) \cdot \boldsymbol{\sigma} \right] u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (2.16)$$

Como a equação 2.16 possui a forma da equação de Schrödinger, identificamos o Hamiltoniano como

$$H(\mathbf{k}) = \frac{p^2}{2m} + \frac{\hbar^2}{2m} k^2 + \frac{\hbar}{m} \mathbf{k} \cdot \mathbf{p} + V_{ef}(\mathbf{r}) + \frac{\hbar^2}{4m_0^2 c^2} \mathbf{k} \cdot (\boldsymbol{\sigma} \times \nabla V_{ef}) + \frac{\hbar}{4m_0^2 c^2} (\nabla V_{ef} \times \mathbf{p}) \cdot \boldsymbol{\sigma}. \quad (2.17)$$

Vamos analisar cada termo de

$$H(\mathbf{k}) = H_0 + H_{k,p}(\mathbf{k}) + H_{so} + H_{kso}(\mathbf{k}) : \quad (2.18)$$

- $H_0 = \frac{p^2}{2m} + V_{ef}(\mathbf{r}) + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \rightarrow$ representa os termos de energia cinética e o potencial efetivo;
- $H_{k,p}(\mathbf{k}) = \frac{\hbar}{m} \mathbf{k} \cdot \mathbf{p} \rightarrow$ é o termo $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$;
- $H_{so} = \frac{\hbar}{4m_0^2 c^2} (\nabla V_{ef} \times \mathbf{p}) \cdot \boldsymbol{\sigma} \rightarrow$ representa o termo de spin-órbita independente de $\mathbf{k}$;
- $H_{kso}(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2}{4m_0^2 c^2} \mathbf{k} \cdot (\boldsymbol{\sigma} \times \nabla V_{ef}) \rightarrow$ representa o termo de spin-órbita dependente de $\mathbf{k}$;

Como o termo H_{so} é muito maior que o termo $H_{kso}(\mathbf{k})$, vamos desprezar esse último termo.

Nossa intenção é tratar o Hamiltoniano 2.17 através da teoria de perturbações. Para isto é conveniente definir um ponto de expansão $\mathbf{k}_0$, de modo que o Hamiltoniano fique dividido em dois termos:

$$[H(\mathbf{k}_0) + H(\mathbf{k})] u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = E_n(\mathbf{k}) u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (2.19)$$

sendo

$$H(\mathbf{k}_0) = \frac{p^2}{2m} + V_{ef}(\mathbf{r}) + \frac{\hbar}{m} \mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{p} + \frac{\hbar^2 k_0^2}{2m} \quad (2.20)$$

e

$$H(\mathbf{k}) = \frac{\hbar}{m}(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0) \cdot \mathbf{p} + \frac{\hbar^2}{2m}(k^2 - k_0^2) + \frac{\hbar}{4m_0^2 c^2}(\nabla V_{ef} \times \mathbf{p}) \cdot \boldsymbol{\sigma}. \quad (2.21)$$

Para a representação matricial, escolhemos como base as funções de Luttinger-Kohn:²⁶

$$|n\mathbf{k}\rangle = e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}_0) \cdot \mathbf{r}} u_{n,\mathbf{k}_0}(\mathbf{r}). \quad (2.22)$$

Essa base forma um conjunto completo e ortonormal para os pontos $\mathbf{k}$. Utilizando as funções de base para calcular a equação 2.19 temos

$$\langle n\mathbf{k}_0 | E_n | n\mathbf{k} \rangle = \langle n\mathbf{k}_0 | (H(\mathbf{k}_0) + H(\mathbf{k})) | n\mathbf{k} \rangle \quad (2.23)$$

$$\begin{aligned} \langle n\mathbf{k}_0 | E_n | n\mathbf{k} \rangle = & \langle n\mathbf{k}_0 | \left[\frac{p^2}{2m} + V_{ef}(\mathbf{r}) \right] | n\mathbf{k} \rangle + \langle n\mathbf{k}_0 | \frac{\hbar}{m} \mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{p} | n\mathbf{k} \rangle \\ & + \langle n\mathbf{k}_0 | \frac{\hbar^2 k_0^2}{2m} | n\mathbf{k} \rangle + \langle n\mathbf{k}_0 | \frac{\hbar}{m} \mathbf{k} \cdot \mathbf{p} | n\mathbf{k} \rangle \\ & + \langle n\mathbf{k}_0 | \frac{\hbar^2}{2m} k^2 | n\mathbf{k} \rangle + \langle n\mathbf{k}_0 | \frac{\hbar}{4m_0^2 c^2} (\nabla V_{ef} \times \mathbf{p}) \cdot \boldsymbol{\sigma} | n\mathbf{k} \rangle. \end{aligned} \quad (2.24)$$

Para resolvermos a equação 2.24, vamos utilizar a teoria de perturbação independente do tempo através do método de Löwdin.⁵¹ Nesse formalismo, os estados são divididos em duas classes A e B. A classe A refere-se às funções que serão a base do Hamiltoniano matricial e a classe B às demais bandas.

Vamos denotar os estados de base que pertencem à classe A como $|\alpha\rangle$ e os que fazem parte da classe B como $|\beta\rangle$. Assim, o estado será a soma das duas categorias:

$$|n\mathbf{k}\rangle = \sum_{\alpha}^A C_{\alpha n}(\mathbf{k}) |\alpha\rangle + \sum_{\beta}^B C_{\beta n}(\mathbf{k}) |\beta\rangle. \quad (2.25)$$

A escolha dos estados de base da classe A depende da faixa de energia da estrutura de bandas que se deseja calcular.

Como a maioria dos semicondutores III-V são de *gap* direto e possuem o máximo da banda de valência e o mínimo da banda de condução no ponto Γ , vamos considerar a perturbação em torno do ponto Γ , de modo que, $H(\mathbf{k}_0)$ seja o termo não perturbado e $H(\mathbf{k})$ como o termo perturbativo. Assim, reescrevendo a equação 2.24 em termos de 2.25, calculamos os elementos da matriz considerando o termo de perturbação $\mathbf{k.p}$ até segunda ordem (com termo de spin-órbita expandido em primeira ordem).⁴⁹ Então

$$\begin{aligned} \langle \alpha | H | \alpha' \rangle = & E_{\alpha\alpha'} + \langle \alpha | \frac{\hbar}{m} \mathbf{k} \cdot \mathbf{p} | \alpha' \rangle + \langle \alpha | \frac{\hbar}{4m_0^2 c^2} (\nabla V_{ef} \times \mathbf{p}) \cdot \boldsymbol{\sigma} | \alpha' \rangle \\ & + \sum_{\beta} \frac{\langle \alpha | \frac{\hbar}{m} \mathbf{k} \cdot \mathbf{p} | \beta \rangle \langle \beta | \frac{\hbar}{m} \mathbf{k} \cdot \mathbf{p} | \alpha' \rangle}{E_{\alpha} - E_{\beta}}, \end{aligned} \quad (2.26)$$

com

$$E_{\alpha\alpha'} = E(0)\delta_{\alpha\alpha'} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0}\delta_{\alpha\alpha'}. \quad (2.27)$$

Ou seja, quando determinamos os autovalores de estados pertencentes à classe A, que contém os nossos estados alvo, consideramos os termos de interação destes com os estados da classe B. No entanto, desconsideramos os acoplamentos entre os estados da classe B com ela mesma.

A energia $E(0)\delta_{\alpha\alpha'}$ é proveniente do termo $H(\mathbf{k}_0)$, representando apenas uma constante aditiva.

Para determinar os elementos de matriz não é necessário calculá-los explicitamente, mas sim parametrizá-los. A parametrização desses elementos de matriz é feita através do uso de teoria de grupos e das simetrias do cristal.⁴⁹

2.3 Matrizes $\mathbf{k.p}$

Nas seções anteriores, definimos o formalismo e o que é a matriz $\mathbf{k.p}$. Nesta seção vamos apresentar as matrizes $\mathbf{k.p}$ resultantes da parametrização para os casos zinc blende e wurtzita. Iremos discutir dois modelos: o $\mathbf{k.p}$ 6×6 mais a banda de condução parabólica e o $\mathbf{k.p}$ 8×8 para cada uma das fases cristalinas.

2.3.1 Zinc blende

A região de interesse em semicondutores de *gap* direto, a classe A, inclui a última banda de valência, com três tipos de estado (buracos pesados, leves e split-off) e a primeira banda de condução. Esse modelo é conhecido como $\mathbf{k.p}$ 8×8 (ou como $\mathbf{k.p}$ oito bandas).⁷

Para calcular os elementos de matriz, equação 2.26, para a fase zinc blende, a base normalmente encontrada na literatura é

$$|X \uparrow\rangle, |Y \uparrow\rangle, |Z \uparrow\rangle, |X \downarrow\rangle, |Y \downarrow\rangle, |Z \downarrow\rangle, |S \uparrow\rangle, |S \downarrow\rangle. \quad (2.28)$$

Porém é conveniente descrever a matriz do zinc blende na base que diagonaliza o termo do acoplamento spin-órbita.^{6,26} Portanto, vamos definir essa base como o conjunto $\{|b_i\rangle\}$:

$$\begin{aligned} |b_1\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}|(X + iY) \uparrow\rangle & |b_2\rangle &= \frac{i}{\sqrt{6}}|(X + iY) \downarrow - 2Z \uparrow\rangle \\ |b_3\rangle &= \frac{1}{\sqrt{6}}|(X - iY) \uparrow + 2Z \downarrow\rangle & |b_4\rangle &= \frac{i}{\sqrt{2}}|(X - iY) \downarrow\rangle \\ |b_5\rangle &= \frac{1}{\sqrt{3}}|(X + iY) \downarrow + Z \uparrow\rangle & |b_6\rangle &= \frac{i}{\sqrt{3}}|(-X + iY) \uparrow + Z \downarrow\rangle \\ |b_7\rangle &= |S \uparrow\rangle & |b_8\rangle &= |S \downarrow\rangle \end{aligned} \quad (2.29)$$

Nessa base, o Hamiltoniano do modelo **k.p** 8×8 é dado por

$$\begin{pmatrix} Q & S & R & 0 & i\frac{S}{\sqrt{2}} & -i\sqrt{2}R & -iP_- & 0 \\ S^\dagger & T & 0 & R & i\frac{(T-Q)}{\sqrt{2}} & i\sqrt{\frac{2}{3}}S & \sqrt{\frac{2}{3}}P_z & -\frac{1}{\sqrt{3}}P_- \\ R^\dagger & 0 & T & -S & -i\sqrt{\frac{3}{2}}S^\dagger & i\frac{(T-Q)}{\sqrt{2}} & -\frac{i}{\sqrt{3}}P_+ & -i\sqrt{\frac{2}{3}}P_z \\ 0 & R^\dagger & -S^\dagger & Q & -i\sqrt{2}R^\dagger & -i\frac{S^\dagger}{\sqrt{2}} & 0 & -P_+ \\ -i\frac{S^\dagger}{\sqrt{2}} & -i\frac{(T-Q)^\dagger}{\sqrt{2}} & i\sqrt{\frac{3}{2}}S & i\sqrt{2}R & \frac{Q+T}{2} + \Delta & 0 & -\frac{i}{\sqrt{3}}P_z & -i\sqrt{\frac{2}{3}}P_- \\ i\sqrt{2}R^\dagger & -i\sqrt{\frac{3}{2}}S^\dagger & -i\frac{(T-Q)^\dagger}{\sqrt{2}} & i\frac{S}{\sqrt{2}} & 0 & \frac{Q+T}{2} + \Delta & \sqrt{\frac{2}{3}}P_+ & -\frac{1}{\sqrt{3}}P_z \\ -iP_- & \sqrt{\frac{2}{3}}P_z & \frac{i}{\sqrt{3}}P_- & 0 & \frac{i}{\sqrt{3}}P_z & \sqrt{\frac{2}{3}}P_- & E_c & 0 \\ 0 & -\frac{1}{\sqrt{3}}P_+ & i\sqrt{\frac{2}{3}}P_z & -P_- & i\sqrt{\frac{2}{3}}P_+ & -\frac{1}{\sqrt{3}}P_z & 0 & E_c \end{pmatrix} \quad (2.30)$$

E os termos são dados por

$$\begin{aligned} Q &= -(\tilde{\gamma}_1 + \tilde{\gamma}_2)(k_x^2 + k_y^2) - (\tilde{\gamma}_1 - 2\tilde{\gamma}_2)k_z^2 & T &= (\tilde{\gamma}_2 - \tilde{\gamma}_1)(k_x^2 + k_y^2) - (\tilde{\gamma}_1 + 2\tilde{\gamma}_2)k_z^2 \\ R &= \sqrt{3}[(2i\tilde{\gamma}_3k_xk_y) + \tilde{\gamma}_2(k_x^2 - k_y^2)] & S &= 2\sqrt{3}i\tilde{\gamma}_3k_z(k_x - ik_y) \\ E_c &= E_g + \tilde{e}k^2 & k_\pm &= k_x \pm ik_y \\ P_+ &= \frac{1}{\sqrt{2}}Pk_+ & P_- &= \frac{1}{\sqrt{2}}Pk_- \\ P_z &= Pk_z & k^2 &= k_x^2 + k_y^2 + k_z^2 \end{aligned} \quad (2.31)$$

Os parâmetros **k.p** são descritos como:⁵²

- $\tilde{\gamma}_{1,2,3}$: os parâmetros de massa efetiva das bandas de valência.
- P : o termo de interação de dipolo entre os estados da banda de valência e condução.
- $\tilde{e}$: o parâmetro de massa efetiva da banda de condução.
- Δ : o termo de interação spin-órbita.

Por outro lado, de acordo com o sistema que se pretende estudar, pode-se desconsiderar a interação entre as bandas de valência e condução, incluindo na classe A apenas os estados da banda de valência. Esse modelo é conhecido como **k.p** 6×6 (ou modelo **k.p** de seis bandas).⁷

Apesar desse modelo considerar apenas as bandas de valência na classe A, podemos incluir no modelo, como uma segunda classe A, as duas primeiras bandas de condução, considerando as bandas de valência e condução como independentes. Desse modo, o Hamiltoniano **k.p** 6×6 é visto como uma simplificação do Hamiltoniano 2.30, quando o termo P é nulo. Logo, obtemos o seguinte Hamiltoniano:

$$\begin{pmatrix}
Q & S & R & 0 & i\frac{S}{\sqrt{2}} & -i\sqrt{2}R & 0 & 0 \\
S^\dagger & T & 0 & R & i\frac{(T-Q)}{\sqrt{2}} & i\sqrt{\frac{3}{2}}S & 0 & 0 \\
R^\dagger & 0 & T & -S & -i\sqrt{\frac{3}{2}}S^\dagger & i\frac{(T-Q)}{\sqrt{2}} & 0 & 0 \\
0 & R^\dagger & -S^\dagger & Q & -i\sqrt{2}R^\dagger & -i\frac{S^\dagger}{\sqrt{2}} & 0 & 0 \\
-i\frac{S^\dagger}{\sqrt{2}} & -i\frac{(T-Q)^\dagger}{\sqrt{2}} & i\sqrt{\frac{3}{2}}S & i\sqrt{2}R & \frac{Q+T}{2} + \Delta & 0 & 0 & 0 \\
i\sqrt{2}R^\dagger & -i\sqrt{\frac{3}{2}}S^\dagger & -i\frac{(T-Q)^\dagger}{\sqrt{2}} & i\frac{S}{\sqrt{2}} & 0 & \frac{Q+T}{2} + \Delta & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & E_c & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & E_c
\end{pmatrix} \quad (2.32)$$

em que:

$$\begin{aligned}
Q &= -(\gamma_1 + \gamma_2)(k_x^2 + k_y^2) - (\gamma_1 - 2\gamma_2)k_z^2 & T &= (\gamma_2 - \gamma_1)(k_x^2 + k_y^2) - (\gamma_1 + 2\gamma_2)k_z^2 \\
R &= \sqrt{3} \left[(2i\gamma_3 k_x k_y) + \gamma_2(k_x^2 - k_y^2) \right] & S &= 2\sqrt{3}i\gamma_3 k_z(k_x - ik_y) \\
E_c &= E_g + ek^2 & k_+ &= k_x + ik_y \\
k^2 &= k_x^2 + k_y^2 + k_z^2 & k_- &= k_x - ik_y.
\end{aligned} \quad (2.33)$$

Como a classe A do Hamiltoniano 8×8 é diferente das classes A do Hamiltoniano 6×6 , os parâmetros são diferentes. Por este motivo, é conveniente definir uma notação. Os parâmetros denotados com $\sim$ são os do Hamiltoniano 8×8 . Quando não há $\sim$, são os parâmetros do Hamiltoniano 6×6 . No entanto, os parâmetros dos dois modelos não são independentes, sendo a relação entre eles dada, em primeira ordem de aproximação, por:⁴³

$$\begin{aligned}
\gamma_1 &= \tilde{\gamma}_1 + \frac{E_p}{3E_g} \\
\gamma_2 &= \tilde{\gamma}_2 + \frac{E_p}{6E_g} \\
\gamma_3 &= \tilde{\gamma}_3 + \frac{E_p}{6E_g} \\
e &= \tilde{e} + \frac{(E_g + \frac{2}{3}\Delta_{so})E_p}{(E_g + \Delta_{so})E_g} = \frac{1}{me^*} \\
E_p &= \frac{2m_0}{\hbar^2} P^2.
\end{aligned} \quad (2.34)$$

Nesse ponto, é interessante fazer uma análise dos materiais zinc blende no ponto Γ . O ordenamento crescente de energia é dado por:

- duas bandas *split-off* (SO) degeneradas;

- quatro bandas degeneradas, sendo duas bandas de buraco pesado (HH, do inglês *heavy-hole*) e duas de buraco leve (LH, do inglês *light-hole*);
- duas bandas de condução (CB, do inglês *conduction band*) degeneradas.

A diferença de energia entre as bandas SO e HH/LH no ponto Γ é o que define o parâmetro Δ .

2.3.2 Wurtzita

A simetria hexagonal da wurtzita, como visto na seção 2.1, dá origem a um campo cristalino induzindo um *splitting* nas bandas, o que não ocorre no zinc blende. Portanto, escolhemos representar a matriz **k.p** wurtzita na base que diagonaliza o termo de interação do campo cristalino, que denotaremos como o conjunto $\{|c_i\rangle\}$:⁴⁹

$$\begin{aligned}
 |c_1\rangle &= -\frac{1}{\sqrt{2}}|(X + iY) \uparrow\rangle & |c_2\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}|(X - iY) \uparrow\rangle \\
 |c_3\rangle &= |Z \uparrow\rangle & |c_4\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}|(X - iY) \downarrow\rangle \\
 |c_5\rangle &= -\frac{1}{\sqrt{2}}|(X + iY) \downarrow\rangle & |c_6\rangle &= |Z \downarrow\rangle \\
 |c_7\rangle &= i|S \uparrow\rangle & |c_8\rangle &= i|S \downarrow\rangle.
 \end{aligned} \tag{2.35}$$

Nessa base, o Hamiltoniano do modelo **k.p** 8×8 é escrito como

$$\begin{pmatrix}
 F & -K^\dagger & -H^\dagger & 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}}P_{2-} & 0 \\
 -K & G & H & 0 & 0 & \Delta & \frac{1}{\sqrt{2}}P_{2+} & 0 \\
 -H & H^\dagger & \lambda & 0 & \Delta & 0 & P_{1z} & 0 \\
 0 & 0 & 0 & F & -K & H & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}}P_{2+} \\
 0 & 0 & \Delta & -K^\dagger & G & -H^\dagger & 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}}P_{2-} \\
 0 & \Delta & 0 & H^\dagger & -H & \lambda & 0 & P_{1z} \\
 -\frac{1}{\sqrt{2}}P_{2+} & \frac{1}{\sqrt{2}}P_{2-} & P_{1z} & 0 & 0 & 0 & E_c & 0 \\
 0 & 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}}P_{2-} & -\frac{1}{\sqrt{2}}P_{2+} & P_{1z} & 0 & E_c
 \end{pmatrix} \tag{2.36}$$

Figura 3 – Comparação do ordenamento das bandas para a fase cristalina wurtzita na proximidade do ponto Γ para os materiais GaN e AlN.

