Universidade de São Paulo

Adsorção de moléculas de As_2 sobre as superfícies de GaAs (001):{Te, Se e S} e a formação das interfaces GaAs/Te/InAs e GaAs/Si(Ge)/AlAs

Roberto Hiroki Miwa

Tese apresentada no Instituto
de Física da USP, para
a obtenção do título
de doutor em ciências.

Banca examinadora:

orientador: Prof. Armando Corbani Ferraz - USP
Prof. Adalberto Fazzio - USP
Prof. Hélio Chacham - UFMG
Prof. Marcos Vinícius Baeta Moreira - UFMG
Prof. Marco Aurélio Pinheiro Lima - UNICAMP

Iberê Luiz Caldas
Prof. Iberê Luiz Caldas
Presidente da Comissão de Pós-Graduação

São Paulo,
junho de 1997

530.417

M685a

D
ex. 1

FICHA CATALOGRÁFICA

**Preparada pelo Serviço de Biblioteca e Informação
do Instituto de Física da Universidade de São Paulo**

Miwa, Roberto Hiroki

**Adsorção de Moléculas de As_2 Sobre as Superfícies
de GaAs (001): {Te, Se e S} e a Formação das Interfaces
GaAs/Te/InAs e GaAs/Si(Ge)AlAs. São Paulo, 1997.**

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

**Área de Concentração: Estado Sólido
Orientador: Prof. Dr. Armando Corbani Ferraz**

**Unitermos: 1. Superfícies; 2. Interfaces; 3. Adsorção;
4. Energia de Formação.**

USP/IF/SBI - 36/97

Agradecimentos

Ao Prof. Armando Corbani Ferraz pela orientação e acompanhamento deste trabalho. E, por ter me introduzido nessa área da física dos materiais.

Ao Prof. Hélio Chacham, pela proposta inicial do trabalho e pelas discussões durante a sua realização, e ao Prof. José Luis Aarestrup Alves pela leitura e discussão de parte deste trabalho.

Aos amigos Walter, Claudino e Anderson pelas discussões e dicas técnicas, as quais foram fundamentais para a realização deste trabalho, e as conversas, *não técnicas*, durante o cafezinho após o almoço, as quais foram muito importantes para a minha formação.

À todos os amigos e colegas do Departamento com os quais, entre outras coisas, tive a oportunidade de conviver nos seguintes eventos: o *futebol* nas sextas ou nas quartas nas quadras do CEPEUSP, as *cervejas* aqui na USP e também fora do campus e as *bistecas no Sujinho*, esses momentos ficarão em minha memória, enquanto ela durar.

À minha família pelo apoio ante as minhas decisões.

Ao Kintopp e ao Henrique (UFU) pelas dicas computacionais, e ao Prof. Eduardo Kojy Takahashi pela leitura final da tese.

Aos seguintes centros de computação: LCCA da Universidade de São Paulo, LNCC do Rio de Janeiro e CENAPAD de Campinas.

E, finalmente, ao Departamento de Física dos Materiais do IFUSP pela infraestrutura oferecida, e ao CNPq pela ajuda financeira.

Índice

Abstract	4
Resumo	5
Introdução	7
1 Método de Cálculo	10
1.1 Teoria do Funcional Densidade	10
1.2 Energia total no espaço dos momentos	14
1.3 Forças de Helmann-Feynman	19
1.4 Teoria do Pseudopotencial	21
1.5 Dinâmica molecular de Car-Parrinello	27
2 Ação surfactante do Te no crescimento epitaxial do InAs sobre o GaAs (001), e a formação da interface GaAs/Te(0.5)/InAs	30
2.1 Adsorção da molécula de As ₂ sobre a superfície GaAs:Te(1.0) . .	32
2.2 Adsorção de uma segunda molécula de As ₂	45
2.3 Reconstrução 4x2 e 2x4	53
2.4 Deposição de In sobre o Te	63
2.5 Superfície com cobertura de meia monocamada de Te	67
2.6 Comentários	76
2.7 Interface GaAs/Te/InAs	77
2.7.1 Energia de Formação	78
2.7.2 Energia de formação da interface GaAs/Te/InAs	80
2.8 Energia de formação da interface GaAs/ Te/InAs considerando a superfície	96
2.9 Estrutura eletrônica da interface GaAs/ Te/InAs	110

3	Adsorção e troca da molécula de As sobre as superfícies de GaAs:Se e GaAs:S	119
3.1	Superfícies livres de GaAs:Se e GaAs:S	119
3.2	Adsorção de uma molécula de As ₂	121
3.3	Adsorção de uma segunda molécula de As ₂	137
4	Interface GaAs/Si(Ge)/AlAs	143
4.1	Interface AlAs/GaAs	145
4.2	Interface AlAs/Si(Ge)/GaAs	147
5	Conclusões	155
A	Energia de interação elétron-íon no espaço dos momentos	158
B	Construção do pseudopotencial	164
C	Parâmetros estruturais do GaAs, InAs, Te, As e da molécula de As ₂	168

Abstract

We investigate the initial steps of the surfactant mediated epitaxial growth of *InAs* over *GaAs* (001) surface, with *Te* as a surfactant element. The calculations are performed within the density functional theory, using norm-conserving *ab-initio* pseudopotentials, and local density approximation. The results indicate that the interdiffusion of *Te* atoms to the growth surface reduce the surface free energy, confirming the surfactant action of *Te*. Moreover we find that, using the first neighbour $As \leftrightarrow Te$ exchange process, only partial interdiffusion of *Te* atoms to the growth surface occurs, giving rise to the *GaAs/Te/InAs* interface, with half a monolayer of *Te* atoms. Next we have calculated the stability of *GaAs/Te/InAs* interface against phase segregation, where the results show that this structure is energetically unstable. On the other hand, the interface with one monolayer of *InAs* over *GaAs* (001), present a reduction of the formation energy with the inclusion of *Te* atoms in this interface. Also we have verified that *Te* atoms induce a repulsive interaction between *As* dimers adsorbed on *Te* layer, which prevents the formation of clusters of *As* on the growth surface. The adsorption and exchange process of *As₂* molecules over *GaAs* (001), *Ga* terminated, and covered by *Se* and *S* atoms was considered. The results indicate that the adsorption process is energetically favourable, but the subsequent exchange process, $As \leftrightarrow \{Se, S\}$, is not energetically favourable. The electronic structure and the valence-band-offset (VBO) of *GaAs/Te/InAs* interface, with half a monolayer of *Te* atoms was calculated. Using the same calculation procedure, we have determined the change of VBO of *GaAs/AlAs* interface, with an inclusion of *Si* or *Ge* atoms in the interface between *GaAs* and *AlAs*, and the dependence of VBO with the growth sequence of materials. The results indicate that the increase of VBO, when the *GaAs* is deposited over *AlAs* (001), can be attributed to the *Si* (*Ge*) atoms which occupy the *As* sites binding to the *GaAs* layers of the interface. Otherwise the reduction of VBO, when the *AlAs* is deposited over *GaAs* (001), is attributed to the *Si*(*Ge*) atoms which occupy the *As* sites binding to the *AlAs* layers of the interface.

Resumo

Neste trabalho apresentamos um estudo teórico da ação surfactante do *Te* no crescimento epitaxial do *InAs* sobre o *GaAs* (001). Os cálculos foram feitos dentro da teoria do funcional densidade, com a aproximação de densidade local, e utilizando-se pseudopotenciais *ab initio* com conservação da norma. Os resultados indicam que a interdifusão do *Te*, para a superfície de crescimento, reduz a energia livre do sistema, o que está de acordo com a ação surfactante do *Te*. Porém verificamos, baseado num processo de troca $As \leftrightarrow Te$ entre primeiros vizinhos, que parte do *Te* fica preso na interface *GaAs/InAs*, dando origem à uma interface *GaAs/Te/InAs* com meia monocamada de *Te*, também confirmando resultados experimentais. Calculamos da energia de formação da interface *GaAs/Te/InAs*, e os resultados indicam que esta estrutura é energeticamente instável quanto à segregação de fase. Por outro lado, uma interface formada por uma monocamada de *InAs* sobre o *GaAs* (001), tem a sua energia de formação reduzida, devido à presença do *Te*. Também verificamos que o *Te* evita a formação de aglomerados de *As* na superfície de crescimento, por meio de uma interação repulsiva entre os dímeros de *As* adsorvidos sobre o *Te*. Calculamos os mesmos processos de adsorção e troca do As_2 sobre o *GaAs* (001) terminado em *Ga*, e coberto por uma monocamada de outros elementos da coluna VI, o *Se* e o *S*. Os nossos resultados indicam que a adsorção do As_2 é um processo exotérmico, porém a troca $As \leftrightarrow \{Se, S\}$ não é energeticamente favorável. Quanto a estrutura eletrônica da interface *GaAs/Te/InAs*, para uma concentração de meia monocamada de *Te*, determinamos a descontinuidade da faixa de valência, "valence-band-offset" (VBO), e a estrutura de faixas de energia. Utilizando-se os mesmos procedimentos de cálculo e dentro do estudo de interfaces, estudamos a dependência do VBO da interface *GaAs/AlAs*, com a inclusão de uma monocamada de *Si* ou de *Ge* na região da interface, bem como a dependência do VBO com a ordem de crescimento dos materiais. Verificamos que o aumento do VBO, quando o *GaAs* é depositado sobre o *AlAs* (001), é devido à ocupação pelo *Si* (*Ge*) de sítios de *As* ligado às camadas de *GaAs* da interface. De forma análoga, a redução do VBO quando

o $AlAs$ é depositado sobre o $GaAs$ (001), é devido à ocupação pelo Si (Ge) de sítios de As ligados às camadas de $AlAs$ da interface.

Introdução

O crescimento epitaxial envolvendo materiais com características distintas tem atraído um grande interesse, tanto nas aplicações tecnológicas, como na pesquisa básica da ciência dos materiais. Dentro desta classe de estruturas, ou de heteroestruturas, os materiais semicondutores têm sido alvo de uma série de estudos, tanto experimentais quanto teóricos. A obtenção destas estruturas através de um processo de crescimento epitaxial bidimensional (2D), ou "camada-camada", sem a transição $2D \rightarrow 3D$, é limitada pelas características físicas dos materiais envolvidos. Por exemplo, temos o crescimento epitaxial do *InAs* sobre o *GaAs* (001). Estes materiais apresentam um descasamento, quanto aos seus parâmetros de rede de aproximadamente 7 %, o que induz um grande acúmulo de tensões elásticas na região da interface entre os materiais, levando à formação de ilhas (3D) após a deposição de aproximadamente 1.5 monocamada de *InAs* sobre o *GaAs* (001). Recentes trabalhos experimentais [28]-[32] verificaram a ação surfactante do *Te* no crescimento epitaxial do *InAs* sobre o *GaAs* (001). É verificado que o *Te* segrega para a superfície de crescimento à medida que as camadas de *InAs* são depositadas sobre o *GaAs* (001), reduzindo a energia livre do sistema. Esta redução da energia é acompanhada por um processo de passivação da superfície, devido aos átomos de *Te* [40]. Desta forma, baseado na ação surfactante do *Te*, foram obtidas estruturas com até 6 monocamadas pseudomórficas de *InAs*, sem a ocorrência da transição $2D \rightarrow 3D$, durante o processo de crescimento sobre o *GaAs* (001). Esta ação surfactante também é verificada em alguns elementos da coluna V (*As* e *Sb*), no crescimento epitaxial do *Si* ou do *Ge*, sobre um substrato de *Si* (001) [35, 36]. Neste caso a segregação do *As* ou do *Sb*, para a superfície de crescimento, leva à redução da energia livre do sistema. Por outro lado, novos trabalhos experimentais [28] indicam que somente parte do *Te* depositado sobre o *GaAs* (001), segrega para a superfície de crescimento (sobre o *InAs*), e a outra parte fica "aprisionada" na interface entre os dois materiais, dando origem à estruturas com dopagem tipo δ de *Te*. Neste mesmo trabalho é atribuído à presença do *Te*, na região da interface, a estabilidade da estru-

tura de *InAs* pseudomórfico, sobre o *GaAs* (001), durante o seu processo de crescimento.

Nossa proposta inicial, neste trabalho, é realizar um estudo teórico, através de cálculos de primeiros princípios, desta ação surfactante do *Te* no crescimento epitaxial do *InAs* sobre o *GaAs* (001), bem como a possibilidade de seu "aprisionamento" na interface entre os materiais. O estudo foi feito através de uma sequência de adsorção e troca de uma molécula de As_2 e de átomos de *In*, sobre uma superfície de *GaAs* (001), coberta com uma monocamada e com meia monocamada de *Te*. Também verificamos as alterações na topologia da superfície do *GaAs* (001), devido à presença do *Te*. Calculamos a estabilidade da interface *GaAs/InAs*, inicialmente sem a presença do *Te*, e em seguida com concentrações de uma monocamada e meia monocamada de *Te* entre os materiais. Determinamos também a energia de formação relativa da interface no seu estágio inicial de crescimento, isto é, uma interface formada por uma monocamada de *InAs* sobre o *GaAs* (001), com a presença do *Te* em várias configurações distintas. Calculamos em seguida a estrutura eletrônica da interface formada por meia monocamada de *Te*.

Na segunda parte realizamos um estudo comparativo dos mesmos processos de adsorção e troca de uma molécula de As_2 , sobre o *GaAs* (001) coberta com outros elementos da coluna VI, no caso o *Se* e o *S*. Além da possibilidade de se realizar um estudo comparativo das propriedades do *Se* e o *S* com o *Te*, a superfície de *GaAs* (001) coberta com uma ou várias monocamadas de *Se* ou de *S*, tem atraído uma série de estudos teóricos e principalmente experimentais [74]-[92]. Devido à propriedade de passivação da superfície de *GaAs* (001), com a adsorção do *Se* e *S*, alguns trabalhos [83] têm utilizado a superfície de *GaAs* (001), coberta com *Se*, para o crescimento de filmes orgânicos. Por outro lado, estruturas com dopagem tipo "delta" de *Se* têm sido obtidas [95, 96]. Quanto ao processo de formação das estruturas cobertas com *Se* ou *S*, durante seu crescimento epitaxial, alguns trabalhos experimentais [73, 74, 76, 78] indicam que o *Se* quando depositado sobre o *GaAs* (001), irá ocupar os sítios de *As* através de um processo de troca $Se \leftrightarrow As$, e em seguida o *As* (trocado) é desorvido da superfície. Da mesma forma, no caso do *S*, este irá ocupar os sítios de *As* também através de um processo de troca $S \leftrightarrow As$ [85, 91, 92]. Porém, neste caso, sobre o *GaAs* (001) coberto por *S*, é formado uma estrutura desordenada de sulfeto de arsênico, indicando que o *As* trocado pelo *S*, permanece na superfície de crescimento.

Na terceira parte deste trabalho, de forma análoga ao estudo da interface *GaAs/InAs*, com a inclusão de *Te* entre os materiais, calculamos a alteração na descontinuidade da banda de valência, "valence-band-offset"

(VBO), com a inclusão de uma monocamada de *Si* ou de *Ge*, na interface *GaAs/AlAs*. O estudo do efeito da presença de *Si* ou de *Ge* na interface *GaAs/AlAs*, tem atraído uma série de trabalhos tanto experimentais [97, 99, 100, 101] como teóricos [98]. A possibilidade de controlar o VBO entre os diferentes materiais de uma dada heteroestrutura é de grande interesse na construção de dispositivos microeletrônicos, como por exemplo a fabricação de capacitores de escala atômica (micro-capacitores) [100, 102]. Os resultados experimentais indicam uma variação de 0.4 eV a 0.6 eV no valor do VBO da estrutura *GaAs/AlAs* com uma monocamada de *Si* ou de *Ge* entre os materiais, em função da ordem de crescimento, isto é, se o *AlAs* é depositado sobre o *GaAs* (*AlAs/GaAs*), ou se o *GaAs* é depositado sobre o *AlAs* (*GaAs/AlAs*). Cálculos teóricos [98] apresentam uma boa concordância com os resultados experimentais de medidas de VBO, para concentrações de *Si* (*Ge*) de até meia monocamada entre os materiais. Porém, para concentrações maiores os resultados experimentais indicam uma saturação do valor do VBO em função da concentração de *Si* ou de *Ge*, enquanto que os resultados teóricos indicam um comportamento quase linear entre a concentração de *Si* e o valor do VBO, divergindo sensivelmente com os resultados experimentais, para concentrações de uma monocamada de *Si*.

A apresentação deste trabalho está dividida em seis partes, na primeira parte apresentamos uma rápida introdução ao conjunto de técnicas de cálculo utilizadas nas diversas estruturas. No segundo capítulo apresentamos os resultados referentes à ação surfactante do *Te*, no crescimento epitaxial do *InAs* sobre o *GaAs* (001), a energia de formação da interface e a estrutura eletrônica da interface *GaAs/InAs* com meia monocamada de *Te* entre os materiais. No terceiro capítulo apresentamos o estudo referentes à superfície de *GaAs* (001) coberta com uma monocamada de *Se* ou de *S*, realizando um estudo comparativo com a ação surfactante do *Te*. No quarto capítulo apresentamos um estudo da variação do VBO em função da ordem de crescimento das interfaces *AlAs/GaAs* e *GaAs/AlAs*, com a presença de uma monocamada de *Si* ou de *Ge* entre os materiais. No quinto capítulo apresentamos as conclusões gerais deste trabalho, e por último apresentamos um conjunto de três apêndices, referentes a obtenção da energia total no espaço dos momentos, a construção do pseudopotencial e o último apêndice trata dos parâmetros estruturais do *GaAs*, do *InAs*, da molécula de *As₂*, do *Te* e do *As*, nas suas fases de materiais puros.

Capítulo 1

Método de Cálculo

Neste capítulo apresentaremos as principais técnicas de cálculo que utilizamos para o estudo das superfícies e interfaces semicondutoras. Inicialmente apresentamos a Teoria do Funcional Densidade (TFD) [1], que permite a determinação da energia total no estado fundamental de um dado conjunto de elétrons, sob a ação de um potencial externo, a partir do conhecimento da densidade de carga (autoconsistente) do sistema. Em seguida apresentamos a forma da expressão da energia total no espaço dos momentos, baseada na TFD, que é uma consequência direta da utilização de ondas planas como funções de base, e também as forças de Hellmann-Feynman (H-F), que foram utilizadas na determinação das posições de equilíbrio (configuração de energia mínima) das estruturas. Na seção seguinte apresentamos a Teoria do Pseudopotencial, onde os potenciais dos íons que compõe o sólido são substituídos por pseudopotenciais (de primeiros princípios), potenciais mais suaves, e mais adequados à utilização de ondas planas como funções de base para a descrição dos orbitais do sólido. Por último apresentamos a técnica de Dinâmica Molecular Quântica proposta por Car-Parrinello[2], que foi utilizada na solução das equações de Kohn-Sham (KS) [3] e na determinação das configurações de equilíbrio. Este conjunto de técnicas apresentadas têm dado bons resultados no cálculo da energia total, geometria de equilíbrio e estrutura eletrônica no estudo de sólidos e moléculas, apesar das limitações computacionais, quanto ao tamanho das estruturas envolvidas nos cálculos.

1.1 Teoria do Funcional Densidade

A teoria do funcional densidade (TFD) foi desenvolvida por Hohenberg e Kohn [1] (1964) e por Kohn-Sham [3] (1965). Atualmente é considerada

como uma poderosa ferramenta para a determinação da estrutura eletrônica e energia total de sólidos e moléculas, podendo ser considerada como um aprimoramento da teoria de Thomas-Fermi. A TFD tem como postulado básico que a energia total, no estado fundamental, de um conjunto de elétrons movendo-se sob a ação de um potencial externo, pode ser obtida a partir do conhecimento da densidade de carga autoconsistente deste sistema. Esta teoria pode ser expressa na forma de dois teoremas:

1. A energia total, para o estado fundamental, de um sistema de muitos elétrons é um funcional único da densidade de carga, $n(\vec{r})$.
2. Este funcional obedece a um princípio variacional, que apresenta um valor mínimo para a densidade de carga, $n(\vec{r})$, igual a densidade de carga correta, $\rho(\vec{r})$, do estado fundamental.

A seguir apresentaremos uma breve exposição desta teoria [4, 5, 6, 7, 8]. Dado o potencial externo $V_{ext}(\vec{r})$, o funcional da energia pode ser escrito como:

$$E[n(\vec{r}), V_{ext}(\vec{r})] = \int V_{ext}(\vec{r})n(\vec{r})d\vec{r} + F[n(\vec{r})], \quad (1.1)$$

onde o funcional $F[n(\vec{r})]$ carrega os termos de energia cinética dos elétrons e a interação elétron-elétron, e pode ser reescrito como:

$$F[n(\vec{r})] = \frac{e^2}{2} \int \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + G[n(\vec{r})] \quad (1.2)$$

Assim a energia no estado fundamental fica:

$$E[\rho(\vec{r}), V_{ext}(\vec{r})] = \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + \frac{e^2}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + G[\rho(\vec{r})]. \quad (1.3)$$

A forma de $G[n(\vec{r})]$ é desconhecida. Porém, Kohn e Sham (1965) propuseram separar $G[n(\vec{r})]$ em dois termos, tais como:

$$G[n(\vec{r})] = T[n(\vec{r})] + E_{xc}[n(\vec{r})], \quad (1.4)$$

onde $T[n(\vec{r})]$ representa a energia cinética de um sistema de partículas não interagentes com densidade $n(\vec{r})$, e $E_{xc}[n(\vec{r})]$ representa todas as correções para o modelo de partículas independentes, isto é, os efeitos não clássicos de

troca e correlação, "exchange-correlation" (xc), que permanecem desconhecidos. Desta forma, a energia do estado fundamental passa a ser escrita como:

$$E[\rho(\vec{r}), V_{ext}(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})dv + \frac{e^2}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} dv dv' + E_{xc}[\rho(\vec{r})]. \quad (1.5)$$

Para podermos utilizar a equação acima na determinação da energia total do sistema no estado fundamental, precisamos: a) de um método para encontrar a densidade de carga autoconsistente, $\rho(\vec{r})$, que minimiza $E[\rho(\vec{r}), V_{ext}(\vec{r})]$, b) determinar a energia cinética, $T[\rho(\vec{r})]$, o que necessita do conhecimento das funções de onda Ψ_i , que determinam também a densidade de carga $\rho(\vec{r})$ e c) uma boa aproximação para a energia de troca-correlação $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$.

Os itens a) e b) podem ser resolvidos utilizando-se das equações de Kohn-Sham, que são obtidas aplicando-se o princípio variacional sobre $E[\rho(\vec{r})]$:

$$\delta\{E[\rho(\vec{r}), V_{ext}(\vec{r})] - \epsilon N\} = 0, \quad (1.6)$$

onde ϵ é um multiplicador de Lagrange devido ao vínculo quanto a conservação do número de partículas (N):

$$\int \rho(\vec{r}) dv = N, \quad (1.7)$$

resultando numa equação de Schrödinger de elétrons não interagentes:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{KS}[\rho(\vec{r})] \right\} \Psi_j(\vec{r}) = \epsilon_j \Psi_j(\vec{r}) \quad (1.8)$$

onde $\Psi_j(\vec{r})$ e ϵ_j são os autoestados e autovalores num sistema de partículas independentes, e imersos num potencial dado por

$$\begin{aligned} V_{KS}[\rho(\vec{r})] &= V_{ext}(\vec{r}) + e^2 \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} dv' + \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \\ V_{KS}[\rho(\vec{r})] &= V_{ext}(\vec{r}) + V_H[\rho(\vec{r})] + V_{xc}[\rho(\vec{r})]. \end{aligned} \quad (1.9)$$

O primeiro termo à direita representa o potencial externo, que no nosso caso é devido aos núcleos atômicos, o segundo termo representa o potencial de Hartree, e o último termo o potencial devido às correções ao modelo de partícula independente, ou potencial de troca-correlação.

Obtido um conjunto de soluções Ψ_j , autoconsistente, a densidade de carga é dada por:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{j=1}^N |\Psi_j|^2, \quad (1.10)$$

e a energia cinética pode ser determinada por:

$$T[\rho(\vec{r})] = \sum_{j=1}^N \langle \Psi_j | \epsilon_j - V_{KS}[\rho(\vec{r})] | \Psi_j \rangle. \quad (1.11)$$

Resolvemos assim os itens a) e b), encontrando uma forma de determinar a densidade de carga autoconsistente, utilizando a equação 1.8, e a energia cinética utilizando 1.11.

Por último falta determinar o termo de troca-correlação. Neste trabalho utilizaremos a aproximação de densidade local, "Local Density Approximation" (LDA), onde, se a densidade de carga ($\rho(\vec{r})$) varia de forma bastante suave, a energia de troca-correlação do sistema será igualada localmente à energia de troca-correlação de um gás de elétrons uniforme, com densidade local $\rho(\vec{r})$, matematicamente:

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] \approx \int \epsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] \rho(\vec{r}) d\vec{v}, \quad (1.12)$$

onde $\epsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]$ é a energia de troca-correlação (por elétron) de um gás de elétrons uniforme com densidade $\rho(\vec{r})$. E o potencial é escrito como:

$$\begin{aligned} V_{xc}[\rho(\vec{r})] &= \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \\ &\approx \frac{\delta \{ \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] \}}{\delta \rho(\vec{r})}. \end{aligned} \quad (1.13)$$

Das várias aproximações para o termo de troca-correlação, utilizaremos a aproximação de Ceperly-Alder [9], parametrizada por Perdew e Zunger [10], que é atualmente a mais utilizada nos cálculos de energia total, que em unidades atômicas é dada por:

$$\begin{aligned} \epsilon_{xc} &= \epsilon_x + \epsilon_c, \\ \epsilon_x &= -0.4582/r_s, \\ \epsilon_c &= -0.1423/(1 + 1.95529\sqrt{r_s} + 0.3334 r_s); (r_s \geq 1) \\ \epsilon_c &= -0.0480 + 0.0311 \ln r_s - 0.0116 r_s + 0.0020 \ln r_s; (r_s < 1) \end{aligned} \quad (1.14)$$

Uma aproximação também bastante utilizada é a de Wigner [11], que é dada por:

$$\begin{aligned}\epsilon_{xc} &= \epsilon_x + \epsilon_c, \\ \epsilon_x &= -0.4582/r_s, \\ \epsilon_c &= \frac{-0.44}{3.9 + r_s}.\end{aligned}\tag{1.15}$$

Onde a densidade de carga de um gás de eletrões homogêneo (ρ_s), está relacionado com r_s (distância intereletrônica média), por:

$$\rho_s = \frac{1}{4\pi r_s^3/3}$$

O termo de troca-correlação também deve conter as correções para a energia cinética, uma vez que ela foi calculada dentro da aproximação de partícula independente. Assim esta energia pode ser dada, de forma exata, como: a energia total do sistema menos a energia cinética (de partícula independente), menos a energia de Hartree e menos a energia devido ao potencial externo. O que restar é a energia de xc , sem nenhum tipo de aproximação.

1.2 Energia total no espaço dos momentos

A energia total de um sólido ou de uma molécula (E_{Total}), dentro da aproximação adiabática, pode ser expressa como a soma das energias de interação entre os íons ($E_{ion-ion}$), e a energia de interação eletrônica ($E_{el.}[V_{ext.}, \rho]$) na presença de um campo externo, $V_{ext.}$. Baseada no método do pseudopotencial e dentro da Teoria do Funcional Densidade (TFD) [1], a energia total de um sólido é a diferença entre a energia total real (do sólido) e a energia dos "caroços" isolados. Nesta seção apresentaremos a expressão da energia total no espaço direto, e a sua passagem para o espaço dos momentos. Em seguida apresentaremos o teorema das forças de Hellmann-Feynman (H-F), que foi utilizado para a obtenção das configurações de equilíbrio das diversas estruturas estudadas. Alguns detalhes quanto às passagens matemáticas estão apresentadas no apêndice A.

Podemos expressar a energia total de um sólido da seguinte forma [4, 5, 7]:

$$E_{Total} = E_{ion-ion} + E_{el.}[V_{ext.}, \rho].\tag{1.16}$$

Aqui estamos assumindo que os íons são esféricamente simétricos e que não ocorre nenhuma sobreposição entre íons vizinhos. Desta forma a energia de interação íon-íon é dada por:

$$E_{ion-ion} = \frac{e^2}{2} \sum_{\vec{R}, \vec{R}', j, j'} \frac{Z_j Z_{j'}}{|\vec{R} + \vec{p}^j - \vec{R}' - \vec{p}^{j'}|}, \quad (1.17)$$

na equação acima $\vec{R}$ representa um vetor na rede de Bravais e Z_j e $\vec{p}^j$ representam a valência e o vetor posição do íon j contido na célula unitária.

A energia devido às interações eletrônicas é dada por:

$$E_{el}[V_{ext}, \rho] = E_{cin.} + E_H + E_{el.-ion} + E_{xc}, \quad (1.18)$$

onde $E_{cin.}$ representa a energia cinética de uma partícula independente, E_H é a energia de interação coulombiana elétron-elétron, $E_{el.-ion}$ é a energia de interação coulombiana elétron-íon e por último E_{xc} é a energia de troca-correlação, obtida dentro da aproximação de densidade local. Cada um dos termos da equação 1.18 podem ser reescritos como:

$$E_{cin.} = \int_{\Omega} \sum_{n, \vec{k}} \Psi_{n, \vec{k}}^*(\vec{r}) \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi_{n, \vec{k}}(\vec{r}) dv, \quad (1.19)$$

$$E_H = \frac{e^2}{2} \int \int_{\Omega} \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} dv dv', \quad (1.20)$$

$$E_{el.-ion} = \sum_{n, \vec{k}, \vec{R}, j} \int_{\Omega} \Psi_{n, \vec{k}}^*(\vec{r}) V_{ps-ion}^j(\vec{r} - \vec{R} - \vec{p}^j) \Psi_{n, \vec{k}}(\vec{r}) dv, \quad (1.21)$$

$$E_{xc} = \int_{\Omega} \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] \rho(\vec{r}) dv, \quad (1.22)$$

Nas equações acima Ω representa o volume do cristal, e a somatória em $n, \vec{k}$ é feita sobre todos os estados de valência ocupados. No termo de interação elétron-íon ($E_{el.-ion}$) o potencial iônico é dado por um pseudopotencial não local, que será descrito adiante, e $\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]$ é a energia de troca-correlação de um gás homogêneo de elétrons (aproximação LDA).

Conforme descrito na seção anterior, a energia total da parte eletrônica pode ser expressa por:

$$E_{el.} = \sum_{n, \vec{k}} \epsilon_n(\vec{k}) - \frac{e^2}{2} \int \int_{\Omega} \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} dv dv' +$$

$$\int_{\Omega} [\varepsilon_{xc}(\rho) - V_{xc}(\rho)] \rho(r) dv. \quad (1.23)$$

A passagem da expressão da energia total para o espaço dos momentos é baseada numa análise de Fourier, que transforma um dado conjunto de equações diferenciais no espaço direto, em um conjunto de equações lineares no espaço recíproco.

A função de onda $\Psi_{n,\vec{k}}(\vec{r})$ deve obedecer a condição de Bloch:

$$\Psi_{n,\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{k}\vec{R}} \Psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}), \quad (1.24)$$

o que permite $\Psi_{n,\vec{k}}$ ser descrito numa base de ondas planas:

$$\Psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{n,\vec{k}}(\vec{G}) e^{i(\vec{k}+\vec{G})\vec{r}}. \quad (1.25)$$

Partimos inicialmente das equações de Kohn-Sham [3] , no espaço direto:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \hat{V}_{ef.}(\vec{r}) \right] \Psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = \epsilon_n(\vec{k}) \Psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}), \quad (1.26)$$

onde a função de onda $\Psi_{n,\vec{k}}(\vec{r})$ é substituída pela expansão 1.25. Multiplicando a eq. 1.26 por $e^{-i(\vec{k}+\vec{G})\vec{r}}$ pela esquerda e integrando no volume do cristal (Ω), obtemos um conjunto de equações lineares para os coeficientes $C_{n,\vec{k}}(\vec{G})$ e energias $\epsilon_n(\vec{k})$:

$$\left[\frac{\hbar^2}{2m} (\vec{k} + \vec{G})^2 - \epsilon_n(\vec{k}) \right] C_{n,\vec{k}}(\vec{G}) + \sum_{\vec{G}'} V_{ef.}(\vec{k} + \vec{G}', \vec{k} + \vec{G}) C_{n,\vec{k}}(\vec{G}') = 0, \quad (1.27)$$

onde o potencial efetivo é dado por:

$$V_{ef.}(\vec{k} + \vec{G}', \vec{k} + \vec{G}) = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} e^{-i(\vec{k}+\vec{G}')\vec{r}} \hat{V}_{ef.}(\vec{r}) e^{i(\vec{k}+\vec{G})\vec{r}} dv \quad (1.28)$$

que pode ser separado em três componentes (apêndice A):

$$\begin{aligned} V_{ef.}(\vec{k} + \vec{G}', \vec{k} + \vec{G}) &= V_{el.-ion}(\vec{k} + \vec{G}', \vec{k} + \vec{G}) + V_H(\vec{G} - \vec{G}') + \\ &V_{xc}(\vec{G} - \vec{G}'), \end{aligned} \quad (1.29)$$

$$V_{el-ion} = \sum_j S_j(\vec{G} - \vec{G}') \left[V_{loc,j}(\vec{G} - \vec{G}') + \sum_l \Delta V_{l,j}(\vec{k} + \vec{G}', \vec{k} + \vec{G}) \right], \quad (1.30)$$

$$V_{loc,j}(\vec{G} - \vec{G}') = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} e^{i(\vec{G}-\vec{G}')\vec{r}} V_{loc,j}(\vec{r}) d\vec{r}, \quad (1.31)$$

$$S_j(\vec{G} - \vec{G}') = \frac{\Omega_{at}}{\Omega} e^{i(\vec{G}-\vec{G}')\vec{p}}, \quad (1.32)$$

A componente não local do pseudopotencial é dada por:

$$\Delta V_{l,j} = \frac{1}{\Omega_{at.}} \int \Delta V_{l,j}(\vec{r}) j_l(|\vec{q}||\vec{r}|) j_l(|\vec{q}'||\vec{r}|) r^2 dr \quad (1.33)$$

onde $j_l(x)$ são funções esféricas de Bessel, e $\vec{q} = \vec{k} + \vec{G}$.

Porém para a obtenção da energia total, devemos tomar um certo cuidado no tratamento dos termos divergentes para $\vec{G} = 0$, que são: a) o termo de Hartree, E_H , b) a parte local do pseudopotencial, $E_{el.-ion}$, que apresenta um comportamento da forma $-Z_j e^2/r$ para valores grandes de r , c) e a energia de interação coulombiana entre os íons, $E_{ion-ion}$. Ihm e col. [12] demonstraram que estes três termos divergentes para $\vec{G} = 0$, após algumas manipulações matemáticas, podem ser somados produzindo um resultado não divergente. Esta soma (energia por célula unitária) é dada por:

$$E_{ion-ion} + E_{el.-ion} + E_H = \gamma_{Ewald} + E'_{el.-ion} + E'_H + \sum_j \alpha_j \sum_j Z_j, \quad (1.34)$$

onde $E'_{el.-ion}$ e E'_H são igualados a zero para $\vec{G} = 0$ e γ_{Ewald} é a energia de interação eletrostática de um dado conjunto de íons pontuais imersos num gás uniforme formado pelos elétrons de valência. O termo α_j dado por (apêndice A):

$$\alpha_j = \frac{1}{\Omega_c} \int_{\Omega_c} \left(V_{loc,j}(r) + \frac{Z_j e^2}{r} \right) d\vec{r}, \quad (1.35)$$

pode ser considerado como uma "medida" do grau de repulsão do pseudopotencial.

Podemos expressar a energia total (energia por célula unitária) como:

$$E_{Total} = E_{cin.} + E'_H + E'_{el.-ion} + \gamma_{Ewald} \frac{\Omega_c}{\Omega_{at.}} + \sum_j \alpha_j \sum_j Z_j, \quad (1.36)$$

$$E_{cin.} = \Omega_c \sum_{n, \vec{k}, \vec{G}} |C_{n, \vec{k}}|^2 \frac{\hbar^2}{2m} (\vec{k} + \vec{G})^2, \quad (1.37)$$

$$E'_H = \frac{\Omega_c}{2} \sum_{\vec{G}} V_H(\vec{G}) \rho(\vec{G}), \quad (1.38)$$

$$E_{xc} = \Omega_c \sum_{\vec{G}} \varepsilon_{xc}(\vec{G}) \rho(\vec{G}), \quad (1.39)$$

$$E'_{el.-ion} = \Omega_c \sum_{\vec{G}} \rho(\vec{G}) \sum_j S_j(\vec{G}) V_{loc.,j}(\vec{G}) + \Omega_c \sum_{n, \vec{k}} \sum_{\vec{G}, \vec{G}'} C_{n, \vec{k}}^*(\vec{G}') C_{n, \vec{k}}(\vec{G}) \times \\ \sum_j S_j(\vec{G} - \vec{G}') \sum_l \Delta V_{l,j}(\vec{k} + \vec{G}', \vec{k} + \vec{G}). \quad (1.40)$$

Em termos da equação 1.23 a energia total pode ser expressa como:

$$E_{Total} = \sum_{n, \vec{k}} \epsilon_n(\vec{k}) - E'_H + \Delta E_{xc} + \gamma_{Ewald} \frac{\Omega_c}{\Omega_{at.}} + \sum_j \alpha_j \sum_j Z_j \quad (1.41)$$

$$= \sum_{n, \vec{k}} \epsilon_n(\vec{k}) - \frac{e^2}{2} \sum_{\vec{G}} \frac{4\pi}{|\vec{G}|^2} |\rho(\vec{G})|^2 + \sum_{\vec{G}} \rho(\vec{G}) [\epsilon_{xc}(\vec{G}) - V_{xc}(\vec{G})] + \\ \gamma_{Ewald} \frac{\Omega_c}{\Omega_{at.}} + \sum_j \alpha_j \sum_j Z_j. \quad (1.42)$$

A soma de Ewald que, carrega as interações íon-íon, pode ser expressa como:

$$\gamma_{Ewald} = E'_{ion-ion}, \\ = E_{ion-ion} - \frac{1}{2\Omega_{at.}} \sum_j \int \frac{Z_j e^2}{r} dv, \\ = E_{ion-ion} - \frac{1}{2\Omega_c} \lim_{\vec{G} \rightarrow 0} \left(\sum_j \frac{4\pi Z_j e^2}{G^2} \right), \quad (1.43)$$

Portanto, tendo um conjunto de coeficientes $C_{n,\vec{k}}(\vec{G})$ e um conjunto de autovalores $\epsilon_n(\vec{k})$ autoconsistentes obtido através das equações de KS, (1.27), podemos calcular a densidade de carga utilizando:

$$\rho(\vec{G}) = \sum_{n,\vec{k},\vec{G}'} C_{n,\vec{k}}^*(\vec{G}') C_{n,\vec{k}}(\vec{G} + \vec{G}'), \quad (1.44)$$

e determinar o valor da energia total do sistema, no espaço dos momentos, utilizando a equação 1.42.

1.3 Forças de Helmann-Feynman

O conhecimento das forças que atuam sobre os átomos num sólido ou numa molécula é fundamental para a determinação da sua configuração de equilíbrio, ou configuração de mínima energia. A busca das posições de equilíbrio dos átomos é um processo iterativo, ou seja, a cada conjunto de deslocamentos atômicos, em resposta a um dado conjunto de forças, uma nova densidade de carga deve ser recalculada para as novas posições atômicas, dando origem a um novo conjunto de forças, e assim sucessivamente, até que as forças sejam "nulas" e a energia total do sistema não varie, dentro de um dado critério de convergência. A força num dado íon na posição $\vec{p}^j$ é dada pelo gradiente da energia total do sistema:

$$\begin{aligned} \vec{F}^j &= -\vec{\nabla}_{\vec{p}^j} E_{Total}, \\ &= \frac{e^2}{2} \sum_{\vec{R},j,\vec{R}',j'} \frac{Z_j Z_{j'} (\vec{R} + \vec{p}^j - \vec{R}' - \vec{p}^{j'})}{|\vec{R} + \vec{p}^j - \vec{R}' - \vec{p}^{j'}|^3} - \int_{\Omega} \frac{d}{d\vec{p}^j} [V_{ext.}(\vec{r}) \rho(\vec{r})], \\ &= \vec{F}_{ion}^j + \vec{F}_{el.}^j. \end{aligned} \quad (1.45)$$

Lembramos que $V_{ext.}$ é um potencial externo qualquer, no nosso caso $V_{ext.}$ representa os pseudopotenciais dos íons que formam a rede. O primeiro termo à direita representa a força entre os íons, que pode ser obtida utilizando-se a soma de Ewald. Na análise do segundo termo da força, devemos lembrar que o potencial externo V_{ext} depende diretamente do conjunto das posições nucleares $\{\vec{p}\}$ que dão origem a estrutura do cristal, portanto $V_{ext.} = V_{ext.}(\vec{r}, \{\vec{p}\})$. Como a densidade de carga é um funcional único do potencial externo, esta

também deve depender implicitamente das posições atômicas: $\rho = \rho(\vec{r}, \{\vec{p}\})$. Desta forma o segundo termo da força pode ser dado por:

$$\begin{aligned}
\vec{F}_{el.}^j &= - \int \frac{\partial}{\partial p^j} [V_{ext.}(\vec{r}, \{\vec{p}\})] \rho(\vec{r}, \{\vec{p}\}) dv - \int V_{ext.}(\vec{r}, \{\vec{p}\}) \frac{\partial}{\partial p^j} \rho(\vec{r}, \{\vec{p}\}) dv, \\
&= - \int \frac{\partial}{\partial p^j} [V_{ext.}(\vec{r}, \{\vec{p}\})] \rho(\vec{r}, \{\vec{p}\}) dv - \int \frac{\delta}{\delta \rho} E_{cl.} \frac{\partial}{\partial p^j} \rho(\vec{r}, \{\vec{p}\}) dv, \\
&= \vec{F}_{el.(1)}^j + \vec{F}_{el(2)}^j
\end{aligned} \tag{1.46}$$

Combinando as equações 1.45 e 1.46, temos a força total sobre um dado íon j :

$$\begin{aligned}
\vec{F}^j &= \vec{F}_{ion}^j + \vec{F}_{el.(1)}^j + \vec{F}_{el.(2)}^j, \\
&= \vec{F}_{H-F}^j + \vec{F}_{el(2)}^j,
\end{aligned} \tag{1.47}$$

onde $\vec{F}_{H-F}^j$ é denominada força de Helmann-Feynman, que é dada pela interação eletrostática entre os íons positivamente carregados, e pela interação entre os íons e uma densidade de carga $\rho(\vec{r}, \{\vec{p}\})$. O segundo termo tem origem nas imprecisões devido aos procedimentos de cálculo utilizado para a solução da equação de autovalores (eq. 1.27). Podemos expressar este termo da seguinte forma:

$$\begin{aligned}
\vec{F}_{el.(2)}^j &= -2Re \left\{ \sum_{n, \vec{k}} \int \frac{\partial \Psi_{n, \vec{k}}^*}{\partial p^j} \left[\frac{\delta E_{el.}}{\delta \rho} \right] \Psi_{n, \vec{k}}(\vec{r}) dv \right\}, \\
&= -2Re \left\{ \sum_{n, \vec{k}} \int \frac{\partial \Psi_{n, \vec{k}}^*}{\partial p^j} \left[-\frac{\hbar}{2m} \nabla^2 + V_{KS} - \epsilon_n(\vec{k}) \right] \Psi_{n, \vec{k}}(\vec{r}) dv \right\}, \\
&= -2Re \left\{ \sum_{n, \vec{k}} \int \frac{\partial \Psi_{n, \vec{k}}^*}{\partial p^j} \left[-\frac{\hbar}{2m} \nabla^2 + \tilde{V}_{KS} - \epsilon_n(\vec{k}) \right] \Psi_{n, \vec{k}}(\vec{r}) dv \right\} \\
&\quad - \int \frac{\partial \rho(\vec{r}, \{\vec{p}\})}{\partial p^j} [V_{KS} - \tilde{V}_{KS}] dv, \\
&= \vec{F}_B^j - \vec{F}_A^j.
\end{aligned} \tag{1.48}$$

Nas equações acima, $\tilde{V}_{KS}$ representa o potencial efetivo de Kohn-Sham obtido após um número finito de iterações. Desta forma são identificadas duas componentes de força que têm origem nas imprecisões nos procedimentos de cálculo. O primeiro termo $\vec{F}_B^j$ é devido a não completeza no conjunto de funções de base na expansão da função de onda. Se $\Psi_{n,\vec{k}}(\vec{r})$ é um autoestado exato para a equação de KS, para o potencial $\tilde{V}_{KS}$, então a força $\vec{F}_B^j = 0$. Também numa base de ondas planas, esta contribuição é nula, já que estas funções não dependem das coordenadas atômicas ($\vec{p}^j$). O segundo termo é uma "medida" do grau de autoconsistência na solução da equação de KS. Se o potencial $\tilde{V}_{KS}$ for exatamente igual ao potencial exato V_{KS} , esta contribuição também será nula e $\vec{F}_A^j = 0$.

Como foi citado no início desta seção, o cálculo da força é um processo iterativo, logo a cada conjunto de deslocamentos atômicos, é necessário obter uma nova solução para a equação de KS (1.27), para as novas posições atômicas, e o cálculo das novas forças devem ser feitos somente após a obtenção de um conjunto de soluções autoconsistentes. Caso contrário estaremos sujeitos a forças correspondentes a potências não convergidos, o que irá dificultar a obtenção de uma configuração de energia mínima. Ou de outra forma, a utilização de um potencial não "convergado" (ou não autoconsistente) para o cálculo da força irá incrementar o termo $\vec{F}_A^j$ da equação 1.48, que será somado as forças de H-F, resultando num valor de força que não corresponde à realidade.

1.4 Teoria do Pseudopotencial

Nesta seção discutiremos, de forma resumida, alguns pontos da teoria do pseudopotencial.

Sabemos que os elétrons num dado sólido apresentam basicamente dois tipos de comportamento: *i)* próximo aos núcleos atômicos sentem um forte potencial atrativo, tendo pouca participação nas ligações químicas, conservando portanto as características de orbitais atômicos (átomos isolados). Esta região formada pelo núcleo atômico e os elétrons mais ligados, denominamos de "caroço"; *ii)* região formada pelos elétrons de valência, tendo uma grande participação nas ligações químicas, determinando portanto a maior parte das propriedades físicas de um sólido ou de uma molécula. Estes elétrons de valência sentem um potencial bem menos atrativo, e seus orbitais apresentam formas mais suaves, sendo possível de serem bem descritos numa base de ondas planas [13].

Em 1940, Herring [14] propôs descrever as funções de onda dos elétrons num dado sólido como uma combinação linear de estados de caroço e ondas planas, de forma que estas funções fossem ortogonais aos estados de caroço. Tal combinação foi denominada de ondas planas ortogonalizadas, "Orthogonalized Plane Waves" (OPW). Em 1950, Phillips e Kleinman [15] demonstraram que as OPW podem ser derivadas através de um potencial repulsivo, $\hat{V}_R$, que cancela parte do potencial atrativo, $\hat{V}_C$, dos "caroços", dando origem a um potencial efetivo menos atrativo.

A forma do potencial repulsivo é obtida partindo-se da equação de Schrödinger:

$$\hat{H}|\Psi\rangle = \epsilon|\Psi\rangle, \quad (1.49)$$

onde:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}, \quad (1.50)$$

com $\hat{V}$ representando o potencial efetivo experimentado pelos elétrons, e $\hat{T}$ a energia cinética, dentro da aproximação de partícula independente.

Partindo das OPW de Herring, com o termo de onda plana substituído por uma função de onda suave (pseudofunção de onda, Φ), a função de onda real Ψ pode ser expressa como:

$$|\Psi\rangle = |\Phi\rangle + \sum_c b_c |\Phi_c\rangle \quad (1.51)$$

onde a função de onda real (Ψ) é ortogonal aos estados de caroço (Φ_c), determinando desta forma os coeficientes b_c :

$$\langle\Phi'_c|\Psi\rangle = 0 = \langle\Phi'_c|\Phi\rangle + \sum_c \langle\Phi'_c|\Phi_c\rangle b_c; \quad (1.52)$$

com:

$$b_c = -\langle\Phi_c|\Phi\rangle. \quad (1.53)$$

Substituindo a expansão 1.51 na equação de autovalores 1.49, e utilizando os coeficientes determinados em 1.53, chegamos à seguinte forma para a equação de autovalores:

$$\hat{H}|\Phi\rangle + \sum_c (\epsilon - \epsilon_c) |\Phi_c\rangle \langle\Phi_c|\Phi\rangle = \epsilon|\Phi\rangle. \quad (1.54)$$

Da equação 1.54 podemos identificar um potencial efetivo menos atrativo, ou pseudopotencial, que é dado por:

$$\hat{V}^{ps}|\Phi\rangle = (\hat{V} + \hat{V}_R)|\Phi\rangle, \quad (1.55)$$

onde $\hat{V}_R$ representa um potencial repulsivo:

$$\hat{V}_R = \sum_c (\epsilon - \epsilon_c) |\Phi_c\rangle \langle \Phi_c|. \quad (1.56)$$

O potencial repulsivo ($\hat{V}_R$) cancela parte do potencial atrativo $\hat{V}$, já que os autovalores dos estados de "caroço" ϵ_c são menores (algebricamente) do que os autovalores dos estados de valência ϵ , dando origem a um termo positivo. Finalmente, a equação de autovalores 1.49 pode ser dada por:

$$\hat{H}^{ps}|\Phi\rangle = \epsilon|\Phi\rangle, \quad (1.57)$$

$$[\hat{T} + \hat{V}^{ps}]|\Phi\rangle = \epsilon|\Phi\rangle, \quad (1.58)$$

que apresenta os mesmos autovalores (ϵ), para os estados de valência, obtidos utilizando-se a hamiltoniana com o potencial efetivo $\hat{V}$.

A forma do pseudopotencial, eq. 1.56, não é única. Austin, Heine e Sham [16] demonstraram que o potencial repulsivo $\hat{V}_R$ pode ser expresso como:

$$\hat{V}_R|\Phi\rangle = \sum_c \langle F_c|\Phi_c\rangle \langle \Phi_c|, \quad (1.59)$$

onde F_c é uma função arbitrária. Expandindo a pseudofunção de onda de um dado autoestado de valência de $\hat{H}^{ps}$, Φ_v , numa base formada por autoestados de $\hat{H}$, Ψ_v e Ψ_c , que são conjuntos completos, para a valência e para a condução respectivamente, teremos:

$$|\Phi_v\rangle = \sum_v \alpha_v |\Psi_v\rangle + \sum_c \alpha_c |\Psi_c\rangle. \quad (1.60)$$

Utilizando-se a forma geral para o pseudopotencial, eq. 1.59, a pseudofunção de onda Φ_v é dada por:

$$|\Phi_v\rangle = |\Psi_v\rangle + \sum_c \alpha_c |\Phi_c\rangle, \quad (1.61)$$

confirmando a não unicidade na forma do pseudopotencial, e permitindo, desta forma, um maior grau de liberdade para a sua escolha.

Neste trabalho utilizamos pseudopotenciais com conservação da norma, propostos por Bachelet, Hamann e Schluter [18] (BHS). Estes pseudopotenciais

são obtidos através de um cálculo atômico, considerando-se todos os elétrons, dentro da teoria do funcional densidade (TFD) [1], resolvendo-se as equações de Kohn-Sham [3] de forma autoconsistente: (em unidades atômicas)

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V(\rho, r) \right] r R_{nl}(r) = \epsilon_{nl} r R_{nl}(r) \quad (1.62)$$

onde

$$V[\rho, r] = -\frac{Z}{r} + V_H[\rho, r] + V_{xc}^{LDA}[\rho], \quad (1.63)$$

é o potencial autoconsistente para uma partícula, $\rho(r)$ representa a densidade eletrônica dos estados ocupados, $V_H[\rho, r]$ é o potencial de Hartree e $V_{xc}^{LDA}[\rho]$ é o potencial de troca-correlação obtido dentro da aproximação de densidade local. A construção do pseudopotencial deve obedecer basicamente a quatro condições:

- (a) A pseudofunção de onda gerada pelo pseudopotencial não deve conter nodos, assegurando portanto uma forma suave para o pseudopotencial.
- (b) Além de um dado raio de corte (r_c), a pseudofunção de onda e a função de onda obtida a partir do cálculo atômico, considerando-se todos os elétrons, devem ser idênticas:

$$R_l^{ps.}(r) = R_l^{at.}(r); \quad r \geq r_c. \quad (1.64)$$

- (c) A densidade de carga na região $r < r_c$ obtida através da pseudofunção de onda e da função de onda real, devem ser iguais:

$$\int_0^{r_c} |R_l^{ps.}|^2 r^2 dr = \int_0^{r_c} |R_l^{at.}(r)|^2 r^2 dr. \quad (1.65)$$

- (d) E por último, os autovalores dos estados de valência, obtidos através do pseudopotencial e através de um cálculo atômico, devem ser iguais:

$$\epsilon_l^{ps.} = \epsilon_l^{at.}. \quad (1.66)$$

Obtida a pseudofunção de onda, que satisfaz as condições acima, o pseudopotencial é determinado invertendo-se a eq. 1.62:

$$V_l^{ps.} = \epsilon_l - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2r R_l^{ps.}(r)} \frac{d^2}{dr^2} [r R_l^{ps.}(r)], \quad (1.67)$$

onde a singularidade na origem é removida, fazendo com que o pseudopotencial se comporte como r^l próximo da origem.

Uma vez que estamos interessados na utilização destes pseudopotenciais em diferentes meios, em relação àqueles em que foram gerados, é interessante obter um pseudopotencial iônico, subtraindo-se do pseudopotencial (atômico) inicial, os efeitos dos elétrons de valência na configuração atômica em que foi gerado. São estes o potencial de Hartree e o potencial de troca-correlação, calculados de forma autoconsistente. Assim,

$$V_{ion,l}^{ps.}(r) = V_l^{ps.}(r) - V_H^{ps.}(r) - V_{xc}^{ps.}. \quad (1.68)$$

Nestes procedimentos para a obtenção do pseudopotencial iônico, estamos assumindo que os elétrons de valência e os elétrons de caroço podem ser desacoplados no cálculo do potencial de troca-correlação. Isto é uma aproximação já que este termo apresenta uma dependência não linear com a densidade de carga total $\rho(r)$. Se o acoplamento entre as funções de onda de valência e as funções de onda do "caroço" for considerável, tal procedimento não é aconselhável, sendo mais adequando utilizar a técnica de "correção de caroço" proposta por Louie e col. [19].

Na eq. 1.67 verificamos uma explícita dependência do pseudopotencial iônico com o momento angular da pseudofunção de onda, que pode ser reescrita como:

$$\hat{V}_{ion.}^{ps.}(r) = V_{local}^{ps.} + \sum_l \Delta V_l(r) \hat{P}_l, \quad (1.69)$$

onde o termo não local, $\Delta V_l(r)$, é de curto alcance, e $\hat{P}_l$ é um operador de projeção para o momento angular l :

$$\hat{P}_l = |l, m\rangle \langle l, m|. \quad (1.70)$$

O termo local, $V_{local}^{ps.}$, de longo alcance, pode ser escolhido de forma arbitrária, porém vinculado a reproduzir as propriedades de espalhamento atômico.

Na forma final para o pseudopotencial iônico, está implícito que este não é afetado pelos diferentes meios que não correspondem àquele em que foi gerado, isto é, o pseudopotencial iônico permanece inalterado durante a autoconsistência, sendo esta aproximação, denominada de "aproximação de caroço congelado".

Na forma proposta na eq. 1.69, o pseudopotencial foi separado em dois termos, um termo local, e um segundo termo dependente do momento angular (l), ou semi-local, que carrega todas as correções devido à não localidade

do pseudopotencial. Esta correção é feita somente para alguns valores de momento angular l , o que é fisicamente razoável devido ao aumento do potencial centrífugo,

$$\frac{l(l+1)}{r^2},$$

para valores grandes de l .

Num pseudopotencial semi-local, a não localidade está somente na parte angular, assim reescrevendo a eq. 1.69, temos:

$$V_{ion.}^{pseudo}(\vec{r}) = V^{local}(r) + \sum_{l,m} \Delta V_l(r) |l, m\rangle \langle l, m|, \quad (1.71)$$

onde $|l, m\rangle$ são harmônicas esféricas normalizadas. Porém, num pseudopotencial completamente não local, a não localidade também deve aparecer na componente radial : $\Delta V_l(r) \rightarrow \Delta V_l(r, r')$. Desta forma a eq. 1.71 fica [20, 21]:

$$V_{ion.}^{pseudo} = V^{local}(r) + \sum_{l,m} |l, m\rangle \Delta V_l(r, r') \langle l, m|, \quad (1.72)$$

onde o termo não local $\Delta V_l(r, r')$ pode ter a dependência em r e r' , desconectada. Assim:

$$\Delta V_l(r, r') = F^*(r) f_l F(r'), \quad (1.73)$$

quando substituído na eq. 1.72, a não localidade passa a ser expressa através de uma única função:

$$\Delta V(\vec{r}, \vec{r}')^{NL} = \sum_{l,m} \xi_{l,m}^*(r) f_l \xi_{l,m}(r'), \quad (1.74)$$

onde $\xi_{l,m}(r)$ são funções arbitrárias. E finalmente, o pseudopotencial, eq. 1.71 fica:

$$V_{ion.}^{pseudo}(\vec{r}) = V^{local}(r) + \sum_{l,m} |\xi_{l,m}\rangle f_l \langle \xi_{l,m}|. \quad (1.75)$$

Kleinmann e Bylander [22] (KB) propuseram uma forma para o pseudopotencial completamente não local, eq. 1.74, onde o termo não local é dado por:

$$\Delta V_{l,m}^{KB}(\vec{r}, \vec{r}') = |\xi_{l,m}\rangle E_l^{KB} \langle \xi_{l,m}|, \quad (1.76)$$

onde E_l^{KB} é a energia de KB, que é uma medida da contribuição não local do pseudopotencial na energia total do sistema. A energia de KB é dada por:

$$E_l^{KB} = \frac{\langle R_l^{ps} | \Delta V_l^2 | R_l^{ps} \rangle}{\langle R_l^{ps} | \Delta V_l | R_l^{ps} \rangle}, \quad (1.77)$$

e as funções $\xi_{l,m}(r)$ são dadas por:

$$\xi_{l,m}(r) = \frac{\Delta V_l(r)}{[\langle R_l^{ps} | \Delta V_l^2 | R_l^{ps} \rangle]^{1/2}} R_l^{ps}(r). \quad (1.78)$$

Lembramos que $R_l^{ps}(r)$ e $\Delta V_l(r)$ representam a pseudofunção de onda e a parte não local do pseudopotencial de BHS. Este processo de tornar o pseudopotencial completamente não local, não altera a forma da autofunção radial $R_l^{ps}(r)$ e nem o autovalor ϵ_l , o que é verificado através da igualdade:

$$\Delta V_{l,m}^{KB} |R_l^{ps}\rangle = \Delta V_l |R_{ps}^l\rangle. \quad (1.79)$$

No apêndice B, apresentamos, de forma um pouco mais detalhada, a construção do pseudopotencial de BHS.