Fonte: CHUANG;CHANG⁵³

Podemos diagonalizar analiticamente esse Hamiltoniano, encontrando as energias e as funções de onda. Como os autovalores são bidegenerados, cada autovalor está associado a dois autovetores, que denotaremos por $|\psi_1\rangle$ e $|\psi_2\rangle$. As energias e as funções de onda são mostradas na tabela 1. Os coeficientes a e b na tabela são determinados pela condição de normalização, sendo:

Tabela 1 – Energia e função de onda do Hamiltoniano wurtzita no ponto Γ .

Energia	$ \psi_1\rangle$	$ \psi_2\rangle$
$E_1 = \Delta_1 + \Delta_2$	$ c_1\rangle$	$ c_4\rangle$
$E_2 = \left(\frac{\Delta_1 - \Delta_2}{2}\right) + \sqrt{(\Delta_2 - \Delta_1)^2 + \Delta^2}$	$a c_2\rangle + b c_6\rangle$	$b c_3\rangle + a c_5\rangle$
$E_3 = \left(\frac{\Delta_1 - \Delta_2}{2}\right) - \sqrt{(\Delta_2 - \Delta_1)^2 + \Delta^2}$	$b c_2\rangle - a c_6\rangle$	$-a c_3\rangle + b c_5\rangle$

Fonte: Elaborado pelo autor

$$a = \frac{E_2}{\sqrt{E_2^2 + \Delta^2}} \quad (2.42)$$

$$b = \frac{\Delta}{\sqrt{E_2^2 + \Delta^2}} \quad (2.43)$$

Como conhecemos as composições das funções de onda e as energias no ponto Γ , podemos definir o ordenamento das bandas:⁵³

- HH - Possui apenas componentes $|X\rangle$ e $|Y\rangle$;
- LH - Possui componentes $|X\rangle$, $|Y\rangle$ e $|Z\rangle$ com predominância de $|X\rangle$ e $|Y\rangle$;
- Buraco cristalino (CH, do inglês *crystal-field split-off Hole*) - possui componentes $|X\rangle$, $|Y\rangle$ e $|Z\rangle$ com predominância de $|Z\rangle$;
- CB - possui apenas componentes S.

As energias no ponto Γ apresentadas na tabela 1 impõem uma relação entre Δ_1, Δ_2 e Δ_3 , de modo que as diferenças entre os autovalores da matriz 2.41 são utilizadas para determinar seus valores, através da solução do seguinte sistema:

$$\begin{cases} E_1 - E_2 = \frac{1}{2}(\Delta_1 + 3\Delta_2 - \sqrt{\Delta_1^2 - 2\Delta_1\Delta_2 + \Delta_2^2 + 8\Delta_3^2}) \\ E_1 - E_3 = \frac{1}{2}(\Delta_1 + 3\Delta_2 + \sqrt{\Delta_1^2 - 2\Delta_1\Delta_2 + \Delta_2^2 + 8\Delta_3^2}) \\ E_1 - E_4 = \Delta_1 + \Delta_2 - E_0 - E_g \\ E_2 - E_3 = \sqrt{\Delta_1^2 - 2\Delta_1\Delta_2 + \Delta_2^2 + 8\Delta_3^2} \\ E_2 - E_4 = (\frac{\Delta_1 - \Delta_2}{2}) + \sqrt{(\Delta_2 - \Delta_1)^2 + 2\Delta_3^2} - E_0 - E_g \\ E_3 - E_4 = (\frac{\Delta_1 - \Delta_2}{2}) - \sqrt{(\Delta_2 - \Delta_1)^2 + 2\Delta_3^2} - E_0 - E_g \end{cases} \quad (2.44)$$

onde E_1, E_2, E_3 e E_4 são respectivamente as bandas HH, LH, CH e CB. Todavia, a solução do sistema 2.44 é indeterminada, pois algumas equações são combinações lineares de outras. Para contornar esta situação, podemos utilizar a aproximação cúbica, para a fase cristalina wurtzita.

A aproximação cúbica se baseia no fato de que a wurtzita, na direção perpendicular à base, como ilustrada na figura 2a), corresponde à direção $[1\ 1\ 1]$ do zinc blende. A partir da análise dessas direções, é possível inferir os parâmetros **k.p** da wurtzita utilizando a fase cristalina zinc blende do mesmo composto.

A aproximação cúbica pode ser acompanhada em detalhes nas referências 48 e 54. Nesse trabalho iremos considerar, dessa aproximação, apenas a relação entre Δ_2 e Δ_3 , sendo $\Delta_3 = \Delta_2$. Esta relação é suficiente para determinar os valores de Δ_1, Δ_2 e Δ_3 a partir do sistema de equações 2.44.

3 Método de *fitting* dos Parâmetros **k.p**

Neste capítulo propomos um novo método* para estimar os parâmetros **k.p** a partir de estruturas de bandas pré-existent. Inicialmente descreveremos o método de modo geral para qualquer Hamiltoniano **k.p**, e não apenas para os descritos no capítulo 2. Posteriormente, particularizaremos o método para os Hamiltonianos zinc blende (2.30 e 2.32) e wurtzita (2.36 e 2.38).

3.1 O método de *fitting*

Nessa seção vamos demonstrar uma relação entre os elementos de uma matriz e seus autovalores. A partir dessa relação vamos derivar o método de *fitting*, aplicando-o para o caso geral de uma matriz **k.p**.

3.1.1 Relação entre os elementos de uma matriz e seus autovalores

Considere uma matriz quadrada $n \times n$, diagonalizável, da qual se conheçam os autovalores, mas sem conhecer os seus elementos:

$$A = \begin{pmatrix} a_{11} & \dots & a_{1i} & \dots & a_{1n} \\ \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{i1} & \dots & a_{ii} & \dots & a_{in} \\ \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{n1} & \dots & a_{ni} & \dots & a_{nn} \end{pmatrix}. \quad (3.1)$$

Podemos obter a equação secular† da matriz A através do determinante

$$\begin{aligned} \det(A - \epsilon I) &= 0 \Rightarrow \\ c_n(a_{11}, \dots, a_{nn})\epsilon^n + c_{n-1}(a_{11}, \dots, a_{nn})\epsilon^{n-1} + \dots + c_1(a_{11}, \dots, a_{nn})\epsilon + c_0(a_{11}, \dots, a_{nn}) &= 0, \end{aligned} \quad (3.2)$$

com I sendo a matriz identidade, ϵ o autovalor e c_i os coeficientes da equação secular que são funções dos elementos da matriz A . A equação secular deve ser satisfeita para todos os n autovalores, gerando um sistema de equações. Notamos ao montar o sistema que os coeficientes c_i são os mesmos, independentemente dos autovalores. Temos então a

* método de *fitting* desenvolvido pelo grupo: Carlos M. O. Bastos, Tiago Campos, Paulo E. Faria Junior e Guilherme M. Sipahi

† Também conhecida como polinômio característico

seguinte matriz:

$$\begin{pmatrix} 1 & \epsilon_1 & \dots & \epsilon_1^i & \dots & \epsilon_1^n \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 1 & \epsilon_i & \dots & \epsilon_i^i & \dots & \epsilon_i^n \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 1 & \epsilon_n & \dots & \epsilon_n^i & \dots & \epsilon_n^n \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_0 \\ c_1 \\ \vdots \\ c_i \\ \vdots \\ c_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (3.3)$$

Podemos agora resolver o sistema, encontrando os coeficientes c_i em termos dos autovalores ϵ_i . Denotaremos como c' as funções resultantes do sistema em termos dos autovalores:

$$\begin{cases} c_0 = c'_0(\epsilon_1, \epsilon_2, \dots, \epsilon_n) \\ c_1 = c'_1(\epsilon_1, \epsilon_2, \dots, \epsilon_n) \\ \vdots \\ c_n = c'_n(\epsilon_1, \epsilon_2, \dots, \epsilon_n). \end{cases} \quad (3.4)$$

Como os autovalores são conhecidos *a priori*, podemos então encontrar o valor numérico de cada coeficiente.

Através da equação secular 3.2, torna-se também conhecida a forma analítica dos coeficientes, que denotaremos como $c_0(a_{11}, \dots, a_n)$. Como ambas as formas representam o mesmo coeficiente, temos uma relação entre os autovalores e os elementos do Hamiltoniano:

$$\begin{cases} c_0(a_{11}, \dots, a_n) = c'_0(\epsilon_1, \epsilon_2, \dots, \epsilon_n) \\ c_1(a_{11}, \dots, a_n) = c'_1(\epsilon_1, \epsilon_2, \dots, \epsilon_n) \\ \vdots \\ c_n(a_{11}, \dots, a_n) = c'_n(\epsilon_1, \epsilon_2, \dots, \epsilon_n) \end{cases} \quad (3.5)$$

Essa relação é exata e podemos determinar os elementos da matriz através da solução desse sistema (quando possível). Neste estudo vamos utilizar duas definições provenientes da relação 3.5, de modo que denominaremos os coeficientes que possuem a forma analítica (lado esquerdo da igualdade) de *funções analíticas*, e a forma dos autovalores (lado direito da igualdade) de *funções numéricas*, e iremos denotá-las com os super-índices a e n , respectivamente.

Até aqui tratamos o caso de uma matriz diagonalizável qualquer e obtivemos uma relação entre os elementos de matriz e seus autovalores. Vamos agora descrever o método de *fitting* considerando um Hamiltoniano **k.p** generalizado.

3.1.2 Método de *fitting* para um Hamiltoniano $\mathbf{k.p}$

Considere uma estrutura de bandas pré-calculada para um certo material, a qual vamos nos referir como *estrutura de bandas alvo*, e um Hamiltoniano $\mathbf{k.p}$ de n bandas com os termos de spin-órbita (dependentes ou não de $\mathbf{k}$) para a certa fase cristalina desse material.

Note que os elementos do Hamiltoniano, equação 2.26, são funções de $\mathbf{k}$ e dos parâmetros $\mathbf{k.p}$ (denotados pelo conjunto $\{p\}$). Dessa maneira, escrevemos a matriz 2.26 da seguinte maneira:

$$H_{kp} = \begin{pmatrix} \alpha_{11}(\mathbf{k}, \{p\}) & \dots & \alpha_{1i}(\mathbf{k}, \{p\}) & \dots & \alpha_{1n}(\mathbf{k}, \{p\}) \\ \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \alpha_{1i}^\dagger(\mathbf{k}, \{p\}) & \dots & \alpha_{ii}(\mathbf{k}, \{p\}) & \dots & \alpha_{in}(\mathbf{k}, \{p\}) \\ \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \alpha_{1n}^\dagger(\mathbf{k}, \{p\}) & \dots & \alpha_{in}^\dagger(\mathbf{k}, \{p\}) & \dots & \alpha_{nn}(\mathbf{k}, \{p\}) \end{pmatrix}, \quad (3.6)$$

cujas equação secular é dada por:

$$\begin{aligned} \det(H_{kp} - \epsilon I) &= 0 \Rightarrow \\ c_n(\alpha_{11}(\mathbf{k}, \{p\}), \dots, \alpha_{nn}(\mathbf{k}, \{p\}))\epsilon^n &+ c_{n-1}(\alpha_{11}(\mathbf{k}, \{p\}), \dots, \alpha_{nn}(\mathbf{k}, \{p\}))\epsilon^{n-1} + \dots + \\ c_1(\alpha_{11}(\mathbf{k}, \{p\}), \dots, \alpha_{nn}(\mathbf{k}, \{p\}))\epsilon &+ c_0(\alpha_{11}(\mathbf{k}, \{p\}), \dots, \alpha_{nn}(\mathbf{k}, \{p\})) = 0. \end{aligned} \quad (3.7)$$

Como queremos utilizar a relação 3.5 para determinar os parâmetros $\mathbf{k.p}$, precisamos definir as funções analíticas e numéricas. Notamos que os autovalores do Hamiltoniano são dependentes de $\mathbf{k}$, como mostra a equação 2.19, o que implica que as funções numéricas também serão dependentes de $\mathbf{k}$. Assim reescrevemos a equação 3.4 como

$$\begin{cases} c_0^{fn}(\mathbf{k}) = c'_0(\epsilon_1(\mathbf{k}), \epsilon_2(\mathbf{k}), \dots, \epsilon_n(\mathbf{k})) \\ c_1^{fn}(\mathbf{k}) = c'_1(\epsilon_1(\mathbf{k}), \epsilon_2(\mathbf{k}), \dots, \epsilon_n(\mathbf{k})) \\ \vdots \\ c_n^{fn}(\mathbf{k}) = c'_n(\epsilon_1(\mathbf{k}), \epsilon_2(\mathbf{k}), \dots, \epsilon_n(\mathbf{k})) \end{cases} \quad (3.8)$$

Por um lado, supondo que o Hamiltoniano $\mathbf{k.p}$ reproduza exatamente a estrutura de bandas alvo, nós identificamos os autovalores dependentes de $\mathbf{k}$ como as bandas dessa estrutura. Portanto, uma vez conhecidos os autovalores, podemos calcular as funções numéricas.

Por outro lado, a partir da equação secular 3.7, nós identificamos as funções ana-

líticas como os coeficientes desse polinômio, ou seja:

$$\begin{cases} c_0^{fa} = c_0(\mathbf{k}, \{p\}) \\ c_1^{fa} = c_1(\mathbf{k}, \{p\}) \\ \vdots \\ c_n^{fa} = c_n(\mathbf{k}, \{p\}). \end{cases} \quad (3.9)$$

Como conhecemos as funções analíticas, numéricas e a igualdade entre elas, dada pela equação 3.5, realizamos o *fitting* das funções analíticas nas funções numéricas e determinamos, assim, os parâmetros **k.p**. O diagrama de blocos do método está descrito na figura 4.

Figura 4 – Algoritmo do método de *fitting* dos parâmetros **k.p**.

Fonte: Elaborado pelo autor

Até aqui fizemos um tratamento geral do método de *fitting*. A partir da próxima seção vamos especificá-lo para os Hamiltonianos **k.p** nas fases cristalinas zinc blende e wurtzita descritos na seção 2.3. Entretanto, nos limitaremos a descrever as funções analíticas e numéricas apenas para o Hamiltoniano 6×6 , por serem mais sucintas. As funções do modelo de 8 bandas se encontram no apêndice B.

3.2 Funções analíticas e numéricas do Hamiltoniano 6×6 zinc blende

Antes de derivarmos as funções analíticas e numéricas é conveniente definirmos certas direções da FBZ onde aplicaremos o método de *fitting*. Escolhemos três direções de alta simetria: $\Gamma - X$, $\Gamma - K$ e $\Gamma - L$, sendo essas direções mostradas na figura 1b). O motivo da escolha dessas direções se deve ao fato de que uma única direção pode não apresentar todos os parâmetros $\mathbf{k.p}$ existentes. Por exemplo, a direção $\Gamma - L$ é descrita apenas pelos parâmetros γ_1 e γ_3 , sendo necessário usar outras direções para calcular o γ_2 . Com as três direções escolhidas é possível determinar todos os parâmetros.

Nesta seção, analisaremos a equação secular do Hamiltoniano 2.32 e, para simplificar a notação, denotaremos os coeficientes da equação secular com letras gregas. A equação secular é dada por:

$$\begin{aligned} \det(H - \epsilon I) &\Rightarrow \\ \{ [\epsilon + \lambda(\mathbf{k}, e)] [\epsilon^3 + \alpha(\mathbf{k}, \gamma_1, \gamma_2, \gamma_3, \Delta)\epsilon^2 + \beta(\mathbf{k}, \gamma_1, \gamma_2, \gamma_3, \Delta)\epsilon + \chi(\mathbf{k}, \gamma_1, \gamma_2, \gamma_3, \Delta)] \}^2 &= 0 \\ \Rightarrow [\epsilon + \lambda(\mathbf{k}, e)] [\epsilon^3 + \alpha(\mathbf{k}, \gamma_1, \gamma_2, \gamma_3, \Delta)\epsilon^2 + \beta(\mathbf{k}, \gamma_1, \gamma_2, \gamma_3, \Delta)\epsilon + \chi(\mathbf{k}, \gamma_1, \gamma_2, \gamma_3, \Delta)] &= 0. \end{aligned} \quad (3.10)$$

A equação 3.10 possui quatro coeficientes, já que o Hamiltoniano 2.32 possui 8 autovalores, degenerados dois a dois. Como estamos analisando o Hamiltoniano 6×6 , o termo referente à banda de condução aparece fatorado, visto que não existe acoplamento entre as bandas de valência e de condução.

Para demonstrar o passo a passo da aplicação do método de *fitting*, iremos utilizar como exemplo a direção $\Gamma - X$ ($k_x = k_{\Gamma X}$, $k_y = 0$ e $k_z = 0$). Como cada direção apresenta diferentes formas funcionais para os coeficientes da equação secular, vamos denotar as variáveis com o subíndice da direção de alta simetria considerada.

Como a equação secular 3.10 possui dois fatores, obtemos duas possibilidades para que a mesma seja satisfeita, ou seja,

$$-\epsilon + E_g + ek^2 = 0 \quad (3.11)$$

ou

$$\begin{aligned} \epsilon^3 + \underbrace{(\Delta_{so} + 3\gamma_1 k_{\Gamma X}^2)}_{\alpha_{\Gamma X}^{fa}} \epsilon^2 + \underbrace{\left[2\Delta_{so}\gamma_1 k_{\Gamma X}^2 + (3\gamma_1^2 - 12\gamma_2^2) k_{\Gamma X}^4 \right]}_{\beta_{\Gamma X}^{fa}} \epsilon + \underbrace{(\Delta_{so}\gamma_1^2 - 4\Delta_{so}\gamma_2^2) k_{\Gamma X}^4 + (\gamma_1^3 - 12\gamma_1\gamma_2^2 + 16\gamma_2^3) k_{\Gamma X}^6}_{\chi_{\Gamma X}^{fa}} &= 0. \end{aligned} \quad (3.12)$$

Através da equação 3.11, determinamos a forma funcional do autovalor referente à banda CB, sendo esta dada por

$$\epsilon = E_g + ek^2. \quad (3.13)$$

Assim podemos fazer o *fitting* da equação 3.13 diretamente na banda CB e determinar o parâmetro e .

Já o segundo termo da equação 3.10 não possui uma forma funcional para os autovalores, sendo necessário definir as funções analíticas e numéricas para determinar os parâmetros **k.p**.

Portanto, utilizando a teoria desenvolvida na seção 3.1.2, as funções analíticas são os coeficientes $\alpha_{\Gamma X}^{fa}$, $\beta_{\Gamma X}^{fa}$ e $\chi_{\Gamma X}^{fa}$ da equação 3.12, enquanto as funções numéricas são determinadas pelo sistema linear

$$\begin{pmatrix} 1 & \epsilon_1 & \epsilon_1^2 & \epsilon_1^3 \\ 1 & \epsilon_2 & \epsilon_2^2 & \epsilon_2^3 \\ 1 & \epsilon_3 & \epsilon_3^2 & \epsilon_3^3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \chi_{\Gamma X}^{fn} \\ \beta_{\Gamma-X}^{fn} \\ \alpha_{\Gamma X}^{fn} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad (3.14)$$

cujas soluções são

$$\begin{aligned} \alpha_{\Gamma X}^{fn} &= -\epsilon_1(k_{\Gamma X}) - \epsilon_2(k_{\Gamma X}) - \epsilon_3(k_{\Gamma X}), \\ \beta_{\Gamma-X}^{fn} &= \epsilon_2(k_{\Gamma X})\epsilon_3(k_{\Gamma X}) + \epsilon_1(k_{\Gamma X})\epsilon_2(k_{\Gamma X}) + \epsilon_1(k_{\Gamma X})\epsilon_3(k_{\Gamma X}), \\ \chi_{\Gamma X}^{fn} &= -\epsilon_1(k_{\Gamma X})\epsilon_2(k_{\Gamma X})\epsilon_3(k_{\Gamma X}). \end{aligned} \quad (3.15)$$

Note que para calcular as funções numéricas não é preciso saber qual banda é representada pelo autovalor ϵ_1 , ϵ_2 ou ϵ_3 , pois as combinações são simétricas, ou seja, se trocarmos ϵ_i por ϵ_j não há alteração do valor da função para um mesmo $k_{\Gamma X}$.

Resumindo, para a direção $\Gamma - X$, temos as funções analíticas dadas por

$$\begin{aligned} \alpha_{\Gamma X}^{fa} &= \Delta_{so} + 3\gamma_1 k_{\Gamma X}^2 \\ \beta_{\Gamma X}^{fa} &= 2\Delta_{so}\gamma_1 k_{\Gamma X}^2 + (3\gamma_1^2 - 12\gamma_2^2) k_{\Gamma X}^4 \\ \chi_{\Gamma X}^{fa} &= (\Delta_{so}\gamma_1^2 - 4\Delta_{so}\gamma_2^2) k_{\Gamma X}^4 + (\gamma_1^3 - 12\gamma_1\gamma_2^2 + 16\gamma_2^3) k_{\Gamma X}^6 \end{aligned} \quad (3.16)$$

e as funções numéricas dadas pela equação 3.15.

Percebemos que a forma do sistema 3.14 é a mesma para todas as direções. Consequentemente a combinação entre os autovalores também será a mesma. Isso implica que a diferença entre as funções numéricas de uma dada direção em relação às outras será

apenas devido às energias da estrutura de bandas para essa direção. Logo, a forma geral das funções analíticas será

$$\begin{aligned}\alpha^{fn} &= -\epsilon_1(k) - \epsilon_2(k) - \epsilon_3(k) \\ \beta^{fn} &= \epsilon_2(k)\epsilon_3(k) + \epsilon_1(k)\epsilon_2(k) + \epsilon_1(k)\epsilon_3(k) \\ \chi^{fn} &= -\epsilon_1(k)\epsilon_2(k)\epsilon_3(k)\end{aligned}\tag{3.17}$$

Para as demais direções seguiremos o mesmo raciocínio utilizado na direção $\Gamma - X$. Como as funções numéricas possuem a mesma forma para todas as outras direções, vamos nos limitar a apresentar apenas as funções analíticas.

Na direção $\Gamma - K$, as funções são dadas por

$$\begin{aligned}\alpha_{\Gamma K}^{fa} &= [\gamma_1 - 2\gamma_2 + 2(\gamma_1 + \gamma_2)] k_{\Gamma K}^2 + \Delta_{so} \\ \beta_{\Gamma K}^{fa} &= [\gamma_1^2 + 2\gamma_1\gamma_2 + \gamma_2^2 + 2(\gamma_1 - 2\gamma_2)(\gamma_1 + \gamma_2) - 9\gamma_3^2] k_{\Gamma K}^4 + 2\gamma_1\Delta_{so}k_{\Gamma K}^2 \\ \chi_{\Gamma K}^{fa} &= (\gamma_1 - 2\gamma_2)(\gamma_1^2 + 2\gamma_1\gamma_2 + \gamma_2^2 - 9\gamma_3^2)k_{\Gamma K}^6 + \Delta_{so}(\gamma_1^2 - \gamma_2^2 - 3\gamma_3^2)k_{\Gamma K}^4.\end{aligned}\tag{3.18}$$

E, para a direção $\Gamma - L$, obtemos

$$\begin{aligned}\alpha_{\Gamma L}^{fa} &= -[\gamma_1 - 2\gamma_3] k_{\Gamma L}^2 \\ \beta_{\Gamma L}^{fa} &= \Delta_{so} + 2(\gamma_1 + \gamma_3)k_{\Gamma L}^2 \\ \chi_{\Gamma L}^{fa} &= \Delta_{so}(\gamma_1 + 2\gamma_3)k_{\Gamma L}^2 + (\gamma_1^2 + 2\gamma_1\gamma_3 - 8\gamma_3^2)k_{\Gamma L}^4.\end{aligned}\tag{3.19}$$

3.3 Funções analíticas e numéricas do Hamiltoniano 6×6 wurtzita

Vamos especificar o método de *fitting* para a fase cristalina wurtzita. O primeiro passo é escolher as direções que serão utilizadas pelo método de *fitting*, sendo que, nesse caso escolhemos três direções de alta simetria: $\Gamma - A$, $\Gamma - K$ e $\Gamma - H$, que estão representadas na figura 2b). A escolha também se deve ao fato de que nem todos os parâmetros $\mathbf{k.p}$ estão presentes em uma única direção, sendo necessário o uso de mais direções para determiná-los.

Partindo do Hamiltoniano $\mathbf{k.p}$ 6×6 , dado pela equação 2.38, calculamos a sua

equação secular:

$$\begin{aligned} & \{[\epsilon - \Omega(\mathbf{k}, e_1, e_2)][\epsilon^3 + \Theta(\mathbf{k}, A_1, \dots, A_6, \Delta_1, \dots, \Delta_3)\epsilon^2 + \\ & \Lambda(\mathbf{k}, A_1, \dots, A_6, \Delta_1, \dots, \Delta_3)\epsilon + \Xi(\mathbf{k}, A_1, \dots, A_6), \Delta_1, \dots, \Delta_3]\}^2 = 0 \\ & \Rightarrow [\epsilon - \Omega(\mathbf{k}, e_1, e_2)][\epsilon^3 + \Theta(\mathbf{k}, A_1, \dots, A_6, \Delta_1, \dots, \Delta_3)\epsilon^2 + \\ & \Lambda(\mathbf{k}, A_1, \dots, A_6, \Delta_1, \dots, \Delta_3)\epsilon + \Xi(\mathbf{k}, A_1, \dots, A_6), \Delta_1, \dots, \Delta_3] = 0. \end{aligned} \quad (3.20)$$

A equação 3.20 possui apenas quatro coeficientes (Θ , Λ , Ξ , Ω), já que o Hamiltoniano 2.38 possui 8 autovalores degenerados dois a dois.

Novamente, o autovalor referente à banda CB aparece fatorado, podendo ser tratado de maneira análoga ao que foi feito no caso do zinc blende. Ou seja, podemos determinar e_1 e e_2 através de um *fitting* entre a forma funcional Ω proveniente do primeiro termo da equação 3.20 e a banda CB.

Para o segundo termo da equação 3.20, é necessário definir as funções numéricas e analíticas, pois estas não possuem uma forma funcional para os autovalores. O procedimento para obter tais funções é análogo ao apresentado no caso zinc blende, de modo que, vamos nos limitar a apresentar as funções analíticas e a forma geral das funções numéricas.

A forma geral das funções numéricas é dada por

$$\begin{aligned} \Theta^{fn} &= -\epsilon_1 - \epsilon_2 - \epsilon_3 \\ \Lambda^{fn} &= \epsilon_2\epsilon_3 + \epsilon_1\epsilon_2 + \epsilon_1\epsilon_3 \\ \Xi^{fn} &= -\epsilon_1\epsilon_2\epsilon_3. \end{aligned} \quad (3.21)$$

As funções analíticas para a direção $\Gamma - A$ serão

$$\begin{aligned} \Theta_{\Gamma-A}^{fa} &= -3A_1k_{\Gamma A}^2 - 2A_3k_{\Gamma A}^2 - 2\Delta_1 \\ \Lambda_{\Gamma-A}^{fa} &= [\Delta_1 + (A_1 + A_3)k_{\Gamma A}^2] [\Delta_1 + (3A_1 + A_3)k_{\Gamma A}^2] + -\Delta_2^2 - 2\Delta_3^2 \\ \Xi_{\Gamma-A}^{fa} &= (A_1 + A_3)k_{\Gamma A}^2 + A_1k_{\Gamma A}^2[\Delta_1 - \Delta_2 + (A_1 + A_3)k_{\Gamma A}^2] - \Delta_1 + \Delta_2 - 2\Delta_3^2. \end{aligned} \quad (3.22)$$

Para a direção $\Gamma - K$,

$$\begin{aligned}\Theta_{\Gamma-K}^{fa} &= -2\Delta_1 - (3A_2 + 2A_4)k_{\Gamma K}^2 \\ \Lambda_{\Gamma-K}^{fa} &= \Delta_1^2 - \Delta_2^2 - 2\Delta_3^2 + 2(2A_2 + A_4)\Delta_1 k_{\Gamma K}^2 + (A_2 + A_4)(3A_2 + A_4 - A_5^2)k_{\Gamma K}^4 \\ \Xi_{\Gamma-K}^{fa} &= 2(\Delta_1 + \Delta_2)\Delta_3^2 + (A_2(-\Delta_1^2 + \Delta_2^2) + 2(A_2 + A_4)\Delta_3^2)k_{\Gamma K}^2 - 2A_2(A_2 + A_4)\Delta_1 k_{\Gamma K}^4 - \\ &\quad A_2(A_2 + A_4 - A_5)(A_2 + A_4 + A_5)k_{\Gamma K}^6.\end{aligned}\tag{3.23}$$

E, para a direção $\Gamma - H$ obtemos

$$\begin{aligned}\Theta_{\Gamma-H}^{fa} &= -2\Delta_1 - k_{\Gamma H}^2((3A_2 + 2A_4)\cos^2(\theta) + (3A_1 + 2A_3)\sin^2(\theta)) \\ \Lambda_{\Gamma-H}^{fa} &= \Delta_1^2 + \Delta_2^2 + 2\Delta_3^2 + k_{\Gamma H}^4(-((A_2 + A_4)(3A_2 + A_4) - A_5^2)\cos^4(\theta) + \\ &\quad 2(3A_1A_2 + 2A_2A_3 + 2A_1A_4 + A_3A_4 - A_6^2)\cos^2(\theta)\sin^2(\theta) + \\ &\quad (A_1 + A_3)(3A_1 + A_3)\sin^4(\theta)) - 2\Delta_1 k_{\Gamma H}^2((2A_2 + A_4)\cos^2(\theta))^2 \\ \Xi_{\Gamma-H}^{fa} &= 2\Delta_2\Delta_3^2 + (-2(A_1 + A_3)\Delta_3^2 - k_{\Gamma H}^2 - 2(A_2 + A_4)\cos^2(\theta)\Delta_3^2 A_2(A_2 + A_4 - A_5) \\ &\quad (A_2 + A_4 + A_5)\cos^6(\theta)k_{\Gamma H}^4 + (2A_2A_3(A_2 + A_4) + \Delta_2^2 k_{\Gamma H}^2(A_2\cos^2(\theta) + A_1\sin^2(\theta)) + \\ &\quad A_1((A_2 + A_4)(3A_2 + A_4) - A_5^2) - 2(A_2 + A_4 - A_5)A_6^2)\cos^4(\theta)k_{\Gamma H}^4]\sin^2(\theta) + \\ &\quad (A_1 + A_3)(3A_1A_2 + A_2A_3 + 2A_1A_4 - 2A_6^2)\cos^2(\theta)k_{\Gamma H}^4\sin^4(\theta) + \\ &\quad \Delta_2^2 k_{\Gamma H}^2(A_2\cos^2(\theta) + A_1(A_1 + A_3)^2 k_{\Gamma H}^4\sin^6(\theta)) - \Delta_1^2 k_{\Gamma H}^2(A_2\cos^2(\theta) + A_1\sin^2(\theta)) + \\ &\quad (2A_1A_2 + A_2A_3 + A_1A_4 - A_6^2)\cos^2(\theta)\sin^2(\theta) - \\ &\quad 2\Delta_1(-\Delta_3^2 + k^4(A_2(A_2 + A_4)\cos^4(\theta) + \\ &\quad A_1(A_1 + A_3)\sin^4(\theta))).\end{aligned}\tag{3.24}$$

A direção $\Gamma - H$ depende do ângulo θ entre os planos k_x e k_z , determinado pelos parâmetros de rede a e c através da relação

$$\theta = \arccos\left(\frac{1}{\sqrt{1 + \frac{9}{16}\left(\frac{a}{c}\right)^2}}\right).\tag{3.25}$$

Até aqui tratamos de como obter as funções analíticas e numéricas que serão utilizadas no *fitting*. Na próxima seção mostraremos como realizamos o *fitting* e determinamos os parâmetros **k.p.**

3.4 Fitting e cálculo dos parâmetros

Como mostrado no capítulo 2, alguns parâmetros já são conhecidos *a priori* a partir da análise do ponto Γ (Δ e E_g para o zinc blende; Δ_1 , Δ_2 , Δ_3 , E_0 e E_g para a wurtzita). Tais parâmetros são dados de entrada para o *fitting* das funções analíticas nas funções numéricas. Implementamos o método proposto usando a função NonLinearModelFit[] do *software* Mathematica.

Testamos duas abordagens para o *fitting*: a) ajuste de cada função separadamente e b) ajuste simultâneo das funções. A abordagem b) nos proporcionou resultados melhores, visto que conseguimos fitar todos os coeficientes de uma maneira unívoca. Logo, os parâmetros obtidos nessa abordagem são os que melhor descrevem a estrutura de bandas em todas as direções consideradas.

Não existe um limite teórico bem estabelecido para até qual porcentagem da estrutura de bandas em torno do ponto Γ o método **k.p** é válido, visto que o número de bandas consideradas na classe A e a ordem do acoplamento entre elas alteram essa porcentagem.^{?,3,55–61}

Além disso, os principais métodos para se obter os parâmetros **k.p** na literatura vêm de métodos experimentais ou através das massas efetivas calculadas a partir de um *fitting* parabólico muito próximo do ponto Γ . Isso implica que esses parâmetros **k.p** não possuem validade definida e o uso destes para além das regiões que apresentam não-parabolicidade (espalhamento de banda) não é indicado.

Como o método de *fitting* proposto depende da porcentagem da banda utilizada, os parâmetros obtidos podem variar, ou seja, obtemos conjuntos de parâmetros diferentes à medida em que variamos a região de *fitting*. Para analisar qual conjunto de parâmetros se adequa melhor a qual porcentagem propomos, também, um método de pós-*fitting* baseado na medida de χ^2 , que será descrito na próxima seção.

3.5 Pós *fitting*: análise χ_n^2

Uma vez obtidos diversos conjuntos de parâmetros em diferentes regiões em torno do ponto Γ , devemos verificar se os conjuntos obtidos reproduzem a estrutura de bandas alvo. Logo, é conveniente definir uma medida quantitativa para avaliar os diversos conjuntos de parâmetros.

Neste trabalho consideramos a grandeza χ_n^2 normalizada como unidade de medida para os parâmetros:

$$\chi_n^2 = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \frac{(O_j - E_j)^2}{E_j}, \quad (3.26)$$

com O_j sendo os dados observados, E_j os dados esperados pelo modelo e N o número

de pontos. Seu valor nos diz o quanto os dados observados se aproximam dos esperados: quando menor o valor de χ_n^2 , melhor o ajuste.⁶²

Para o caso do *fitting*, vamos considerar como dados esperados a estrutura de bandas alvo e como dados observados a estrutura de bandas resultante da diagonalização usando um determinado conjunto de parâmetros obtidos através do *fitting*, que iremos definir como *estrutura de bandas do fitting*.

O cálculo do valor de χ_n^2 é realizado comparando as energias, banda a banda, entre a estrutura de bandas alvo e a do *fitting*. A somatória definida em 3.26 será feita sobre todos os pontos $\mathbf{k}$, sobre todas as bandas e sobre todas as direções, ou seja,

$$\chi_n^2 = \frac{1}{N_t} \sum_n \sum_i \sum_j \frac{\left(\epsilon_{in}^f(\mathbf{k}_j) - \epsilon_{in}^a(\mathbf{k}_j) \right)^2}{\epsilon_{in}^a(\mathbf{k}_j)}, \quad (3.27)$$

sendo ϵ^a e ϵ^f as energias da estrutura de bandas alvo e do *fitting*, respectivamente. A somatória em j é sobre todos os pontos $\mathbf{k}$, a somatória em i é sobre todas as bandas, a somatória em n é sobre todas as direções utilizadas no *fitting* e N_t é o número total de pontos utilizados no cálculo do χ_n^2 . A normalização é necessária para compararmos as diferentes regiões de *fitting*.

Uma vez definida a unidade de medida, propomos o seguinte algoritmo para analisar os diversos conjuntos de parâmetros:

- escolhemos uma determinada região em torno do ponto Γ que desejamos descrever com o modelo $\mathbf{k.p}$;
- calculamos o χ_n^2 , do ponto Γ até a região escolhida, para todas as estruturas de bandas diagonalizadas pelos conjuntos de parâmetros obtidos pelo *fitting*;
- recomendamos o conjunto de parâmetros para a região escolhida como sendo aquele que obteve o menor valor de χ_n^2 .

4 Teoria do Funcional da Densidade

No capítulo 3, mostramos como obter parâmetros $\mathbf{k}, \mathbf{p}$ a partir de uma dada estrutura de bandas pré-calculada. Nesse trabalho, optamos em utilizar estruturas de bandas obtidas via Teoria do Funcional da Densidade (DFT, do inglês *density functional theory*). A intenção desse capítulo é descrever os princípios desta teoria.

4.1 Teoremas de Hohenberg-Kohn

Durante a década de 1960, W. Kohn e P. Hohenberg demonstraram dois teoremas que se tornaram as bases do que mais tarde ficou conhecido como DFT.^{5,50}

Teorema 1 *O potencial externo $V_{ext}(\mathbf{r})$ sobre os elétrons é um funcional único da densidade.*

Corolário do teorema 1 *Se o Hamiltoniano está completamente definido, exceto por um deslocamento rígido na energia e todos os estados estão determinados (fundamental e excitados), então todas as propriedades do sistema dependem apenas da densidade eletrônica do estado fundamental.*

Teorema 2 *Considere um funcional universal para a energia $E[\rho_0]$ válido para qualquer potencial $V_{ext}(\mathbf{r})$. Existe um potencial particular $V'_{ext}(\mathbf{r})$ em que o funcional da energia é um mínimo global e a densidade que minimiza o funcional é a densidade exata do estado fundamental.*

Corolário do teorema 2 *Apenas o funcional $E[\rho_0]$ é suficiente para determinar a energia e a densidade do estado fundamental. Os estados excitados podem ser determinados, porém por outros meios.*

A demonstração dos teoremas está no apêndice A.

Em 1965, Kohn e Sham propuseram uma maneira de utilizar os teoremas de Hohenberg-Kohn para resolver sistemas que envolvem muitos corpos. O *ansatz* é tratar um sistema de N partículas interagentes como se fosse um sistema de N partículas não interagentes.

Mostraremos a formulação de Kohn-Sham (KS) em três partes. Na primeira parte utilizaremos a abordagem de funcionais para tratar um sistema de partículas não-interagentes. Na segunda, vamos fazer uso da mesma abordagem, porém para tratar um sistema de

partículas interagentes. E na terceira, vamos mostrar como os dois casos podem ser considerados equivalentes.

4.2 Partículas não-interagentes

No início da seção 2.2, mostramos o Hamiltoniano de um sistema com N elétrons e P núcleos (equação 2.3) e consideramos duas aproximações, a de Born-Oppenheimer e a de partículas independentes. Nessa abordagem vamos adotar o mesmo Hamiltoniano, porém apenas com a aproximação de Born-Oppenheimer, dada pelo termo H_e da equação 2.5, ou seja,

$$H = - \sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 + \sum_{i < j}^N \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_i^N \sum_j^P \frac{Z_j e}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j|}. \quad (4.1)$$

Se desconsiderarmos a interação eletrostática entre os elétrons (partículas não interagentes entre si), o Hamiltoniano é escrito como

$$H_s = \sum_{i=1}^N - \left[\frac{\hbar}{2m} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 - V_s(\mathbf{r}_i) \right], \quad (4.2)$$

de modo que V_s é a interação elétron-núcleo.