1.5 Dinâmica molecular de Car-Parrinello

A obtenção dos autoestados e autovalores da equação de Kohn-Sham foi baseada na técnica de dinâmica molecular de Car e Parrinello [2]. Esta técnica tem apresentado bons resultados no estudo de estruturas que podem envolver um número relativamente grande de átomos para a sua simulação, como por exemplo, no estudo de superfícies [23], de estruturas amorfas [24] e de aglomerados [25]. Ela também permite simular o processo de resfriamento "annealing", através de uma dinâmica real dos íons (incluindo, desta forma, os efeitos de temperatura) permitindo, portanto, um estudo bastante realístico da geometria de equilíbrio de uma dada estrutura. Entretanto, esta simulação requer um recurso computacional extremamente grande, o que para a maioria dos nossos cálculos não era disponível. Portanto, nos nossos cálculos não realizamos processo de resfriamento simulado para a obtenção da geometria de equilíbrio das nossas estruturas. Inicialmente realizamos uma minimização da energia eletrônica, mantendo-se as posições atômicas fixas. Em seguida calculamos a força sobre cada átomo, forças de Hellmann-Feynman, e a partir do diagrama de forças obtido foi feito um conjunto de deslocamentos, procurando minimizar as forças, levando também à minimização da energia total do sistema.

No esquema proposto pela dinâmica molecular de Car-Parrinello, é inicialmente definido um espaço de configurações eletrônico, formado pelas funções de onda dos orbitais ocupados (Ψ_i), que no nosso caso é expandido

numa base de ondas planas:

$$\Psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_{n,\vec{k}}(\vec{G}) e^{i(\vec{k}+\vec{G})\vec{r}}. \quad (1.80)$$

Os coeficientes $c_{n,\vec{k}}$ são assumidos como coordenadas de uma "partícula" clássica, numa dinâmica fictícia. O potencial ao qual a "partícula" está sujeita é o próprio funcional energia de Kohn-Sham, $E[\{\vec{R}\}, \{\Psi\}, \{\alpha\}]$, que é função do conjunto das posições atômicas dos íons dentro da célula, $\{\vec{R}\}$, do conjunto das funções de onda relativo aos orbitais ocupados, $\{\Psi_i\}$, e do volume (forma) da célula unitária considerada nos cálculos, $\{\alpha\}$.

Um dado ponto, dentro deste espaço de configurações eletrônico, é bem definido pelo conjunto de coeficientes $\{c_{n,\vec{k}}\}$, ou coordenadas, para os orbitais ocupados (Ψ_i). A partir deste ponto, a minimização da energia eletrônica consiste numa busca, dentro deste espaço de configurações, de um ponto ou conjunto de coeficientes ($\{c_{n,\vec{k}}\}$) que resulte num mínimo de energia. Porém, esta busca deve obedecer a um vínculo quanto a ortonormalidade dos orbitais $\{\Psi_i\}$.

Ao deslocamento desta "partícula" é definido um coeficiente de velocidade:

$$\begin{aligned} \dot{\Psi}_{n,\vec{k}} &= \frac{d\Psi_{n,\vec{k}}}{dt}, \\ \dot{c}_{n,\vec{k}} &= \frac{dc_{n,\vec{k}}}{dt}. \end{aligned} \quad (1.81)$$

onde o tempo t não é um tempo real, mas um parâmetro para o movimento da "partícula". Dada a velocidade da "partícula" e o potencial ao qual ela está sujeita, as equações que irão reger esta dinâmica fictícia, são obtidas a partir de uma Lagrangiana:

$$\begin{aligned} L &= T - V, \\ &= \sum_i \mu \langle \dot{\Psi}_i | \dot{\Psi}_i \rangle - E[\{\Psi_i\}, \{\vec{R}\}, \{\alpha\}], \\ &= \sum_i \sum_{\vec{G}} \mu |\dot{c}_i(\vec{G})|^2 - E[\{c_i\}, \{\vec{R}\}, \{\alpha\}], \end{aligned} \quad (1.82)$$

Com a inclusão dos vínculos quanto à ortogonalidade das funções de onda, a Lagrangeana acima fica:

$$\begin{aligned} L &= \sum_i \mu \langle \dot{\Psi}_i | \dot{\Psi}_i \rangle - E[\{\Psi_i\}, \{\vec{R}\}, \{\alpha\}] + \\ &\quad \sum_{i,j} \Lambda_{i,j} \left\{ \left[\int \Psi_i^*(\vec{r}) \Psi_j(\vec{r}) d^3r \right] - \delta_{i,j} \right\}, \end{aligned} \quad (1.83)$$

onde $\Lambda_{i,j}$ são os multiplicadores de Lagrange que asseguram a ortonormalidade das funções de onda. Dentro do esquema de dinâmica fictícia, os multiplicadores de Lagrange irão atuar como "forças" sobre as "partículas" no espaço de configurações.

As equações de movimento são obtidas a partir das equações de Lagrange:

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{\Psi}_i^*} \right) &= \frac{\partial L}{\partial \Psi_i^*}, \\ \mu \ddot{\Psi}_i &= -\frac{\partial E}{\partial \Psi_i^*} + \sum_j \Lambda_{i,j} \Psi_j, \\ \mu \ddot{\Psi}_i &= -\hat{H} \Psi_i + \sum_j \Lambda_{i,j} \Psi_j,\end{aligned}\tag{1.84}$$

onde $\hat{H}$ é a Hamiltoniana de Kohn-Sham. Lembramos que como $\hat{H}$ é o gradiente em relação a Ψ_i , que define um ponto no espaço de configurações, correspondendo assim a uma "força" fictícia que atua sobre a "partícula", e o multiplicador de Lagrange ($\Lambda_{i,j}$) também irá atuar como uma "força", conservando a ortonormalidade das funções de onda.

Para a integração das equações de movimento, aplicaremos o algoritmo de Verlet [27], que dá o valor do i -ésimo estado eletrônico no "instante" $t + \Delta t$:

$$\begin{aligned}\Psi_i(t + \Delta t) &= 2\Psi_i(t) - \Psi_i(t - \Delta t) + \ddot{\Psi}_i(\Delta t)^2, \\ \Psi_i(t + \Delta t) &= 2\Psi_i(t) - \Psi_i(t - \Delta t) + \left[\sum_j \Lambda_{i,j} \Psi_j - \hat{H} \right] \times \frac{(\Delta t)^2}{\mu},\end{aligned}\tag{1.85}$$

onde Δt é o intervalo de "tempo" dos passos eletrônicos. Este algoritmo apresenta erros da ordem de $(\Delta t)^4$. Um estudo quanto a estabilidade e a convergência do algoritmo de Verlet é apresentado por Payne e col. [26].

Desta forma, nesta dinâmica molecular de Car-Parrinello, seguimos a trajetória de uma partícula em uma superfície de energia, e alcançamos simultaneamente as relaxações iônicas e eletrônicas do sistema de forma iterativa.

Capítulo 2

Ação surfactante do Te no crescimento epitaxial do InAs sobre o GaAs (001), e a formação da interface GaAs/Te(0.5)/InAs

Neste capítulo iremos estudar a ação surfactante do *Te* no crescimento epitaxial do *InAs* sobre *GaAs* (001), terminado em *Ga* e coberto com uma monocamada (e meia monocamada) de *Te* [28, 30, 31, 32, 33]. Procuraremos analisar esta ação surfactante do *Te* através de uma seqüência de processos de adsorção e troca de uma molécula de As_2 e de átomos de *In*, com os átomos de *Te* que formam a superfície de crescimento. Examinaremos também a dependência entre o processo de troca ($As \leftrightarrow Te$) com a concentração de *As*, θ_{As} , sobre a superfície de *Te* que foi experimentalmente observada por Grandjean e Massies [34], para uma cobertura de meia monocamada de *Te* sobre o *GaAs* (001), terminado em *Ga*. Em seguida verificaremos os efeitos estruturais, devido à presença de uma subcamada de *Te*, na topologia da superfície de crescimento. Em paralelo aos processos de adsorção e troca da molécula de As_2 , estudaremos a possibilidade da formação de uma interface *GaAs/InAs* com meia monocamada de *Te* entre os materiais, conforme proposto por Rodrigues e col. [28], determinando a sua energia de formação. Por último, apresentaremos um estudo da estrutura eletrônica desta interface.

Com a finalidade de analisar a ação surfactante de *Te*, consideramos vários estágios de um processo simulado de crescimento, a partir de

Figura 2.1: *Etapas de adsorção e troca do As_2 sobre o Te.* a) A adsorção de uma molécula de As_2 sobre a superfície de $GaAs:Te$; b) adsorção de uma segunda molécula de As_2 ; c) troca entre um dímero de As da superfície e um par de átomos de Te da subcamada, antes da adsorção da segunda molécula de As_2 , etapa b); d) adsorção da segunda molécula de As_2 após a troca $As \leftrightarrow Te$, etapa c); e) troca entre um dímero de As da superfície e um par de átomos de Te da subcamada, após a adsorção da segunda molécula de As_2 , etapa b); f) adsorção de um átomo de In após a primeira troca $As \leftrightarrow Te$, etapa c).

uma superfície de $GaAs$ (001), terminada em Ga , inicialmente recoberta com uma monocamada de Te . As etapas do crescimento simulado estudadas neste capítulo estão indicadas na figura 2.1.

Nos cálculos utilizamos supercélulas com reconstrução 2×2 , 2×4 e 4×2 , permitindo a verificação de interações, repulsivas ou atrativas, entre os diferentes dímeros na superfície. Para a simulação da região de material puro (substrato - "bulk" - de $GaAs$) utilizamos seis monocamadas de $GaAs$, e para a região de vácuo, também o correspondente a seis monocamadas de $GaAs$. O mapeamento da primeira Zona de Brillouin foi feito utilizando-se conjuntos de quatro e dois pontos especiais, para as estruturas 2×2 e 2×4 (ou 4×2), respectivamente, e uma energia de corte de 12 Ry para a expansão das ondas planas. Na figura 2.2 apresentamos a forma da célula utilizada para uma reconstrução 2×2 , onde a superfície é formada por uma monocamada de Te sobre o $GaAs$ (001), terminada em Ga , e sobre o Te é adsorvido uma molécula de As_2 . Esta estrutura será identificada como $GaAs:Te(1.0):As(0.5)$, e na figura 2.3 apresentamos a densidade de carga total, tomando-se uma média na direção de crescimento, antes e depois da adsorção de uma molécula de As_2 . As forças sobre os átomos, bem como seus deslocamentos, são calculados de forma iterativa, onde consideramos como força "nula" valores menores do que 5×10^{-5} unidades atômicas. As relaxações foram feitas até a terceira monocamada abaixo da superfície.

Figura 2.2: Célula com reconstrução 2×2 , direção $[001]$, terminada em Te (esfera cinza-claro) e coberta por meia monocamada de As (esfera branca), com três monocamadas de GaAs, que simulam a região de "bulk" (substrato de GaAs). O Ga é representado por esferas pretas.

Além das seis monocamadas de "vácuo", para evitarmos a presença de um campo eletrostático "artificial" entre as superfícies de diferentes células devido às condições periódicas de contorno, utilizamos o procedimento proposto por Neugebauer e Scheffler [39], que introduz um plano de dipolo na região de "vácuo" entre as células vizinhas, obtido de forma autoconsistente, e compensando este campo "artificial".

No apêndice C apresentamos os parâmetros estruturais do GaAs, InAs, Te, As e da molécula de As₂, necessários para o estudo das superfícies, obtidos através dos cálculos teóricos.

2.1 Adsorção da molécula de As₂ sobre a superfície GaAs:Te(1.0)

Inicialmente determinamos a geometria de equilíbrio de uma superfície 2×2 , de GaAs (001), terminada em Ga, e recoberta com uma monocamada de

Figura 2.3: Densidade de carga total, tomando uma média na direção de crescimento, $[001]$, para as estruturas $\text{GaAs:Te}(1.0)$ e $\text{GaAs:Te}(1.0):(0.5)$, antes depois da adsorção de uma molécula de As_2 sobre uma monocamada de Te.

Te, sobre a qual será adsorvida uma molécula de As_2 . Calculamos a energia de adsorção do *Te* sobre o *GaAs* (001), terminado em *Ga*, numa reconstrução 1x2, correspondendo à cobertura de uma monocamada de *Ga*, conforme proposta por Tsai e col. [46]. A energia de adsorção neste caso é definida como:

$$E^{Ad} = E^T[GaAs : Te(1.0)] - E^T[GaAs : Ga, 1 \times 2] - E^T[Te]. \quad (2.1)$$

Na equação acima, $E^T[GaAs : Te(1.0)]$ representa a energia total de uma superfície de *GaAs* (001), terminada em *Ga*, e coberta por uma monocamada de *Te*, $E^T[GaAs : Ga, 1 \times 2]$ representa a energia total de uma superfície de *GaAs* (001), terminada em *Ga*, numa reconstrução 1x2, e $E^T[As_2]$ representa a energia total de um átomo isolado de *Te*. Os cálculos foram realizados utilizando-se uma célula com periodicidade 2x2, onde obtivemos uma energia de adsorção igual a -4.67 eV/átomo. Cálculos teóricos de Ohno [40] indicam uma energia de adsorção para o *Te* igual a -3.97 eV/átomo, numa superfície 1x1. Para verificar a possibilidade da formação de algum tipo de aglomerado de *Te* adsorvido sobre o *Ga*, calculamos o limite superior para o ganho de energia com a formação de um aglomerado de *Te*, que no caso é a energia de coesão do *Te* numa fase hexagonal. Esta representa a sua fase energeticamente mais estável, onde obtivemos uma energia de coesão igual a -3.74 eV/átomo. Comparando esta energia de coesão com a energia de adsorção do *Te*, que é a energia liberada quando um átomo de *Te* é adsorvido na superfície formada por uma monocamada de *Ga*, verificamos que a esta última estrutura é energeticamente mais favorável. Verificamos uma pequena dimerização do *Te* sobre o *GaAs* (001), onde a distância entre os átomos de *Te* que formam os dímeros é de 3.56 Å, o que corresponde à uma deformação de 9.8 % em relação à estrutura não dimerizada. A distância entre os átomos de *Te* da superfície e os átomos de *Ga* da subcamada é de 2.59 Å, o que está em boa concordância com os valores obtidos por Ohno [40], onde o *Te* é adsorvido sobre o *GaAs* (001), terminado em *Ga*, porém calculado para uma estrutura 1x1. A distância entre os planos de *Ga* e *Te* da superfície é igual a 1.67 Å. A densidade de carga total desta estrutura está representada na figura 2.4.

Em seguida consideramos a adsorção de uma molécula de As_2 sobre esta superfície, dando origem à uma estrutura com "vacância lateral", ou seja o *Te* é coberto com meia monocamada de *As*, e uma fileira de vacância na superfície. A energia de adsorção do As_2 sobre uma superfície de *Te* é de -1.92 eV/dímero, indicando ser um processo exotérmico. Nesta estrutura a energia de adsorção é definida como a diferença entre as energias totais das superfícies de *Te*, adsorvida por uma molécula de As_2 , *GaAs:Te(1.0):As(0.5)*, e a superfície de *Te* sem a presença do As_2 , *GaAs:Te(1.0)*, mais a energia total

Figura 2.4: Densidade total de carga para a superfície de GaAs (001), terminada em Ga, coberta com uma monocamada de Te.

de uma molécula livre de As_2 , conforme a expressão 2.2:

$$E^{Ad} = E^T[GaAs : Te(1.0) : As(0.5)] - E^T[GaAs : Te(1.0)] - E^T[As_2]. \quad (2.2)$$

A distância entre os átomos de As que formam os dímeros é de 2.37 Å, o que corresponde a uma deformação de 40% em relação à estrutura não dimerizada. A distância de ligação entre os átomos de Te da superfície e os átomos de As adsorvidos é de 2.77 Å, o que é razoavelmente maior do que a soma dos raios de covalência entre os átomos de Te e As , $r_{As} + r_{Te} = 2.50$ Å, indicando um caráter parcialmente iônico para estas ligações. Verificamos ainda que com a adsorção da molécula de As_2 a distância média entre os planos de Te e de Ga da segunda subcamada, aumenta em 0.04 Å, com relação à posição "zincblend".

A energia de formação do dímero de As sobre a superfície de Te , pode ser definida como sendo a diferença entre as energias totais das superfícies com os átomos de As dimerizados e não dimerizados, ambos nas posições atômicas relaxadas. Assim, obtivemos para o dímero de As uma energia de formação igual a -0.44 eV/dímero, indicando que a formação do dímero de As , sobre a superfície de Te , é um processo exotérmico.

Podemos comparar os resultados da adsorção do As_2 sobre o Te com os resultados obtidos considerando-se a adsorção da molécula de As_2 sobre uma

superfície de $GaAs$ (001), terminada em Ga , sem a cobertura de Te . A energia de adsorção neste segundo caso é igual a -3.19 eV/dímero, resultando numa estrutura $\alpha(2 \times 4) : \theta = 0.5$ [44, 45, 50]. A distância de ligação entre os átomos de As que formam o dímero é de 2.65 Å, o que corresponde à uma deformação de 33% em relação à estrutura não dimerizada. A energia de formação dos dímeros de As é de -0.62 eV/dímero, indicando que a sua formação também é um processo exotérmico.

Comparando-se os valores das energias de adsorção, verificamos que a presença da subcamada de Te faz com que a molécula de As_2 fique menos ligada à superfície. Esta menor coesão do As_2 sobre a superfície de Te , em relação à superfície terminada em Ga , é também refletida por uma menor deformação da molécula, em relação à distância de equilíbrio quando livre (2.08 Å). Isto é, a molécula de As_2 ao ser adsorvida sobre o Te , apresenta uma deformação relativa de 14 %, enquanto que ao ser adsorvida sobre o Ga , a deformação relativa é igual a 27 %. Podemos atribuir esta menor interação entre a molécula de As_2 e a superfície de Te , aos valores muito próximos de eletronegatividade entre os elementos, Te e As , se comparados com os valores de eletronegatividade do As e do Ga , e também à uma repulsão eletrostática entre os planos de As (superfície) e de Te (subcamada).

Na figura 2.5 apresentamos a densidade total de carga para a superfície de Te , adsorvida com uma molécula de As_2 . Verificamos por esta figura que, com a adsorção, há uma tendência dos átomos de Te da subcamada, preencherem a região de "vacância lateral" entre os dímeros de As . A figura 2.6 apresenta a variação na densidade total de carga devido à adsorção, que é dada pela diferença entre as densidades totais, antes e depois da adsorção. Esta diferença é dada pela equação abaixo:

$$\Delta \rho^T = \rho^T[GaAs : Te(1.0) : As(0.5)] - \rho^T[GaAs : Te(1.0)], \quad (2.3)$$

onde o primeiro termo à direita representa a densidade total de carga para a superfície terminada com uma monocamada de Te , reconstrução 2×2 , e coberta com meia monocamada de As (devido à adsorção de uma molécula de As_2), e o segundo termo representa a densidade total de carga de uma superfície de Te sobre o $GaAs$ (001), antes da adsorção do As_2 . Observamos uma grande concentração de carga entre as ligações $As-Te$, e uma transferência de carga para as regiões de "vacância lateral", na subcamada de Te . A figura 2.7 apresenta somente as contribuições positivas, isto é, as regiões onde houve ganho de densidade de carga, $\Delta \rho^T > 0$.

Para verificarmos a possibilidade de formação de algum tipo de aglomerado de As sobre a superfície de Te , calculamos a energia de coesão do As_2

Figura 2.5: Densidade total de carga após a adsorção de uma molécula de As_2 sobre o Te.

Figura 2.6: *Diferença entre as densidades totais de carga na superfície, antes e depois da adsorção do As_2 , o que dá o sentido de transferência de carga.*

numa estrutura romboédrica, que é a estrutura energeticamente mais estável dos átomos de *As*. Esta energia de coesão é definida como a diferença entre as energias totais do *As* numa fase romboédrica, e do *As* formando moléculas de *As*₂, o que resulta em uma energia de coesão igual a -2.60 eV/(molécula de *As*₂), tomando os mesmos procedimentos de cálculo. Esta energia de coesão representa um limite superior para a energia liberada devido à formação de algum tipo de aglomerado de *As* partindo-se de moléculas de *As*₂ [70].

A energia de adsorção do *As*₂, sobre a superfície de *Te*, é igual a -1.92 eV/dímero. Portanto, a formação de algum tipo de aglomerado de *As* sobre a superfície de *Te*, ou a dissociação da molécula da superfície incorporando-se à alguma fase sólida de *As* (reservatório), são processos energeticamente favoráveis. Porém, devemos levar em conta que a formação de qualquer tipo de aglomerado de *As*, sobre o *Te*, deverá ter uma energia de coesão maior do que a energia de coesão do *As* na fase romboédrica, uma vez que esta é a configuração energeticamente mais estável. Assim, esperamos que a formação de meia monocamada de dímeros de *As* sobre o *Te* também seja uma fase energeticamente possível, como veremos adiante no estudo dos processos de troca com os átomos de *Te* da subcamada, e no estudo das estruturas 4x2.

Para a superfície sem a presença do *Te*, *GaAs* (001), terminado em *Ga*, obtivemos uma energia de adsorção de uma molécula de *As*₂, igual a -3.19 eV/dímero. Ao compararmos esta energia de adsorção com a energia de coesão do *As*₂ numa fase romboédrica, -2.60 eV/molécula, obtivemos uma diferença de energia de -0.59 eV/dímero. Portanto, neste caso, o processo de adsorção é energeticamente mais favorável à formação de algum tipo de aglomerado de *As* sobre o *GaAs* (001), terminado em *Ga*.

Numa etapa seguinte, consideramos a troca entre o dímero de *As* da superfície e o *Te* da subcamada, figura 2.1-c. Este processo de troca é energeticamente favorável, onde obtivemos uma redução na energia livre da superfície de 0.11 eV/(2x2), evitando, portanto, a formação de aglomerados de *As* sobre a superfície de *Te*, uma vez que a mobilidade das moléculas de *As*₂ é drasticamente reduzida ao interdifundirem para a subcamada de *Te*. Este fato está de acordo com o efeito surfactante do *Te* no crescimento epitaxial do *In_xGa_{1-x}As/GaAs*. A densidade total de carga, após a troca, está representada na figura 2.8. Com a troca, a superfície se torna mais "compacta", pois o plano de *Te* da superfície está agora 0.19 Å abaixo do plano anterior de *As* da superfície. A distância de ligação entre o *As* da subcamada com o *Te* da superfície passa a ser de 2.56 Å, o que está mais próximo da soma dos raios de covalência, $r_{As} + r_{Te} = 2.50$ Å, indicando um incremento do caráter covalente destas ligações.

Figura 2.7: Diferença entre as densidades totais de carga na superfície, antes e depois da adsorção do As_2 , somente as contribuições positivas.

Figura 2.8: Densidade de carga total após a troca $As \leftrightarrow Te$.

Na figura 2.9 apresentamos a diferença entre as densidades totais de carga, antes e depois da troca, dando um quadro das transferências de carga devido à troca. Esta diferença é dada por:

$$\Delta \rho^T = \rho^T[GaAs : Te - As : Te(0.5)] - \rho^T[GaAs : Te(1.0) : As(0.5)], \quad (2.4)$$

onde o primeiro termo à direita representa a densidade total de carga após a troca $As \leftrightarrow Te$, e o segundo termo a densidade total de carga antes da troca.

Verificamos por esta figura, um grande aumento na densidade de carga entre as ligações $Te-As$, devido à redução na distância de ligação entre os átomos, de 0.21 Å. O Te da superfície praticamente não apresenta dimerização sendo a distância entre os átomos de Te igual a 3.92 Å. A figura 2.10 apresenta somente as contribuições positivas da equação 2.4, onde podemos inferir que o aumento da densidade de carga entre as ligações $As-Te$, é compensado pela redução na densidade de carga da região de superfície.

Os planos de Ga , imediatamente abaixo dos planos de As e Te , praticamente não "sentem" o processo de troca, uma vez que o seu deslocamento médio, devido à troca, na direção $[001]$ foi de 0.01 Å. Este fato vem justificar as

Figura 2.9: Diferença entre as densidades totais de carga antes e depois da troca $As \leftrightarrow Te$.

relaxações, no cálculo, somente até a terceira monocamada de átomos abaixo da superfície.

A redução da energia livre da superfície com a troca $As \leftrightarrow Te$, pode ser justificada como sendo devido a uma redução da distância de ligação $As-Te$, que por sua vez aumenta o caráter covalente das ligações, com uma densidade de carga da superfície mais concentrada entre as ligações, figura 2.10. Uma menor interação repulsiva entre a superfície de As , meia monocamada, e a subcamada formada por As e Te , é justificada pela menor distância entre os planos da superfície e a subcamada. Conforme argumentos apresentados por Grandjean e Massies [34], na análise da ação surfactante do Te , a energia de ligação $Ga-As$ é mais forte do que a ligação $Ga-Te$. Desta forma à medida que o Te passa para a superfície, trocando de sítio com o As , as ligações $Ga-As$ aumentam em número, devido ao As que segrega para a subcamada ligando-se com o Ga , por sua vez, o número de ligações $Ga-Te$ diminui, devido ao Te que segregou para a superfície dando lugar às ligações $Ga-As$. As energias de ligação citadas na referência são: 1.73 eV para o $Ga-As$ e 1.51 eV para o $Ga-Te$. A redução da energia livre também pode ser atribuída a uma redução das tensões elásticas na superfície de Te , com a troca $As \leftrightarrow Te$, uma vez que os átomos de Te apresentam um raio atômico 0.19 Å maior do que o raio atômico do As , e a segregação do Te para a superfície de crescimento pode levar a uma redução da energia elástica do sistema.

Para verificar a possibilidade da formação de algum tipo de aglomerado de Te , que interdifundiu para a superfície de $Te-As$, Comparamos esta energia de coesão, igual a -3.74 eV/átomo, com a energia de adsorção do Te , que é a energia liberada quando um átomo de Te é adsorvido na superfície formada por meia monocamada de Te e meia monocamada de As ($GaAs:Te-As$). Esta energia de adsorção é dada por:

$$E^{Ad} = E^T[GaAs : Te - As : Te(0.25)] - E^T[GaAs : Te - As] - E^T[Te] \quad (2.5)$$

O primeiro termo à direita representa a energia total da superfície $GaAs:Te-As$ (001), com uma reconstrução 2x2, adsorvida com um átomo de Te , o segundo termo representa uma superfície $GaAs:Te-As$ (001), antes da adsorção do átomo de Te , e o último termo representa a energia total um átomo livre de Te , que foi calculada tomando os mesmos procedimentos de cálculo. Obtivemos uma energia de adsorção igual a 4.00 eV/átomo, para o primeiro átomo de Te . A energia de adsorção de um segundo átomo de Te sobre esta superfície, procurando formar um dímero de Te , é dada por:

$$E^{Ad} = E^T[GaAs : Te - As : Te(0.5)] - E^T[GaAs : Te - As : Te(0.25)] - E^T[Te] \quad (2.6)$$

Figura 2.10: Somente as contribuições positivas da diferença entre as densidades totais de carga devido a troca.

onde o primeiro termo representa a energia total de uma superfície $GaAs:Te-As$, coberta com meia monocamada de Te , e os demais termos são os mesmos da equação 2.5. Obtivemos uma energia de adsorção igual a -4.09 eV/átomo. Portanto, a formação de algum tipo de aglomerado de Te é pouco provável, sendo energeticamente mais favorável a formação de meia monocamada de Te sobre a superfície de $GaAs:Te-As$. Ou, de outra forma, após o processo de troca $As \leftrightarrow Te$, os átomos de Te que passaram para a superfície não tendem a formar algum tipo de aglomerado de Te , conservando uma estrutura 2D (bidimensional).

Comparando os valores de energia de adsorção do primeiro e do segundo átomo de Te sobre a superfície, verificamos que os valores são muito próximos, o que sugere que um dos átomos de Te "sente" muito pouco a presença de outro átomo de Te mesmo num sítio vizinho, o que está de acordo com a não formação de dímeros de Te sobre a superfície $GaAs:Te-As$.

2.2 Adsorção de uma segunda molécula de As_2

Em continuidade ao processo simulado de crescimento, consideramos a adsorção de uma segunda molécula de As_2 sobre a superfície $GaAs:Te(1.0)$ recoberta com meia monocamada de As , figura 2.1-b. Verificamos que este processo também é exotérmico, apresentando uma energia de adsorção igual a -0.21 eV/dímero. A distância entre os átomos de As que formam os dímeros é de 2.25 Å (adsorção da primeira molécula) e 2.18 Å (adsorção da segunda molécula), formando assim dois dímeros assimétricos (não equivalentes). Porém, não verificamos nenhum tipo de interação atrativa entre os dímeros. No equilíbrio, o plano dos dímeros de maior distância de ligação está 0.27 Å abaixo do plano formado pelos dímeros de menor comprimento de ligação.