O segundo teorema de Hohenberg-Kohn (HK) garante a existência de um único funcional $E_s[\rho]$ com variacional nulo, ou seja,

$$\delta E_s[\rho] = 0. \quad (4.3)$$

A equação 4.3 só é verdadeira se a densidade ρ for exatamente a do estado fundamental ρ_0 correspondente ao Hamiltoniano 4.2. Dessa forma, vamos definir o funcional da energia como

$$E_s[\rho] = T_s[\rho] + V_s[\rho]. \quad (4.4)$$

Na equação 4.4, $T_s[\rho]$ é definido como o funcional da energia cinética da partícula e $V_s[\rho]$ o funcional do potencial. Note que existe um vínculo na densidade de carga:

$$\int d^3r \rho(\mathbf{r}) = Q. \quad (4.5)$$

Ou seja, a soma de todas as cargas do sistema deve resultar na carga total.

Como a origem do potencial V_s tem caráter eletrostático, podemos reescrevê-lo em termos da densidade, de modo que

$$V_s = \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) v_s(\mathbf{r}). \quad (4.6)$$

Precisamos, agora, minimizar o funcional da energia e, para isso, faremos uso da técnica dos multiplicadores de Lagrange, respeitando o vínculo da carga total do sistema.⁵⁰ Obtemos, então,

$$\mu = v_s(\mathbf{r}) + \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta[\rho]}, \quad (4.7)$$

onde μ é o multiplicador de Lagrange.

4.3 Partículas interagentes

Retomando o Hamiltoniano 4.1, vamos considerar agora o caso de partículas interagentes, ou seja, não iremos desprezar o termo de interação elétron-elétron. Para simplificar a notação vamos reescrever o Hamiltoniano 4.1 como

$$H = T + U + V, \quad (4.8)$$

sendo U o potencial eletrostático entre os elétrons e V o potencial entre os elétrons e os núcleos.

Devido ao caráter fermiônico dos elétrons, as funções de onda destes devem ser construídas a partir do determinante de Slater.^{5,21} Nessa construção, o potencial U resulta em dois termos: o primeiro, conhecido como termo direto (que é o próprio potencial coulombiano entre os elétrons), e o segundo, conhecido como termo de troca. Este último, em conjunto com a parte de movimento dos elétrons, denominada correlação, forma o potencial conhecido como troca-e-correlação. Mais detalhes podem ser consultados na referência 21.

Utilizando a mesma definição para o potencial de interação elétron-núcleo, equação 4.6, definimos o funcional da energia como

$$E[\rho] = T_s[\rho] + U[\rho] + E_{xc}[\rho] + \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}), \quad (4.9)$$

de modo que T_s é a energia cinética dos elétrons não interagentes, U é a energia eletrostática e E_{xc} é a energia de troca-e-correlação*.

Podemos agora minimizar o funcional da energia por meio de multiplicadores de Lagrange:

$$\mu = \frac{\delta T_s}{\delta \rho} + \frac{\delta U_H[\rho]}{\delta \rho} + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho} + v(\mathbf{r}). \quad (4.10)$$

* Utilizaremos a notação xc para denotar os termos de troca-e-correlação (do inglês, *exchange-correlation*)

Reescrevendo, temos

$$\mu = \frac{\delta T_s}{\delta \rho} + v_{ef}(\mathbf{r}), \quad (4.11)$$

sendo o potencial efetivo v_{ef} , dado por:

$$\begin{aligned} v_{ef}(\mathbf{r}) &= v(\mathbf{r}) + \frac{\delta U_H[\rho]}{\delta \rho} + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho} \\ &= v(\mathbf{r}) + e^2 \int d\mathbf{r}' \frac{\rho}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + v_{xc}(\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (4.12)$$

4.4 Ansatz e esquema Kohn-Sham

O *ansatz* de Kohn-Sham consiste em reconhecer a mesma forma nas equações 4.7 e 4.11, ou seja, que podemos tratar um sistema interagente como de fosse um sistema não-interagente sob a ação de um potencial efetivo. Dessa forma podemos resolver a equação de Schrödinger de um sistema interagente como se fosse a de uma única partícula.

Os teoremas de HK garantem que a densidade exata do estado fundamental minimiza o funcional da energia e define o potencial efetivo de forma unívoca. Mostraremos a seguir uma maneira de obter a densidade do estado fundamental através de um cálculo autoconsistente, conhecido como esquema Kohn-Sham, que pode ser resumido pelos seguintes passos:[†]

1. Propomos uma densidade inicial para o estado fundamental $\rho_0^{(0)}$;
2. A partir desta, calculamos o potencial $v_{ef}[\rho]$

$$v_{ef}^{KS} = v_{ext}[\rho] + e^2 \int d\mathbf{r}' \frac{\rho}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + v_{xc}[\rho]; \quad (4.13)$$

3. Resolvemos a equação de Schrödinger:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + v_{ef}(\mathbf{r}) \right] \Psi_i^{KS}(\mathbf{r}) = E_i^{KS} \Psi_i^{KS}; \quad (4.14)$$

4. Determinamos os estados Ψ_i^{KS} ;
5. A partir dos estados, calculamos a nova densidade:

$$\rho_0^{(j)} = \rho(\mathbf{r}) = \sum_i |\Psi_i^{KS}(\mathbf{r})|^2; \quad (4.15)$$

[†] Utilizamos a notação KS no esquema Kohn-Sham porque essas não são soluções reais do Hamiltoniano. Elas serão iguais somente quando a densidade obtida for exatamente a mesma do estado fundamental.

6. Calculamos novamente o potencial $v_{ef}[\rho]$ utilizando a nova densidade, recomeçando assim o ciclo autoconsistente até que convirja, ou seja, até que a nova densidade gere um novo potencial efetivo que, por sua vez, gere a mesma densidade (ou tão próximo quanto se determine). A figura 5 mostra o esquema de Kohn-Sham.

Figura 5 – Ciclo autoconsistente do esquema Kohn-Sham. A partir de uma densidade eletrônica inicial, calcula-se o potencial efetivo. Ao se resolver a equação de Schrödinger para este potencial efetivo, obtêm-se funções de onda, que por sua vez geram uma nova densidade, recomeçando o ciclo até sua convergência.

Até aqui não foi necessária nenhuma aproximação. Todavia, mesmo a formulação sendo exata, não se conhece a forma funcional completa de $v_{ef}[\rho]$, sendo necessário recorrer a aproximações externas ao DFT para esses funcionais, tais como: LDA (do inglês, *local density approximations*),²¹ GGA (do inglês, *generalized gradient approximations*)⁶³ e funcionais híbridos,⁶⁴ entre outros.

Neste estudo as estruturas de bandas alvo foram obtidas através do método DFT: a estrutura de bandas do GaAs zinc blende foi calculada por Fernando Sabino, orientado pelo Prof. Juarez L. F. da Silva, do Instituto de Química de São Carlos, utilizando o software VASP⁶⁵ e o funcional híbrido HSE06⁶⁴ para o termo de troca-e-correlação; a estrutura de bandas do InAs wurtzita foi cedida pelo Dr. Martin Gmitra e pelo Prof. Jaroslav Fabian da Universität Regensburg, Alemanha, utilizando o software Wien2k.⁶⁶

5 Resultados

Nesse capítulo mostraremos a aplicação do método de *fitting* descrito no capítulo 3, para os Hamiltonianos **k.p** zinc blende e wurtzita descritos no capítulo 2. Primeiramente, para verificarmos a consistência do método de *fitting*, vamos aplicá-lo à estrutura de bandas do GaAs zinc blende, obtida pela diagonalização dos Hamiltonianos **k.p** 6×6 (2.32) e 8×8 (2.30) com parâmetros da literatura. Uma vez verificada a consistência do método de *fitting*, vamos aplicá-lo às estruturas de bandas do GaAs e InAs obtidas por meio da DFT com o intuito de extrair os parâmetros **k.p**.

5.1 Teste do método de *fitting*

Para testar o método desenvolvido, vamos diagonalizar os Hamiltonianos **k.p** 6×6 (2.32) e 8×8 (2.30) a partir de um conjunto de parâmetros extraído da literatura, e aplicar o método de *fitting* para cada um dos Hamiltonianos.

Para o teste, escolhemos os parâmetros do GaAs zinc blende por serem bem estabelecidos na literatura e apresentarem os parâmetros **k.p** tanto obtidos de cálculos teóricos quanto de experimentos.^{31, 32, 38, 39, 55, 59, 67–74}

Apesar do número de parâmetros para o GaAs apresentados na literatura ser vasto, optamos por extrair os parâmetros do artigo do Vurgaftman *et al* (ref. 38), sendo esse um artigo de revisão de parâmetros **k.p** para semicondutores III-V na fase cristalina zinc blende e nitretos na fase wurtzita.

A literatura apresenta, em geral, apenas os parâmetros para os Hamiltonianos 6×6 . Para se obter os parâmetros do 8×8 , é necessário utilizar as relações 2.34 e os parâmetros do Hamiltoniano 6×6 em conjunto com o parâmetro P. Os parâmetros do GaAs utilizados nessa seção, para os Hamiltonianos 6×6 e 8×8 , se encontram na tabela 2.

Com os parâmetros da tabela 2, diagonalizamos as matrizes 2.30 e 2.32, utilizando um *mesh* de 200 pontos **k** em 25% do tamanho total de cada direção. Vamos nos referir a essas estruturas de bandas como GaAs diagonalizado 6×6 , para o Hamiltoniano 6×6 e GaAs diagonalizado 8×8 , para o Hamiltoniano 8×8 .

De posse das estruturas de bandas, aplicamos o método de *fitting* para diversas regiões em torno do ponto Γ e extraímos os parâmetros **k.p**, estimando seus erros a partir do erro padrão (SE, do inglês *standard error*) resultante do *fitting* dos parâmetros.

Os parâmetros **k.p** obtidos, em ambos os Hamiltonianos **k.p** e para todas as diferentes regiões da estrutura de bandas em que o fitting foi aplicado, são quase idênticos

Tabela 2 – Parâmetros **k.p** retirados da referência 38 para o Hamiltoniano 6×6 e parâmetros do Hamiltoniano 8×8 calculados a partir dos parâmetros 6×6 em conjunto com o parâmetro P . Os parâmetros de massa efetiva estão em unidades de $\hbar^2/2m_0$, o parâmetro P em unidades $eV \cdot \text{\AA}$ e E_g e Δ em unidades de eV .

parâmetro	6×6	8×8
γ_1	6.98	0.66
γ_2	2.06	-1.10
γ_3	2.93	-0.23
P	-	7.83
e	14.93	-2.87
Δ	0.341	0.341
E_g	1.519	1.519

Fonte: Elaborado pelo autor

aos utilizados na diagonalização, variando apenas acima da sexta casa decimal. Por essa razão, vamos nos limitar a apresentar nas tabelas 3 e 4 apenas a ordem de grandeza dos SE do *fitting* para os Hamiltonianos 6×6 e 8×8 , respectivamente.

Tabela 3 – Erro padrão (SE) do *fitting* dos parâmetros **k.p** para o GaAs calculados via diagonalização do Hamiltoniano 6×6 com parâmetros da ref. 38. Os erros dos parâmetros estão em unidades de $\hbar^2/2m_0$.

	γ_1 -SE	γ_2 -SE	γ_3 -SE	e -SE
<i>fitting</i> em 05%	10^{-11}	10^{-11}	10^{-11}	10^{-10}
<i>fitting</i> em 15%	10^{-13}	10^{-13}	10^{-13}	10^{-13}
<i>fitting</i> em 25%	10^{-15}	10^{-14}	10^{-15}	10^{-14}

Fonte: Elaborado pelo autor

Tabela 4 – Erro padrão (SE) do *fitting* dos parâmetros do GaAs calculados via diagonalização do Hamiltoniano 8×8 com parâmetros da ref. 38. Os erros dos parâmetros de massa efetiva estão em unidades de $\hbar^2/2m_0$ e o erro do parâmetro P em unidades $eV \cdot \text{\AA}$.

	γ_1 -SE	γ_2 -SE	γ_3 -SE	P -SE	e -SE
<i>fitting</i> em 05%	10^{-6}	10^{-6}	10^{-6}	10^{-7}	10^{-5}
<i>fitting</i> em 15%	10^{-10}	10^{-10}	10^{-10}	10^{-11}	10^{-9}
<i>fitting</i> em 25%	10^{-13}	10^{-13}	10^{-13}	10^{-13}	10^{-12}

Fonte: Elaborado pelo autor

Notamos que os SE diminuem conforme aumenta a região da estrutura de bandas utilizada no *fitting*. Isso se deve ao fato de o número total de pontos em cada direção ser constante, ou seja, quanto maior a região do *fitting*, mais pontos **k** foram utilizados no cálculo, o que diminui o SE.

Como os parâmetros são, na prática, os mesmos, conseguimos reproduzir a estrutura de bandas alvo, como se pode ver nas figuras 6 e 7, mostrando a consistência e a eficácia do método de *fitting*, com um erro associado aos parâmetros obtidos pelo *fitting* muito pequeno.

Figura 6 – Comparação entre a estrutura de bandas alvo, obtida via diagonalização do Hamiltoniano 6×6 com parâmetros extraídos da ref. 38, e a estrutura de bandas do *fitting*, obtida por diagonalização dos parâmetros resultantes da aplicação do método de *fitting* na estrutura de bandas alvo. A estrutura banda de condução foi calculada com um Hamiltoniano contendo apenas a massa efetiva do elétron (aproximação parabólica).

Fonte: Elaborado pelo autor

Antes de aplicarmos o método de *fitting* para o caso das estruturas de bandas obtidas por DFT, vamos analisar as diferenças entre os Hamiltonianos $\mathbf{k.p}$ 6×6 e 8×8 para a fase cristalina zinc blende, e obter os parâmetros do Hamiltoniano 6×6 à partir do Hamiltoniano 8×8 utilizando o método de *fitting*.

5.2 Comparação entre os Hamiltonianos $\mathbf{k.p}$ 6×6 e 8×8

A diferença entre os Hamiltonianos 6×6 e 8×8 é a interação explícita entre as bandas de valência e as de condução, representada pelo parâmetro P .^{7,26,75} A presença dessa interação explícita modifica a estrutura de bandas, principalmente a das bandas CB e SO, como podemos ver na figura 8. Além disso, notamos que próximo ao ponto Γ , os dois Hamiltonianos concordam bem e as bandas podem ser aproximadas por relações de dispersão quadrática.

Figura 7 – Comparação entre as estruturas de bandas alvo, obtida via diagonalização do Hamiltoniano 8×8 (com parâmetros calculados a partir dos resultados da ref. 38) e a estrutura de bandas do *fitting*, obtida por diagonalização dos parâmetros resultantes da aplicação do método de *fitting* na estrutura de bandas alvo.

Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 8 – Comparação entre as estruturas de bandas obtidas pela diagonalização dos Hamiltonianos 6×6 e 8×8 com parâmetros $\mathbf{k.p}$ do GaAs extraídos da ref. 38

Fonte: Elaborado pelo autor

Apesar do Hamiltoniano 6×6 não reproduzir a estrutura de bandas do Hamiltoniano 8×8 quando ambos são diagonalizados com parâmetros da literatura, queremos estudar se é possível, apenas alterando-se os valores dos parâmetros $\mathbf{k.p}$, reproduzirmos a estrutura de bandas do Hamiltoniano 8×8 através do 6×6 .

Para se obter os novos parâmetros $\mathbf{k.p}$, vamos utilizar o método de *fitting* desenvolvido, devido a sua característica de não se limitar apenas às regiões muito próximas ao ponto Γ , como os métodos de obtenção de parâmetros $\mathbf{k.p}$ convencionais, já que nessa região as estruturas de bandas resultantes dos dois Hamiltonianos são praticamente idênticas, como mostra a figura 8. Para isso, utilizamos a estrutura de bandas do GaAs diagonalizado 8×8 (a mesma obtida na seção anterior) e aplicamos o método de *fitting* para 5%, 15% e 25% do tamanho total das direções de alta simetria (para facilitar o entendimento, vamos denominar a porcentagem do tamanho total das direções de alta simetria como *porcentagem da banda*). Os parâmetros obtidos pelo *fitting* são mostrados na tabela 5.

Tabela 5 – Parâmetros $\mathbf{k.p}$ do Hamiltoniano 6×6 e erro padrão (SE) obtidos pelo método de *fitting* utilizando como estrutura de bandas alvo a diagonalização do Hamiltoniano 8×8 com parâmetros da literatura para o GaAs zinc blende. Os parâmetros e os erros estão em unidades de $\hbar^2/2m_0$.

	γ_1	γ_1 -SE	γ_2	γ_2 -SE	γ_3	γ_3 -SE	e	e -SE
referência	6.98	-	2.06	-	2.93	-	14.93	-
<i>fitting</i> 05%	6.59	0.031	1.88	0.044	2.75	0.071	14.88	0.082
<i>fitting</i> 15%	5.00	0.040	1.23	0.071	2.00	0.057	10.20	0.12
<i>fitting</i> 25%	4.11	0.031	0.85	0.052	1.58	0.028	7.52	0.11

Fonte: Elaborado pelo autor

Para validar os parâmetros obtidos pelo *fitting* do Hamiltoniano $\mathbf{k.p}$ 6×6 e 8×8 (estrutura alvo), compararemos as estruturas de bandas obtidas com o Hamiltoniano 6×6 , diagonalizado com os dados da tabela 5 com a estrutura de bandas alvo. A figura 9 mostra a comparação entre as estruturas de bandas diagonalizadas com os parâmetros obtidos pelo método de *fitting* em diferentes porcentagens da banda. As curvas sólidas representam as estruturas de bandas dos Hamiltonianos de 6×6 e 8×8 (estrutura de bandas alvo) diagonalizado com parâmetros da literatura, e as curvas tracejadas, as obtidas pelos parâmetros do *fitting* para as porcentagens da banda de 5%, 15% e 25%.

Analisando a tabela 5 e a figura 9, observamos que quando o *fitting* é realizado para 5% da banda obtemos valores próximos aos da literatura e, portanto, conseguimos, até 5%, reproduzir o Hamiltoniano 8×8 através do 6×6 . Entretanto, quando consideramos o *fitting* em 15% e 25% da banda, os valores dos parâmetros $\mathbf{k.p}$ obtidos são diferentes dos da literatura.

Percebemos pela análise da figura 9, que a estrutura de bandas obtida pelo *fitting* em 15% descreve melhor as bandas SO e CB. Porém essa região, como discutido no início

Figura 9 – Comparação entre as estruturas de bandas obtidas pela diagonalização do Hamiltoniano 6×6 com parâmetros $\mathbf{k.p}$ resultantes da aplicação do método de *fitting* na estrutura de bandas alvo obtida via diagonalização do Hamiltoniano 8×8 com parâmetros da ref. 38. As linhas sólidas são referentes à diagonalização dos Hamiltonianos 6×6 e 8×8 , enquanto as linhas tracejadas são obtidas pela diagonalização do Hamiltoniano 6×6 com parâmetros obtidos através do *fitting* até 5, 15 e 25% da porcentagem da banda.

Fonte: Elaborado pelo autor

da seção, não é bem descrita pelo Hamiltoniano 6×6 , ou seja, o método de *fitting* resulta em "parâmetros efetivos" que extrapolam o limite do modelo.

O mesmo ocorre quando consideramos os parâmetros do *fitting* realizado em 25%, mas nesse caso a banda SO passa a não ser bem descrita, pois o Hamiltoniano 6×6 prevê um comportamento parabólico, que não é o caso da estrutura de bandas alvo. Sendo assim, nem sempre o melhor ajuste dos parâmetros consegue reproduzir fielmente a banda, mostrando que a extrapolação do modelo também tem um limitante.