Comparando com a superfície antes da adsorção da segunda molécula de As_2 , verificamos que a altura dos planos de As (que formam os dímeros com maior comprimento de ligação) aumenta em 0.42 Å, e que a distância de ligação entre os átomos de As da superfície e Te da subcamada, aumenta em 0.17 Å, passando para 2.93 Å. Esta nova geometria indica que a segunda adsorção de uma molécula de As_2 torna a superfície menos compacta. O deslocamento da subcamada de Ga , é novamente muito pequeno: 0.02 Å. Quanto às distâncias de ligação entre os átomos de As que formam os dímeros antes e depois da adsorção da segunda molécula de As_2 , verificamos uma redução de 0.12 Å, indicando uma maior dimerização dos átomos de As da superfície. Este

comportamento é justificado devido à uma forte repulsão eletrostática entre as camadas de *As* (superfície) e o *Te* (a subcamada), após a adsorção da segunda molécula de *As₂*, visto que as duas camadas têm um excesso de elétrons. Portanto, o reduzido valor de energia de adsorção, a pequena deformação da molécula de *As₂* sobre o *Te*, em relação à distância de equilíbrio quando livre (8.2 % e 4.8 %), e uma maior distância de equilíbrio entre os planos de *As* e a subcamada de *Te*, são resultados de uma menor interação eletrônica entre as camadas de *As* e de *Te*, da superfície e da subcamada respectivamente. Lembramos que energias de adsorção da ordem de 0.21 eV/dímero são características de um processo de adsorção física, isto é, sem uma transferência significativa de carga entre a molécula e a superfície.

Na figura 2.11 apresentamos a densidade total de carga na superfície após a adsorção da segunda molécula de *As₂*. Comparando-a com a figura 2.5, que apresenta a densidade total de carga após a adsorção da primeira molécula de *As₂* sobre o *Te*, verificamos uma menor densidade de carga entre as ligações *As-Te* após a adsorção da segunda molécula.

A energia de formação dos dímeros, que é dada pela diferença das energias totais entre os sistemas dimerizado e não dimerizado, é de -1.81 eV/dímero. Podemos atribuir este alto valor de energia de formação dos dímeros à maior dimerização dos átomos de *As* da superfície, onde as deformações em relação às posições não dimerizadas foram de 43% e de 45%, lembrando que após a adsorção da primeira molécula de *As₂*, esta deformação era de 40 %.

Para podermos inferir algo sobre o efeito do *Te* na adsorção da segunda molécula de *As₂* sobre a superfície de *GaAs*, realizamos os mesmos cálculos para as superfícies anteriores, porém sem a presença da subcamada de *Te*. Assim, a adsorção da segunda molécula de *As₂* ocorre diretamente sobre o *GaAs* (001), terminado em *Ga* numa reconstrução (2x2), coberta por meia monocamada de *As*. O processo de adsorção, desta segunda molécula de *As₂*, é energeticamente favorável com uma energia de adsorção de -2.86 eV/dímero, formando-se assim uma monocamada de *As* sobre o *Ga*. A adsorção do *As₂* sobre o *Ga* é mais favorável, se comparada com a adsorção sobre o *Te*, o que pode ser atribuído à valência dos elementos, isto é, o *As* que tem valência V prefere adsorver sobre o *Ga* que tem valência III (formando ligações covalentes típicas de materiais III-V) a adsorver sobre o *Te* que tem valência VI, resultando num excesso de carga nas ligações, dando origem à uma repulsão eletrostática entre os planos de *As* e *Te*.

Na configuração de equilíbrio, a distância entre os dímeros de *As* é de 3.95 Å, indicando que novamente não ocorre nenhum tipo de interação

Figura 2.11: *Densidade total de carga após a adsorção da segunda molécula de As_2 .*

atrativa entre os dímeros. A distância entre os átomos de *As* que formam os dímeros é de 2.31 Å (adsorção da segunda molécula de *As*₂) e 2.50 Å (adsorção da primeira molécula de *As*₂), novamente formando dímeros assimétricos. Também verificamos uma diferença de altura entre os dímeros, onde o que apresenta um maior comprimento está a 0.35 Å acima do que apresenta um menor comprimento. Este comportamento é contrário àquele verificado com a presença de uma monocamada de *Te*. Atribuímos este efeito à diferença de eletronegatividade entre os átomos da superfície (*Ga* ou *Te*), e à molécula de *As*₂, onde para o caso da superfície de *Te* (que é um pouco mais eletronegativo do que o *As*₂) o sentido das trocas de carga é da molécula para a superfície, enquanto que para a superfície terminada em *Ga* (que é menos eletronegativo do que o *As*₂) o sentido das trocas de carga é da superfície para a molécula. A formação de aglomerados de *As* sobre a superfície de *GaAs* terminada em *Ga*, é pouco provável, uma vez que a energia de adsorção do *As*₂ é 0.26 eV mais baixa do que a energia de coesão do *As*₂ numa fase romboédrica de *As*. Isto é razoável uma vez que este processo equivale, por exemplo, ao crescimento epitaxial contínuo do *GaAs* sobre *GaAs*. Lembramos que resultados de cálculos teóricos [45], indicam que a formação de uma monocamada completa de *As* sobre o *GaAs* (001), terminado em *Ga*, é uma fase energeticamente pouco provável. Por outro lado, recentes cálculos teóricos de Tsai e col. [46], indicam que a formação de uma superfície de *GaAs* (001), terminada por uma monocamada de *As*, é uma fase energeticamente possível, bem como uma superfície *GaAs* (001), terminada por uma monocamada de *Ga*. Na seção seguinte, onde calculamos as superfícies com reconstrução 2x4 e 4x2, verificamos que para uma estrutura $\alpha 2(2 \times 4)$, para o *GaAs* (001), terminado em *Ga* e coberto por dois dímeros de *As* em sítios vizinhos, a distância entre os átomos de *As* que formam os dímeros é igual a 2.53 Å ficando numa mesma altura na direção [001], antes da dimerização dos átomos de *Ga* da subcamada, que apresentaremos com mais detalhes na próxima seção.

A partir dos valores obtidos para a energia de adsorção do *As*₂ sobre o *GaAs* (001), podemos também inferir que a presença do *Te* inibe a adsorção do *As*₂ em sítios vizinhos, o que não ocorre quando a adsorção é feita sobre o *GaAs* (001), terminado em *Ga*, sem a presença de uma monocamada de *Te*. Este tipo de comportamento nos dá um indicativo de que o *Te* induz à uma interação repulsiva entre os dímeros de *As*, ação semelhante àquela proposta por Ohno [43], no estudo da ação surfactante do *As* no crescimento epitaxial do *Si*.

Em um processo seguinte, após a adsorção da segunda molécula de *As*₂ sobre a superfície de *Te* coberta por meia monocamada de *As*, considera-

Figura 2.12: Densidade total de carga após a troca $As \leftrightarrow Te$, formando uma superfície com 50% de Te e 50% de As , plano (110).

mos o processo de troca entre um dímero de As da superfície e um dímero de Te da subcamada, figura 2.1-e. O processo é energeticamente favorável, apresentando uma redução na energia total do sistema de $1.16 \text{ eV}/(2 \times 2)$, ficando assim a superfície formada por duas camadas com 50% de Te e 50% de As . A densidade total de carga da superfície, após a troca $As \leftrightarrow Te$, está representada na figura 2.12.

A distância entre os átomos de As da superfície, que apresentam uma dimerização é de $2.64 \text{ \AA}$, correspondendo à uma deformação de 33 % em relação à posição não dimerizada. Os átomos de Te da superfície, que dimerizam pouco, distam entre si $3.63 \text{ \AA}$, correspondendo à uma deformação de 7.9 %. Há uma forte interação atrativa entre os dímeros de As e de Te , que apresentam uma distância entre si de $2.79 \text{ \AA}$, o que corresponde à uma deformação de 29 % em relação às posições "zincblend". Na figura 2.12, verificamos uma grande densidade de carga entre os dímeros. Na figura 2.13 apresentamos a diferença entre as densidades de carga antes e depois da troca $As \leftrightarrow Te$, e na figura 2.14 apresentamos somente as contribuições positivas da figura 2.13.

Por estas figuras verificamos um grande aumento na densidade de

Figura 2.13: *Diferença entre as densidades totais de carga, antes e depois da troca $As \leftrightarrow Te$.*

Figura 2.14: Somente as contribuições positivas da diferença entre as densidades totais de carga com a troca $As \leftrightarrow Te$.

carga ao longo das ligações $As-As$ e $As-Te$, entre a superfície e a subcamada. O aumento na densidade de carga entre as ligações $As-Te$ é acompanhado por uma redução de $0.37 \text{ \AA}$ na distância de ligação entre os átomos de As (da subcamada) e Te (da superfície), passando de $2.93 \text{ \AA}$ para $2.56 \text{ \AA}$. Os átomos de As da superfície e os átomos de As da subcamada apresentam uma distância de ligação de $2.49 \text{ \AA}$, sendo $0.13 \text{ \AA}$ maior do que a soma dos raios de covalência do As . Também verificamos um grande aumento na densidade de carga entre os dímeros de As e Te da superfície, devido à interação entre eles, e em contrapartida uma redução na densidade de cargas livres da superfície.

O fato do processo de troca ser energeticamente favorável, pode ser atribuído à redução das cargas livres da superfície, devido à uma forte interação entre os dímeros. E, como no caso anterior, onde estudamos a troca $As \leftrightarrow Te$ para uma superfície com meia monocamada de As , temos que à medida que o Te passa para a superfície, trocando de sítio com o As , as ligações $Ga-As$ aumentam e as ligações $Ga-Te$ diminuem numericamente, o que também contribui para a redução da energia do sistema, acompanhado de uma redução das tensões elásticas na superfície.

A adsorção de uma segunda molécula de As_2 sobre uma superfície de Te , coberta com meia monocamada de As , apresenta uma energia de adsorção 2.39 eV/dímero maior do que a energia de coesão do As_2 numa fase romboédrica do As , que representa um limite superior para a formação de qualquer tipo de aglomerado de As sobre a superfície de crescimento. Portanto neste caso, a formação de algum tipo de aglomerado de As sobre a superfície é um processo bastante provável. Porém, a troca entre os dímeros de As da superfície e Te da subcamada, que como vimos é um processo exotérmico, reduzindo a energia do sistema em 1.16 eV/(2x2), pode evitar a formação do aglomerado de As , uma vez que a passagem do As para a subcamada reduz drasticamente a sua mobilidade evitando assim a formação do aglomerado, ou a dissociação do As da superfície. Este efeito está novamente relacionado à natureza surfactante do Te no crescimento epitaxial do $InAs$ sobre o $GaAs$, onde a passagem do Te para a superfície reduz a energia livre e evita a formação de aglomerados sobre a superfície.

Em seguida analisamos a dependência entre a energia liberada com a troca $As \leftrightarrow Te$ na superfície, e a cobertura de As sobre o Te , θ_{As} . Para $\theta_{As}=0.5$ - meia monocamada de As (dimerizada) - sobre o Te , a energia liberada com a troca é de 0.11 eV/(2x2), enquanto que para $\theta_{As}=1.0$, esta energia passa para 1.16 eV/(2x2). Portanto, a troca $As \leftrightarrow Te$ é incrementada com o aumento da cobertura θ_{As} sobre o Te , para o caso de uma cobertura de uma monocamada de Te sobre o $GaAs$ (001), terminada em Ga , com reconstrução 2x2. Esta tendência está de acordo com as verificações experimentais de Grandjean e Massies [34], porém obtida para o caso de uma cobertura de aproximadamente meia monocamada de Te e meia monocamada de As sobre o $GaAs$ (001), terminado em Ga , e reconstrução 2x1. Foi verificado que o livre caminho médio de difusão dos átomos de As , que são depositados sobre a superfície, é reduzido de forma proporcional à cobertura (θ_{As}), e esta redução é atribuída ao incremento do processo de troca $As \leftrightarrow Te$, onde os átomos de Te interdifundem para a superfície e os átomos de As passam para a subcamada.

Uma segunda troca $As \leftrightarrow Te$, onde toda a camada de Te fica agora na superfície e todo o As fica na subcamada, não é um processo energeticamente favorável. Verificamos um aumento de 0.77 eV/(2x2) na energia total da estrutura, em relação à configuração anterior (superfície formada por meia monocamada de Te e meia monocamada de As), figura 2.1-e. No equilíbrio a distância de ligação $As-Te$ passa de 2.93 Å, quando o As está na superfície, para 2.63 Å, quando todo o Te está na superfície, indicando que a superfície se torna mais compacta após a segunda troca, apesar de ser um processo energeticamente não favorável. Este último valor é idêntico ao valor obtido por

Ohno [40], para uma reconstrução 1x1 com o *Te* depositado sobre o *As*.

Podemos, desta forma, afirmar que o *Te* com uma cobertura de uma monocamada sobre o *GaAs*, terminado em *Ga*, é parcialmente surfactante para as camadas de *As* depositadas, não segregando completamente para a superfície de crescimento. Este resultado está de acordo com as observações experimentais de Rodrigues e colaboradores [28], onde foi verificado que aproximadamente meia monocamada de *Te* fica "presa" na interface, no crescimento epitaxial de *InAs* sobre o *GaAs*.

A estrutura indicada na figura 2.1-e pode ser obtida por dois caminhos: no primeiro, já citado, é formada uma monocamada de *As* sobre o *Te* e em seguida é feita uma troca entre o *As* (da superfície) e o *Te* (da subcamada). O segundo caminho está indicado na sequência das figuras 2.1-c $\rightarrow$ 2.1-d $\rightarrow$ 2.1-e, onde a adsorção da segunda molécula de *As₂* ocorre após a troca $As \leftrightarrow Te$, para uma cobertura de meia monocamada de *As* sobre o *Te*. Verificamos que a energia de adsorção da segunda molécula de *As₂* é reduzida sensivelmente neste processo, se comparada com a adsorção antes da troca, figura 2.1-b, passando de -0.21 eV/dímero para -1.25 eV/dímero. Porém, a segunda troca $As \leftrightarrow Te$ continua sendo energeticamente não favorável. Esta energia de adsorção (-1.25 eV) comparada com a energia de coesão do *As₂* numa fase romboédrica (-2.60 eV), indica que é energeticamente mais provável a formação de um aglomerado de *As* sobre a superfície, perdendo-se assim as características de um crescimento epitaxial bidimensional, ou a desorção do *As₂* da superfície de crescimento, abrindo-se espaço para a adsorção de átomos de *In*, para o caso de uma crescimento epitaxial de *InAs* sobre o *GaAs*.

Calculamos a energia de adsorção de um átomo de *In* sobre uma superfície formada por meia monocamada de *Te* após a troca $As \leftrightarrow Te$, figura 2.1-f, e obtivemos uma energia de adsorção igual a -2.81 eV/átomo, indicando ser um processo exotérmico, e energeticamente mais favorável à adsorção de uma segunda molécula de *As₂*.

Na figura 2.15 apresentamos um resumo das etapas de adsorção e troca para a superfície de *GaAs* (001) - 2x2, coberta por uma monocamada de *Te*.

2.3 Reconstrução 4x2 e 2x4

Estudamos também uma superfície *GaAs:Te(1.0):As(0.5)* com uma reconstrução 4x2, onde verificamos a interação repulsiva entre os dímeros de *As* sobre uma superfície de *Te*, conforme foi sugerido na seção anterior, através dos valores de energia de adsorção do *As₂* sobre o *Te* numa reconstrução 2x2.

Figura 2.15: Diagrama de adsorção e troca de uma molécula de As_2 sobre uma superfície de $GaAs(001)$, terminada em Ga , coberta por uma monocamada de Te , reconstrução 2×2 .

Na figura 2.16, apresentamos a estrutura formada por uma monocamada de *Te* sobre o *GaAs* (001), terminada em *Ga*, com dois dímeros de *As* adsorvidos em sítios vizinhos, figura 2.16-a, e em sítios alternados, figura 2.16-b.

Obtivemos uma redução na energia total de $0.83 \text{ eV}/(4 \times 2)$ ao afastarmos os dímeros de *As*, figuras 2.16-a $\rightarrow$ 2.16-b, indicando que a formação de dímeros de *As* em sítios afastados formam uma configuração energeticamente mais favorável. Na estrutura da figura 2.16-a, obtivemos uma energia de formação dos dímeros de $-0.88 \text{ eV}/\text{dímero}$ e uma distância de ligação entre os átomos de *As* que formam os dímeros, de $2.35 \text{ \AA}$ e $2.33 \text{ \AA}$, com uma diferença de altura entre os dímeros de $0.03 \text{ \AA}$, onde o dímero de maior comprimento está abaixo do dímero de menor comprimento, e a distância média entre os planos de *As* (superfície) e de *Te* (subcamada) é igual a $1.58 \text{ \AA}$. Enquanto que para a superfície *GaAs:Te*(1.0), coberta por uma monocamada de *As*, a distância entre os átomos de *As* que formam os dímeros é de $2.25 \text{ \AA}$ e $2.18 \text{ \AA}$ e a distância entre os planos de *As* e *Te* é igual a $2.02 \text{ \AA}$. Este fato confirma novamente o efeito da repulsão eletrostática entre as camadas de *As* e *Te*, que é incrementado com o aumento da cobertura de *As* sobre o *Te*, induzindo desta forma à uma menor interação entre as moléculas de *As*₂ e a superfície de *Te*. Verificamos que com a dimerização do *As*, quando os dímeros estão dispostos em sítios vizinhos, figura 2.16-a, ocorre uma interação repulsiva entre os dímeros na direção $[-110]$, paralelo ao plano da superfície e perpendicular à direção de dimerização, dando origem a um deslocamento, nesta mesma direção, $[-110]$, de $0.26 \text{ \AA}$ e $0.29 \text{ \AA}$, no sentido de afastá-los.

Comparando-se as duas estruturas da figura 2.16, verificamos que na segunda estrutura (figura 2.16-b) ocorre um aumento na distância de ligação entre os átomos de *As* que formam os dímeros, sendo acompanhado de uma redução na distância entre os planos de *As* (superfície) e de *Te* (subcamada), indicando portanto uma maior interação entre o *As*₂ e a superfície de *Te*. Este efeito é intuitivamente razoável, já que ao afastarmos os dímeros de *As*, sobre o *Te*, colocando-os em sítios alternados, estamos reduzindo a repulsão eletrostática entre os planos de *As* e de *Te*, o que também justifica a redução da energia livre da superfície de $0.83 \text{ eV}/(4 \times 2)$, ao afastarmos os dímeros.

Em seguida calculamos uma superfície com os dímeros de *As* ocupando sítios vizinhos, $\alpha 2(2 \times 4) : \theta = 0.5$, *GaAs* (001), terminada em *Ga*, sem a presença do *Te* [44, 45, 47, 48, 49, 50, 51]. Não verificamos nenhum tipo de interação repulsiva entre os dímeros de *As*. Pelo contrário ocorre uma pequena interação atrativa entre os dímeros de *As*, onde a distância entre eles é de $3.79 \text{ \AA}$, correspondendo a uma deformação de 4.0% em relação à posição dos átomos de *As* antes da dimerização. A distância entre os átomos de *As*

Figura 2.16: Vista lateral, plano (110) da superfície com reconstrução (4×2), a) com os dímeros de As (esfera branca) sobre o Te (esfera cinza-escuro) ocupando sítios vizinhos, b) com os dímeros de As afastados, ou alternados, sobre o Te. Os átomos de Ga estão representados por esferas pretas.

Figura 2.17: Superfície GaAs (001), $\alpha 2(2 \times 4)$, as esferas brancas representam os átomos de As e as esferas pretas os átomos de Ga.

que formam os dímeros é de 2.53 Å, correspondendo à uma deformação de 36 % em relação a superfície não relaxada. Em seguida verificamos a formação de dímeros de Ga na subcamada, conforme proposto por Northrup e Froyen [47], Moll e col. [48] e Schmidt e Bechstedt [49], através de cálculos teóricos e verificado experimentalmente por Bieltgelsen e col. [50] e Broekman e col. [51], figura 2.17. A formação dos dímeros de Ga na subcamada é um processo exotérmico, com a energia de formação dos dímeros igual a -0.56 eV/dímero. Na figura 2.18, apresentamos a densidade total de carga dos dímeros de Ga da subcamada. A distância de ligação entre os átomos de Ga que formam os dímeros é igual a 2.63 Å, enquanto que Schmidt e Bechstedt [49] obtiveram uma distância de ligação igual a 2.51 Å. Não verificamos a rotação dos dímeros de As da superfície, conforme proposto por Broekman e col. [51]. A distância entre os átomos de As, que formam os dímeros na superfície, é alterada com a dimerização da subcamada de Ga, passando para 2.52 Å e 2.54 Å, onde o dímero de menor comprimento é aquele que está ligado aos átomos de Ga dimerizados. Schmidt e Bechstedt [49] obtiveram uma distância de ligação igual a 2.50 Å para os dois dímeros.

Posteriormente, verificamos a formação da estrutura $\alpha 1(2 \times 4) : \theta = 0.5$, [44, 45, 51], onde os dímeros de As são colocados em sítios alternados, figura 2.19. A estrutura é semelhante à da figura 2.16-b, porém sem a subcamada de Te. Comparando-se os valores de energias totais das estruturas $\alpha 1(2 \times 4)$ e $\alpha 2(2 \times 4)$, obtivemos que a segunda estrutura é energeticamente mais favorável, com uma diferença de 0.10 eV/(2x4), ou 0.013 eV/(1x1).

A superfície com os dímeros alternados, figura 2.16-b, apresenta uma energia de formação dos dímeros de -0.60 eV/dímero, e as distâncias entre os átomos de As, que formam os dímeros de são de 2.38 Å e 2.44 Å. Podemos comparar esta estrutura com a superfície 2x2, onde é adsorvida uma molécula

Figura 2.18: Densidade total de carga dos dímeros de Ga da subcamada, para a estrutura $\alpha 2(2 \times 4)$.

Figura 2.19: Superfície GaAs (001), $\alpha 1(2 \times 4)$, as esferas brancas representam os átomos de As. As esferas pretas os átomos de Ga

Figura 2.20: Superfície *GaAs* (001), $\beta(2 \times 4)$, as esferas brancas representam os átomos de *As* e as esferas pretas os átomos de *Ga*.

de As_2 sobre o *Te*. Nesta estrutura a distância entre os átomos de *As* que formam os dímeros é de 2.37 Å, porém o dímero de comprimento 2.38 Å da estrutura 4x2 se forma numa altura de 0.11 Å acima do correspondente dímero da estrutura 2x2. Quanto à energia de formação do dímero na estrutura 2x2, obtivemos -0.44 eV/dímero, enquanto que na 4x2 obtivemos -0.60 eV/dímero. Esta diferença de 0.16 eV pode ser atribuída a um maior grau de liberdade para os átomos da superfície da estrutura 4x2 do que na estrutura 2x2. Por exemplo, para a estrutura 4x2 verificamos uma diferença de altura entre os dímeros de 0.18 Å, onde o dímero de maior comprimento fica abaixo do dímero de menor comprimento, o que não é possível ser obtido numa estrutura 2x2, devido à periodicidade da célula.

Em seguida verificamos a formação da estrutura $\beta(2 \times 4)$, proposta por Biegelsen e col. [50], Broekman e col. [51] e calculada por Ohno [45], Northrup e Froyen [47], e Schmidt e Bechstedt [49], onde o *GaAs* (001), terminado em *Ga* é coberto por três dímeros de *As* em sítios vizinhos, figura 2.20.

Calculamos a energia de adsorção de uma terceira molécula de As_2 sobre a estrutura $\alpha 1(2 \times 4)$: $\theta=0.5$, a qual é dada por:

$$E^{Ad} = E[\beta(2 \times 4)] - \{E[As_2] + E[\alpha(2 \times 4)]\}, \quad (2.7)$$

onde $E[\beta(2 \times 4)]$ é a energia total da superfície $\beta(2 \times 4)$, $E[As_2]$ é a energia de uma molécula de As_2 , e $E[\alpha(2 \times 4)]$ é a energia total da estrutura $\alpha(2 \times 4)$ com $\theta=0.5$. Obtivemos uma energia de adsorção igual a -3.56 eV/dímero, que é uma energia 0.96 eV/dímero menor do que a energia de coesão do As_2 numa fase romboédrica, indicando que a formação de aglomerados de *As* sobre a superfície de *As* $\beta(2 \times 4)$, não é um processo energeticamente favorável. Realizando os mesmos procedimentos de cálculo para a determinação da energia de adsorção do As_2 numa superfície (4x2), coberta por dois dímeros de *As* sobre uma subcamada de *Te*, depositados em sítios alternados, figura 2.16-b, calculamos a energia de adsorção de uma terceira molécula de As_2 dando

Figura 2.21: Superfície GaAs (001), reconstrução 4×2 , coberta por uma monocamada de Te (esfera cinza-escuro), sobre o qual são adsorvidos três dímeros de As (esfera branca). As esferas pretas os átomos de Ga.

origem à uma estrutura tipo $\beta(2 \times 4)$, que denominaremos de $\beta'(4 \times 2)$, figura 2.21. A energia de adsorção neste caso é dada por:

$$E^{Ad} = E[\beta'(4 \times 2)] - \{E[As_2] + E[\alpha'(4 \times 2)]\}. \quad (2.8)$$

onde $E[\beta'(4 \times 2)]$ é a energia total da estrutura $\beta'(4 \times 2)$ e $E[\alpha'(4 \times 2)]$ é a energia total da estrutura indicada na figura 2.16-b. Obtivemos uma energia de adsorção igual a -0.44 eV/dímero. Na configuração de equilíbrio verificamos que a distância entre os átomos de As, que formam o terceiro dímero é igual a 2.13 Å, o que corresponde à uma deformação de 2.4% em relação à distância entre os átomos de As para uma molécula de As_2 livre, e com uma altura de 1.03 Å acima dos outros dois dímeros de As, figura 2.21, o que indica uma interação muito fraca entre a molécula de As_2 (terceira) e a superfície.

Portanto, podemos afirmar que a presença de uma camada de Te sobre o GaAs (001), induz à uma interação repulsiva entre os dímeros de As, onde a adsorção do As_2 em sítios alternados é energeticamente mais favorável, evitando desta forma a formação de aglomerados de As sobre os superfície de Te, favorecendo um crescimento epitaxial bidimensional.

Em seguida, determinamos a energia de formação relativa da superfície $\alpha'(4 \times 2)$. Esta energia de formação é relativa à uma estrutura semelhante, isto é, adsorvida também por dois dímeros de As sobre o GaAs (001), $\alpha 2(2 \times 4)$. Neste caso a energia de formação relativa será dada por:

$$\Delta\Omega_{form.} = E[\alpha'(4 \times 2)] - E[\alpha 2(2 \times 4)] - 8 \times \mu_{Te} \quad (2.9)$$

que é função somente do potencial químico do Te. Resultando em:

$$\Delta\Omega_{form.} = -0.62 - \mu_{Te}, \quad (2.10)$$

em eV por superfície (1x1). Graficamente este resultado pode ser representado pela figura 2.22. Verificamos que para $\mu_{Te} > 0.62\text{eV}$, a presença da subcamada de Te reduz a energia de formação da superfície $\alpha 2(2 \times 4)$. Portanto, para este intervalo de μ_{Te} , esta estrutura é energeticamente mais estável do que a estrutura $\alpha 2(2 \times 4)$. Atribuímos esta redução da energia de formação à presença subcamada de Te, sobre ao qual são adsorvidas as moléculas de As_2 . Se tomassemos a estrutura com os dois dímeros de As colocados em sítios vizinhos, $\alpha'(4 \times 2)$, o intervalo para o potencial químico do Te (μ_{Te}), em que a estrutura é energeticamente mais estável (devido à presença subcamada de Te), passa para $\mu_{Te} > 0.52\text{eV}$.

Lembramos que o potencial químico do Te, tem como limite superior o potencial químico da sua fase hexagonal:

$$\mu_{Te} \leq \mu_{Te}^{bulk}, \quad (2.11)$$

e como limite inferior tomamos o potencial químico do Te adsorvido numa superfície de $GaAs$ (001), terminada em Ga. Resultando desta forma em um potencial químico para o Te igual a $\Delta\mu_{Te} = -1.05\text{ eV}$, com um intervalo de variação para este potencial químico igual a:

$$\mu_{Te}^{bulk} + \Delta\mu_{Te} \leq \mu_{Te} \leq \mu_{Te}^{bulk}. \quad (2.12)$$

Adotando estes mesmos procedimentos de determinação da energia de formação relativa, calculamos a energia de formação relativa para a estrutura com três dímeros de As sobre uma superfície de Te, $\beta'(4 \times 2)$. Tomamos como referência a estrutura formada por três dímeros de As sobre o $GaAs$ (001) com reconstrução 2x4, $\beta(2 \times 4)$. Desta forma, a energia de formação relativa, é dependente somente do potencial químico do Te:

$$\Delta\Omega_{form.} = E[\beta'(4 \times 2)] - E[\beta(2 \times 4)] - 8 \times \mu_{Te}. \quad (2.13)$$

Resultando em um intervalo para o potencial químico do Te, para que a estrutura $\beta'(4 \times 2)$ seja energeticamente mais estável, igual a, $\mu_{Te} > -0.24$, em eV por superfície 1x1. Portanto, para que a estrutura $\beta'(4 \times 2)$ seja energeticamente mais estável do que a superfície $\beta(2 \times 4)$, devido a presença de uma subcamada de Te, o ambiente de crescimento deve ser relativamente mais rico em Te do que o caso da superfície $\alpha'(4 \times 2)$, formada por dois dímeros de As sobre o Te.

Figura 2.22: Diagrama de energia de formação relativa para as superfícies de GaAs (001), terminada em Ga, com uma cobertura de Te, após a adsorção de duas (e três) moléculas de As_2 .

Figura 2.23: (a) Vista lateral, plano (-110) , da superfície formada por uma monocamada de *In* (esfera cinza-claro) sobre o *Te* (esfera cinza-escuro), reconstrução 2×2 . *Ga* (esfera preta) e *As* (esfera branca).

2.4 Deposição de *In* sobre o *Te*

Complementando o estudo anterior, aqui analisamos o efeito da presença do *Te* sob uma monocamada de *In*, numa estrutura de *GaAs* (001), terminada em *As*, coberta com uma monocamada de *Te*, com reconstrução 2×2 . Na figura 2.23 apresentamos a vista lateral da superfície terminada em *In*, com uma subcamada de *Te*.

A estrutura relaxada apresenta uma dimerização dos átomos de *In* na superfície, sendo a distância entre os átomos que formam os dímeros de 2.92 Å e 2.95 Å. A distância de ligação entre o *In* da superfície e o *Te* da subcamada é de 2.84 Å, um pouco maior do que a soma dos raios de covalência dos elementos: $r_{In} + r_{Te} = 2.76$ Å. A presença da subcamada de *Te* torna a superfície de *In* mais uniforme (mais "plana") se comparada com a mesma superfície sem a presença da subcamada de *Te*. A diferença de altura (na direção [001]) entre os átomos de *In* da superfície, é em média igual a 0.02 Å. Imaginando o *In* adsorvido como um estado precursor do crescimento do *InAs* sobre o *GaAs* - (001) com *Te*, esta superfície estará comprimida no plano de crescimento, já que o *InAs* é forçado a ter o parâmetro de rede do *GaAs* no plano (001).

Para verificar o efeito da presença da subcamada de *Te*, calculamos a mesma estrutura onde depositamos uma monocamada de *In* sobre o *GaAs*, terminado em *As*, sem a presença do *Te*, conforme a figura 2.24. Na configuração de equilíbrio esta superfície é muito menos uniforme, apresentando uma maior dimerização do *In*. A distância entre os átomos de *In* que formam os dímeros é de 2.63 Å e 2.83 Å, com o dímero de maior comprimento de ligação apresentando uma diferença de altura entre os átomos de *In* de 0.95

Figura 2.24: (a) Vista lateral, plano (110), da superfície de In (esfera cinza-claro) sobre o GaAs, terminada em As (esfera branca); Ga (esfera preta).

Å, formando assim um ângulo de 19.6° em relação ao plano de crescimento. O outro dímero, o que apresenta menor comprimento de ligação, fica praticamente paralelo ao plano de crescimento. Nos dois casos, com a subcamada de Te e sem a subcamada de Te, não verificamos qualquer tipo de interação atrativa entre os dímeros de In.

Podemos atribuir esta menor uniformidade do plano de In sobre o As, isto é, sem a presença do Te, à tensão provocada no plano de crescimento, já que o InAs está vinculado ao substrato de GaAs, que apresenta um parâmetro de rede, calculado, 5 % maior (experimental de 7 %). Este efeito deve ter uma consequência direta na formação de aglomerados de In e As na superfície de crescimento do InAs sobre o GaAs, prejudicando desta forma um crescimento bidimensional das camadas epitaxiais. Verificamos que a presença da subcamada de Te elimina esta "rugosidade" da superfície de In.

Uma vez que no cálculo anterior, onde a superfície de In é bastante não uniforme ("rugosa"), foi considerado somente uma monocamada de InAs epitaxial sobre o GaAs, verificamos ainda, se com o aumento do número de camada de InAs sobre o GaAs, porém mantendo o vínculo quanto ao parâmetro de rede do GaAs no plano de crescimento, a "rugosidade" da superfície seria eliminada. Para isto, calculamos as posições de equilíbrio para uma superfície livre de InAs (001), com uma reconstrução 2×2 , vinculado ao parâmetro de rede do GaAs, no plano de crescimento. Experimentalmente equivale à uma situação onde os planos de InAs não "sentem" mais a presença do substrato de GaAs, a menos do vínculo do parâmetro de rede do GaAs no plano de crescimento. Para esta superfície a distância entre os átomos de In que formam os dímeros é de 2.82 Å e 2.63 Å, praticamente iguais à situação onde é "depositado" somente uma monocamada de InAs sobre o GaAs, figura 2.24. Aqui novamente o dímero de maior comprimento apresenta uma diferença na altura - na direção [001] - entre os átomos de In de 1.12 Å, formando um ângulo de 23.4° em relação ao plano de crescimento, enquanto que o dímero de menor comprimento de ligação está praticamente paralelo ao plano da superfície e

não há nenhuma interação atrativa entre os dímeros.

Adicionalmente verificamos o efeito da presença do *Te* sobre o *InAs* (001), com reconstrução 2x2 e terminado em *In*, coberto com uma monocamada de *Te*. Os nossos resultados indicam que o plano de *In*, que agora está sob um plano de *Te*, da superfície, se torna mais homogêneo e a diferença média na altura dos átomos de *In* passa para 0.02 Å. O plano de *Te* da superfície apresenta uma diferença média na altura de 0.02 Å, e não verificamos nenhuma dimerização dos átomos de *Te*. Comparando a energia de adsorção dos átomos de *Te* na superfície de *InAs*, com a energia de coesão do *Te* numa fase de cadeia hexagonal, verificamos que a energia liberada com a adsorção é 1.14 eV/átomo mais baixa do que a energia de coesão, indicando que a formação de uma monocamada de *Te* sobre o *InAs* (001), terminado em *In*, é uma estrutura energeticamente mais favorável à formação de algum tipo de aglomerado de *Te* sobre a superfície, ou a desorção do *Te* da superfície de *InAs*.

A estrutura seguinte a ser considerada é aquela formada por uma monocamada de *Te* sobre o *GaAs*, *GaAs:Te* (001) e reconstrução 2x2, coberta com uma monocamada de *In*, onde posteriormente passamos um dímero de *In* para a subcamada, trocando com dois átomos de *Te* (que passam para a superfície). Verificamos que o processo de troca é energeticamente favorável, reduzindo a energia total do sistema em 3.76 eV/(2x2). A sequência de troca está representada na figura 2.25.

Verificamos, na superfície, que os átomos de *Te* não dimerizam, e que os átomos de *In* dimerizam, com uma distância entre os átomos de *In* que formam os dímeros de 2.87 Å. Os deslocamentos na direção [110] indicam que há uma forte interação atrativa entre os dímeros de *In* e os átomos de *Te*, ficando os dímeros de *In* 0.74 Å acima dos átomos de *Te*.

Finalmente passamos todo o *Te* para a superfície, realizando uma segunda troca entre o dímero de *In* da superfície e o *Te* da subcamada. O processo é novamente energeticamente favorável, reduzindo a energia total do sistema em 4.53 eV/(2x2). A configuração final está indicada na figura 2.26.

A superfície de *Te* é bastante homogênea e "plana", onde praticamente não há dimerização. A distância entre os planos de *Te* e *In* passa para 1.80 Å, reduzindo de 0.19 Å em relação à estrutura onde o *In* estava na superfície (sobre o *Te*), figura 2.23. A distância de ligação *Te-In* passa para 2.68 Å, o que é muito próximo da soma dos raios de covalência do *Te* e do *In*, dando assim um caráter covalente às ligações. Podemos inferir que uma redução no comprimento de ligação *Te-In* de aproximadamente 0.25 Å, devido à troca $Te \leftrightarrow In$, induz à um aumento na densidade de carga entre as ligações, tornando assim os planos da superfície mais compactos.

Figura 2.25: (a) Vista de topo da superfície de In sobre uma monocamada de Te, (b) após uma troca entre um dímero de In (da superfície) e dois átomos de Te (da subcamada), (c) após a segunda troca entre um dímero de In (superfície) e dois átomos de Te (subcamada), ficando desta forma uma monocamada de Te sobre uma subcamada de In. Na figura: In - esferas cinza-claro, Te - esfera cinza-escuro, As - esfera branca e Ga - esfera preta.

Figura 2.26: (a) Vista lateral, plano (-110) , da superfície de GaAs, formado por uma monocamada de Te (esfera cinza-escura) sobre o In (esfera cinza-clara), todo o Te foi segregado para a superfície. Os átomos de As e Ga estão representados por esferas brancas e pretas, respectivamente.

Se compararmos as posições do plano de As, que está a duas subcamadas abaixo da superfície, antes e depois da passagem do Te para a superfície, figura 2.23 $\rightarrow$ figura 2.26, verificamos um deslocamento de $0.003 \text{ \AA}$ na sua posição, indicando que as relaxações da superfície, devido ao processo de troca, são bastante localizados, e que ao considerarmos somente relaxações até esta subcamada é o suficiente para a determinação da configuração de equilíbrio destas estruturas, e dos valores relativos de energia total.

Comparando a energia de adsorção de Te sobre o In, figura 2.26, com a energia de coesão do Te numa fase de cadeia hexagonal, verificamos que a formação de uma monocamada de Te sobre o In da superfície (adsorção) apresenta uma energia de 1.34 eV/átomo mais baixa do que a energia de coesão do Te numa fase de cadeia hexagonal. Lembramos que esta energia de coesão representa um limite superior para a energia liberada com a formação de algum tipo de aglomerado de Te sobre a superfície. Comparando ainda este resultado com aquele obtido para a adsorção do Te sobre o InAs (001), verificamos que a presença da subcamada de Ga torna a energia de adsorção do Te mais baixa de 0.22 eV/átomo , ou de outra forma, o Te fica menos ligado à superfície à medida que vai se afastando da interface GaAs/InAs, ocupando sítios de As e em direção à superfície de InAs.

2.5 Superfície com cobertura de meia monocamada de Te

Nesta seção estudaremos o processo de adsorção e troca de uma molécula de As_2 sobre uma superfície de GaAs (001), terminada em Ga e coberta por meia monocamada de Te, calculada numa célula com periodicidade 2×2 , dando origem à uma reconstrução 2×1 , conforme proposta por

Figura 2.27: Vista de topo da superfície de $GaAs$ (001), terminada de Ga (esfera preta), e coberta por meia monocamada de Te (esfera cinza-escuro) e de As (esfera branca), dando origem à uma reconstrução 2×1 .

Bielgelsen e col. [52]. Na figura 2.27 apresentamos a vista de topo desta estrutura, e na figura 2.28, apresentamos a densidade de carga total da ligação entre os átomos de Te e o As , formando pares $Te-As$, com uma forte interação eletrônica entre eles.

Na configuração de equilíbrio verificamos a formação de ligações $Te-As$, na superfície, com uma distância de equilíbrio igual a $2.75 \text{ \AA}$, e o plano formado pelos átomos de Te estão a $0.13 \text{ \AA}$ acima do plano formado pelos átomos de As .

Em seguida calculamos a energia de adsorção de uma molécula de As_2 sobre esta superfície, que é dada por:

$$E^{Ad} = E^T[GaAs : TeAs : As(0.5)] - \{E^T[GaAs : TeAs] + E^T[As_2]\}, \quad (2.14)$$

onde $E^T[GaAs : TeAs : As(0.5)]$ é a energia total de uma superfície de $GaAs$ (001), terminada em Ga , coberta por meia monocamada de Te e de As , e sobre a qual é adsorvida uma molécula de As_2 ; $E^T[GaAs : TeAs]$ é a energia da mesma superfície porém antes da adsorção da molécula de As_2 , e por último $E^T[As_2]$ é a energia de uma molécula livre de As_2 . Obtivemos uma energia de adsorção igual a -2.83 eV/dímero , indicando que este processo é exotérmico, e com uma energia menor do que a energia de coesão de uma molécula de As_2 na sua fase de material puro (romboédrico), evitando desta forma, a formação de aglomerados de As sobre a superfície ou a dissociação da molécula de As_2 . Na configuração de equilíbrio, a distância entre os átomos de As que formam

Figura 2.28: *Densidade total de carga dos pares Te-As, numa reconstrução 2×1 .*

Figura 2.29: Vista de topo da superfície GaAs:TeAs, após a adsorção de uma molécula de As_2 . Os átomos de Ga estão representados pelas esferas pretas, os átomos de As por esferas brancas, e o Te por esferas cinza-escuros.

os dímeros é igual a 2.61 Å, correspondendo à uma deformação de 25% em relação à molécula livre de As_2 . As distâncias de ligação entre os dímeros de As da superfície e os átomos de Te e As da subcamada, são iguais a 2.75 Å e 2.42 Å, respectivamente, e a soma dos raios de covalência valem, 2.50 Å e 2.36 Å, indicando um caráter parcialmente iônico para estas ligações.

Comparando-se este processo de adsorção com a adsorção sobre uma superfície coberta por uma monocamada de Te, verificamos que a adsorção sobre uma superfície coberta por meia monocamada de Te e de As é um processo energeticamente mais favorável, apresentando uma energia de adsorção de 0.92 eV/dímero menor e com uma maior deformação da molécula de As_2 , em relação à molécula livre. Na figura 2.29 apresentamos a topologia da superfície após a adsorção de uma molécula de As_2 , e na figura 2.30 a densidade total de carga. Verificamos uma maior densidade de carga para as ligações As-As em relação às ligações Te-As.

Em seguida verificamos o processo de troca $As \leftrightarrow Te$, onde o As_2 da superfície passa para a subcamada, e o Te passa para a superfície, figura 2.31. Com a troca os átomos de Te da superfície apresentam uma pequena dimerização, com uma distância de ligação igual a 3.04 Å, o que corresponde à uma deformação de 23% em relação à posição não dimerizada. Porém, este processo de troca ($As \leftrightarrow Te$) não é energeticamente favorável, pois obtivemos um aumento na energia total de 0.74 eV/(2x2). Na figura 2.32, apresentamos a densidade total de carga após a troca, onde podemos verificar um pequeno

Figura 2.30: Densidade total de carga após a adsorção da molécula de As_2 sobre a superfície de $GaAs:TeAs$

aumento na densidade de carga nas ligações $As-Te$, apesar do processo não ser energeticamente favorável.

Realizamos os mesmos cálculos para uma superfície com reconstrução 4×2 , também com uma cobertura de meia monocamada de Te e As , sobre a qual são depositadas duas moléculas de As_2 , figura 2.33. A distância entre os átomos de As que formam os dímeros é igual a $2.59 \text{ \AA}$, e a distância entre os átomos de Te e As da subcamada são iguais a $2.75 \text{ \AA}$ e $2.43 \text{ \AA}$ respectivamente, apresentando uma boa concordância com os resultados obtidos para a superfície com reconstrução 2×2 . Em seguida foi feita a troca entre um dímeros de As da superfície e um par de átomos de Te da subcamada, figura 2.34, resultando num aumento da energia total de $0.41 \text{ eV}/(4 \times 2)$, com uma distância entre os átomos de Te da superfície igual a $3.07 \text{ \AA}$ (deformação de 22%). Resultados que também concordam bem com aqueles obtidos para a estrutura 2×2 , inclusive o aumento da energia total com a troca $As \leftrightarrow Te$, já que neste caso, da estrutura 4×2 , estamos trocando um quarto de monocamada, enquanto que no caso da estrutura 2×2 foi trocada meia monocamada, portanto a variação da energia total com a troca na estrutura 2×2 deve ser aproximadamente o dobro em relação à estrutura 4×2 .

Em seguida calculamos a energia de adsorção de uma segunda molécula de As_2 , sobre uma estrutura com reconstrução 2×2 , semelhante às estruturas com uma cobertura de uma monocamada de Te . Obtivemos uma energia de adsorção igual a -1.92 eV/dímero , sendo maior do que a energia de coesão do As_2 na sua fase romboédrica, e 0.91 eV/dímero maior do que a energia de adsorção da primeira molécula de As_2 . Na configuração de equilíbrio, a distância entre os átomos de As que formam os dímeros é igual a $2.50 \text{ \AA}$ e

Figura 2.31: Vista de topo da superfície após o processo de troca $As \leftrightarrow Te$. Os átomos de Ga estão representados pelas esferas pretas, os átomos de As por esferas brancas, e o Te por esferas cinza-escuros.

Figura 2.32: Densidade total de carga após a troca $As \leftrightarrow Te$.

Figura 2.33: Vista de topo da superfície 4×2 , após a adsorção de duas moléculas de As_2 . Os átomos de Ga estão representados pelas esferas pretas, os átomos de As por esferas brancas, e o Te por esferas cinza-escuros.

Figura 2.34: Vista de topo da superfície 4×2 , após do processo de troca $As \leftrightarrow Te$. Os átomos de Ga estão representados pelas esferas pretas, os átomos de As por esferas brancas, e o Te por esferas cinza-escuros.

2.48 Å, indicando uma menor deformação em relação ao As_2 livre, o que é resultado de uma menor interação entre a molécula e a superfície. Em seguida verificamos a possibilidade da troca $As \leftrightarrow Te$, onde o Te da subcamada passa para a superfície. Obtivemos um aumento na energia total de 0.26 eV/(2x2), indicando que tal processo novamente não é energeticamente favorável, porém apresentando um aumento na energia total de 0.15 eV/(2x2) menor do que no caso onde temos somente uma molécula de As_2 adsorvida. Na figura 2.35 é mostrado um diagrama com as etapas de adsorção e troca apresentadas nesta seção.

Portanto, podemos afirmar que numa superfície coberta por meia monocamada de Te e meia monocamada de As , apresentando uma reconstrução 2x1, a passagem do Te para a superfície através de um processo de troca $As \leftrightarrow Te$, entre primeiros vizinhos, não é energeticamente favorável. Nos trabalhos de Grandjean e Massies [34] é verificado que para uma cobertura de meia monocamada de Te e de As , o átomo de Te segrega para a superfície de crescimento, porém sempre ocupando sítios de As , isto é, a segregação ocorre após a deposição de As e Ga sobre uma subcamada de Te . Nas tabelas abaixo apresentamos alguns valores de energia de adsorção e troca, após a adsorção da primeira molécula de As_2 , para as superfícies com uma cobertura de uma monocamada ($GaAs:Te(1.0)$) e meia monocamada de Te ($GaAs:Te(0.5)$).

Tabela 2.1: *Energia de adsorção e troca de uma molécula de As_2 sobre as superfícies de $GaAs:Te(1.0)$ e $GaAs:Te(0.5)$.*

Estrutura	E^{Ad} [eV]	d_{As-As} [Å]	E^{troca} [eV]
$GaAs:Te(1.0)$	-1.92	2.37	-0.11
$GaAs:Te(0.5)$	-2.83	2.61	0.74

Tabela 2.2: *Energia de adsorção e troca de uma segunda molécula de As_2 sobre as superfícies de $GaAs:Te(1.0)$ e $GaAs:Te(0.5)$.*

Estrutura	E^{Ad} [eV]	d_{As-As} [Å]	E^{troca} [eV]
$GaAs:Te(1.0):As(0.5)$	-0.21	2.25 / 2.18	-1.16
$GaAs:Te(0.5):As(0.5)$	-1.92	2.50 / 2.48	0.15

Outro ponto que podemos observar é que a passagem do Te para a superfície através da troca $As \leftrightarrow Te$, para uma cobertura de uma monocamada

de *Te* é sempre energeticamente favorável, isto é, para uma cobertura de meia monocamada de *As* ou para uma cobertura de uma monocamada de *As*. Enquanto que para uma cobertura de meia monocamada de *Te*, a sua passagem para a superfície por este mesmo processo de troca, não é energeticamente favorável.

2.6 Comentários

Estudamos a ação surfactante do *Te* sobre o *As*. Partimos de uma superfície de *GaAs* (001), terminada em *Ga*, e coberta com uma monocamada de *Te*, calculamos uma sequência de processos de adsorção e troca energeticamente favoráveis, verificando assim uma ação parcialmente surfactante do *Te* sobre o *As*. Parte do *Te* fica "preso" na interface ocupando sítios de *As*, e parte segrega para a superfície de crescimento, reduzindo a energia livre da superfície, resultado que está de acordo com as verificações experimentais de Rodrigues e col. [28]. Verificamos também, por meio da energia liberada num processo de troca $As \leftrightarrow Te$, que a troca é favorecida com o aumento da cobertura de *As* sobre o *Te*, o que está de acordo com a tendência verificada experimentalmente por Grandjean e colaboradores [34].

O reduzido valor da energia de adsorção obtido com a deposição de uma segunda molécula de *As*₂ vizinho a um dímero de *As*, sobre uma superfície de *Te*, indica que o *Te* tende a evitar este tipo de configuração, sugerindo uma repulsão entre os dímeros de *As* sobre o *Te*, como no modelo proposto por Ohno [43]. Confirmamos esta repulsão entre os dímeros de *As*, através dos cálculos das energias totais e das energias de adsorção de uma molécula de *As*₂, para várias configurações numa estrutura 4x2, terminada em *Te*, e 2x4, terminada em *Ga*. Também verificamos que a presença da monocamada de *Te* reduz a energia de formação das superfícies de *GaAs* (001), $\alpha(2 \times 4)$ e $\alpha_2(2 \times 4)$, onde esta redução da energia de formação é uma função do potencial químico do *Te*.

Em seguida nós estudamos a ação surfactante do *Te* sobre as camadas de *In*. Partimos de uma superfície de *GaAs* (001), terminada em *As*, e coberta com uma monocamada de *Te*, onde verificamos por meio de uma série de configurações energeticamente favoráveis, que o *Te* atua como um elemento surfactante para as camadas de *In*, segregando completamente para a superfície de crescimento, e reduzindo sensivelmente a energia livre do sistema. Verificamos também que a presença do *Te*, tanto na subcamada, sob o *In*, como na superfície de crescimento, sobre o *In*, torna a superfície mais homogênea, ou mais plana. Comparando com a mesma estrutura, porém sem a presença

do *Te*, verificamos que esta superfície se torna "rugosa", o que atribuímos às tensões elásticas no plano de crescimento. Esta maior homogeneidade da superfície com o *Te* na subcamada, deve favorecer um crescimento bidimensional do *InAs* tensionado sobre o sobre *GaAs* (001), isto é, um processo de crescimento "camada a camada" (2D).

Em todos os casos onde o *Te* segrega para a superfície, este apresenta uma energia de coesão (adsorção) mais baixa quando ligado a superfície, do que a energia de coesão do *Te* numa fase de material puro (fase hexagonal). Este fato indica que energeticamente é mais favorável a formação de uma monocamada de *Te* na superfície de *GaAs* (001) ou *InAs* (001), do que a formação de aglomerados de *Te*, ou a desorção do *Te* da superfície de crescimento.

Também verificamos estes mesmos processos de adsorção e troca, agora numa superfície coberta por meia monocamada de *Te* e meia monocamada de *As*. Calculamos a energia de adsorção de uma molécula de *As₂* sobre esta superfície, onde obtivemos uma energia maior (em valor absoluto), se comparada com a estrutura com uma cobertura de uma monocamda de *Te*, e também maior do que a energia de coesão do *As₂* numa fase romboédrica, indicando que o *As₂* fica mais ligado à uma superfície com uma cobertura de meia monocamada de *Te* e de *As*. Porém, o processo de troca $As \leftrightarrow Te$, levando o *Te* para a subcamada e o *As* para a superfície, não é energeticamente favorável, isto é, a passagem do *Te* para a superfície, neste caso, não reduz a energia livre da superfície. Realizamos o mesmo processo de troca $As \leftrightarrow Te$, após a deposição de uma segunda molécula de *As₂*, e novamente não verificamos uma redução da energia livre da superfície. Portanto, podemos afirmar que se a superfície parte de uma cobertura com meia monocamada de *Te*, este permanecerá na subcamada, se o seu processo de segregação for através de um processo de troca da forma, $As \leftrightarrow Te$ entre primeiros vizinhos,, isto é, o *Te* ocupando sítios de cátions.

2.7 Interface GaAs/Te/InAs

Nas seções anteriores deste trabalho verificamos a possibilidade da formação de uma interface *GaAs/Te(0.5)/InAs*, por meio de uma seqüência de processos de adsorção e troca de uma molécula de *As₂* sobre uma superfície de *GaAs:Te*. Nesta seção apresentaremos um estudo da estabilidade da interface *GaAs/Te(*x_{Te}*)/InAs*, para uma concentração de *Te* igual a uma monocamada, (*x_{Te}*=1.0), meia monocamada (*x_{Te}*=0.5), e sem a presença do *Te* (*x_{Te}*=0.0), procurando verificar se a presença do *Te* torna a interface energeticamente mais estável ou não. Este cálculo foi feito considerando-se dois procedimentos.

Figura 2.35: Diagrama dos processos de adsorção de troca de uma molécula de As_2 sobre uma superfície de $GaAs(001)$, terminada em Ga , e coberto com meia monocamada de Te e de As , com uma reconstrução 2×1 .

No primeiro caso calculamos a energia de formação da interface já formada, levando-se em conta os potenciais químicos dos elementos que formam a interface em separado. No segundo caso consideramos a presença da superfície de crescimento na formação da interface. Para isto, calculamos uma estrutura composta por uma monocamada de $InAs$ sobre o $GaAs(001)$, onde colocamos os átomos de Te em vários sítios entre a interface $GaAs/InAs$ e a superfície de $InAs$, e determinamos a variação da energia de formação da interface devido à inclusão dos átomos de Te nestes vários sítios. Finalmente para $x_{Te}=0.5$, verificamos a estrutura de faixas de energia e a influência do Te na descontinuidade na banda de valência, "valence band offset" (VBO) entre os materiais.

2.7.1 Energia de Formação

Para podermos determinar (e comparar) a estabilidade das diferentes interfaces aqui estudadas, devemos definir a energia livre de formação da interface. Apresentaremos aqui uma breve exposição dos procedimentos adotados para a determinação desta energia de formação.

O equilíbrio termodinâmico de uma interface como uma função da

sua composição, é determinado através do mínimo da energia de formação da interface, [53, 54, 55]:

$$\Omega_n^{form.}(x_{Te}) = \frac{1}{2}[G_n(x_{Te}) - \sum_{i=1}^N n_i \mu_i] \quad (2.15)$$

onde o índice i indica os diferentes tipos de átomos que formam a estrutura (no nosso caso $i = Ga, In, As$ e Te), μ_i seus respectivos potenciais químicos, n_i indica o número total de elementos do tipo i que estão presentes, e $G_n(x_{Te})$ é a energia livre de Gibbs, calculada para uma estrutura com periodicidade n e uma concentração x_{Te} de Te na interface. No equilíbrio termodinâmico podemos afirmar que:

$$\begin{aligned} \mu(GaAs) &= \mu_{Ga} + \mu_{As}; \\ \mu(InAs) &= \mu_{In} + \mu_{As}. \end{aligned} \quad (2.16)$$

Os potenciais químicos de cada um dos elementos estão em equilíbrio com a respectiva fase de material puro ("bulk"), sendo $\mu(GaAs)$ o potencial químico para o $GaAs$ puro, e $\mu(InAs)$ para o $InAs$ puro. Desta forma os "bulks" de $GaAs$ e $InAs$ irão funcionar como reservatórios, podendo trocar átomos de Ga, In e As com a interface. A escolha do potencial químico também deve obedecer ao vínculo de que o seu limite superior seja o potencial químico de um dado elemento na sua fase mais estável. Por exemplo, o potencial químico do As , μ_{As} , deve ser menor ou igual ao potencial químico do As na fase romboédrica, $\mu_{As} \leq \mu_{As}^{bulk}$, caso contrário esta fase não seria a mais estável e sim alguma outra que resultaria num potencial químico maior. Esta consideração também é válida para os outros elementos.

Definindo o calor de formação como [53, 54]:

$$\Delta H^{form}(GaAs) = \mu(GaAs) - \mu_{Ga} - \mu_{As}, \quad (2.17)$$

obtemos um intervalo de variação para os potenciais químicos do As e do Ga :

$$\begin{aligned} \mu_{Ga}^{bulk} + \Delta H^{form} &\leq \mu_{Ga} \leq \mu_{Ga}^{bulk} \\ \mu_{As}^{bulk} + \Delta H^{form} &\leq \mu_{As} \leq \mu_{As}^{bulk} \end{aligned} \quad (2.18)$$

Portanto, a energia livre de formação da interface depende dos potenciais químicos dos elementos em separado, sendo neste caso igual à energia livre de Gibbs por partícula [55]. Porém, na fase sólida podemos aproximar a energia livre de Gibbs ($G = E + pV - TS$) à energia total do sistema a $T=0$, uma vez que o termo pV pode ser desconsiderado, e o termo dependente da tempe-

ratura tende a se cancelar quando tomamos diferenças de energias [53, 54, 60]. Assim para fase sólida utilizaremos a aproximação: $G \approx E^{Total}(T = 0)$, onde E^{Total} é igual a energia total obtida através da teoria do funcional densidade.