Logo, o método de *fitting* consegue não só reproduzir os parâmetros originais como fornece parâmetros para cada região, de modo que o Hamiltoniano considerado consiga reproduzir da melhor maneira possível a estrutura de bandas alvo. Devido a esse caráter, não é possível definir um único parâmetro como é feito na literatura atual, mas sim um conjunto de parâmetros para cada porcentagem total da banda utilizada. Para indicar os melhores conjuntos de parâmetros para cada porcentagem da banda, utilizaremos a medida χ_n^2 descrita na seção 3.5.

Aplicamos o χ_n^2 a estruturas de bandas diagonalizadas com parâmetros obtidos

pelo fitting em diferentes porcentagens da banda, para cada porcentagem da banda, como visto na figura 10. Vamos denominar um dado conjunto de parâmetros pela porcentagem em que o *fitting* foi realizado para obtê-lo.

Figura 10 – Valores de χ_n^2 calculados a partir da estrutura de bandas diagonalizada com todos os conjuntos de parâmetros, obtidos pelo *fitting* do Hamiltoniano 6×6 no Hamiltoniano 8×8 diagonalizado com parâmetros do GaAs da ref.38, para cada porcentagem da banda. Os eixos banda e *fitting* dos parâmetros, são respectivamente, a porcentagem da banda e a porcentagem da estrutura de bandas considerada no *fitting*. A linha tracejada representa o menor valor de χ_n^2 para cada porcentagem da banda.

Fonte: Elaborado pelo autor

A linha tracejada da figura 10 mostra o valor mínimo do χ_n^2 para cada região da estrutura de bandas, sendo esses os conjuntos de parâmetros que melhor descrevem a estrutura de bandas alvo. Vamos nos referir a esse conjunto como parâmetros recomendados.

A partir dos valores mínimos do χ_n^2 , construímos a figura 11 para compararmos o comportamento dos parâmetros dos melhores conjuntos de parâmetros obtidos pelo *fitting* para diversas regiões da estrutura de bandas em torno do ponto Γ .

Na figura 11 mostramos a concordância dos melhores parâmetros do Hamiltoniano 6×6 ajustados com a porcentagem da FBZ usada no *fitting*. Para parâmetros calculados com até 5% de banda, os parâmetros de massa efetiva apresentam valores próximos aos parâmetros tabelados para o Hamiltoniano 8×8 . Para valores acima de 5%, os Hamiltonianos 6×6 e 8×8 começam a se tornar diferentes, o que faz com que os parâmetros se alterem continuamente para melhor descrever as diversas direções.

Figura 11 – Valores dos parâmetros obtidos pelo método *fitting* do Hamiltoniano 6×6 na estrutura de bandas alvo, calculada pela diagonalização do Hamiltoniano 8×8 com os parâmetros do GaAs extraídos da ref. 38. Os parâmetros $\mathbf{k.p}$ estão em unidades de $\hbar^2/2m_0$.

Fonte: Elaborado pelo autor

5.3 GaAs zinc blende: *fitting* da estrutura de bandas obtida por DFT

Nas seções anteriores, mostramos a consistência do método de *fitting* quando o Hamiltoniano concorda exatamente com a estrutura de bandas alvo e que podemos obter parâmetros que extrapolam o modelo quando a estrutura de bandas alvo não concorda exatamente com este. Nessa seção vamos mostrar os resultados da aplicação do *fitting* à estrutura de bandas do GaAs, cedida por Fernando Sabino e pelo Prof. Juarez L. F. da Silva, do Instituto de Química de São Carlos - Universidade de São Paulo, a qual iremos nos referir como GaAs-DFT, e vamos comparar os parâmetros obtidos pelo método de *fitting* com os da literatura.

5.3.1 *fitting* do Hamiltoniano 6×6 para o GaAs

Como discutimos na seção 5.2, não é possível definir um único conjunto de parâmetros, mas sim um conjunto de parâmetros para cada porcentagem da banda. De posse dos parâmetros obtidos pelo *fitting*, fizemos a análise do χ_n^2 como descrito na seção anterior. A figura 12 mostra o mapa de valores do χ_n^2 para este caso.

Para pequenas porcentagens da banda, os melhores resultados são encontrados

Figura 12 – Valores de χ_n^2 calculados a partir da estrutura de bandas diagonalizada com todos os conjuntos de parâmetros, obtidos pelo *fitting* do GaAs calculado via DFT, para cada porcentagem da banda. Os eixos banda e *fitting* dos parâmetros, são respectivamente, a porcentagem do tamanho da banda e a porcentagem do tamanho da banda considerada para aplicar o *fitting*. A linha tracejada representa o menor valor de χ_n^2 para cada porcentagem da banda.

Fonte: Elaborado pelo autor

quando realizamos o *fitting* em uma faixa próxima ao ponto Γ . À medida que nos afastamos, a melhor porcentagem da banda para realizar o *fitting* é esta própria faixa, como mostra a curva de mínimo do χ_n^2 . Notamos também que ao se afastar do ponto Γ , o valor de χ_n^2 aumenta. Isso se deve ao fato de o Hamiltoniano 6×6 não descrever a banda de SO corretamente.

A partir dos parâmetros recomendados obtidos pela análise do χ_n^2 , comparamos os parâmetros para 5%, 10% e 15% com os parâmetros da literatura. A comparação é apresentada na tabela 6, e os erros padrões do *fitting*, na tabela 7.

Notamos que existe uma variação dos parâmetros $\mathbf{k.p}$ encontrados na literatura. Essa variação depende dos métodos teóricos ou experimentais utilizados para extrair os parâmetros. Assim mesmo essa variação não é muito grande, havendo um consenso entre os valores.

A figura 13 mostra a comparação entre os parâmetros para cada porcentagem da banda utilizada no *fitting* e os parâmetros extraídos do artigo do Vurgaftman *et al* (ref. 38). Notamos que, em regiões abaixo de 10%, os valores obtidos pelo *fitting* estão na faixa dos valores encontrados na literatura, sendo essa a região onde existe uma boa

Tabela 6 – Parâmetros $\mathbf{k.p}$ do Hamiltoniano 6×6 obtidos pelo método de *fitting* para a estrutura de bandas do GaAs calculada via DFT. Os parâmetros de massa efetiva ($\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$ e e) estão em unidades de $\hbar^2/2m_0$, o parâmetro P em unidades $eV \cdot \text{\AA}$, E_g e Δ em unidades de eV .

	γ_1	γ_2	γ_3	e	E_g	Δ
<i>fit</i> 05%	7.72	2.35	3.16	16.50	1.39	0.363
<i>fit</i> 15%	5.41	1.39	2.16	10.25	1.39	0.363
<i>fit</i> 25%	4.21	0.98	1.58	6.82	1.39	0.363
Vurgaftman <i>et al</i> ³⁸	6.98	2.06	2.93	14.93	1.52	0.341
Lawaetz ⁷⁶	7.65	2.41	3.28	14.93	1.52	0.340
Skolnick <i>et al</i> ⁶⁹	7.21	2.49	2.73	-	1.52	0.340
Ostremek ⁶⁷	6.67	1.87	2.67	14.93	1.52	0.341
Shokhovets <i>et al</i> ³⁹	6.85	2.16	2.79	14.93	1.418	0.341
Kim <i>et al</i> ⁶⁸	7.51	2.22	3.07	14.90	1.33	0.341

Fonte: Elaborado pelo autor

Tabela 7 – Erro padrão (SE) dos parâmetros do Hamiltoniano 6×6 obtidos pelo *fitting* para o GaAs-DFT. Os erros dos parâmetros estão em unidades de $\hbar^2/2m_0$.

	γ_1 -SE	γ_2 -SE	γ_3 -SE	e -SE
<i>fitting</i> 05%	0.043	0.067	0.090	0.11
<i>fitting</i> 15%	0.049	0.087	0.070	0.14
<i>fitting</i> 25%	0.037	0.066	0.037	0.13

Fonte: Elaborado pelo autor

concordância do Hamiltoniano 6×6 com a estrutura de bandas alvo.

Na figura 14, comparamos as estruturas de bandas obtidas com os parâmetros da referência 38 e os do *fitting* em 5%, 10% e 15%. Como esperado, as regiões estimadas de validade do Hamiltoniano 6×6 (regiões muito próximas ao ponto Γ) apresentam uma boa concordância com a literatura. Porém, à medida que nos afastamos, o Hamiltoniano 6×6 tende a acompanhar a banda SO, ajustando os parâmetros de modo a tentar reproduzir esse efeito que não está presente no Hamiltoniano 6×6 , como visto nas curvas de 15% e 25%.

Apesar de haver uma alta variação nos valores dos parâmetros obtidos pelo *fitting*, mostramos que quando ele é aplicado em regiões próximas ao ponto Γ , os parâmetros $\mathbf{k.p}$ apresentam valores dentro da margem encontrada na literatura.

Até aqui tratamos do *fitting* do Hamiltoniano 6×6 . Vamos agora mostrar os resultados do método de *fitting* para o Hamiltoniano 8×8 e comparar os parâmetros com os da literatura.

Figura 13 – Comparação entre os parâmetros obtidos pelo método de *fitting* do Hamiltoniano 6×6 , para o GaAs obtido via DFT, e parâmetros extraídos da ref. 38. Os parâmetros estão em unidades de $\hbar^2/2m_0$.

Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 14 – Comparação entre as estruturas de bandas do *fitting* obtidas pela diagonalização do Hamiltoniano 6×6 , com parâmetros resultantes do método de *fitting* utilizando 5%, 15% e 25% da banda, e a estrutura de bandas alvo, calculada via DFT para o GaAs zinc blende.

Fonte: Elaborado pelo autor

5.3.2 *fitting* do Hamiltoniano 8×8 para o GaAs

Aplicamos o método de *fitting* do Hamiltoniano 8×8 ao GaAs-DFT, obtendo os parâmetros para diversas porcentagens da banda. A partir destas, calculamos a estrutura de bandas através da diagonalização do Hamiltoniano 8×8 com os conjuntos de parâmetros obtidos pelo *fitting*, e obtemos os valores de χ_n^2 de cada conjunto de parâmetros para cada porcentagem da banda. Os valores de χ_n^2 são apresentados na figura 15, sendo a linha pontilhada o conjunto de parâmetros que resulta no menor valor de χ_n^2 .

Figura 15 – Valores de χ_n^2 calculados a partir da estrutura de bandas do Hamiltoniano 8×8 diagonalizada com todos os conjuntos de parâmetros, obtidos pelo *fitting* do GaAs calculado via DFT, para cada porcentagem da banda. Os eixos banda e *fitting* dos parâmetros, são respectivamente, a porcentagem do tamanho da banda e a porcentagem do tamanho da banda considerada ao aplicar o método de *fitting*. A linha tracejada representa o menor valor de χ_n^2 para cada porcentagem da banda.

Fonte: Elaborado pelo autor

Como o Hamiltoniano 8×8 é mais completo (apresenta mais interações) que o Hamiltoniano 6×6 , ele descreve melhor a estrutura de bandas. Fato esse que é observado na figura 15 se compararmos a magnitude do χ_n^2 com a da figura 12, que é de, respectivamente, 1 e 10.

Os parâmetros e os erros padrão obtidos pelo método de *fitting* estão apresentados nas tabelas 8 e 9 respectivamente, sendo que os parâmetros obtidos pelo método de *fitting* estão contidos na variação dos parâmetros da literatura, como visto na tabela 8.

Como os parâmetros variam de acordo com a porcentagem da banda utilizada

Tabela 8 – Parâmetros **k.p** obtidos pelo *fitting* do Hamiltoniano 8×8 para a estrutura de bandas do GaAs calculada via DFT. Os parâmetros de massa efetiva ($\tilde{\gamma}_1, \tilde{\gamma}_2, \tilde{\gamma}_3$ e $\tilde{e}$) estão em unidades de $\hbar^2/2m_0$, o parâmetro P em unidades $eV \cdot \text{\AA}$, E_g e Δ em unidades de eV .

	$\tilde{\gamma}_1$	$\tilde{\gamma}_2$	$\tilde{\gamma}_3$	P	$\tilde{e}$	E_g	Δ
<i>fitting</i> 05%	0.67	-1.33	-0.38	11.06	-4.57	1.39	0.363
<i>fitting</i> 15%	1.40	-0.75	0.08	9.86	-1.87	1.39	0.363
<i>fitting</i> 25%	1.25	-0.70	0.025	9.71	-2.35	1.39	0.363
Vurgaftman	0.66	-1.10	-0.23	7.83	-2.87	1.52	0.341
Lawaetz	2.01	-0.41	0.46	9.72	-0.95	1.52	0.340
Ostremek	1.66	-0.63	0.17	9.17	0.82	1.52	0.341
Shokhovets	0.79	-0.87	-0.24	10.10	-2.13	1.49	0.341

Fonte: Elaborado pelo autor

Tabela 9 – Erro padrão (SE) dos parâmetros **k.p** obtido pelo *fitting* no Hamiltoniano 8×8 para a estrutura de bandas GaAs calculada via DFT. Os erros dos parâmetros de massa efetiva ($\tilde{\gamma}_1, \tilde{\gamma}_2, \tilde{\gamma}_3$ e $\tilde{e}$) estão em unidades de $\hbar^2/2m_0$ e o parâmetro P em unidades $eV \cdot \text{\AA}$.

	$\tilde{\gamma}_1$ -SE	$\tilde{\gamma}_2$ -SE	$\tilde{\gamma}_3$ -SE	P -SE	$\tilde{e}$ -SE
<i>fitting</i> 05%	0.66	0.33	0.34	0.48	1.99
<i>fitting</i> 15%	0.18	0.091	0.090	0.14	0.53
<i>fitting</i> 25%	0.11	0.052	0.061	0.080	0.35

Fonte: Elaborado pelo autor

no *fitting*, vamos comparar estes com os parâmetros extraídos da referência 38. A figura 16 mostra a comparação entre os parâmetros obtidos pelo método de *fitting* para cada porcentagem da banda e os parâmetros da referência 38.

Na figura 16, percebemos que os parâmetros, quando aplicamos o *fitting* distante do ponto Γ , eles apresentam uma estabilidade nos seus valores, mostrando que os mesmos parâmetros descrevem uma grande região em torno do ponto Γ . Nesse caso, temos que os parâmetros do *fitting* em 12% podem descrever a estrutura de bandas em 25%. Essa afirmação fica evidente quando diagonalizamos o Hamiltoniano 8×8 com os parâmetros apresentados na tabela 8 e comparamos com as estruturas de bandas alvo, como mostrado na figura 17.

Logo, vemos que o Hamiltoniano 8×8 realmente descreve melhor a estrutura de bandas e, apesar de indicarmos um conjunto de parâmetros para cada região, estes estão contidos na variação dos parâmetros encontrados na literatura.

Figura 16 – Valores dos parâmetros $\mathbf{k.p}$ do Hamiltoniano 8×8 resultantes do método de *fitting* aplicado ao GaAs obtido por DFT. Os parâmetros de massa efetiva ($\tilde{\gamma}_1, \tilde{\gamma}_2, \tilde{\gamma}_3$ e $\tilde{e}$) estão em unidades de $\hbar^2/2m_0$ e o parâmetro P em unidades $\text{eV} \cdot \text{\AA}$.

5.4 InAs wurtzita: *fitting* da estrutura de bandas obtida por DFT

Nas seções anteriores aplicamos o método de *fitting* para a estrutura de bandas alvo obtidas por diagonalização de parâmetros da literatura ou através de cálculo DFT para o GaAs, para os Hamiltonianos $\mathbf{k.p}$ 6×6 e 8×8 . Em ambos os casos verificamos a consistência e a confiabilidade do método de *fitting* desenvolvido. Nessa seção iremos obter os parâmetros $\mathbf{k.p}$ para os Hamiltonianos 6×6 e 8×8 para o InAs na fase wurtzita, que não possui parâmetros publicados na literatura.

Para aplicar o método de *fitting* ao InAs, vamos utilizar a estrutura de bandas calculada pelo Dr. Martin Gmitra e pelo Professor Jaroslav Fabian, da Universität Regensburg, Alemanha, obtida via DFT.

No método de *fitting* para a fase cristalina wurtzita, o parâmetro A_6 aparece em apenas alguns termos das funções analíticas da direção $\Gamma - H$, equação 3.24, o que torna difícil sua determinação. Por isso, aplicamos o método de *fitting* de forma simultânea para as direções $\Gamma - A$ e $\Gamma - K$, determinando os demais parâmetros $\mathbf{k.p}$ e fornecendo esses como entrada. Aplicamos o *fitting* na direção $\Gamma - H$ apenas para determinar o parâmetro A_6 .

Figura 17 – Comparação entre a estrutura de bandas alvo, obtida via DFT para o GaAs zinc blende e as estruturas de bandas do *fitting*, diagonalizadas do Hamiltoniano 8×8 , com parâmetros obtidos pela aplicação do método de *fitting* à estrutura de bandas alvo para as porcentagens de 5, 15 e 25% da banda, e a estrutura de bandas calculada através da diagonalização do Hamiltoniano 8×8 com parâmetros da ref. 38.

Fonte: Elaborado pelo autor

5.4.1 *fitting* do Hamiltoniano 6×6 para o InAs

Aplicamos o método de *fitting* e a análise do χ_n^2 para o Hamiltoniano 6×6 à estrutura de bandas do InAs na fase cristalina wurtzita obtida por DFT e calculamos os parâmetros $\mathbf{k.p}$ para diferentes porcentagens da banda. A figura 18 mostra o valor de χ_n^2 de todos os conjuntos de parâmetros para diversas porcentagens da banda, sendo a linha tracejada o menor valor de χ_n^2 para as porcentagens da banda utilizadas no *fitting*.

Observamos que, na figura 18, para regiões muito próximas ao ponto Γ , o valor de χ_n^2 é pequeno e aumenta conforme nos afastamos do mesmo. Isso indica que o Hamiltoniano 6×6 concorda com a estrutura de bandas alvo apenas muito próximo do ponto Γ , não descrevendo corretamente regiões mais distantes.

A partir do menor valor de χ_n^2 , determinamos os melhores conjuntos de parâmetros para cada porcentagem da banda, mostrados na figura 19. Os conjuntos foram determinados para 5%, 15% e 25%, conforme dados da tabela 10. Os respectivos erros padrão estão na tabela 11.

A figura 19 mostra a variação dos melhores conjuntos de parâmetros, de acordo com a análise do χ_n^2 , para cada porcentagem da banda, onde observamos que, apesar

Figura 18 – Valores de χ_n^2 calculados a partir da estrutura de bandas diagonalizada com todos os conjuntos de parâmetros obtidos pelo *fitting* do Hamiltoniano 6×6 , aplicado ao InAs na fase cristalina wurtzita calculado via DFT, para cada porcentagem da banda. Os eixos banda e *fitting* dos parâmetros, são respectivamente, a porcentagem da estrutura de banda e a porcentagem da mesma considerada no *fitting*. A linha tracejada representa o menor valor de χ_n^2 para cada porcentagem da banda.

Fonte: Elaborado pelo autor

de indicarmos diferentes valores para parâmetros **k.p** de acordo com a porcentagem da banda, esses valores não possuem grandes variações, com exceção do parâmetro A_5 .

Tabela 10 – Parâmetros **k.p** do Hamiltoniano 6×6 obtidos pelo método de *fitting* aplicado a estrutura de bandas do InAs wurtzita calculado via DFT. Os parâmetros estão em unidades de $\hbar^2/2m_0$

Parâmetros	<i>fitting</i> em 05%	<i>fitting</i> em 15%	<i>fitting</i> em 25%
A_1	-24.48	-19.94	-13.66
A_2	0.53	-0.94	-0.51
A_3	22.44	17.94	12.30
A_4	-11.40	-6.288	-3.35
A_5	7.00	-5.85	-2.42
A_6	-13.16	-8.73	-4.30
e_1	24.86	20.21	12.93
e_2	24.11	19.67	12.45

Fonte: Elaborado pelo autor

Para verificarmos a consistência dos valores dos parâmetros obtidos na tabela 10,

Figura 19 – Parâmetros $\mathbf{k.p}$ do Hamiltoniano 6×6 , obtidos pelo método de *fitting* aplicado à estrutura de bandas do InAs calculada via DFT, para diferentes porcentagens da banda. Os parâmetros estão em unidades de $\hbar^2/2m_0$.

Fonte: Elaborado pelo autor

Tabela 11 – Erro padrão (SE) dos parâmetros $\mathbf{k.p}$ do Hamiltoniano 6×6 obtidos pelo método de *fitting* para a estrutura de bandas do InAs wurtzita. Os erros dos parâmetros estão em unidades de $\hbar^2/2m_0$

Parâmetros	<i>fitting</i> em 05%	<i>fitting</i> em 15%	<i>fitting</i> em 25%
A_1 -SE	1.13	0.82	0.52
A_2 -SE	6.27	1.85	0.60
A_3 -SE	1.60	1.10	0.66
A_4 -SE	9.40	2.77	0.90
A_5 -SE	2.60	1.15	0.39
A_6 -SE	0.25	0.34	0.25
e_1 -SE	0.66	0.63	0.47
e_2 -SE	0.66	0.60	0.46

Fonte: Elaborado pelo autor

vamos comparar as estruturas de bandas obtidas pela diagonalização do Hamiltoniano 6×6 com esses parâmetros e a estrutura de bandas alvo. A figura 20 mostra a comparação para 5%, 15% e 25% da porcentagem da banda utilizada no *fitting* e a estrutura de bandas alvo.

Figura 20 – Comparação entre a estrutura de bandas alvo, calculada via DFT para o InAs wurtzita, e as estruturas de bandas do *fitting*, obtidas pela diagonalização do Hamiltoniano 6×6 com parâmetros $\mathbf{k.p}$ obtidos pelo método de *fitting* aplicado a estrutura de bandas alvo considerando 5, 15 e 25% da banda.

Fonte: Elaborado pelo autor

Observamos que as bandas CH e CB não são descritas pelo Hamiltoniano 6×6 para regiões mais distantes do ponto Γ , devido à falta da interação, P_1 e P_2 . Porém, quando analisamos 15% e 25%, observamos que o método de *fitting* ajusta os parâmetros de modo a levar em conta a curvatura das bandas CH e CB, que não estão presentes no Hamiltoniano.

Outro ponto a ser notado é o fato de que o conjunto de parâmetros para 5% da banda apresenta uma curvatura positiva para as direções $\Gamma-K$ e $\Gamma-H$. Isso ocorre porque toda a análise é feita até 5%, apesar de apresentarmos a porcentagem da banda até 25%, sendo que não temos controle sobre o que acontece além da região em que indicamos os parâmetros.

Portanto, ao obtermos os parâmetros para o InAs, a melhor concordância entre as estruturas de bandas obtidas pelos parâmetros do *fitting* e a estrutura de bandas alvo acontece nas regiões próximas do ponto Γ .

5.4.2 fitting do Hamiltoniano 8×8 para o InAs

Para o Hamiltoniano 8×8 , aplicamos o método de *fitting* para a estrutura de bandas do InAs na fase cristalina wurtzita e obtemos os conjuntos de parâmetros $\mathbf{k.p}$ para diferentes porcentagens da banda. A partir desse conjunto de parâmetros, calculamos os valores de χ_n^2 , mostrados na figura 21. A linha tracejada representa os menores valores de χ_n^2 para cada porcentagem da banda.

Figura 21 – Valores de χ_n^2 calculados a partir da estrutura de bandas do Hamiltoniano 8×8 diagonalizada com todos os conjuntos de parâmetros, obtidos pelo *fitting* do InAs calculado via DFT, para cada porcentagem da banda. Os eixos banda e *fitting* dos parâmetros, são respectivamente, a porcentagem do tamanho da banda e a porcentagem do tamanho da banda considerada ao aplicar o método de *fitting*. A linha tracejada representa o menor valor de χ_n^2 para cada porcentagem da banda.

Fonte: Elaborado pelo autor

Observamos na figura 21, que a magnitude do valor de χ_n^2 do Hamiltoniano 8×8 é menor que a do Hamiltoniano 6×6 (figura 18), sendo estes 14 e 70, respectivamente. Isso demonstra que o Hamiltoniano 8×8 reproduz melhor a estrutura de bandas alvo, o que era esperado, devido ao fato deste possuir mais interações que o Hamiltoniano 6×6 .

A partir dos menores valores de χ_n^2 , determinamos os melhores conjuntos de parâmetros para cada porcentagem da banda. A figura 22 apresenta os valores dos parâmetros para cada porcentagem da banda, sendo que esses, para as porcentagens da banda em 5, 15 e 25%, são apresentados nas tabelas 12 e os erros na tabela 13.

Na figura 22, observamos que existem patamares nos valores dos parâmetros, com

Figura 22 – Parâmetros $\mathbf{k.p}$ do Hamiltoniano 8×8 , obtidos pelo método de *fitting* aplicado ao InAs wurtzita calculado via DFT, para diferentes porcentagens da banda. Os parâmetros de massa efetiva ($A_{1..6}$ e $e_{1,2}$) estão em unidades de $\hbar^2/2m_0$, os parâmetros $P_{1,2}$ estão em unidades de $eV \cdot \text{\AA}$.

Fonte: Elaborado pelo autor

Tabela 12 – Parâmetros $\mathbf{k.p}$ do Hamiltoniano 8×8 extraídos através do método de *fitting* aplicado à estrutura de bandas do InAs obtida via DFT. Os parâmetros de massa efetiva ($A_{1..6}$ e $e_{1,2}$) estão em unidades de $\hbar^2/2m_0$, os parâmetros $P_{1,2}$ estão em unidades de $eV \cdot \text{\AA}$.

Parâmetros	<i>fitting</i> em 05%	<i>fitting</i> em 15%	<i>fitting</i> em 25%
A_1	9.23	4.92	3.70
A_2	-0.32	-0.43	-0.43
A_3	-10.52	-6.08	-4.82
A_4	-0.53	-0.38	-0.36
A_5	0.75	0.65	0.58
A_6	1.34	3.23	3.33
P_1	9.23	8.79	8.65
P_2	7.24	7.13	7.06
e_1	-10.73	-6.54	-5.38
e_2	-1.52	-1.38	-1.30

Fonte: Elaborado pelo autor

Tabela 13 – Erro padrão (SE) dos parâmetros $\mathbf{k.p}$ do Hamiltoniano 8×8 obtidos pela aplicação do método de *fitting* à estrutura de bandas do InAs wurtzita obtida através da DFT. Os erros dos parâmetros de massa efetiva ($A_{1..6}$ e $e_{1,2}$) estão em unidades de $\hbar^2/2m_0$, os dos parâmetros $P_{1,2}$ estão em unidades de $eV.\text{\AA}$.

Parâmetros	<i>fitting</i> em 05%	<i>fitting</i> em 15%	<i>fitting</i> em 25%
A_1 -SE	2.74	2.50	3.43
A_2 -SE	13.15	10.44	7.68
A_3 -SE	2.75	2.50	3.42
A_4 -SE	41.32	33.14	24.50
A_5 -SE	15.19	12.44	9.44
A_6 -SE	0.14	0.065	0.052
P_1 -SE	0.22	0.22	0.35
P_2 -SE	5.96	4.83	3.69
e_1 -SE	2.75	2.52	3.46
e_2 -SE	43.58	35.28	26.38

Fonte: Elaborado pelo autor

exceção do ponto em 5%. Isso indica que com o mesmo conjunto de parâmetros podemos descrever uma grande região da estrutura de bandas. Por exemplo, o mesmo conjunto de parâmetros descreve a porcentagem da banda de 13% a 23%.

Para uma melhor análise dos conjuntos de parâmetros obtidos, diagonalizamos os conjuntos de parâmetros da tabela 12 com o Hamiltoniano 8×8 e comparamos com a estrutura de bandas alvo, como mostrado na figura 23.

Observe que reproduzimos a estrutura de bandas alvo até 25% com excelente concordância. Assim sendo, obtemos os parâmetros $\mathbf{k.p}$ do InAs wurtzita, que são inéditos na literatura, e observamos que a diagonalização desses parâmetros reproduz a estrutura de bandas alvo, atribuindo confiabilidade aos parâmetros.

Figura 23 – Comparação entre a estrutura de bandas alvo, calculada através de DFT para o InAs wurtzita, e a estrutura de bandas do *fitting*, obtida através da diagonalização do Hamiltoniano 8×8 com parâmetros resultantes do *fitting* aplicado à estrutura de bandas alvo, considerando 5, 15 e 25% da banda.

Fonte: Elaborado pelo autor

6 Conclusão e Perspectivas

6.1 Conclusão do Trabalho

Neste estudo, propusemos um novo método de extrair parâmetros **k.p** a partir de uma estrutura de bandas pré-calculada. Isso implica em um avanço na área, pois torna possível o estudo e desenvolvimento de novos modelos para descrever diversos sistemas físicos através do método **k.p**, uma vez que é possível obter os parâmetros para materiais não descritos na literatura.

Como mostramos, o método de *fitting* possui um caráter geral e pode ser aplicado, a princípio, para qualquer Hamiltoniano **k.p**. No entanto, sua principal limitação está em calcular a equação secular na forma analítica (o que o torna custoso computacionalmente para Hamiltonianos com muitas bandas) e fazer o *fitting* das funções analíticas nas funções numéricas. Todavia, esta limitação é apenas computacional, dado que o método de *fitting* possui um caráter exato.

A eficiência do método de *fitting* pode ser comprovada no capítulo 5, em que mostramos a aplicação do método para estruturas de bandas diagonalizadas com parâmetros **k.p** da literatura, recuperando os mesmos parâmetros utilizados na obtenção de tais estruturas.

Mostramos também a aplicação do método desenvolvido à estrutura de bandas do GaAs obtida por DFT. Como esse material é bastante conhecido na literatura, foi possível comparar os parâmetros obtidos e observar que estavam em concordância com os da literatura. Isso mostra confiabilidade nos parâmetros obtidos pelo método.

Uma vez que o método de *fitting* se mostrou consistente e confiável, extraímos os parâmetros **k.p** para o InAs na fase wurtzita. Esses parâmetros são inéditos na literatura e irão possibilitar o estudo de diversos sistemas físicos para esse material através do método **k.p**, em especial para sistemas confinados.

Nesse âmbito, aproveitamos também para estudar dois Hamiltonianos **k.p** (6×6 e 8×8) e compará-los. O Hamiltoniano 6×6 , em todos os casos estudados, apresentou uma melhor concordância com a estrutura alvo na proximidade do ponto Γ ; para regiões mais distantes, o Hamiltoniano 6×6 apresentou bons resultados para as bandas HH e LH, porém não conseguiu descrever as bandas CB e SO/CH de maneira satisfatória. Já o Hamiltoniano 8×8 apresentou bons resultados, tanto na proximidade do ponto Γ quanto para regiões mais distantes.

Outra vantagem do nosso enfoque decorre do fato do método de *fitting* desenvolvido

apresentar um ganho quando comparado a outros métodos da literatura. Como este leva em conta diferentes regiões para fazer o *fitting*, os parâmetros são otimizados para uma porcentagem específica da FZB. A variação dos parâmetros de acordo com cada região é aceitável, pois se apresenta dentro da faixa de variação da literatura, como mostramos no capítulo 5.

6.2 Trabalhos Futuros

Devido a robustez e versatilidade do método de fitting, o trabalho contribui para viabilizar a construção de novos Hamiltonianos **k.p** para outros sistemas. Por exemplo, há atualmente interesse nos estudos de férmions de Majorana em nanofios.^{11,77} Estes são modelados através de Hamiltonianos **k.p** 14×14 , mas não possuem parâmetros testados para a maioria dos materiais, em especial para a fase wurtzita. Outro exemplo se refere aos Hamiltonianos **k.p** com muitas bandas, que carecem de parâmetros para a maioria dos materiais. Outra possível aplicação é a determinação de Hamiltonianos com termos previamente desprezados na aproximação convencional, em especial para Hamiltonianos **k.p** 8×8 que considerem o termo H_{kso} . Nos casos de *band mismatch* pequeno entre os materiais adjacentes, o uso de um Hamiltoniano menor que possua termos que descrevam a banda de maneira mais acurada pode melhorar muito a eficiência de cálculos de propriedades ópticas. As possibilidades de aplicações do método desenvolvido nesse trabalho são diversas, não se limitando apenas as estruturas de bandas semicondutoras, mas de todo sistema onde o método **k.p** se aplique.

Referências

- 1 IDETA, S. et al. Electronic structure of BaNi₂P₂ observed by angle-resolved photoemission spectroscopy. *Physical Review B*, v. 89, n. 19, p. 195138, 2014.
- 2 XI-MENG, G.; ZHI-PING, Y. Supercell approach in tight-binding calculation of Si and Ge nanowire bandstructures. *Chinese Physics Letters*, v. 22, n. 10, p. 2651, 2005.
- 3 SAÏDI, I.; BEN RADHIA, S.; BOUJDARIA, K. Band parameters of GaAs, InAs, InP, and InSb in the 40-band k.p model. *Journal of Applied Physics*, v. 107, n. 4, p. 043701, 2010.
- 4 WANG, Y.-P.; CHENG, H.-P. Absence of a Dirac cone in silicene on Ag(111): first-principles density functional calculations with a modified effective band structure technique. *Physical Review B*, v. 87, n. 24, p. 245430, 2013.
- 5 MARTIN, R. *Electronic structure: basic theory and practical methods*. Cambridge: Cambridge University Press, 2004.
- 6 KANE, E. O. Band structure of indium antimonide. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 1, n. 4, p. 249–261, 1957.
- 7 WILLATZEN, M.; VOON, L. C. L. Y. *The k p method*. Berlin: Springer Berlin Heidelberg, 2009.
- 8 ALL Nobel Prize. <http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/lists/all/>. Acesso em 19 dez. 2014.
- 9 SAU, J. D. et al. Non-Abelian quantum order in spin-orbit-coupled semiconductors: search for topological Majorana particles in solid-state systems. *Physical Review B*, v. 82, n. 21, p. 214509, 2010.
- 10 LEIJNSE, M.; FLENSBERG, K. Introduction to topological superconductivity and Majorana fermions. *Semiconductor Science and Technology*, v. 27, n. 12, p. 124003, 2012.
- 11 KJAERGAARD, M.; WÖLMS, K.; FLENSBERG, K. Majorana fermions in superconducting nanowires without spin-orbit coupling. *Physical Review B*, v. 85, n. 2, p. 020503, 2012.
- 12 YOKOYAMA, T.; ETO, M. Generation of spin-polarized current using multiterminal quantum dot with spin-orbit interaction. *Physical Review B*, v. 86, n. 20, p. 205305, 2012.
- 13 KANG, N. L. Calculation of the electron spin relaxation times in InSb and InAs by the projection-reduction method. *Journal of Applied Physics*, v. 116, n. 21, p. 213905, 2014.
- 14 MADOURI, D. et al. Bismuth alloying in GaAs: a first-principles study. *Computational Materials Science*, v. 43, n. 4, p. 818–822, 2008.
- 15 IGOR, Z.; FARIA JUNIOR, P. E. Semiconductor lasers: taken for a spin. *Nature Nanotechnology*, v. 9, n. 10, p. 750–2, 2014.

- 16 BASU, D.; SAHA, D.; BHATTACHARYA, P. Optical polarization modulation and gain anisotropy in an electrically injected spin laser. *Physical Review Letters*, v. 102, n. 9, p. 093904, 2009.
- 17 SINOVA, J.; ZUTIC, I. New moves of the spintronics tango. *Nature Materials*, v. 11, n. 5, p. 368–71, 2012.
- 18 RUDOLPH, J. et al. Laser threshold reduction in a spintronic device. *Applied Physics Letters*, v. 82, n. 25, p. 4516, 2003.
- 19 ZHANG, J. et al. Band structure engineering in $(\text{Bi}(1-x)\text{Sb}(x))_2\text{Te}_3$ ternary topological insulators. *Nature Communications*, v. 2, p. 574, 2011. doi:10.1038/ncomms1588.
- 20 SPRINKLE, M. et al. First direct observation of a nearly ideal graphene band structure. *Physical Review Letters*, v. 103, n. 22, p. 226803, 2009.
- 21 VIANNA, J.; FAZZIO, A.; CANUTO, S. *Teoria quântica de moléculas e sólidos: simulação computacional*. São Paulo: Livraria da Física, 2004.
- 22 ALLAN, G.; DELERUE, C. Tight-binding calculations of the optical properties of HgTe nanocrystals. *Physical Review B*, v. 86, n. 16, p. 165437, 2012.
- 23 USMAN, M. et al. Tight-binding analysis of the electronic structure of dilute bismide alloys of GaP and GaAs. *Physical Review B*, v. 84, n. 24, p. 245202, 2011.
- 24 KONSCHUH, S.; GMITRA, M.; FABIAN, J. Tight-binding theory of the spin-orbit coupling in graphene. *Physical Review B*, v. 82, n. 24, p. 245412, 2010.
- 25 DIXIT, H. et al. The quasiparticle band structure of zincblende and rocksalt ZnO. *Journal of physics: condensed matter*, v. 22, n. 12, p. 125505, 2010.
- 26 ENDERLEIN, R.; HORING, N. *Fundamentals of semiconductor physics and devices*. London: World Scientific, 1997.
- 27 DUAN, X. et al. Indium phosphide nanowires as building blocks for nanoscale electronic and optoelectronic devices. *Nature*, v. 409, p. 66–69, 2001. doi:10.1038/35051047.
- 28 HEISS, M. et al. III-V nanowire arrays: growth and light interaction. *Nanotechnology*, v. 25, n. 1, p. 014015, 2014.
- 29 HOLM, M.; PISTOL, M.-E.; PRYOR, C. Calculations of the electronic structure of strained InAs quantum dots in InP. *Journal of Applied Physics*, v. 92, n. 2, p. 932, 2002.
- 30 FRAS, F. et al. Hole spin mode locking and coherent dynamics in a largely inhomogeneous ensemble of p-doped InAs quantum dots. *Physical Review B*, v. 86, n. 16, p. 161303, 2012.
- 31 HERLACH, F. On the cyclotron effective mass of GaAs. *Journal of Physics C: solid state physics*, v. 7, n. 16, p. 308, 1974.
- 32 MEARS, A.; STRADLING, R. Cyclotron resonance and hall measurements on the hole carriers in GaAs. *Journal of Physics C: solid state*, v. 4, n. 1, p. 22, 1971.