Utilizando as relações 2.16 a energia de formação 2.15 pode ser escrita como:

$$\begin{aligned} \Omega_n^{form}(x_{Te} = 0) = & \frac{1}{2}[E_n^{Total}(x_{Te} = 0) \\ & - n_{Ga}\mu(GaAs) - n_{In}\mu(InAs)], \end{aligned} \quad (2.19)$$

para a interface com $x_{Te}=0.0$,

$$\begin{aligned} \Omega_n^{form}(x_{Te} = 0.5) = & E_n^{Total}(x_{Te} = 0.5) - \Omega_n^{form}(x_{Te} = 0) \\ & - n_{Ga}\mu(GaAs) - n_{In}\mu(InAs) \\ & + \mu_{As} - \mu_{Te}, \end{aligned} \quad (2.20)$$

para a interface com $x_{Te}=0.5$,

$$\begin{aligned} \Omega_n^{form}(x_{Te} = 1.0) = & E_n^{Total}(x_{Te} = 1.0) - \Omega_n^{form}(x_{Te} = 0) \\ & - n_{Ga}\mu(GaAs) - n_{In}\mu(InAs) \\ & + 2\mu_{As} - 2\mu_{Te}, \end{aligned} \quad (2.21)$$

para a interface com $x_{Te}=1.0$, onde $E_n^{Total}(x_{Te})$ é a energia total da estrutura com periodicidade n e uma concentração x_{Te} de Te na interface.

Os termos de $\mu(GaAs)$ e $\mu(InAs)$ são as energias totais dos materiais puros de $GaAs$ e $InAs$, calculadas num mesmo parâmetro de rede da supercélula (a_{GaAs}). Desta forma o $InAs$ sofre uma deformação tetragonal na direção [001]. Este procedimento é justificado pelo fato de que o $InAs$ que está presente na região da interface, atuando como um reservatório para os átomos de In e As , está vinculado ao parâmetro de rede do $GaAs$, no plano (001), portanto deformado tetragonalmente na direção [001]. Lembramos que estamos estudando uma situação em que o $InAs$ é depositado sobre um substrato de $GaAs$.

2.7.2 Energia de formação da interface GaAs/Te/InAs

Utilizando os procedimentos acima apresentados, determinamos a energia de formação das interfaces. Os cálculos foram realizados utilizando-se supercélulas com periodicidade (n) igual a 3 e 5, na direção [001], conforme as

figuras 2.36 e 2.37, com uma reconstrução 2x1 na interface *GaAs/InAs*. Para o mapeamento da primeira Zona de Brillouin utilizamos um conjunto de dois pontos especiais e energias de corte de 12 Ry e 18 Ry para a expansão das ondas planas.

Uma vez que as camadas de *InAs* estão vinculadas a um parâmetro de rede do *GaAs*, no plano de crescimento, estas devem sofrer uma deformação tetragonal na direção [001], dando origem a uma variação no volume da supercélula. O cálculo da deformação tetragonal foi feito baseado no modelo de Keating [56], "valence-force-field" (VFF), onde são somente consideradas as tensões elásticas da estrutura, sem levar em conta as trocas de carga devido às deformações da rede. Este modelo tem apresentado bons resultados na determinação da geometria de equilíbrio e energia de formação de interfaces e super-redes semicondutoras, como por exemplo nos cálculos realizados por Lacks e Zunger[57] e Ohno [58], e no estudo da formação de uma monocamada de *InAs* imersa num "bulk" de *GaAs* (001) realizado recentemente por Bernard [59], onde foi verificado a validade do modelo elástico para esta estrutura.

Definimos um parâmetro ($\eta = \frac{c}{a}$) para a deformação tetragonal, onde a é o parâmetro de rede do *GaAs*, e c é a dimensão da supercélula na direção [001]. Obtivemos $\eta = 3.15285$ e $\eta = 5.25510$, para as estruturas com periodicidade $n = 3$ e 5, respectivamente, com uma energia de corte de 12 Ry. Estes valores de η correspondem a deformações relativas de 5.1% para os dois casos. Para $n=3$ (energia de corte de 18 Ry), obtivemos um valor de $\eta=3.16294$, o que corresponde a uma deformação relativa de 5.4%. Na sequência apresentaremos os resultados obtidos para a energia de formação utilizando-se uma energia de corte de 12 Ry para a expansão das ondas planas.

Para $x_{Te}=0.0$, conforme a equação 2.19, a energia de formação da interface independe dos potenciais químicos dos elementos em separado, resultando em:

$$\begin{aligned}\Omega_{n=3}^{form}(x_{Te} = 0.0) &= 0.054 \text{ meV/interface.} \\ \Omega_{n=5}^{form}(x_{Te} = 0.0) &= 0.020 \text{ meV/interface.}\end{aligned}$$

Os valores obtidos para a energia de formação indicam que as interfaces são instáveis quanto à segregação de fase, e os valores obtidos estão em boa concordância com resultados obtidos por Ohno [58] e por Boguslawski e Baldereschi [61], em estruturas semelhantes: super-redes $(GaAs)_1/(InAs)_1$. A dependência da energia de formação com a periodicidade (n), que está inversamente relacionada com a densidade de interfaces (D), está também de acordo com a proposta de Boguslawski e Baldereschi [61], onde à medida

Figura 2.36: Vista lateral da supercélula utilizada para o estudo da interface GaAs/Te(0.5)/InAs (001), com reconstrução 2×1 , e periodicidade $n=3$. As esferas brancas representam os átomos de As, as esferas pretas representam os átomos de Ga, esferas cinza-claros os átomos de In e a esfera cinza-escuro representa o átomo de Te.

Figura 2.37: Vista lateral da supercélula utilizada para o estudo da interface GaAs/Te(0.5)/InAs (001), com reconstrução 2×1 , e periodicidade $n=5$. As esferas brancas representam os átomos de As, as esferas pretas representam os átomos de Ga, esferas cinza-claros os átomos de In e a esfera cinza-escuro representa o átomo de Te.

que a densidade de interfaces diminui, ou a periodicidade n aumenta, a contribuição na energia total devido às transferências de carga e às deformações elásticas na região da interface se tornam desprezíveis, dominando somente a contribuição elástica devido a deformação tetragonal do volume da supercélula. Desta forma, a energia de formação tenderá a zero. Dos valores de energia de formação em função de n , verificamos que a transferência de carga na interface tem uma contribuição positiva na energia de formação, isto é, tende a desestabilizar a interface. Conforme a proposta de Dandrea e col. [62], este comportamento segue a *regra de energia interfacial*, onde é proposto que, "a transferência de carga terá uma contribuição negativa (positiva) na energia de formação da interface, se o menor dos seus constituintes apresentar uma menor (maior) eletronegatividade". No nosso caso temos o *Ga* que é mais eletronegativo do que o *In*, com eletronegatividade de Phillips [63], de 1.13 e 0.99 respectivamente, confirmando desta forma a *regra*.

Para uma interface com meia monocamada de *Te*, $x_{Te} = 0.5$, a energia de formação depende linearmente da diferença entre os potenciais químicos do *As* e do *Te*. Assim, obtivemos para a energia de formação em eV por interface, os seguintes valores:

$$\begin{aligned}\Omega_{n=3}^{form}(x_{Te} = 0.5) &= 1.59 + \mu_{As} - \mu_{Te} \\ \Omega_{n=5}^{form}(x_{Te} = 0.5) &= 1.60 + \mu_{As} - \mu_{Te}\end{aligned}\quad (2.22)$$

Para $n = 5$ apresentamos o resultado graficamente no diagrama da figura 2.38, determinando a região de potencial químico do *As* e do *Te* em que a interface é energeticamente estável quanto à segregação de fase, $\Omega_{n=5}^{form} < 0$ (região abaixo da reta). Realizamos os mesmos cálculos acima, para a energia de formação para a interface com $x_{Te}=0.5$, porém utilizando uma supercélula com as duas interfaces idêntica, isto é, com a presença de meia monocamada de *Te* nas duas interfaces, evitando desta forma a inclusão da energia de formação de interface com $x_{Te}=0.0$. A equação 2.20 passa então a ser escrita como:

$$\begin{aligned}\Omega_n^{form}(x_{Te} = 0.5) &= \frac{1}{2} \times [E_n^{Total}(x_{Te} = 0.5) \\ &\quad - n_{Ga}\mu(GaAs) - n_{In}\mu(InAs) \\ &\quad + \mu_{As} - \mu_{Te}],\end{aligned}\quad (2.23)$$

onde obtivemos

$$\Omega_{n=5}^{form}(x_{Te} = 0.5) = 1.68 + \mu_{As} - \mu_{Te}$$

Figura 2.38: Diagrama de fase para a interface $GaAs/Te(x_{Te} = 0.5)/InAs$, e para a interface $GaAs/Te(x_{Te} = 1.0)/InAs$, com periodicidade $n=5$. A região hachurada representa os limites de variação dos potenciais químicos do As e do Te.

O resultado acima, apresenta uma boa concordância com valor da energia da formação obtida na expressão 2.22, onde consideramos somente uma interface com Te .

Verificamos portanto que a interface com meia monocamada de Te é energeticamente instável quanto à segregação de fase. Lembramos que os potenciais químicos do As e do Te têm como referência as suas respectivas fases de material puro, $\mu_{As} \rightarrow \mu_{As} - \mu_{As}^{bulk}$ e $\mu_{Te} \rightarrow \mu_{Te} - \mu_{Te}^{bulk}$. O limite inferior do potencial químico do As , conforme 2.18, depende do calor de formação do $GaAs$, onde adotamos um valor de literatura, -0.74 eV [93]. Alguns valores calculados teoricamente, -0.74 eV [53], -0.76 eV [54] apresentam uma excelente concordância com os resultados experimentais. Para o Te o limite superior é bem definido, sendo o do Te na sua fase hexagonal, e para o seu limite inferior adotamos o potencial químico do Te adsorvido sobre uma superfície de $InAs$ (001). Desta forma, temos um intervalo entre os valores máximo e mínimo para o potencial químico do Te , igual a 1.14 eV. Esta última escolha para o limite inferior do potencial químico do Te é baseada na hipótese de que se o

Figura 2.39: Diagrama de fase para a interface $GaAs/Te(x_{Te} = 0.5)/InAs$, e para a interface $GaAs/Te(x_{Te} = 1.0)/InAs$, com periodicidade $n=5$, em função do potencial químico do Te , para um ambiente de crescimento rico em As .

Te não encontrar nenhuma configuração estável na região de interface entre os materiais, ele tenderá a migrar para a superfície de crescimento, no caso a superfície do $InAs$ (001). A partir do gráfico verificamos que por mais rico que seja o ambiente de crescimento em Te ($\mu_{Te} \rightarrow \mu_{Te}^{bulk}$) e pobre em As , a interface com $x_{Te} = 0.5$ será sempre energeticamente instável. Também podemos apresentar o resultado da energia de formação da interface somente em função do potencial químico do Te , supondo que o ambiente de crescimento seja rico em As , conforme a figura 2.39.

Na configuração de equilíbrio, da interface $GaAs/Te(0.5)/InAs$ para $n = 3$ as distâncias de ligação $Te-In$ e $Ga-Te$ são de $2.73 \text{ \AA}$ e $2.60 \text{ \AA}$ respectivamente, e para $n = 5$ obtivemos $2.72 \text{ \AA}$ e $2.59 \text{ \AA}$, apresentando uma boa concordância com a soma dos raios de covalência dos elementos, $r_{Te} + r_{In} = 2.76 \text{ \AA}$ e $r_{Te} + r_{Ga} = 2.58 \text{ \AA}$ indicando desta forma um caráter covalente para as ligações na interface. Este comportamento é confirmado nas figuras 2.40 e 2.41, onde apresentamos as densidades totais de carga para a interface com $x_{Te} = 0.5$, para os planos (110) e (-110), e periodicidade $n = 3$. Nestas figuras observamos que praticamente não há diferença quanto à forma das ligações dos sítios de As e

de *Te*. Comparando-se as densidades de carga das ligações *Te-In*, figura 2.40, e das ligações *Te-Ga*, figura 2.41, verificamos uma maior densidade de carga para as ligações *Te-Ga*, isto é, o *Te* fica mais fortemente ligado ao plano de *Ga* do que ao plano de *In*. Como o *Te* entra de forma substitucional nos sítios de *As*, procuramos determinar a forma das transferências de carga quando um sítio ocupado por um átomo de *As* é substituído por um átomo de *Te*. Para isto apresentamos nas figuras 2.42, 2.43 e 2.44, as diferenças nas densidades totais de carga, quando passamos de uma interface com $x_{Te}=0.0$ para uma interface com $x_{Te}=0.5$. Esta diferença é dada por:

$$\Delta\rho_{Total} = \rho_{Total}(x_{Te} = 0.5) - \rho_{Total}(x_{Te} = 0.0). \quad (2.24)$$

Observamos nas figuras 2.42 2.43 um maior fluxo de carga para as ligações *Te-Ga*, se comparado com as ligações *Te-In*. Este sentido de transferência de carga está de acordo com a eletronegatividade dos elementos, o *Ga* é mais eletronegativo do que o *In*. Também a partir das figuras 2.42 e 2.44, verificamos que as transferências de carga ocorrem em regiões bastante localizadas na interface, o que indica que o número de camadas utilizadas ($n=3$ e 5) no estudo é adequado. Podemos inferir que o aumento da energia de formação com a inclusão do *Te* na interface é predominantemente devido a um aumento (positivo) da energia elástica, o que é esperado pois, os átomos de *Te* apresentam um raio atômico maior do que os átomos de *As*, e este aumento na energia elástica não é compensado por uma contribuição eletrônica (negativa). Estas trocas de cargas, com a inclusão do *Te* na interface, está de acordo com a eletronegatividade dos elementos.

Quanto à energia liberada com as relaxações em torno do sítio de *Te*, consideramos a estrutura relaxada quando as forças de H-F eram menores do que 25 meV/Å. A redução da energia total devido às relaxações foram de 0.42 eV/ interface para os primeiros vizinhos e de 0.06 eV/interface ao relaxarmos os segundos vizinhos, indicando assim que relaxações até segundos vizinhos são suficientes.

Uma vez que a interface é energeticamente instável, procuramos verificar a existência de algum sítio na direção [111], direção do interstício, onde o átomo de *Te* pudesse assumir uma posição energeticamente mais estável, ou encontrar um sítio de meta-estabilidade, ficando assim o *Te* intersticial na região da interface. Para isto deslocamos o átomo de *Te* ao longo desta direção e definimos uma energia de "Barreira" ($\Delta E_{Barr.}$) que o átomo de *Te* deve "vencer" durante este deslocamento. A energia da "Barreira" é dada por:

$$\Delta E_{Barr.} = E_{desloc.}^{Total}(x_{Te}) - E_0^{Total}(x_{Te}), \quad (2.25)$$

Figura 2.40: Densidade total de carga, plano (110), passando pelos átomos de Te da interface.

Figura 2.41: Densidade total de carga, plano (-110) , passando pelos átomos de Te.

Figura 2.42: Transferência de carga na interface devido à inclusão do Te nos sítios de As, $x_{Te} = 0.0 \leftrightarrow x_{Te} = 0.5$, plano (110).

Figura 2.43: *Transferência de carga na interface devido à inclusão do Te nos sítios de As, $x_{Te}=0.0 \leftrightarrow x_{Te} = 0.5$, plano (-110) , passando pelos átomos de Te da interface.*

Figura 2.44: *Transferência de carga na interface devido à inclusão do Te nos sítios de As, $x_{Te}=0.0 \leftrightarrow x_{Te} = 0.5$, plano (-110) , passando pelos átomos de As da interface.*

onde, $E_{desloc.}^{Total}$ é energia total para a estrutura com o átomo de *Te* deslocado na direção [111], e $E_0^{Total}(x_{Te})$ é a energia total para o átomo de *Te* fixo na interface.

Os cálculos foram feitos colocando-se o átomo de *Te* num dado ponto ao longo da direção [111] e, em cada ponto, os átomos vizinhos foram relaxados até segundos vizinhos. A periodicidade da célula utilizada é igual a 3 e não levamos em conta nenhuma operação de simetria nos cálculos. Devemos lembrar que devido à periodicidade e ao tamanho da célula no plano (001), há uma interação entre os átomos de *Te* das células vizinhas. Assim os nossos resultados dão somente uma estimativa do valor da altura da "Barreira" de energia para o deslocamento do *Te* ao longo desta direção. Para podermos determinar a "Barreira" de energia com uma maior precisão, devemos utilizar uma célula com uma dimensão maior no plano (001), reduzindo desta forma a interação entre os átomos de *Te* (deslocados) entre células vizinhas. Os resultados estão representados na figura 2.45, onde não verificamos nenhum sítio de meta-estabilidade para o *Te*, e ainda encontramos para um deslocamento máximo, igual a uma distância de ligação *Ga-Te*, uma altura de "Barreira" de energia igual a 4.26 eV. Portanto, podemos inferir que, apesar da interface ser instável quanto a segregação de fase, é pouco provável que uma vez formada a interface, o *Te* saia do seu sítio substitucional e migre para as camadas de *InAs*, ou forme algum tipo de aglomerado de *Te* na interface.

Para uma concentração $x_{Te}=1.0$, obtivemos uma energia de formação, em eV por interface, igual a:

$$\begin{aligned} E_{n=3}^{form}(x_{Te} = 1.0) &= 3.54 + 2 \times (\mu_{As} - \mu_{Te}), \\ E_{n=5}^{form}(x_{Te} = 1.0) &= 3.68 + 2 \times (\mu_{As} - \mu_{Te}). \end{aligned} \quad (2.26)$$

Novamente a energia de formação é uma função linear para os potenciais químicos do *As* e do *Te*. Os resultados de 2.26 também estão representados na figura 2.38. Verificamos que a interface com $x_{Te}=1.0$ é energeticamente menos favorável do que a interface com $x_{Te}=0.5$, o que é esperado devido ao excesso de carga na região da interface, já que o *Te* ocupa os sítios de *As*, e também devido ao incremento das tensões elásticas na interface *GaAs/InAs*. Na figura 2.39 apresentamos a energia de formação em função do potencial químico do *Te*, para um ambiente de crescimento rico em *As*.

Utilizando os mesmos procedimentos de cálculo do caso anterior, determinamos a "Barreira" de energia para um átomo de *Te*, num deslocamento ao longo da direção [111]. O comportamento para esta segunda configuração ($x_{Te}=1.0$) foi bastante diferente, e a forma da "Barreira" está representada na

Figura 2.45: Barreira de energia para o deslocamento de um átomo de Te na direção $[111]$ - direção do interstício - na interface GaAs/Te/InAs, com periodicidade $n=3$, e concentrações de Te iguais a $x_{Te}=0.5$ e 1.0 .

figura 2.45. Verificamos que o *Te* tende a se deslocar na direção [111], procurando ocupar um sítio de menor energia. Obtivemos um ponto de mínimo com um valor de $\Delta E_{Barr.}(x_{Te} = 1.0) = -0.46$ eV, para um deslocamento equivalente a 2/3 da distância de ligação *Ga-Te* (1.72 Å), quebrando a ligação com o átomo de *Ga* da interface, ver figura 2.36.

Verificamos ainda, a possibilidade de se encontrar algum ponto de mínimo de energia para o *Te*, fora da direção [111]. A partir do ponto situado a 2/3 da ligação *Ga-Te*, sobre a direção [111], deixamos o átomo de *Te* livre "procurando" um sítio de menor energia em torno desta região. Encontramos uma posição energeticamente mais estável para o *Te* fora da direção [111], que apresenta uma energia de 0.89 eV mais baixa do que a posição do *Te* fixo na interface. Realizamos o mesmo procedimento, agora, partindo da posição relaxada para um deslocamento de 1/2 da distância de ligação *Ga-Te*, que corresponde à uma altura de barreira de -0.11 eV, e encontramos novamente um sítio energeticamente mais favorável, com uma energia de "Barreira" de -0.79 eV, também fora da direção [111]. Em ambos os casos, apesar do *Te* encontrar um ponto de mínimo de energia fora da direção [111], o átomo de *Te* está contido no plano (110), que é um plano de simetria de reflexão na interface. Portanto, para $x_{Te}=1.0$ a formação de algum tipo de aglomerado de *Te* na interface é um processo energeticamente bastante favorável, bem como a segregação do *Te* para as camadas de *InAs*. A não estabilidade, ou a não permanência dos átomos de *Te* na interface está de acordo com a menor estabilidade da interface com $x_{Te}=1.0$, em relação à interface com $x_{Te}=0.5$. Também está de acordo com os resultados das seções anteriores, onde a primeira troca, ou a interdifusão dos átomos de *Te* para a superfície, para uma cobertura de uma monocamada de *Te* sobre o *Ga*, é um processo energeticamente favorável.

Tomados os resultados de energia de formação para $n = 3$ e 5, com uma energia de corte de 12 Ry, estimamos a convergência dos valores obtidos quanto à periodicidade (n) das supercélulas. Para concentrações de *Te*, $x_{Te}=0.0$ e 0.5, verificamos variações da ordem de 0.03 eV e 0.01 eV na energia de formação por interface, porém para $x_{Te}=1.0$, obtivemos uma variação na energia de formação de 0.14 eV/interface. Tal comportamento é atribuído a um incremento da interação eletrostática entre os planos de *Te* ao reduzirmos a periodicidade da célula ($n = 5 \rightarrow 3$), com aumento da concentração de *Te* na interface ($x_{Te} = 0.5 \rightarrow 1.0$). Em seguida estimamos a convergência quanto à energia de corte utilizada para a expansão das ondas planas. Variando a energia de corte para 18 Ry e $n = 3$, para $x_{Te}=0.5$ e 1.0, obtivemos:

$$\begin{aligned}\Omega_{n=3}^{form}(x_{Te} = 0.5) &= 1.45 + \mu_{As} - \mu_{Te}, \\ \Omega_{n=3}^{form}(x_{Te} = 1.0) &= 3.42 + 2 \times (\mu_{As} - \mu_{Te}),\end{aligned}\tag{2.27}$$

para as energias de formação. Comparando-se com as equações 2.22 e 2.26 verificamos uma boa concordância, pois diferenças da ordem de 0.15 eV, nestas energias de formação, levam as mesmas conclusões obtidas para uma energia de corte de 12 Ry. A diferença de energia entre as estruturas com $x_{Te}=0.5$ e 1.0 passa de 0.18 eV (12 Ry) para 0.26 eV (18 Ry). Lembramos que aqui, as fases de material puro do *As* e do *Te* também foram calculados com a nova energia de corte. Portanto temos também uma boa convergência quanto a energia de corte para a expansão das ondas planas. Também calculamos a variação da energia total do sistema ao tomarmos uma reconstrução 1x2 na interface, com $x_{Te}=0.5$. Obtivemos uma diferença na energia total de 0.01 eV/interface, portanto assumimos que os dois tipos de estrutura apresentam a mesma energia de formação.

Em seguida calculamos a variação da energia total do sistema, ao retirarmos um átomo de *Te* da interface e o colocarmos imerso nas camadas de *InAs*, substitucional num sítio de *As*. Desta forma a interface com $x_{Te}=0.5$ passa a ficar sem a presença do *Te* ($\rightarrow x_{Te}=0.0$), e a interface com $x_{Te}=1.0$ passa a ter somente meia monocamada de *Te* ($\rightarrow x_{Te}=0.5$), figuras 2.46 e 2.47. Obtivemos uma redução da energia total de 0.03 eV/interface para $x_{Te}=0.5$, e uma redução de 0.20 eV/interface para $x_{Te}=1.0$. Atribuímos esta redução de energia, a um "alívio" das tensões elásticas na interface ao segregarmos o *Te* para as camadas de *InAs*. O *Te* apresenta um raio atômico maior que os outros elementos, e as camadas de *InAs* têm uma distância interatômica maior do que as camadas de *GaAs*, permitindo desta forma, uma melhor "acomodação" dos átomos de *Te* substitucionalmente nos sítios de *As*. Este efeito é mais significativo para a interface com $x_{Te}=1.0$, o que também é esperado, pois além de apresentar um maior acumulo de tensões elásticas, que é aliviado à medida que o *Te* segrega da interface, também deve ocorrer uma redução da energia eletrostática, já que cada átomo de *Te* tem um elétron em excesso nas ligações com o *Ga* ou *In*, e desta forma com a passagem do *Te* para as camadas de *InAs*, estamos espalhando esta carga em excesso.

2.8 Energia de formação da interface GaAs/Te/InAs considerando a superfície

Nos cálculos realizados na seção anterior, determinamos a energia de formação de uma interface já formada, isto é, não levamos em conta que a interface se forma de maneira gradual, passando por uma série de etapas de formação. Por outro lado, durante o crescimento epitaxial de uma dada hete-

Figura 2.46: Vista lateral de super-célula utilizada no estudo da interface formada por uma monocamada de Te entre o InAs e GaAs. As esferas brancas representam os átomos de As, as esferas pretas representam os átomos de Ga, esferas cinza-claros os átomos de In e as esferas cinza-escuros representam os átomos de Te.

Figura 2.47: Vista lateral da interface após a segregação de um átomo de Te para as camadas de InAs. As esferas brancas representam os átomos de As, as esferas pretas representam os átomos de Ga, esferas cinza-claros os átomos de In e as esferas cinza-escuros representam os átomos de Te.

Figura 2.48: Vista lateral de super-célula utilizada no estudo da interface formada por uma monocamada de InAs sobre o GaAs:Te . As esferas pretas representam os átomos de Ga , as esferas brancas representam os átomos de As , as esferas cinza-escuros representam os átomos de Te e por último as esferas cinza-claros, que representam os átomos de In .

roestrutura, no caso GaAs/InAs , ocorre a deposição "camada a camada" do InAs sobre o GaAs:Te , (superfície de GaAs (001), terminada em Ga , coberta por uma monocamada de Te). Nesta seção determinamos a energia de formação da interface levando-se em conta a presença superfície de crescimento, através de uma estrutura formada por uma monocamada de InAs , depositada sobre o GaAs:Te .

Utilizamos uma célula com reconstrução 2×2 , conforme as figuras 2.48 e 2.49, formada por seis monocamadas de GaAs (001), simulando o substrato de crescimento, uma monocamada de Te , sobre o GaAs , terminado em Ga , e uma monocamada de InAs sobre o Te . A região de vácuo é equivalente a seis monocamadas de GaAs . Para o mapeamento da primeira Zona de Brillouin utilizamos um conjunto de quatro pontos especiais, e uma energia de corte de

Figura 2.49: Vista de topo da superfície formada por uma monocamada de *InAs* sobre o *GaAs:Te*, com a formação de dímeros de *As*. As esferas pretas representa os átomos de *Ga*, as esferas brancas representam os átomos de *As*, as esferas cinza-escuros representam os átomos de *Te* e por último as esferas cinza-claros, que representam os átomos de *In*.

12 Ry para a expansão das ondas planas. As três primeiras monocamadas da superfície foram relaxadas até que a força sobre cada átomo fosse menor do que 25 meV/Å. Para algumas estruturas, relaxamos até a quarta camada, e verificamos uma variação média nas posições atômicas da ordem de 0.03 Å em relação às posições obtidas relaxando-se somente três monocamadas, e uma redução na energia total de 0.04 eV/(1x1). Na figura 2.50 apresentamos a densidade de carga média ao longo da direção de crescimento, [001], $\rho(z)$, que é dada por:

$$\rho(z) = \frac{1}{A_{xy}} \int \rho(x, y, z) dx dy. \quad (2.28)$$

onde A_{xy} é a área no plano (001) da célula. Nesta figura verificamos que a densidade total de carga é nula nas bordas da célula.

Inicialmente calculamos uma estrutura onde todo o *Te* fica na interface *GaAs/InAs*, que abreviaremos aqui por $x_{Te} = 1.0$, conforme a figura 2.48. Na configuração de equilíbrio verificamos a dimerização dos átomos de *As* da superfície, onde a distância interatômica é de 2.54 Å, o que corresponde a uma deformação de 36% em relação à posição não dimerizada. A energia de formação dos dímeros é igual a -0.88 eV/dímero. Na figura 2.51 apresentamos a densidade total de carga no plano da superfície formada pelos dímeros de *As*. Na configuração de equilíbrio, a distância de ligação *Te-In* e *Te-Ga* das subcamadas valem 2.81 Å e 2.72 Å. Enquanto que no estudo das interfaces *GaAs/InAs* (seção anterior) obtivemos 2.72 Å para a ligação *In-Te* e 2.59 Å

Figura 2.50: Densidade de carga média, $\rho(z)$ para a interface formada por uma monocamada de InAs sobre o GaAs:Te.

Figura 2.51: Densidade total de carga para os dímeros de *As* da superfície com $x_{Te}=1.0$

para a ligação *Ga-Te*, para uma periodicidade $n=5$. Portanto, podemos afirmar que as ligações *In-Te* e *Ga-Te*, da interface, são comprimidas à medida que depositamos um maior número de camadas de *InAs* sobre o *GaAs:Te*, isto é, quando a região de interface não "sente" mais a presença da superfície de crescimento. A compressão das ligações *Ga-Te* ($0.13 \text{ \AA}$) foi maior do que a compressão das ligações *In-Te* ($0.08 \text{ \AA}$), o que deve induzir a uma maior densidade de carga nas ligações *Ga-Te*, em relação à ligação *In-Te*.

Em seguida, trocamos dois átomos de *As* da superfície, com dois átomos de *Te* da interface. Verificamos duas configurações possíveis, conforme as figuras 2.52 e 2.54, que abreviaremos como: $x_{Te}=0.5$ -a e $x_{Te}=0.5$ -b. Na estrutura proposta na figura 2.52, verificamos uma forte interação atrativa entre os átomos de *As* e *Te*, formando pares ao longo da direção $[-110]$. A distância entre os átomos de *As* e *Te* é de $2.90 \text{ \AA}$, e não verificamos nenhuma interação atrativa entre os pares. Na figura 2.53 apresentamos a densidade total de carga dos átomos de *As* e *Te* desta superfície. Quanto à posição dos átomos, verificamos que eles apresentam praticamente a mesma altura na direção $[001]$, formando assim uma superfície bastante plana. Comparando-se o valor de energia total desta superfície, com aquela apresentada na figura 2.48, onde todos os átomos de *Te* ficam na interface, obtivemos uma redução

Figura 2.52: Geometria da superfície GaAs:Te:InAs , com dois átomos de Te segregados para a superfície de crescimento, formado pares Te-As . As esferas pretas representam os átomos de Ga , as esferas brancas representam os átomos de As , as esferas cinza-escuros representam os átomos de Te e por último as esferas cinza-claros, que representam os átomos de In .

de $0.34 \text{ eV}/(1 \times 1)$, isto é, ao passarmos meia monocamada de Te para a superfície, ocupando sítios de As e formando pares Te-As , a estrutura se torna energeticamente mais favorável.

Na figura 2.54, verificamos a formação de dímeros de As e uma dimerização muito pequena do Te . A distância entre os átomos de As , que formam os dímeros, é de $2.50 \text{ \AA}$ e entre os átomos de Te é de $3.89 \text{ \AA}$, o que correspondem à deformações de 37% e 1.4% respectivamente, em relação à superfície não dimerizada. A densidade total de carga entre os dímeros de As e Te da superfície estão indicados na figura 2.55. Também verificamos uma interação atrativa entre os dímeros de As e Te , e a distância entre os dímeros é de $3.56 \text{ \AA}$, correspondendo à uma deformação de 10% em relação à estrutura não dimerizada. Atribuímos esta interação atrativa à diferença de eletronegatividade entre os dímeros, e a posição dos átomos de As da subcamada, que devido à relaxação dos átomos da superfície, ficam aproximadamente $0.27 \text{ \AA}$ abaixo do plano de Te da mesma subcamada. Devido à maior dimerização dos átomos de As da superfície, estes ficam num plano $0.07 \text{ \AA}$ abaixo do plano de Te , tornando-se desta forma, uma estrutura menos plana em relação à da figura 2.52. Comparando-se novamente as energias totais, verificamos que esta configuração, figura 2.54, apresenta uma energia $0.46 \text{ eV}/(1 \times 1)$ mais baixa do que aquela com $x_{\text{Te}}=1.0$, e também uma energia $0.12 \text{ eV}/(1 \times 1)$ mais baixa do que a configuração da figura 2.52. Portanto, a formação de dímeros de As e Te nesta superfície é uma configuração energeticamente mais favorável.

Por último, estudamos uma configuração onde todos os átomos de Te da interface ocupam os sítios de As da superfície. Esta é a configuração

Figura 2.56: Densidade total de carga para átomos de *Te* da superfície com $x_{Te}=0.0$

temperatura de crescimento seja alta o suficiente para que o *Te* tenha energia cinética necessária para interdifundir da interface para a superfície. Num recente trabalho experimental de Grandjean e Massies [30], já citado, a temperatura de crescimento é da ordem de 580°C , e o *Te* interdifunde para a superfície, após a deposição do *As* e do *Ga*, ocupando somente sítios de ânions (*As*), levando à uma redução da energia livre da superfície.

Na figura 2.56 apresentamos a densidade total de carga para os átomos de *Te* da estrutura *GaAs/InAs/Te*, onde todo o *Te* está na superfície, onde verificamos que não ocorre dimerização entre os átomos de *Te*. Na figura 2.57 apresentamos a densidade de carga média na direção z ([001]). Com a passagem de todo o *Te* para a superfície, a densidade de carga fica mais "compacta", se comparada com a estrutura em que o *Te* fica na interface e a superfície é formada por uma monocamada de *As*. Isto é, a redução da energia total de $0.82 \text{ eV}/(1 \times 1)$, é acompanhada por um processo de deslocamento de planos da superfície no sentido do substrato de *GaAs*. Os deslocamentos foram de $0.35 \text{ \AA}$ e $0.73 \text{ \AA}$ para os planos da superfície (*As* ou *Te*) e para a subcamada de *In*, respectivamente.

Utilizando as possíveis configurações para a interface formada por uma monocamada de *InAs* sobre uma superfície de *GaAs:Te*, determinamos a variação da energia de formação destas estruturas em relação à uma estrutura semelhante, porém sem a presença dos átomos de *Te*. Inferimos, desta forma,

Figura 2.57: Densidade total de carga, tomando uma média na direção de crescimento - $[001]$, antes de depois da interdifusão de todo o Te para a superfície de InAs (001).

o efeito da presença do *Te* nas diferentes configurações, sobre a energia de formação da interface *GaAs/InAs*, para uma monocamada de *InAs*. Como estamos interessados na variação da energia de formação com a inclusão do *Te* na interface entre os materiais, esta é dada por:

$$\Delta[\Omega^{form}] = E^{Total}(x_{Te}) - E_o^{Total} - n_{Te}\mu_{Te}, \quad (2.29)$$

que é função do potencial químico do *Te* (μ_{Te}), e $E^{Total}(x_{Te})$ é a energia total da estrutura com a presença do *Te* nas diferentes configurações, com uma concentração x_{Te} na interface, E_o^{Total} é a energia total da estrutura sem a presença do *Te* e n_{Te} , o número de átomos de *Te*, que é igual a quatro. O potencial químico do *Te* será relativo à sua fase de material puro (hexagonal). Desta forma, obtivemos os seguintes resultados para $\Delta[\Omega^{form}]$ em eV/(1x1):

- Na configuração onde todos os átomos de *Te* estão na interface, e a superfície é formada por uma monocamada de As ($x_{Te}=1.0$):

$$\Delta[\Omega_{x_{Te}=1.0}^{form}] = -0.52 - \mu_{Te}. \quad (2.30)$$

- Na configuração onde metade dos átomos de *Te* estão na interface, e a outra metade na superfície, paralelo aos dímeros de As ($x_{Te}=0.5$ -b):

$$\Delta[\Omega_{x_{Te}=0.5}^{form}] = -0.99 - \mu_{Te}. \quad (2.31)$$

- Na configuração onde a superfície é formada por uma monocamada de *Te* sobre o *In* ($x_{Te}=0.0$):

$$\Delta[\Omega_{x_{Te}=0.0}^{form}] = -1.34 - \mu_{Te}. \quad (2.32)$$

Estes resultados podem ser representados graficamente conforme o diagrama da figura 2.58.

Verificamos que a presença do *Te* torna a interface *GaAs/InAs* energeticamente mais estável, para certos intervalos de μ_{Te} . Para um potencial químico do *Te* maior do que -0.52 eV ($\mu_{Te} > -0.52$ eV), a interface com $x_{Te}=1.0$, onde todos os átomos de *Te* ficam na interface, reduz a energia de formação do sistema. Porém, a estrutura mais estável é sempre aquela em que todos os átomos de *Te* segregam para a superfície de crescimento, $x_{Te}=0.0$. Para -0.99 eV $< \mu_{Te} < -0.52$ eV somente as estruturas $x_{Te}=0.5$ -b e $x_{Te}=0.0$ apresentam uma redução na energia de formação da interface. E, para -1.34 eV $< \mu_{Te} < -0.99$ eV, somente a estrutura com uma monocamada de *Te* na

Figura 2.58: Diagrama para a variação da energia de formação da interface GaAs/InAs, para uma monocamada de InAs sobre o GaAs, em função do potencial químico do Te

superfície, $x_{Te}=0.0$, apresenta $\Delta[\Omega^{form}] < 0$. De outra forma, à medida que o ambiente de crescimento vai se tornando mais pobre em Te , a configuração mais estável é aquela em que o Te segrega para a superfície de crescimento, sobre o $InAs$ (001), não se fixando na interface entre o $InAs$ e o $GaAs$.

Baseando-se nestes resultados e naqueles apresentados no início desta seção, para a energia de formação da interface $GaAs/InAs$, podemos afirmar que a estabilidade na formação do $InAs$ epitaxial sobre o $GaAs$, num regime de crescimento bidimensional, onde o $InAs$ conserva o parâmetro de rede do $GaAs$ (001) no plano (001), é devido ao Te presente na superfície de crescimento, já que a medida que o Te interdifunde para a superfície ocorre uma redução da energia livre do sistema.

A formação da interface com meia monocamada de Te , entre o $InAs$ e o $GaAs$, é atribuída à ocupação, pelos átomos de Te , dos sítios de cátions, (Ga ou In) durante o processo de crescimento, ficando desta forma *aprisionados* na interface entre os materiais. Por outro lado, se a interdifusão do Te ocorresse ocupando somente sítios de ânions (As), a passagem de todo o Te para a superfície de crescimento, seria um processo energeticamente favorável. Conforme proposto por Grandjean e Massies [34], a passagem do Te para a superfície de crescimento se dá através de um processo de troca $As \leftrightarrow Te$, porém de forma simultânea com a deposição dos átomos de Ga , evitando assim a ocupação pelo Te de sítios de cátions, onde o crescimento é feito a temperaturas elevadas ($\approx 580^\circ C$).

2.9 Estrutura eletrônica da interface $GaAs/Te/InAs$

Nesta seção apresentaremos a estrutura de faixas de energia para a interface $GaAs/Te(0.5)/InAs$, e analisaremos a influência da presença dos átomos de Te no valor da descontinuidade da faixa de valência ("valence-band-offset" - VBO).

Inicialmente determinamos as faixas de energia para a interface $GaAs/InAs$, com uma periodicidade $n=3$, e reconstrução 2×1 . Obtivemos uma largura para a região proibida ("gap") de 1.11 eV, sendo o tipo de transição direta, figura 2.59. O topo da faixa de valência tem a sua degenerescência quebrada, passando para um estado duplamente degenerado e um estado não degenerado, com um afastamento de 0.35 eV. Na direção $\bar{\Gamma}\bar{M}$, o topo da faixa de valência é desdobrado em dois estados não degenerados, correspondentes a uma banda de "buraco- leve" e a outra correspondente a uma banda de "buraco-pesado".

Esta quebra de degenerescência é atribuída a uma deformação tetragonal, na direção [001], das camadas de *InAs* sobre o *GaAs* (001).

Com a inclusão de meia monocamada de *Te*, substitucional nos sítios de *As*, obtivemos uma interface *GaAs/InAs* com uma dopagem δ de *Te*, com uma concentração de aproximadamente $3.2 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$. Observamos a formação de um estado semi-ocupado, próximo do fundo da faixa de condução, com uma dispersão de 0.11 eV para a direção $\bar{\Gamma}\bar{Z}$. Para a direção $\bar{\Gamma}\bar{M}$ esta dispersão passa para 0.92 eV, cruzando o nível de Fermi, dando um caráter semi-metálico à interface. Esta maior dispersão do estado na direção $\bar{\Gamma}\bar{M}$ é devido à forte interação entre os átomos de *Te* de células vizinhas no plano (001), onde a distância entre os átomos de *Te* é aproximadamente 3.9 Å. Por outro lado, a pequena dispersão na direção $\bar{\Gamma}\bar{Z}$ é atribuída à distância entre os átomos de *Te* ao longo da direção [001], que é aproximadamente 16 Å. Verificamos uma forte interação entre os estados do fundo da faixa de condução e o estado semi-ocupado, tornando a transição indireta, com um "gap" de 1.15 eV, sendo o mínimo no ponto $\bar{Z}$. O topo da faixa de valência tem a sua degenerescência (dupla) quebrada, com um desdobramento de 0.15 eV, figura 2.60. Na direção $\bar{\Gamma}\bar{Z}$ verificamos também uma quebra de degenerescência, porém, os dois estados resultantes apresentam bandas praticamente paralelas entre si, correspondendo a uma massa efetiva bastante alta, que é esperado pois a mobilidade dos portadores deve ser reduzida na direção perpendicular ao plano de crescimento. Por outro lado, paralelo ao plano de crescimento a mobilidade dos portadores é relativamente maior, dando origem à estruturas de poços quânticos, com um confinamento de um gás de elétrons bidimensional.

Para uma periodicidade $n=5$, a dispersão do estado semi-ocupado na direção $\bar{\Gamma}\bar{Z}$ é reduzida, passando para 0.05 eV, o que é esperado, uma vez que a distância entre os átomos de *Te* (na direção [001]) passa a ser igual a 27 Å. Podemos afirmar portanto, que para uma periodicidade $n=5$, a interação eletrônica entre os diferentes planos de *Te* é bastante reduzida, se comparada com a estrutura com periodicidade $n=3$. Nesta mesma direção verificamos também que este estado (semi-ocupado) acompanha o fundo da faixa de condução, ficando quase que paralelo a este, em média 0.15 eV abaixo (figura 2.61). Na direção $\bar{\Gamma}\bar{X}$ obtivemos uma dispersão de 0.90 eV. No topo da faixa de valência verificamos uma quebra de degenerescência de 0.15 eV, o que concorda com o resultado obtido para a estrutura com periodicidade $n=3$. Convém ressaltar que as direções $\bar{\Gamma}\bar{X}$ e $\bar{\Gamma}\bar{M}$ estão associadas a direções paralelas ao plano de crescimento.

Em seguida verificamos o efeito da presença de meia monocamada de *Te* na interface, no valor do VBO. Quanto ao procedimento utilizado para a

Figura 2.59: Estrutura de faixas de energia para a interface GaAs/InAs, com periodicidade $n=3$. Região próxima ao topo da faixa de valência e ao fundo da faixa de condução.

Figura 2.60: Estrutura de faixas de energia para a interface GaAs/Te(0.5)/InAs, com periodicidade $n=3$. Região próxima ao topo da faixa de valência e o fundo da faixa de condução. Direções $\bar{\Gamma}\bar{M}$ e $\bar{\Gamma}\bar{Z}$.

Figura 2.61: Estrutura de faixas de energias para a interface GaAs/Te(0.5)/InAs , com periodicidade $n=5$. Direções $\bar{\Gamma}\bar{X}$ e $\bar{\Gamma}\bar{Z}$.

determinação do VBO, seguimos o esquema proposto por Baroni e col. [105], onde o VBO é dado por:

$$\Delta E^{val.} = [E_v - \bar{V}]_{AC} - [E_v - \bar{V}]_{BC} + [\bar{V}_{AC} - \bar{V}_{BC}], \quad (2.33)$$

os dois primeiros termos à direita representam contribuições referentes aos materiais puros *GaAs* (*BC*) e ao *InAs* (*AC*), E_v é a energia do topo da faixa de valência de cada um dos materiais, e $\bar{V}$ é potencial efetivo médio, ao longo da direção de crescimento, que é dado por:

$$\bar{V} = \frac{1}{L_z} \int_0^{L_z} V(z) dz, \quad (2.34)$$

onde L_z é o comprimento (periódico) na direção z ([001]) da célula unitária. Portanto, estes dois termos representam a posição do topo da faixa de valência de cada um dos materiais puros, tomando como referência os respectivos potenciais efetivos médios ($\bar{V}$), e $V(z)$ é o potencial efetivo obtido através de uma media planar, perpendicular a direção de crescimento:

$$V(z) = \frac{1}{A_{xy}} \int_{A_{xy}} V(x, y, z) dx dy, \quad (2.35)$$

onde A_{xy} é a área no plano xy , e $V(x, y, z)$ é o potencial efetivo obtido através de um cálculo autoconsistente. O último termo da equação 2.33 é uma medida do dipolo na região da interface quando é formada a heteroestrutura. Este dipolo é devido à uma intensa troca de cargas entre os dois materiais, o que leva a um deslocamento dos níveis de referência, ou dos potenciais efetivos médios ($\bar{V}$). Este potencial efetivo médio deve ser calculado numa região afastada o suficiente da interface, isto é, numa região em que não "sinta" as trocas de carga devido a formação da interface, ou de outra forma, numa região onde o potencial efetivo médio seja praticamente constante ao longo da direção [001].

Para a estrutura *GaAs/InAs* com $n=3$ a forma do potencial efetivo $V(z)$ é representada na figura 2.62. Obtivemos um VBO de 0.20 eV, sendo que os deslocamentos dos níveis de referência, devido à formação da interface, são iguais a 0.09 eV e 0.02 eV, para as camadas de *InAs* e *GaAs*, respectivamente. O valor do VBO por nós obtido está em boa concordância com os resultados experimentais obtidos por Kowalczyk e col. [67] (0.17 eV), e com alguns resultados teóricos obtidos por Tersoff [68] (0.20 eV), e divergindo um pouco dos resultados obtidos por Tagushi e Ohno [76] (0.31 eV).

Ao incluirmos o *Te*, verificamos uma forte deformação do potencial efetivo $\bar{V}(z)$, devido ao excesso de carga na interface. Para o cálculo do potencial efetivo médio, $\bar{V}$, utilizamos uma supercélula com periodicidade $n=5$,

Figura 2.62: Potencial efetivo na direção de crescimento ($[001]$), para a interface GaAs/InAs. Os autovalores do topo da faixa de valência (v_{bm}) foram calculados para os materiais puros: GaAs e InAs.

o que permite obter a média do potencial efetivo numa região suficientemente afastada na interface, figura 2.63.

Obtivemos um VBO de 0.16 eV, o que está em boa concordância com os resultados experimentais obtidos por Rodrigues e col. [29] de 0.22 eV. É interessante verificar que a diferença entre os níveis de referência, último termo da equação 2.33, é igual a 1.88 eV, enquanto que no caso experimental a diferença entre os estados de caroços, que são os níveis de referência utilizados para a determinação do VBO (Ga_{3d} e In_{4d}), é igual a 1.9 eV, indicando uma boa concordância entre os resultados. Ao calcularmos o VBO numa região mais afastada da interface, isto é, tomando o potencial efetivo médio ($\bar{V}$) em camadas mais afastadas de InAs e de GaAs, onde o potencial efetivo é menos deformado devido o dipolo da interface, passamos para um VBO de 0.18 eV. Desta forma obtemos um valor mais próximo do resultado experimental, entretanto convém lembrar que o intervalo de incerteza nas medidas experimentais do VBO é da ordem de 0.05 eV.

Resultados experimentais indicam uma variação do VBO com o número de camadas de InAs depositadas sobre o GaAs:Te(0.5), passando de 0.40 eV para uma deposição de 3 monocamadas de InAs, para 0.22 eV para 5

Figura 2.63: Potencial efetivo $V(z)$, para a interface GaAs/Te(0.5)/InAs , com periodicidade $n=5$.

monocamadas de *InAs*, e estabilizando em 0.17 eV para uma deposição de 8 monocamadas até 15 monocamadas de *InAs*. Uma vez que não estamos levando em conta a presença da superfície de crescimento no cálculo do VBO, a sua determinação para o caso de um número relativamente pequeno de camadas de *InAs* depositadas, é pouco precisa. Por outro lado, à medida que é depositado um maior número de camadas de *InAs*, os efeitos da superfície de crescimento são minimizadas, podendo ser desconsiderados na determinação do VBO.

Os nossos resultados quanto o valor do VBO, com a inclusão de meia monocamada de *Te* entre os materiais, apresenta uma boa concordância com os resultados experimentais, onde é verificado uma redução no valor do VBO, para uma deposição de 5 monocamadas de *InAs* sobre o *GaAs:Te*. apresenta uma boa concordância com os valores experimentais no limite de saturação do VBO, com o número de camadas de *InAs* depositadas.

Capítulo 3

Adsorção e troca da molécula de As sobre as superfícies de GaAs:Se e GaAs:S

Neste capítulo estudaremos as superfícies de *GaAs* (001) terminadas em *Ga*, coberta com uma monocamada de *Se*, *GaAs:Se*, e com uma monocamada de *S*, *GaAs:S*, bem como os processos de adsorção e troca de uma molécula de *As₂* sobre estas estruturas, comparando com comportamento surfactante do *Te*, visto no capítulo anterior.

As estruturas foram calculadas utilizando-se supercélulas com periodicidades 2x2 e 4x2 na superfície (001), com uma energia de corte de 12Ry para a expansão das ondas planas e conjuntos de quatro e dois pontos especiais para o mapeamento da primeira zona de Brillouin, de forma semelhante aos procedimentos utilizados na estrutura *GaAs:Te*.

3.1 Superfícies livres de GaAs:Se e GaAs:S

Inicialmente calculamos a configuração de equilíbrio para a superfície de *GaAs:Se*, coberta com uma monocamada de *Se*, utilizando-se uma célula com periodicidade 2x2. Verificamos duas possíveis configurações de equilíbrio correspondendo às reconstruções 2x1 e 1x1, para o plano dos átomos de *Se* na superfície. Na primeira configuração, com uma reconstrução 2x1, formada por dímeros de *Se* sobre o *GaAs* (001), a distância entre os átomos de *Se* que formam os dímeros é de 3.11 Å, o que corresponde à uma deformação de 16% em relação à estrutura não dimerizada. A distância de ligação *Se-Ga* sendo igual a 2.42 Å. A formação de uma estrutura 2x1 está de acordo

com as verificações experimentais de Takatani e col. [76], Li e Pashley [78], Scimeca e col. [79], Maeda e col. [81] e Hirose e col. [83]. Verificamos que a estrutura com reconstrução 1x1 apresenta uma energia total 0.061 eV/(2x2) mais baixa, indicando ser energeticamente mais favorável. A formação de uma estrutura 1x1 foi verificada em alguns trabalhos experimentais de Kuruvilla e col. [74] e Turco e col. [75]. Para esta reconstrução a distância entre os átomos de *Ga-Se*, no equilíbrio, é de 2.40 Å. Tanto para a reconstrução 2x1 como para a 1x1, a distância *Ga-Se* apresenta uma boa concordância com a soma dos raios de covalência dos elementos: $r_{Ga} + r_{Se} = 2.40$ Å, indicando um forte caráter covalente destas ligações. Estes valores apresentam também um boa concordância com os resultados obtidos por Ohno [40], para uma reconstrução 1x1, bem como a não formação de dímeros de *Se* sobre o *GaAs* (001) terminado em *Ga*. Devido à pequena diferença de energia entre as estruturas dimerizada e não dimerizada (0.061 eV), acreditamos que a formação destas duas fases sejam energeticamente equiprováveis. Também existem verificações experimentais de estruturas 2x3 [70] para crescimento de *Se* a altas temperaturas, e estruturas 4x1 [77].

Determinamos a energia de adsorção do *Se* sobre o *GaAs* (001), terminado em *Ga*, com uma reconstrução 1x2, de forma análoga à superfície de *Te*, equação 2.1. Obtivemos uma energia de adsorção igual -5.33 eV/átomo, Ohno [40] obteve uma energia de adsorção igual -5.21 eV/átomo, numa estrutura 1x1. Na configuração de equilíbrio, verificamos que com a dimerização da superfície de *Se*, esta se torna mais plana ("lisa"), onde a variação média na altura, dos átomos de *Se*, na direção [001], passa de 0.04 Å para 0.001 Å após a dimerização. Apesar da energia de formação do dímero ser positiva, a formação de uma superfície plana numa reconstrução 2x1 está de acordo com os resultados de Hirose e col. [83], para uma monocamada de *Se* sobre o *GaAs*, no estudo do crescimento de filmes de elementos orgânicos sobre o *GaAs:Se*. A distância entre os planos de *Se* da superfície e de *Ga* da subcamada, na configuração de equilíbrio, é igual a 1.36 Å, o que está em boa concordância com as verificações experimentais de Takatani e col. [76].

A superfície de *GaAs:S*, também calculada com uma célula de periodicidade 2x2, não apresentou nenhum tipo de dimerização, conservando uma reconstrução 1x1, o que diverge dos resultados obtidos por Ohno [40], onde se verifica a formação de dímeros de *S-S* sobre o *GaAs* terminado em *Ga*. Alguns resultados experimentais indicam a formação de estruturas 2x1, como nos trabalhos de Xin e col. [85] e Sugiyama e col. [87]. Também sendo verificado a formação de estruturas 2x6 por Tsukamoto e Kogushi [86]. Nos trabalhos de Yokoi e col. [88] (para o *S* depositado sobre o *As*), Sugahara e col.

[90] e Lu e col. [91, 92] (para S depositado sobre o Ga), verifica-se a formação de estruturas 1×1 , o que concorda com os nossos resultados.

A energia de adsorção do S sobre o $GaAs$ (001), terminado em Ga , numa reconstrução 1×2 , é igual a 5.71 eV/átomo, indicando ser o processo energeticamente mais favorável, se comparada com as superfícies de Te e de Se . Resultados teóricos de Ohno [40], indicam uma energia de adsorção igual a 5.59 eV/átomo, utilizando-se uma estrutura 1×1 , seguindo portanto, a mesma tendência de um aumento na energia de adsorção, ao passarmos da superfície de Te para a superfície de S . Na configuração de equilíbrio para $GaAs:S$ 1×1 , verifica-se que a distância de ligação entre o $Ga-S$ é igual a 2.31 Å e que a distância entre o plano de S (superfície) e o de Ga (subcamada) é igual a 1.11 Å, o que está em boa concordância com os valores obtidos por Sugiyama e col. [87], onde a distância $Ga-S$ é igual a 2.3 Å e a distância entre os planos é igual a 1.1 Å. A soma dos raios de covalência é igual a 2.30 Å, indicando um forte caráter covalente para estas ligações.

Na figuras 3.1, 3.2 e 3.3 apresentamos a densidade de carga total, tomando uma média planar na direção de crescimento, [001]:

$$\rho(z) = \frac{1}{A_{xy}} \int_{A_{xy}} \rho(x, y, z) dx dy, \quad (3.1)$$

para as superfícies de $GaAs:Te$, $GaAs:Se$ e $GaAs:S$. Verificamos uma menor concentração de carga na superfície para a estrutura $GaAs:Te$, e uma maior concentração para a estrutura $GaAs:S$, ficando a estrutura $GaAs:Se$ numa situação intermediária. Tal comportamento está de acordo com a eletronegatividade dos elementos, onde o Te é o menos eletronegativo e o S o mais eletronegativo.

3.2 Adsorção de uma molécula de As_2

Em seguida consideramos o processo de adsorção de uma molécula de As_2 sobre a superfície 2×2 de $GaAs:Se$, originando a estrutura $GaAs:Se:As(0.5)$, figura 3.4. A energia liberada neste processo de adsorção é dada por:

$$E^{Ad} = E^T[GaAs : Se : As(0.5)] - \{E^T[GaAs : Se] + E^T[As_2]\}, \quad (3.2)$$

onde $E^T[GaAs : Se : As(0.5)]$ é a energia total de uma superfície de $GaAs$ (001), terminada com uma monocamada de Se , e coberta com meia monocamada de As , e $E^T[GaAs : Se]$ é a energia total de uma superfície de $GaAs$ (001), terminada em Ga , coberta com uma monocamada de Se , e $E^T[As_2]$ é a

Figura 3.1: Densidade média de carga na direção $[001]$, para uma superfície de GaAs (001) terminada em Ga, coberta com uma monocamada de Te, com reconstrução 2×2 .

energia de uma molécula de As_2 obtida utilizando-se os mesmos procedimentos dos cálculos anteriores. Desta forma, obtivemos uma energia de adsorção igual a -2.48 eV/dímero, indicando que o processo de adsorção do As_2 é exotérmico. Porém, novamente comparando esta energia de adsorção com a energia de coesão da molécula de As_2 num "bulk" de As, na fase romboédrica, temos que a energia de adsorção é 0.12 eV/dímero mais alta, favorecendo portanto, a formação de algum tipo de aglomerado de As sobre a superfície de Se, ou a desorção da molécula da superfície. Porém, devemos novamente lembrar que ao compararmos a energia de adsorção com a energia de coesão do As_2 numa fase romboédrica, estamos tomando um limite superior para a energia de coesão de algum tipo de aglomerado de As sobre a superfície de Se, já que a formação de qualquer tipo de aglomerado de As deve apresentar uma energia de coesão menor (em valor absoluto) em relação à sua fase romboédrica.

Na configuração de equilíbrio a distância entre os átomos de As, que formam os dímeros sobre o Se, é igual a 2.51 Å, o que corresponde à uma deformação de 36% em relação a estrutura não dimerizada. A distância entre o plano de As da superfície, formado por meia monocamada, e o plano de Se da subcamada é igual a 1.27 Å, correspondendo à uma distância de ligação Se-As igual a 2.51 Å, o que é razoavelmente maior do que a soma dos raios de covalência dos elementos, $r_{As} + r_{Se} = 2.32$ Å, indicando um caráter parcialmente

Figura 3.2: Densidade média de carga na direção $[001]$, para uma superfície de GaAs (001) terminada em Ga, coberta com uma monocamada de Se, com reconstrução 2×2 .

Figura 3.3: Densidade média de carga na direção $[001]$, para uma superfície de GaAs (001), terminada em Ga, coberta com uma monocamada de S, com reconstrução 2×2 .

iônico para a ligação.

A energia de formação do dímero é igual a -0.19 eV, indicando que a sua formação é um processo exotérmico. É interessante comparar a forma da molécula de As_2 antes e depois da adsorção, onde verificamos que a distância de equilíbrio entre os átomos de As para a molécula livre é igual a 2.08 Å, e quando adsorvida sobre a superfície de Se, a nova distância de equilíbrio passa para 2.51 Å. Atribuímos este efeito à interação (química) entre a molécula adsorvida e a superfície, tornando os átomos de As, da molécula, menos ligados e apresentando desta forma uma energia de coesão menor.

Podemos também analisar o processo de adsorção da molécula de As_2 sobre o $Se(S)$ por meio de duas etapas :

1. deformação da molécula ao ser adsorvida, $d_{As-As}^{livre} \rightarrow d_{As-As}^{Adsorv.}$, porém sem a transferência de carga entre a molécula e a superfície, como se a molécula estivesse inerte à superfície (adsorção física);
2. transferência de carga entre a molécula e a superfície, ligando à superfície de $Se(S)$, isto é, quando a molécula deixa de ser inerte à superfície.