- 33 BALSLEV, I. Inter-valence-band transitions in uniaxially stressed Ge and GaAs. *Physical Review*, v. 177, n. 3, p. 1173–1178, 1969.
- 34 ASPNES, D. GaAs lower conduction-band minima: ordering and properties. *Physical Review B*, v. 14, n. 12, p. 5331–5343, 1976.
- 35 KITTEL, C. *Introduction to solid state physics*. 6th. ed. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1986.
- 36 RAMOS, L. et al. Structural, electronic, and effective-mass properties of silicon and zinc-blende group-III nitride semiconductor compounds. *Physical Review B*, v. 63, n. 16, p. 165210, 2001.
- 37 DUGDALE, D.; BRAND, S.; ABRAM, R. Direct calculation of k.p parameters for wurtzite AlN, GaN, and InN. *Physical Review B*, v. 61, n. 19, p. 12933–12938, 2000.
- 38 VURGAFTMAN, I.; MEYER, J. R.; RAM-MOHAN, L. R. Band parameters for III–V compound semiconductors and their alloys. *Journal of Applied Physics*, v. 89, n. 11, p. 5815, 2001.
- 39 SHOKHOVETS, S.; AMBACHER, O.; GOBSCH, G. Conduction-band dispersion relation and electron effective mass in III-V and II-VI zinc-blende semiconductors. *Physical Review B*, v. 76, n. 12, p. 125203, 2007.
- 40 VURGAFTMAN, I.; MEYER, J. R. Band parameters for nitrogen-containing semiconductors. *Journal of Applied Physics*, v. 94, n. 6, p. 3675, 2003.
- 41 BOUJDARIA, K.; RIDENE, S.; FISHMAN, G. Luttinger-like parameter calculations. *Physical Review B*, v. 63, n. 23, p. 235302, 2001.
- 42 CAROFF, P. et al. Controlled polytypic and twin-plane superlattices in iii-v nanowires. *Nature Nanotechnology*, v. 4, n. 1, p. 50–5, 2009.
- 43 FARIA JUNIOR, P. E.; CAMPOS, T.; SIPAHI, G. M. Interband polarized absorption in InP polytypic superlattices. *Journal of Applied Physics*, v. 116, n. 19, p. 193501, 2014.
- 44 ALOUANE, M. H. H. et al. Wurtzite InP/InAs/InP core-shell nanowires emitting at telecommunication wavelengths on Si substrate. *Nanotechnology*, v. 22, n. 40, p. 405702, 2011.
- 45 GUPTA, N. et al. Temperature-dependent electron mobility in InAs nanowires. *Nanotechnology*, v. 24, n. 22, p. 225202, 2013.
- 46 DHARA, S. et al. Magnetotransport properties of individual InAs nanowires. *Physical Review B*, v. 79, n. 12, p. 121311, 2009.
- 47 MORKOC, H. *Handbook of nitride semiconductors and devices*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH, 2003.
- 48 FARIA JUNIOR, P. E.; SIPAHI, G. M. Band structure calculations of InP wurtzite/zinc-blende quantum wells. *Journal of Applied Physics*, v. 112, n. 10, p. 103716, 2012.

- 49 FARIA JUNIOR, P. E. *Nanowhiskers politípicos: uma abordagem teórica baseada em teoria de grupos e no método k*. p. 2012. 138 p. Dissertação (Mestrado) — Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.
- 50 ODASHIMA, M. M. *Análise e aplicação do limite de Lieb-Oxford na teoria do funcional da densidade*. 2011. 184 p. Tese (Doutorado) — Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.
- 51 CAMPOS, T. *Nanowires de InP: cálculo do espectro de absorção via método k.p*. 2013. 119 p. Dissertação (Mestrado) — Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2013.
- 52 LÖWDIN, P. O. A note on the quantum-mechanical perturbation theory. *Physical Chemistry*, v. 19, n. 11, p. 1396, 1951.
- 53 ENDERLEIN, R. et al. Parameters of the Kane model from effective masses: ambiguities and instabilities. *Physica Status Solidi (B)*, v. 206, n. 2, p. 623–633, 1998.
- 54 CHUANG, S. L.; CHANG, C. S. k-p method for strained wurtzite semiconductors. *Physical Review B*, v. 54, n. 4, p. 2491–2504, 1996.
- 55 SUZUKI, M.; UENOYAMA, T.; YANASE, A. First-principles calculations of effective-mass parameters of AlN and GaN. *Physical Review B*, v. 52, n. 11, p. 8132–8139, 1995.
- 56 SAÏDI, I.; BEN RADHIA, S.; BOUJDARIA, K. Band structures of GaAs, InAs, and InP: a 34 k.p model. *Journal of Applied Physics*, v. 104, n. 2, p. 023706, 2008.
- 57 BRODERICK, C. A.; USMAN, M.; O'REILLY, E. P. *Semiconductor Science and Technology*, v. 28, n. 12, p. 125025, 2013.
- 58 FRAJ, N. et al. Band parameters of AlAs, Ge and Si in the 34-band k.p model. *Semiconductor Science and Technology*, v. 23, n. 8, p. 085006, 2008.
- 59 JANCU, J.-M. et al. Atomistic spin-orbit coupling and k.p parameters in III-V semiconductors. *Physical Review B*, v. 72, n. 19, p. 193201, 2005.
- 60 ZITOUNI, O.; BOUJDARIA, K.; BOUCHRIHA, H. Band parameters for GaAs and Si in the 24-k.p model. *Semiconductor Science and Technology*, v. 20, n. 9, p. 908–911, 2005.
- 61 BEN RADHIA, S. et al. Band structures of Ge and InAs: a 20 k.p model. *Journal of Applied Physics*, v. 92, n. 8, p. 4422, 2002.
- 62 CARDONA, M.; CHRISTENSEN, N.; FASOL, G. Relativistic band structure and spin-orbit splitting of zinc-blende-type semiconductors. *Physical Review B*, v. 38, n. 3, 1988.
- 63 TAYLOR, J. R. *An introduction to error analysis: the study of uncertainties in physical measurements*. New Jersey: University Science Books, 1996.
- 64 PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, v. 77, p. 3865–3868, 1996.

- 65 HEYD, J.; SCUSERIA, G. E.; ERNZERHOF, M. Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential. *Journal of Chemical Physics*, v. 118, n. 18, p. 8207, 2003.
- 66 KRESSE, G.; HAFNER, J. *Ab initio* molecular dynamics for liquid metals. *Physical Review B*, v. 47, p. 558–561, 1993.
- 67 BLAHA, P. et al. Full-potential, linearized augmented plane wave programs for crystalline systems. *Computer Physics Communications*, v. 59, n. 2, p. 399 – 415, 1990.
- 68 OSTROMEK, T. Evaluation of matrix elements of the 8x8 k.p Hamiltonian with k-dependent spin-orbit contributions for the zinc-blende structure of GaAs. *Physical Review B*, v. 54, n. 20, 1996.
- 69 KIM, Y.-S. et al. Towards efficient band structure and effective mass calculations for III-V direct band-gap semiconductors. *Physical Review B*, v. 82, n. 20, p. 205212, 2010.
- 70 SKOLNICK, M.; JAIN, A. An investigation of the anisotropy of the valence band of GaAs by cyclotron resonance. *Journal of Physics C: condensed matter*, v. 2809, 1976.
- 71 BINGGELI, N.; BALDERESCHI, A. Determination of the hole effective masses in GaAs from acceptor spectra. *Physical Review B*, v. 43, n. 18, p. 14734, 1991.
- 72 WANG, C.; KLEIN, B. First-principles electronic structure of Si, Ge, GaP, GaAs, ZnS, and ZnSe. I. Self-consistent energy bands, charge densities, and effective masses. *Physical Review B*, v. 24, n. 6, p. 3393–3416, 1981.
- 73 BOUARISSA, N.; AOURAG, H. Effective masses of electrons and heavy holes in InAs, InSb, GaSb, GaAs and some of their ternary compounds. *Infrared Physics & Technology*, v. 40, n. 4, p. 343–349, 1999.
- 74 MURAYAMA, Y.; JUN-ICHI, K. Experimental determination of effective mass within the energy gap. *Surface Science*, v. 263, n. 1-3, p. 604–608, 1992.
- 75 LOWNEY, J. R.; KAHN, A. H. Valence-band effective masses of GaAs. *Journal of Applied Physics*, v. 64, n. 1, p. 447, 1988.
- 76 WINKLER, R. *Spin-orbit coupling effects in two-dimensional electron and hole systems*. Berlin: Springer Berlin Heidelberg, 2003. (Springer Tracts in Modern Physics, v. 191).
- 77 LAWAETZ, P. Valence-band parameters in cubic semiconductors. *Physical Review B*, v. 4, n. 10, p. 3460–3467, 1971.
- 78 DAS, A. et al. Zero-bias peaks and splitting in an Al-InAs nanowire topological superconductor as a signature of Majorana fermions. *Nature Physics*, v. 8, n. 12, p. 887–895, 2012.

APÊNDICE A – Teoremas de Hohenberg-Kohn

A.1 Teorema 1

O potencial externo $V_{ext}(\mathbf{r})$ sobre os elétrons é um funcional único da densidade.

Esse teorema pode ser demonstrado via *reductio ad absurdum*. O Hamiltoniano de um potencial externo V é dado por

$$H = T + U + V \quad (\text{A.1})$$

onde

- T : Energia Cinética.
- U : Energia de interação elétron-elétron.
- V : Energia potencial

Por simplicidade, consideremos que os estados são não degenerados.* Suponhamos que existam dois potenciais externos $V^{(0)}$ e $V^{(1)}$ distintos por mais do que uma constante. Utilizando a equação de Schrödinger para o estado fundamental

$$(T + U + V^{(0)})|\psi_0^{(0)}\rangle = E_0^{(0)}|\psi_0^{(0)}\rangle \quad (\text{A.2})$$

$$(T + U + V^{(1)})|\psi_0^{(1)}\rangle = E_0^{(1)}|\psi_0^{(1)}\rangle. \quad (\text{A.3})$$

Como os potenciais levam ao mesmo estado fundamental, temos:

$$|\psi_0^{(0)}\rangle = |\psi_0^{(1)}\rangle = |\psi_0\rangle. \quad (\text{A.4})$$

portanto, pela subtração das equações temos:

$$(\hat{V}^{(0)} - \hat{V}^{(1)})|\psi_0\rangle = E_0^{(0)} - E_0^{(1)}|\psi_0\rangle. \quad (\text{A.5})$$

* Consideramos estados não degenerados, porém a prova pode ser estendida para sistemas degenerados.

O que nos leva à primeira contradição, já que os potenciais externos $V^{(0)}$ e $V^{(1)}$ são diferentes por uma constante. Consequentemente, temos

$$|\psi_0^{(0)}\rangle \neq |\psi_0^{(1)}\rangle \quad (\text{A.6})$$

Isso implica que dois potenciais distintos resultam em diferentes funções de onda do estado fundamental.

A partir do princípio variacional de Rayleigh-Ritz, temos que as funções de onda minimizam o seu respectivo valor esperado. Considerando

$$|\psi_0^{(0)}\rangle \neq |\psi_0^{(1)}\rangle \quad (\text{A.7})$$

$$E_0^{(0)} = \langle \psi_0^{(0)} | H^{(0)} | \psi_0^{(0)} \rangle < \langle \psi_0^{(1)} | H^{(0)} | \psi_0^{(1)} \rangle \quad (\text{A.8})$$

$$E_0^{(0)} < \langle \psi_0^{(1)} | T + U + V^{(0)} | \psi_0^{(1)} \rangle \quad (\text{A.9})$$

e depois, somando e subtraindo $V^{(1)}$

$$E_0^{(0)} < \langle \psi_0^{(1)} | T + U + V^{(0)} + V^{(1)} - V^{(1)} | \psi_0^{(1)} \rangle \quad (\text{A.10})$$

$$E_0^{(0)} < \langle \psi_0^{(1)} | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}^{(1)} | \psi_0^{(1)} \rangle + \langle \psi_0^{(1)} | \hat{V}^{(0)} - \hat{V}^{(1)} | \psi_0^{(1)} \rangle \quad (\text{A.11})$$

$$E_0^{(0)} < E_0^{(1)} + \langle \psi_0^{(1)} | V^{(0)} - V^{(1)} | \psi_0^{(1)} \rangle. \quad (\text{A.12})$$

Podemos definir a densidade eletrônica e o potencial como

$$\rho(\mathbf{r}) = \langle \psi | \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) | \psi \rangle \quad (\text{A.13})$$

$$V = \sum_{i=1}^N \nu(\mathbf{r}_i). \quad (\text{A.14})$$

Portanto

$$\begin{aligned} \langle \psi | V | \psi \rangle &= \sum_{i=1}^N \langle \psi | \nu(\mathbf{r}_i) | \psi \rangle \\ &= \sum_{i=1}^N \int d^3\mathbf{r} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \langle \psi | \nu(\mathbf{r}) | \psi \rangle \\ &= \int d^3\mathbf{r} \nu(\mathbf{r}) \langle \psi | \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) | \psi \rangle \\ &= \int d^3\mathbf{r} \nu(\mathbf{r}) \langle \psi | \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) | \psi \rangle \end{aligned} \quad (\text{A.15})$$

e então

$$\langle \psi | V | \psi \rangle = \int d^3\mathbf{r} \nu(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}). \quad (\text{A.16})$$

Utilizando a expressão A.12

$$E_0^{(0)} < E_0^{(1)} + \int d^3\mathbf{r} [\nu_0^{(0)}(\mathbf{r}) - \nu_0^{(1)}(\mathbf{r})] \rho(\mathbf{r}) \quad (\text{A.17})$$

e repetindo o desenvolvimento agora para o caso $E_0^{(1)}$ temos

$$E_0^{(1)} < E_0^{(0)} + \int d^3\mathbf{r} [\nu_0^{(1)}(\mathbf{r}) - \nu_0^{(0)}(\mathbf{r})] \rho(\mathbf{r}). \quad (\text{A.18})$$

Somando os 2 resultados e considerando a mesma densidade eletrônica

$$E_0^{(0)} + E_0^{(1)} < E_0^{(1)} + E_0^{(0)}. \quad (\text{A.19})$$

O que é um absurdo. A hipótese de se considerar a mesma densidade se mostra inconsistente. Concluímos então que potenciais diferentes geram funções de ondas distintas e estas implicam que as densidades sejam diferentes, demonstrando assim a unicidade da densidade eletrônica. Em outras palavras, a densidade eletrônica apresenta as mesmas informações do caso da função de onda do estado fundamental, ou seja, qualquer observável pode ser determinado da seguinte forma

$$O = \langle \psi | O | \psi \rangle = O[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{A.20})$$

Logo, o observável pode ser representado como um funcional dependente apenas da densidade.

A.2 Teorema 2

A energia do estado fundamental E_0 é mínima quando a densidade eletrônica for exata.

Para a demonstração do teorema, considere uma certa função de onda $|\psi\rangle$ que gera uma certa densidade $\rho(\mathbf{r})$. Seja $|\psi_0\rangle$ a função de onda do estado fundamental e $\rho_0(\mathbf{r})$ a densidade eletrônica exata. A energia total do sistema pode ser calculada como:

$$E[\rho] = \langle \psi | T + U + V | \psi \rangle \quad (\text{A.21})$$

$$E[\rho] = \langle \psi | T + U | \psi \rangle + \langle \psi | V | \psi \rangle \quad (\text{A.22})$$

$$E[\rho] = F[\rho] + \langle \psi | V | \psi \rangle. \quad (\text{A.23})$$

$F[\rho]$ é um funcional universal, ele combina os funcionais de energia cinética e coulombiana. O termo $\langle \psi | V | \psi \rangle$ depende do sistema em estudo. Pelo princípio variacional:

$$E_0(\psi_0) < E(\psi) \quad (\text{A.24})$$

$$\langle \psi_0 | T + U | \psi_0 \rangle + \langle \psi_0 | V | \psi_0 \rangle < \langle \psi | T + U | \psi \rangle + \langle \psi | V | \psi \rangle \quad (\text{A.25})$$

$$F[\rho_0] + \langle \psi_0 | V | \psi_0 \rangle < F[\rho] + \langle \psi | V | \psi \rangle \quad (\text{A.26})$$

$$E[\rho_0] < E[\rho]. \quad (\text{A.27})$$

Como

$$\rho \neq \rho_0 \implies \psi \neq \psi_0 \quad (\text{A.28})$$

$$\rho = \rho_0 \implies \psi = \psi_0, \quad (\text{A.29})$$

a energia é mínima para a densidade eletrônica exata do estado fundamental.

APÊNDICE B – Funções analíticas e numéricas

Na seção 3, descrevemos como obter as funções analíticas e numéricas utilizadas no método de fitting e mostramos essas funções para os Hamiltonianos $\mathbf{k.p}$ 6×6 para as fases cristalinas zinc blende e wurtzita. Vamos nesse apêndice mostrar as funções analíticas e numéricas para o Hamiltonianos 8×8 para as fases cristalinas zinc blende e wurtzita.

B.1 Hamiltonianos $\mathbf{k.p}$ 8×8 para a fase cristalina zinc blende

Para a fase cristalina zinc blende, a equação secular do Hamiltonianos 2.30 possui a seguinte forma funcional

$$\begin{aligned} \det(H - \epsilon I) = 0 \\ \{\epsilon^4 + \lambda(\mathbf{k}, \tilde{\gamma}_1, \tilde{\gamma}_2, \tilde{\gamma}_3, \Delta, E_g, P, \tilde{e})\epsilon^3 + \mu(\mathbf{k}, \tilde{\gamma}_1, \tilde{\gamma}_2, \tilde{\gamma}_3, \Delta, E_g, P, \tilde{e})\epsilon^2 + \\ \nu(\mathbf{k}, \tilde{\gamma}_1, \tilde{\gamma}_2, \tilde{\gamma}_3, \Delta, E_g, P, \tilde{e})\epsilon + \xi(\mathbf{k}, \tilde{\gamma}_1, \tilde{\gamma}_2, \tilde{\gamma}_3, \Delta, E_g, P, \tilde{e})\}^2 = 0 \quad (\text{B.1}) \\ \epsilon^4 + \lambda(\mathbf{k}, \tilde{\gamma}_1, \tilde{\gamma}_2, \tilde{\gamma}_3, \Delta, E_g, P, \tilde{e})\epsilon^3 + \mu(\mathbf{k}, \tilde{\gamma}_1, \tilde{\gamma}_2, \tilde{\gamma}_3, \Delta, E_g, P, \tilde{e})\epsilon^2 + \\ \nu(\mathbf{k}, \tilde{\gamma}_1, \tilde{\gamma}_2, \tilde{\gamma}_3, \Delta, E_g, P, \tilde{e})\epsilon + \xi(\mathbf{k}, \tilde{\gamma}_1, \tilde{\gamma}_2, \tilde{\gamma}_3, \Delta, E_g, P, \tilde{e}) = 0 \end{aligned}$$

As direções que iremos utilizar no fitting são as mesmas utilizadas no caso do Hamiltonianos 6×6 , como mostramos no capítulo 3. Essas direções são: $\Gamma - X$, $\Gamma - K$ e $\Gamma - L$. O procedimento adotado será o mesmo descrito na seção 3.2. Por isso vamos nos limitar a mostrar as funções analíticas e a forma funcional das funções numéricas para as direções escolhidas. As formas funcionais das funções numéricas são

$$\begin{cases} \lambda^{fn} = -\epsilon_1 - \epsilon_2 - \epsilon_3 - \epsilon_4 \\ \mu^{fn} = \epsilon_1\epsilon_2 + \epsilon_3\epsilon_2 + \epsilon_4\epsilon_2 + \epsilon_1\epsilon_3 + \epsilon_1\epsilon_4 + \epsilon_3\epsilon_4 \\ \nu^{fn} = -\epsilon_1\epsilon_2\epsilon_3 - \epsilon_1\epsilon_4\epsilon_3 - \epsilon_2\epsilon_4\epsilon_3 - \epsilon_1\epsilon_2\epsilon_4 \\ \xi^{fn} = \epsilon_1\epsilon_2\epsilon_3\epsilon_4 \end{cases} \quad (\text{B.2})$$

Usaremos a mesma notação definida no capítulo 3, sendo as funções analíticas para

a direção $\Gamma - K$ dadas por

$$\begin{aligned}
\lambda_{\Gamma K}^{fa} &= \Delta - E_g - k_{\Gamma K}^2(\tilde{e} - 3\tilde{\gamma}_1) \\
\mu_{\Gamma K}^{fa} &= -\Delta (E_g + k_{\Gamma K}^2(\tilde{e} - 2\tilde{\gamma}_1)) + k_{\Gamma K}^2 (3E_g\tilde{\gamma}_1 + 3\tilde{e}\tilde{\gamma}_1 k_{\Gamma K}^2 - 3\tilde{\gamma}_1^2 k_{\Gamma K}^2 + 3\tilde{\gamma}_2^2 k_{\Gamma K}^2 + 9\tilde{\gamma}_3^2 k_{\Gamma K}^2 + P^2) \\
\nu_{\Gamma K}^{fa} &= -\frac{1}{3}\tilde{e}k_{\Gamma K}^2\Delta (6E_g\tilde{\gamma}_1 + 6\tilde{e}\tilde{\gamma}_1 k_{\Gamma K}^2 - 3\tilde{\gamma}_1^2 k_{\Gamma K}^2 + 3\tilde{\gamma}_2^2 k_{\Gamma K}^2 + 9\tilde{\gamma}_3^2 k_{\Gamma K}^2 + 2P^2) + \\
&\quad \tilde{e}k_{\Gamma K}^4 E_g (-3\tilde{\gamma}_1^2 + 3\tilde{\gamma}_2^2 + 9\tilde{\gamma}_3^2) + 3\tilde{e}k_{\Gamma K}^6 (-\tilde{\gamma}_1^2 + \tilde{\gamma}_2^2 + 3\tilde{\gamma}_3^2) - \\
&\quad -\frac{1}{3}\tilde{e}k_{\Gamma K}^2 (\tilde{\gamma}_1^3 k_{\Gamma K}^2 - 3\tilde{\gamma}_1\tilde{\gamma}_2^2 k_{\Gamma K}^2 - 9\tilde{\gamma}_1\tilde{\gamma}_3^2 k_{\Gamma K}^2 - 2\tilde{\gamma}_1 P^2 - 2\tilde{\gamma}_2^3 k_{\Gamma K}^2 + 18\tilde{\gamma}_2\tilde{\gamma}_3^2 k_{\Gamma K}^2 + \tilde{\gamma}_2 P^2 + 3\tilde{\gamma}_3 P^2) \\
\xi_{\Gamma K}^{fa} &= -\frac{1}{3}k_{\Gamma K}^4\Delta (3E_g (\tilde{\gamma}_1^2 - \tilde{\gamma}_2^2 - 3\tilde{\gamma}_3^2) + 3\tilde{e}k_{\Gamma K}^2 (\tilde{\gamma}_1^2 - \tilde{\gamma}_2^2 - 3\tilde{\gamma}_3^2) + P^2(2\tilde{\gamma}_1 - \tilde{\gamma}_2 - 3\tilde{\gamma}_3)) - \\
&\quad k_{\Gamma K}^6 ((\tilde{\gamma}_1 - 2\tilde{\gamma}_2)(\tilde{\gamma}_1 + \tilde{\gamma}_2 - 3\tilde{\gamma}_3) (E_g(\tilde{\gamma}_1 + \tilde{\gamma}_2 + 3\tilde{\gamma}_3) + \tilde{e}k_{\Gamma K}^2(\tilde{\gamma}_1 + \tilde{\gamma}_2 + 3\tilde{\gamma}_3) + P^2)) .
\end{aligned} \tag{B.3}$$

Para a direção $\Gamma - X$, temos

$$\begin{aligned}
\lambda_{\Gamma X}^{fa} &= E_g + k_{\Gamma X}^2(\tilde{e} - 3\tilde{\gamma}_1) \\
\mu_{\Gamma X}^{fa} &= \Delta + k_{\Gamma X}^2 (-3E_g\tilde{\gamma}_1 - 3\tilde{e}\tilde{\gamma}_1 k_{\Gamma X}^2 + 3\tilde{\gamma}_1^2 k_{\Gamma X}^2 - 12\tilde{\gamma}_2^2 k_{\Gamma X}^2 - P^2) \\
\nu_{\Gamma X}^{fa} &= -\Delta (E_g + k_{\Gamma X}^2(\tilde{e} - \tilde{\gamma}_1 - 2\tilde{\gamma}_2)) + k_{\Gamma X}^4(\tilde{\gamma}_1 - 2\tilde{\gamma}_2) . \\
&\quad (3E_g(\tilde{\gamma}_1 + 2\tilde{\gamma}_2) + 3\tilde{e}k_{\Gamma X}^2(\tilde{\gamma}_1 + 2\tilde{\gamma}_2) - \tilde{\gamma}_1^2 k_{\Gamma X}^2 - 2\tilde{\gamma}_1\tilde{\gamma}_2 k_{\Gamma X}^2 + 8\tilde{\gamma}_2^2 k_{\Gamma X}^2 + 2P^2) \\
\xi_{\Gamma X}^{fa} &= -\frac{1}{3}k_{\Gamma X}^2\Delta (3E_g(\tilde{\gamma}_1 + 2\tilde{\gamma}_2) + \tilde{e}k_{\Gamma X}^4(\tilde{\gamma}_1 + 2\tilde{\gamma}_2) + 2P^2) + \\
&\quad k_{\Gamma X}^6(\tilde{\gamma}_1 - 2\tilde{\gamma}_2)^2 (E_g(\tilde{\gamma}_1 + 4\tilde{\gamma}_2) + \tilde{e}k_{\Gamma X}^2(\tilde{\gamma}_1 + 4\tilde{\gamma}_2) + P^2) .
\end{aligned} \tag{B.4}$$

E para a direção $\Gamma - L$ obtemos

$$\begin{aligned}
\lambda_{\Gamma L}^{fa} &= \Delta - E_g - k_{\Gamma L}^2(\tilde{e} - 3\tilde{\gamma}_1) \\
\mu_{\Gamma L}^{fa} &= \Delta (E_g + k_{\Gamma L}^2(\tilde{e} - 2\tilde{\gamma}_1)) + k_{\Gamma L}^2 (3E_g\tilde{\gamma}_1 + 3\tilde{e}\tilde{\gamma}_1 k_{\Gamma L}^2 - 3\tilde{\gamma}_1^2 k_{\Gamma L}^2 + 12\tilde{\gamma}_3^2 k_{\Gamma L}^2 + P^2) \\
\nu_{\Gamma L}^{fa} &= -\frac{1}{3}\tilde{e}k_{\Gamma L}^2\Delta (6E_g\tilde{\gamma}_1 + 6\tilde{e}\tilde{\gamma}_1 k_{\Gamma L}^2 - 3\tilde{\gamma}_1^2 k_{\Gamma L}^2 + 12\tilde{\gamma}_3^2 k_{\Gamma L}^2 + 2P^2) + \tilde{e}k_{\Gamma L}^4(\tilde{\gamma}_1 - 2\tilde{\gamma}_3). \quad (\text{B.5}) \\
&\quad (3E_g(\tilde{\gamma}_1 + 2\tilde{\gamma}_3) - 3\tilde{e}k_{\Gamma L}^4(\tilde{\gamma}_1 + 2\tilde{\gamma}_3) - \tilde{\gamma}_1^2 k_{\Gamma L}^2 - 2\tilde{\gamma}_1\tilde{\gamma}_3 k_{\Gamma L}^2 + 8\tilde{\gamma}_3^2 k_{\Gamma L}^2 + 2P^2) \\
\xi_{\Gamma L}^{fa} &= -\frac{1}{3}\tilde{\gamma}_1 - 2\tilde{\gamma}_3 k_{\Gamma L}^4\Delta (3E_g(\tilde{\gamma}_1 + 2\tilde{\gamma}_3) + 3\tilde{e}k_{\Gamma L}^2(\tilde{\gamma}_1 + 2\tilde{\gamma}_3) + 2P^2) - \\
&\quad 6\tilde{\gamma}_3 k_{\Gamma L}^2(\tilde{\gamma}_1 - 2\tilde{\gamma}_3) (E_g(\tilde{\gamma}_1 + 4\tilde{\gamma}_3) + \tilde{e}k_{\Gamma L}^2(\tilde{\gamma}_1 + 4\tilde{\gamma}_3) + P^2).
\end{aligned}$$

A partir do fitting das funções analíticas nas numéricas apresentadas nessa seção, obtemos os parâmetros para o Hamiltonianos 8×8 .

B.2 Hamiltonianos $\mathbf{k.p}$ 8×8 para a fase cristalina wurtzita

Para as funções analíticas e numéricas da fase cristalina wurtzita, partirmos da equação secular do Hamiltonianos 2.36, que possui a seguinte forma funcional

$$\begin{aligned}
&\det(H - \epsilon I) = 0 \\
&\{\epsilon^4 + \Lambda(\mathbf{k}, \tilde{A}_{1,\dots,6}, P_{1,2}, \tilde{e}_{1,2}, \Delta_{1,2,3}, E_g, E_0)\epsilon^3 + \Xi(\mathbf{k}, \tilde{A}_{1,\dots,6}, P_{1,2}, \tilde{e}_{1,2}, \Delta_{1,2,3}, E_g, E_0)\epsilon^2 + \\
&\quad \Upsilon(\mathbf{k}, \tilde{A}_{1,\dots,6}, P_{1,2}, \tilde{e}_{1,2}, \Delta_{1,2,3}, E_g, E_0)\epsilon + \Phi(\mathbf{k}, \tilde{A}_{1,\dots,6}, P_{1,2}, \tilde{e}_{1,2}, \Delta_{1,2,3}, E_g, E_0)\}^2 = 0 \\
&\epsilon^4 + \Lambda(\mathbf{k}, \tilde{A}_{1,\dots,6}, P_{1,2}, \tilde{e}_{1,2}, \Delta_{1,2,3}, E_g, E_0)\epsilon^3 + \Xi(\mathbf{k}, \tilde{A}_{1,\dots,6}, P_{1,2}, \tilde{e}_{1,2}, \Delta_{1,2,3}, E_g, E_0)\epsilon^2 + \\
&\quad \Upsilon(\mathbf{k}, \tilde{A}_{1,\dots,6}, P_{1,2}, \tilde{e}_{1,2}, \Delta_{1,2,3}, E_g, E_0)\epsilon + \Phi(\mathbf{k}, \tilde{A}_{1,\dots,6}, P_{1,2}, \tilde{e}_{1,2}, \Delta_{1,2,3}, E_g, E_0) = 0
\end{aligned} \quad (\text{B.6})$$

As direções na FZB utilizadas no *fitting* do Hamiltonianos 8×8 são as mesmas do Hamiltonianos 6×6 descritas na seção 3.3, sendo essas: $\Gamma - K$, $\Gamma - A$ e $\Gamma - H$. O procedimento adotado é o mesmo desenvolvido para o Hamiltonianos 6×6 . Por isso vamos nos limitar a apenas apresentar as funções analíticas e a forma funcional das funções numéricas para as direções escolhidas. As formas funcionais das funções numéricas são

$$\begin{cases} \Lambda^{fn} = -\epsilon_1 - \epsilon_2 - \epsilon_3 - \epsilon_4 \\ \Xi^{fn} = \epsilon_1\epsilon_2 + \epsilon_3\epsilon_2 + \epsilon_4\epsilon_2 + \epsilon_1\epsilon_3 + \epsilon_1\epsilon_4 + \epsilon_3\epsilon_4 \\ \Upsilon^{fn} = -\epsilon_1\epsilon_2\epsilon_3 - \epsilon_1\epsilon_4\epsilon_3 - \epsilon_2\epsilon_4\epsilon_3 - \epsilon_1\epsilon_2\epsilon_4 \\ \Phi^{fn} = \epsilon_1\epsilon_2\epsilon_3\epsilon_4 \end{cases}. \quad (\text{B.7})$$

Para a direção $\Gamma - A$, as funções analíticas são dadas por

$$\begin{aligned}
\Lambda_{\Gamma A}^{fa} &= -k_{\Gamma A}^2(3A_1 + 2A_3 + e_1) + 3\Delta_1 + \Delta_2 + E_g \\
\Xi_{\Gamma A}^{fa} &= k_{\Gamma A}^2 \left(k_{\Gamma A}^2 (3A_1^2 + 4A_1A_3 + 3A_1e_1 + A_3^2 + 2A_3e_1) + E_g (3A_1 + 2A_3) - P_1^2 \right) + \\
&\quad \Delta_1 k_{\Gamma A}^2 (7A_1 + 4A_3 + 2e_1) + \Delta_2 k_{\Gamma A}^2 (3A_1 + 2A_3) + 3\Delta_1^2 + 2\Delta_1(\Delta_2 + E_g) - \Delta_2^2 - 2\Delta_3^2 \\
\Upsilon_{\Gamma A}^{fa} &= A_1^3 k_{\Gamma A}^6 + \Delta_1 k_{\Gamma A}^2 \left(k_{\Gamma A}^2 (5A_1^2 + 6A_1A_3 + 4A_1e_1 + A_3^2 + 2A_3e_1) + 2E_g(2A_1 + A_3) - 2P_1^2 \right) + \\
&\quad 2\Delta_2 k_{\Gamma A}^2 (2A_1 + A_3) - \Delta_2^2 - 4\Delta_3^2 + 2A_1^2 A_3 k_{\Gamma A}^6 + 3A_1^2 e_1 k_{\Gamma A}^6 + 3A_1^2 E_g k_{\Gamma A}^4 + A_1 A_3^2 k_{\Gamma A}^6 + \\
&\quad \Delta_1^2 \left(k_{\Gamma A}^2 (5A_1 + 2A_3 + e_1) + \Delta_2 + E_g \right) + \Delta_2 k_{\Gamma A}^4 (A_1 + A_3)(3A_1 + A_3) + 4A_1 A_3 e_1 k_{\Gamma A}^6 + \\
&\quad 4A_1 A_3 E_g k_{\Gamma A}^4 - 2k_{\Gamma A}^4 P_1^2 (A_1 + A_3) - \Delta_2^2 \left(k_{\Gamma A}^2 (A_1 + e_1) + E_g \right) - 2A_1 \Delta_3^2 k_{\Gamma A}^2 + A_3^2 e_1 k_{\Gamma A}^6 + \\
&\quad A_3^2 E_g k_{\Gamma A}^4 - 2A_3 \Delta_3^2 k_{\Gamma A}^2 + \Delta_1^3 - \Delta_2^3 - 4\Delta_2 \Delta_3^2 - 2\Delta_3^2 e_1 k_{\Gamma A}^2 - 2\Delta_3^2 E_g \\
\Phi_{\Gamma A}^{fa} &= k_{\Gamma A}^2 (A_1 + A_3) + \Delta_1 + \Delta_2 \left(\Delta_1 + \Delta_2 + e_1 k_{\Gamma A}^2 + E_g \right) \cdot \\
&\quad \left(A_1 k_{\Gamma A}^2 \left(k_{\Gamma A}^2 (A_1 + A_3) + \Delta_1 - \Delta_2 \right) - 2\Delta_3^2 \right) - k_{\Gamma A}^2 P_1^2 \left(k_{\Gamma A}^2 (A_1 + A_3) + \Delta_1 - \Delta_2 \right) \cdot
\end{aligned} \tag{B.8}$$

Na direção $\Gamma - K$, temos

$$\begin{aligned}
\Lambda_{\Gamma K}^{fa} &= k_{\Gamma K}^2(3A_2 + 2A_4 + e_2) + 3\Delta_1 + \Delta_2 + E_g \\
\Xi_{\Gamma K}^{fa} &= k_{\Gamma K}^2 \left(k_{\Gamma K}^2 (3A_2^2 + 4A_2A_4 + 3A_2e_2 + A_4^2 + 2A_4e_2 - A_5^2) + E_g(3A_2 + 2A_4) - P_2^2 \right) + \\
&\quad \Delta_1 k_{\Gamma K}^2 (7A_2 + 4A_4 + 2e_2) + \Delta_2 k_{\Gamma K}^2 (3A_2 + 2A_4) + 3\Delta_1^2 + 2\Delta_1(\Delta_2 + E_g) - \Delta_2^2 - 2\Delta_3^2 \\
\Upsilon_{\Gamma K}^{fa} &= A_2^3 k_{\Gamma K}^6 + A_2 A_4^2 k_{\Gamma K}^6 - A_2 A_5^2 k_{\Gamma K}^6 + 2A_2^2 A_4 k_{\Gamma K}^6 + 3A_2^2 e_2 k_{\Gamma K}^6 + A_4^2 e_2 k_{\Gamma K}^6 - A_5^2 e_2 k_{\Gamma K}^6 + \\
&\quad 4A_2 A_4 e_2 k_{\Gamma K}^6 + (-2A_2 - A_4 + A_5) P_2^2 k_{\Gamma K}^4 + ((A_2 + A_4)(3A_2 + A_4) - A_5^2) \Delta_2 k_{\Gamma K}^4 + \\
&\quad 3A_2^2 E_g k_{\Gamma K}^4 + A_4^2 E_g k_{\Gamma K}^4 - A_5^2 E_g k_{\Gamma K}^4 + 4A_2 A_4 E_g k_{\Gamma K}^4 - 2A_2 \Delta_3^2 k_{\Gamma K}^2 - 2A_4 \Delta_3^2 k_{\Gamma K}^2 - \\
&\quad 2\Delta_3^2 e_2 k_{\Gamma K}^2 + \Delta_1^3 - \Delta_2^3 - 4\Delta_2 \Delta_3^2 - 2\Delta_3^2 E_g - \Delta_2^2 \left((A_2 + e_2) k_{\Gamma K}^2 + E_g \right) + \\
&\quad \Delta_1^2 \left((5A_2 + 2A_4 + e_2) k_{\Gamma K}^2 + \Delta_2 + E_g \right) - \Delta_1 \Delta_2^2 + 2(2A_2 + A_4) k_{\Gamma K}^2 \Delta_2 - 4\Delta_1 \Delta_3^2 + \\
&\quad k_{\Gamma K}^2 \left((5A_2^2 + 6A_4 A_2 + 4e_2 A_2 + A_4^2 - A_5^2 + 2A_4 e_2) k_{\Gamma K}^2 - P_2^2 + 2(2A_2 + A_4) E_g \right)
\end{aligned} \tag{B.9}$$

$$\begin{aligned}
\Phi_{\Gamma K}^{fa} = & -\Delta_1 2k_{\Gamma K}^4 (k_{\Gamma K}^2 ((A_2 + A_4)(A_2 + A_4 + 2e_2) - A_5^2) + 2E_g(A_2 + A_4) - P_2^2) - \\
& 2A_2\Delta_2 k_{\Gamma K}^4 (A_2 + A_4) + 2\Delta_3^2 (k_{\Gamma K}^2 (A_2 + A_4 + e_2) + E_g) + A_2\Delta_2^2 k_{\Gamma K}^2 + 4\Delta_2\Delta_3^2 - \\
& (\Delta_2 + e_2 k_{\Gamma K}^2 + E_g) - A_2 k_{\Gamma K}^6 (A_2 + A_4 - A_5)(A_2 + A_4 + A_5) + k_{\Gamma K}^2 (2\Delta_3^2 (A_2 + A_4)) + \\
& A_2\Delta_2^2 + 2\Delta_2\Delta_3^2 - k_{\Gamma K}^2 P_2^2 (A_2 k_{\Gamma K}^4 (A_2 + A_4 - A_5) - \Delta_3^2) - \\
& \Delta_1^2 (-A_2 k_{\Gamma K}^4 (2(A_2 + A_4) + e_2) - A_2 k_{\Gamma K}^2 (\Delta_2 + E_g) + 2\Delta_3^2) + A_2\Delta_1^3 k_{\Gamma K}^2.
\end{aligned}$$

Não foi possível obter uma forma funcional simples para a direção $\Gamma - H$, já que não foi possível simplificar a equação secular do Hamiltonianos utilizando o Mathematica. Porém, a direção $\Gamma - H$, como foi discutido na seção 5.4, é utilizada somente para determinar o parâmetro A_6 , fornecendo como entrada os demais parâmetros calculados por outras direções. Por isso, optamos em dar como entrada os demais parâmetros diretamente na matriz $\mathbf{k.p}$ 8×8 e, a partir dessa matriz, calcular a equação secular, permitindo assim simplificar o Hamiltonianos, resultando em funções analíticas específicas para cada fitting e não possuindo uma forma funcional.