Evidentemente estes dois processos acontecem em conjunto, mas esta divisão pode ajudar a estudar a adsorção do As_2 . Neste procedimento, a

Figura 3.4: Vista lateral da superfície de GaAs, terminada em Ga, (esfera preta) e coberta com uma monocamada de Se(S) (esfera cinza-claro), após a adsorção de uma molécula de As_2 (esfera branca).

energia de adsorção pode ser expressa como:

$$E^{Ad} = E^{deform.} + E^{inter.}, \quad (3.3)$$

onde $E^{deform.}$ representa o aumento de energia devido à deformação da molécula, sem transferência de carga com a superfície (etapa 1.) e o segundo termo $E^{inter.}$, representa a energia devido à interação entre a superfície e a molécula, ou às transferências de cargas entre a superfície e a molécula, porém sem deformá-la (etapa 2.). Assim, para a adsorção sobre a superfície de *Se*, obtivemos uma energia de adsorção igual a -2.48 eV/dímero, o que resulta numa energia de deformação igual a +1.75 eV/dímero e uma energia de interação igual a -4.23 eV/dímero. Estas energias podem ser interpretadas da seguinte forma: +1.75 eV é a energia necessária para tirar uma molécula livre da sua configuração de equilíbrio ($d_{As-As}^{livre} = 2.08 \text{ \AA}$), e levá-la para uma nova configuração de equilíbrio correspondente àquela quando depositada sobre o *Se* ($d_{As-As}^{Adsorv.} = 2.51 \text{ \AA}$), porém sem trocas de cargas com a superfície. A energia de interação, igual a -4.23 eV, é resultado da interação eletrônica (trocas de cargas) entre a molécula e a superfície, porém sem nenhuma variação na distância de ligação entre os átomos de *As* da molécula. Lembremos que os dois processos ocorrem em conjunto, isto é, à medida que a molécula interage com a superfície, levando à uma troca de cargas entre os elementos ($As_2 \leftrightarrow GaAs : Se(S)$), e a ligação *As-As* assume uma nova distância de equilíbrio. Portanto, a energia devido à deformação da molécula ($E^{deform.}$) é superestimada, levando a um valor também alto para a energia de interação química ($E^{inter.}$).

Sobre a superfície de *S*, *GaAs:S*, também verificamos a adsorção de uma molécula de *As₂*, resultando na estrutura *GaAs:S:As(0.5)*. Obtivemos uma energia de adsorção igual a -3.14 eV/dímero, indicando que novamente o processo de adsorção é exotérmico. Neste caso, a energia de adsorção é em valor absoluto 0.54 eV/dímero mais alta do que a energia de coesão do *As₂* num "bulk" de *As*. Portanto, é pouco provável a formação de algum tipo de aglomerado de *As* sobre o *S* ou a desorção do *As₂* da superfície. A configuração energeticamente mais estável é aquela em que não há formação de dímeros de *As*, com a distância de ligação entre os átomos de *As* igual a 3.94 Å. Forçando-se a dimerização dos átomos de *As* sobre o *S*, obtivemos uma segunda configuração de equilíbrio, com uma distância entre os átomos de *As* igual a 3.17 Å (dimerizado), correspondendo à uma deformação de 20% em relação à estrutura não dimerizada, porém a energia total aumenta de 0.08 eV/2x2. A distância de ligação entre os átomos de *As* da superfície e os átomos de *S* da subcamada é igual a 2.30 Å (2.29 Å), para a estrutura não dimerizada (dimerizada). A soma dos raios de covalência ($r_{As} + r_S = 2.22 \text{ \AA}$) indica um

Figura 3.5: Densidade total de carga dos dímeros de *As* sobre uma superfície de *Te*.

caráter parcialmente iônico para as ligações.

Utilizando a expressão 3.3, para a adsorção do As_2 , obtivemos uma energia devido à deformação igual a 4.26 eV/dímero, e uma energia devido à interação igual a -7.50 eV/dímero. Podemos atribuir este alto valor de energia de deformação do As_2 sobre o *S*, à não dimerização do *As*, isto é, a uma maior deformação do As_2 em relação a sua configuração de equilíbrio (livre) ao ser adsorvida sobre a superfície de *S*. Este alto valor da energia de interação indica uma maior transferência de carga entre a molécula e a superfície. Nas figuras 3.5, 3.6 e 3.7 apresentamos as densidades totais de carga para os dímeros de *As* sobre as superfícies de *Te*, *Se* e *S*. Verificamos uma maior densidade de carga para os dímeros de *As* sobre o *Te*, o que está de acordo com a sua menor deformação, em relação à molécula livre, e uma menor energia de adsorção, por outro lado verificamos a quebra dos dímeros de *As* sobre o *S*.

Nas figuras 3.8, 3.9 e 3.10 apresentamos as densidades totais de carga ao

Figura 3.6: *Densidade total de carga dos dímeros de As sobre uma superfície de Se.*

Figura 3.7: *Densidade total de carga dos dímeros de As sobre uma superfície de S.*

Figura 3.9: Densidade média de carga na direção $[001]$, para uma superfície de GaAs terminada em Ga, coberta com uma monocamada de Se, reconstrução 2×2 , e após a adsorção de uma molécula de As_2

Figura 3.10: Densidade média de carga na direção $[001]$, para uma superfície de $GaAs$ terminada em Ga , coberta com uma monocamada de S , reconstrução 2×2 , e após a adsorção de uma molécula de As_2

$0.84 \text{ eV}/(2 \times 2)$. Trabalhos teóricos de Schmidt e col. [70, 72] indicam que numa superfície de $GaAs$ (110), coberta com meia monocamada ou uma monocamada de Se , o processo de troca $As \leftrightarrow Se$, onde o As interdifunde para a superfície e o Se para a subcamada (sentido contrário ao nosso processo de troca), é energeticamente favorável. Assim para uma superfície (110), não polar, a passagem do Se para a superfície através de um processo de troca com o As , não é energeticamente favorável, da mesma forma que para uma superfície (001), polar, esta mesma troca não é energeticamente favorável. Portanto, podemos inferir que existe uma tendência dos átomos de Se interdifundirem para o substrato de crescimento ($GaAs$), através de um processo de troca $As \leftrightarrow Se$.

Na configuração de equilíbrio da estrutura $GaAs:SeAs:Se(0.5)$, os átomos de Se da superfície não dimerizam, resultando numa distância de ligação igual a $3.94 \text{ \AA}$ entre si. As distâncias entre os átomos de Se da superfície e os átomos de Se e de As da subcamada são iguais a, $d_{Se-Se}=2.49 \text{ \AA}$, e $d_{Se-As}=2.33 \text{ \AA}$. A soma dos raios de covalência é de $2.28 \text{ \AA}$ e $2.32 \text{ \AA}$. Assim, as ligações $Se-As$, após a troca $Se \leftrightarrow As$, passam a apresentar um forte caráter covalente.

Alguns trabalhos experimentais verificaram a formação de uma (ou

Figura 3.11: Vista lateral da superfície $\text{GaAs:Se(S):As(0.5)}$ - (001), após a troca $\text{As} \leftrightarrow \text{Se}$, numa reconstrução 2×2 . Na figura, os átomos de Ga são representados por esferas pretas, o As por esferas brancas e o Se(S) por esferas cinzas.

várias) monocamada(s) de *Se* sobre o *GaAs* (001), com o *Se* ocupando sítios de *As*, através de um processo de troca $Se \leftrightarrow As$ [74, 76, 78], onde o *As* da superfície é desorvido e o *Se* fica ligado às camadas de *Ga*, resultando em reconstruções 1x1 e 2x1. Este comportamento está de acordo com os nossos resultados, onde a estrutura energeticamente mais favorável é aquela em que o *As* está sobre o *Se*, e este ligado às subcamadas de *Ga*, *GaAs:Se:As(0.5)*, em relação à estrutura formada após a troca $As \leftrightarrow Se$, *GaAs:SeAs:Se(0.5)*. Confirmando, desta forma, a tendência de interdifusão do *Se* para as camadas de *As* do substrato. Por outro lado, o *As* que permanece na superfície apresenta uma energia de adsorção de 0.12 eV menor (em valor absoluto) do que a energia de coesão num "bulk" de *As*, portanto é possível que este desorva da superfície de *Se*, a temperaturas relativamente altas, $\approx 470^\circ C$ [78]. A sua interdifusão para as subcamadas de *Se*, como no caso da superfície de *Te*, não é um processo energeticamente favorável, resultando numa superfície *GaAs:Se*, com o *Se* ocupando sítios de *As*.

No caso da superfície de *S*, coberta com meia monocamada de *As*, *GaAs:S:As(0.5)*, o processo de troca $S \leftrightarrow As$, entre o dímero de *As* da superfície, e o *S* da subcamada, também é um processo energeticamente não favorável; a energia total do sistema aumenta de 1.17 eV/(2x2) com este processo de troca. A estrutura formada (*GaAs:SAs:S(0.5)*) apresenta meia monocamada de *S* sobre uma monocamada de *S* (50%) e *As* (50%), e não verificamos a dimerização dos átomos de *S* da superfície. As distâncias de ligação com os átomos da subcamada são iguais a $d_{S-As}=2.22 \text{ \AA}$ e $d_{S-S}=2.18 \text{ \AA}$, e a soma dos raios de covalência resulta em 2.22 $\text{\AA}$ e 2.08 $\text{\AA}$ respectivamente, indicando que as ligações *S-As* apresentam um caráter covalente. Lembramos que antes do processo de troca a distância d_{S-As} era igual a 2.30 $\text{\AA}$. Assim o caráter covalente da ligação é incrementado com a troca $S \leftrightarrow As$, apesar deste processo de troca não ser energeticamente favorável.

Semelhante à superfície *GaAs:Se*, a formação da superfície *GaAs:S*, com o *S* ligado à uma subcamada de *Ga*, é atribuída também a um processo de troca $As \leftrightarrow S$, onde os átomos de *As* da superfície são trocados pelos átomos de *S* que são adsorvidos [85, 91, 92], formando predominantemente ligações *Ga-S*, com o *S* ocupando sítios de *As*. Os nossos resultados teóricos também concordam com tal comportamento, já que (no sentido inverso) a passagem de meia monocamada de *S* da superfície para a subcamada, ocupando sítios de *As*, $GaAs : SAs : S(0.5) \rightarrow GaAs : S : As(0.5)$, é um processo energeticamente favorável. Porém, como a energia de coesão do *As*₂ sobre a superfície *GaAs:S*, é 0.54 eV/(2x2) maior do que a energia de coesão do *As*₂ num "bulk" de *As*, é pouco provável que o *As* desorva da superfície, mesmo à temperaturas

relativamente altas. Este fato pode levar à formação de algum tipo de liga ou amorfo de As e S sobre a superfície de $GaAs:S$, como foi sugerido por Lu e Graham [91], onde é observado uma estrutura formada por sulfeto de arsênico (desordenado), sobre uma monocamada de S ligado à uma subcamada de Ga , em uma estrutura 1×1 . A não dimerização do As , para a estrutura $GaAs:S:As(0.5)$, deve contribuir para a formação desta estrutura desordenada sobre o S , já que é maior o número de ligações pendentes do As da superfície.

Podemos resumir os processos de adsorção e troca de uma molécula de As_2 sobre as superfícies de $GaAs:Te$, $GaAs:Se$ e $GaAs:S$. Os resultados destes processos estão representados na tabela abaixo:

Tabela 3.1: *Energias de adsorção ($E^{Ad.}$) e troca (E^{troca}) de uma molécula de As_2 sobre as superfícies de $GaAs:Te$, $GaAs:Se$ e $GaAs:S$, com reconstrução 2×2 . Na tabela, d_{As-As} representa a distância entre os átomos de As adsorvidos, $E^{deform.}$ representa a energia de deformação da molécula, $E^{inter.}$ representa a energia devido às trocas de cargas entre a molécula e a superfície.*

Estrutura	E^{Ad} [eV/dímero]	d_{As-As} [Å]	$E^{deform.}$ [eV/dímero]	$E^{inter.}$ [eV/dímero]	E^{troca} [eV/ 2×2]
$GaAs:Te$	-1.92	2.37	0.82	-2.74	-0.11
$GaAs:Se$	-2.48	2.51	1.75	-4.23	0.84
$GaAs:S$	-3.14	3.93	4.36	-7.50	1.17

Da tabela acima verificamos que em todos os casos a adsorção de uma molécula de As_2 sobre a superfície de $GaAs$ (001), coberta com Te , Se ou S , é um processo exotérmico, sendo a energia de adsorção maior, em valor absoluto, para a superfície terminada em S e menor para a superfície terminada em Te . Podemos inferir a partir destes resultados, que a molécula de As_2 fica mais ligada à superfície de S , que apresenta uma maior diferença de eletronegatividade e um menor raio de covalência em relação ao As , e menos ligada ao Te , que apresenta uma menor diferença de eletronegatividade e um maior raio de covalência (também em relação ao As). A adsorção sobre o Se é um caso intermediário, apresentando praticamente os mesmos valores de eletronegatividade e raio de covalência do As .

Utilizando células com reconstrução 4×2 comparamos o efeito de repulsão entre os dímeros de As sobre a superfície de Se e de S , de forma a verificar o mesmo efeito que ocorre sobre a superfície de Te . Inicialmente

Figura 3.12: Vista lateral da superfície $\text{GaAs:Se(S)} (001)$, 4×2 , coberta com dois dímeros de As (esfera branca) (cobertura de 50%), colocados em sítios vizinhos, figura superior. Abaixo, a mesma superfície, com os dímeros colocados em sítios alternados. As esferas pretas representam os átomos de Ga , e as esferas cinzas os átomos de Se(S) .

colocamos os dois dímeros de As em sítios vizinhos; em seguida colocamos os dímeros em sítios alternados, figura 3.12. Verificamos que ao afastarmos os dímeros, a energia total do sistema é reduzida em $0.56 \text{ eV}/(4 \times 2)$ e $0.64 \text{ eV}/(4 \times 2)$ para as superfícies de Se e de S , respectivamente. Apresentando portanto, uma redução na energia total menor do que no caso da superfície de Te , onde a redução da energia total da superfície é igual a $0.83 \text{ eV}/(4 \times 2)$. Este resultado indica uma repulsão menos intensa entre os dímeros de As sobre a superfície de Se e de S , do que sobre a superfície de Te .

A superfície de $\text{Se} (4 \times 2)$ com os dímeros em sítios vizinhos apresenta uma distância de ligação entre os átomos de As , que formam os dímeros, igual a $2.32 \text{ \AA}$. Ao afastarmos os dímeros, esta distância passa para $2.45 \text{ \AA}$. A distância entre os planos de As a superfície e o plano de Se da subcamada passa de $1.50 \text{ \AA}$ para $1.26 \text{ \AA}$, indicando uma maior interação entre os dímeros e a superfície de Se quando os dímeros estão afastados. O mesmo efeito é verificado na superfície de $\text{S} (4 \times 2)$, quando os dímeros estão dispostos em sítios vizinhos, a distância de ligação entre os átomos de As , que formam os dímeros, é igual a $2.33 \text{ \AA}$, e quando afastados, esta distância passa para $3.89 \text{ \AA}$. A distância entre o plano de As da superfície, e o plano de S da subcamada, passa de $1.45 \text{ \AA}$ para

0.91 Å, ao afastarmos os dímeros, novamente indicando uma maior interação entre os dímeros de *As* e a superfície de *S*.

3.3 Adsorção de uma segunda molécula de As_2

De forma semelhante à superfície de *Te*, *GaAs:Te*, estudamos a adsorção de uma segunda molécula de As_2 sobre o *Se* coberto por meia monocamada de *As*, *GaAs:Se:As(0.5)*, e também sobre uma superfície de *S*, coberta com meia monocamada de *As*, *GaAs:S:As(0.5)*, numa reconstrução 2×2 .

Inicialmente calculamos a energia de adsorção, onde obtivemos -0.45 eV/dímero e 1.14 eV/dímero, para as superfícies de *Se*, *GaAs:Se:As(0.5)*, e de *S*, *GaAs:S:As(0.5)*, respectivamente. Desta forma a adsorção de uma molécula de As_2 sobre a superfície *GaAs:Se:As(0.5)* é um processo exotérmico, resultando numa superfície de *Se* coberta com uma monocamada de *As*, *GaAs:Se:As(1.0)*. O mesmo não ocorre para a superfície de *S*, onde a adsorção de uma segunda molécula de As_2 é um processo endotérmico. Portanto, é pouco provável a adsorção da segunda molécula de As_2 , formando-se uma monocamada de *As* sobre uma superfície de *S*, *GaAs:S:As(1.0)*.

Na configuração de equilíbrio, para a estrutura *GaAs:Se:As(1.0)*, verificamos a formação de dímeros de *As*, com uma distância de ligação entre os átomos de *As*, que formam os dímeros, igual a 2.09 Å e 2.41 Å. Formando assim dímeros assimétricos (não equivalentes), semelhante à estrutura *GaAs:Te:As(1.0)*, com o dímero de menor comprimento de ligação posicionado a 1.34 Å acima do dímero de maior comprimento de ligação. Comparando-se as configurações de equilíbrio da estrutura *GaAs:Se:As(0.5)* e *GaAs:Se:As(1.0)*, isto é, antes e depois da adsorção da segunda molécula de As_2 , verificamos que a adsorção desta segunda molécula diminui a distância de ligação do primeiro dímero em 0.10 Å e o plano formado por estes dímeros sobe de 0.09 Å em relação à subcamada de *Se*. Tal comportamento é esperado, já que à medida que o dímero se afasta do plano da superfície (*Se*), sobre o qual está adsorvido, este fica menos ligado à superfície, procurando recuperar a configuração de molécula livre, onde a distância entre os átomos de *As* é igual a 2.08 Å. Quanto ao segundo dímero de *As*, a distância de equilíbrio é igual a 2.09 Å, portanto praticamente não interage com a superfície ficando a uma distância de 2.70 Å acima do plano de *Se*, o que justifica a pequena deformação que o dímero sofre em relação à molécula livre.

Apesar da energia de adsorção da segunda molécula de As_2 , sobre o

$GaAs:Se:As(0.5)$, indicar que o processo é exotérmico, -0.46 eV/dímero, esta energia é muito maior do que a energia de coesão da molécula de As_2 numa fase de "bulk" (romboédrica). A formação de algum tipo de aglomerado de As sobre o Se , passa a ser energeticamente bastante favorável, pois esta segunda molécula fica muito pouco ligada à superfície. Como no caso da superfície de Te , verificamos que a presença de uma subcamada de Se evita a adsorção de moléculas de As_2 em sítios vizinhos, o que é confirmado através dos cálculos utilizando uma reconstrução 4×2 para o Se , apresentado na seção anterior, evitando portanto a formação de aglomerados de As sobre a superfície.

A formação de aglomerados de As pode também ser evitada através de um processo de troca $As \leftrightarrow Se$, onde um dímero de As da superfície troca de sítio com um par de átomos de Se da subcamada. Este processo de troca é energeticamente favorável, onde a energia total do sistema é reduzida de -0.82 eV/(2×2), ficando a superfície e a subcamada formada por meia monocamada de Se e meia monocamada de As , $GaAs:SeAs:SeAs$.

Na configuração de equilíbrio a distância entre os átomos de As dimerizados, da superfície, é igual a 2.65 Å, e entre os átomos de Se , que apresentam uma pequena dimerização, é igual a 3.41 Å, o que correspondem à deformações de 33% e 14%, respectivamente, em relação às posições "zincblend". Também verificamos uma forte interação entre os dímeros de As e de Se , que apresentam uma distância entre si de 2.42 Å, o que corresponde à uma deformação de 38% em relação à estrutura "zincblend". A distância de ligação entre o As e o Se é reduzida após a troca $As \leftrightarrow Se$, passando de 2.49 Å para 2.34 Å. A soma dos raios de covalência vale 2.32 Å; portanto o caráter covalente da ligação é incrementado com a troca.

Como no caso da superfície de Te , verificamos uma dependência entre a energia liberada com a troca $As \leftrightarrow Se$, e a cobertura de As (θ_{As}) sobre o Se . Para $\theta_{As}=0.5$ o processo de troca não é exotérmico; a energia total do sistema aumenta de 0.84 eV/(2×2). Ao passarmos para $\theta_{As}=1.0$, o processo de troca passa a ser exotérmico, onde a energia total do sistema reduz de 0.82 eV/(2×2). Portanto, a troca $As \leftrightarrow Se$ é incrementada com o aumento da concentração de As sobre a superfície de Se .

Na seqüência verificamos a possibilidade de uma segunda troca $As \leftrightarrow Se$, ficando desta forma todo o Se na superfície e a subcamada formada por átomos de As , $GaAs:As:Se(1.0)$. Este processo não é exotérmico acarretando um aumento de energia de 0.75 eV/(2×2). Os átomos de Se da superfície apresentam uma pequena dimerização, com uma distância interatômica de 3.58 Å, o que equivale à uma deformação de 9.3% em relação à estrutura não dimerizada. A distância de ligação entre os átomos de Se da superfície,

com o *As* da subcamada, é igual a 2.49 Å, indicando um caráter parcialmente ionônico para estas ligações, e também apresentando um valor de distância um pouco maior se comparado com os resultados obtidos por Ohno [40], 2.38 Å. Portanto, podemos afirmar que na segregação do *Se*, *GaAs:As:Se(1.0)*, para a superfície de crescimento, através de um processo de troca de dímeros, entre primeiros vizinhos, somente parte do *Se* segrega para a superfície; e outra parte fica "presa" na superfície inicial, numa proporção de 50%, permitindo desta forma, a construção de estruturas com dopagem tipo delta de *Se*, [95, 96].

É interessante comparar as energias totais das estruturas *GaAs:Se:As(1.0)* e *GaAs:As:Se(1.0)*, superfície formada por uma monocamada de *As* sobre o *Se*, e superfície formada por uma monocamada de *Se* sobre o *As*, respectivamente. Verificamos que a estrutura *GaAs:As:Se(1.0)* apresenta uma energia total 0.08 eV/(2x2) mais baixa do que a estrutura *GaAs:Se:As(1.0)*. Portanto, a estrutura com todos os átomos de *Se* na superfície de crescimento é uma fase energeticamente mais favorável, em relação a fase em que todo o *Se* fica na subcamada e coberto por uma monocamada de *As*. Porém, tal fase (*GaAs:As:Se(1.0)*) é pouco provável de ocorrer devido a existência de uma fase intermediária (*GaAs:SeAs:SeAs*), que é energeticamente mais favorável.

Apesar da formação da estrutura *GaAs:S:As(1.0)*, através da adsorção de uma segunda molécula de *As₂* sobre a superfície *GaAs:S:As(0.5)*, não ser um processo exotérmico, verificamos a configuração de equilíbrio desta estrutura. Os átomos de *As* da superfície dimerizam, com a distância interatômica igual a 2.50 Å e 2.41 Å, com o dímero de maior comprimento 0.04 Å abaixo do dímero de menor comprimento, seguindo a mesma tendência das estruturas, *GaAs:Te:As(1.0)* e *GaAs:Se:As(1.0)*.

Na sequência verificamos o processo de troca $As \leftrightarrow S$, entre um dímero de *As* da superfície e um par de átomos de *S* da subcamada. O processo é exotérmico, com uma redução na energia total de 1.85 eV/(2x2). Na configuração de equilíbrio, a superfície e a subcamada são formadas por meia monocamada de *As* e meia monocamada de *S*, onde os átomos de *As* dimerizam, com uma distância de equilíbrio igual a 2.64 Å, e os átomos de *S* não apresentam nenhuma dimerização. Verificamos também uma interação atrativa entre o dímero de *As* e os átomos de *S* da superfície, com uma distância de equilíbrio igual a 3.22 Å, que corresponde à uma deformação de 18 % em relação à estrutura "zincblend".

Em seguida verificamos a possibilidade de uma segunda troca $As \leftrightarrow S$, ficando desta forma todo o *S* na superfície sobre uma monocamada de *As*. Obtivemos um aumento na energia total de 0.06 eV/(2x2), indicando que tal processo não é energeticamente favorável. Porém, o aumento da energia total

do sistema com esta segunda troca é uma ordem de grandeza menor do que no caso das superfícies de *Te* e de *Se*.

Os processos de adsorção e troca de uma molécula de As_2 sobre as superfícies de *Se* e *S* estão representadas nas figuras 3.13 e 3.14.

Na tabela abaixo apresentamos um resumo dos resultados da adsorção e troca de uma e duas moléculas de As_2 apresentadas nesta seção:

Tabela 3.2: *Energia de adsorção da segunda molécula de As_2 ($E^{Ad.}$) sobre as superfícies de $GaAs:Te$, $GaAs:Se$ e $GaAs:S$, e a variação da energia total devido aos processos de troca entre os átomos de As , adsorvidos, e os átomos de Te , Se e S da subcamada ($E^{1^o-troca}$ e $E^{2^o-troca}$).*

Estrutura	E^{Ad} [eV/dímeros]	$E^{1^o-troca}$ [eV/2x2]	$E^{2^o-troca}$ [eV/2x2]
$GaAs:Te$	-0.21	-1.16	0.77
$GaAs:Se$	-0.46	-0.82	0.75
$GaAs:S$	1.34	-1.85	0.06

Comparando de forma geral os resultados obtidos para os processos de adsorção e troca, de uma e duas moléculas de As_2 sobre as superfícies de $GaAs:Te$, $GaAs:Se$ e $GaAs:S$, verificamos que o As_2 fica mais ligado à camada de *S*, que apresenta uma maior diferença de eletronegatividade, em relação ao *As*, e fica menos ligado à camada de *Te*, que apresenta uma menor diferença de eletronegatividade em relação ao *As*. Esta maior ou menor interação entre a molécula e a superfície está diretamente relacionada com uma maior ou menor deformação da molécula, em relação à sua configuração de equilíbrio. Quanto aos processos de troca entre o As_2 adsorvido e os átomos da subcamada, *Te*, *Se* e *S*, verificamos que a troca é energeticamente favorável somente para a subcamada de *Te*, enquanto que para as subcamadas de *Se* e *S* verificamos um aumento da energia total do sistema. Este aumento da energia (passando de um processo energeticamente favorável, para o *Te*, para um processo energeticamente não favorável, para o *Se* e *S*), também proporcional a diferença de eletronegatividade entre os átomos da superfície e o átomo de *As*. Este comportamento confirma a ação surfactante de *Te*, bem como a formação de uma ou várias monocamadas de *Se* ou de *S*, sobre o $GaAs$ (001), através de um processo de troca $As \leftrightarrow \{Se, S\}$, onde os átomos de *Se* ou *S* ocupam os sítios de *As*. Quanto ao processo de adsorção de uma segunda molécula de As_2 , verificamos que este processo é exotérmico somente para as superfícies de

Figura 3.13: Diagrama dos passos de adsorção e troca de uma molécula de As_2 sobre uma superfície de $GaAs:Se$ (001).

Te e de Se, porém o valor obtido para a energia de adsorção indica um processo de adsorção física, isto é, sem uma significativa interação química entre a superfície e a molécula de As_2 . Enquanto que a adsorção da segunda molécula de As_2 sobre a superfície de S, é um processo endotérmico.

Figura 3.14: Diagrama dos processos de adsorção e troca de uma molécula de As_2 sobre uma superfície de $GaAs:S(001)$.

Capítulo 4

Interface GaAs/Si(Ge)/AlAs

Dentro do estudo das interfaces, realizados nos capítulos anteriores, estudamos a estabilidade, a estrutura eletrônica, e a influência da presença do *Te*, no valor do VBO da interface *GaAs/InAs*. Utilizando-se os mesmos procedimentos de cálculos, neste capítulo procuraremos determinar a influência do *Si* e do *Ge*, no valor do VBO da interface *GaAs/AlAs*, em função da ordem de crescimento dos materiais. Para uma concentração de uma monocamada de *Si* ou de *Ge*. Alguns resultados experimentais indicam uma variação de 0.4 eV a 0.6 eV no valor do VBO [97, 99, 100, 101], devido a inclusão de *Si* ou *Ge* na interface *GaAs/AlAs*. Nestes mesmos trabalhos experimentais, é verificado que esta variação no VBO está intimamente relacionada com a ordem de crescimento dos materiais, isto é, se *AlAs* é crescido sobre o *GaAs* (001), *AlAs/Si(Ge)/GaAs*, ou se o *GaAs* é crescido sobre o *AlAs* (001), *GaAs/Si(Ge)/AlAs*. Alguns resultados teóricos de Peressi e col. [98] apresentam uma boa concordância com as medidas experimentais de VBO, em função da ordem de crescimento dos materiais e a concentração de *Si(Ge)* na interface. Porém, para concentrações maiores do que meia monocamada de *Si(Ge)*, os resultados experimentais indicam uma saturação do VBO, enquanto que os resultados teóricos apresentam um comportamento quase linear com a concentração de *Si(Ge)*, divergindo dos resultados experimentais. Um recente trabalho experimental de Chambers e Tran [103], propõe que a formação de ligações *Si-III* e *Si-V* seja responsável pela saturação do VBO com a concentração de *Si* na interface.

Desta forma, calculamos o VBO para as interfaces *GaAs/Si(Ge)/AlAs* e *AlAs/Si(Ge)/GaAs*, isto é, para a interface com o *GaAs* crescido sobre o *AlAs* (001), com uma monocamada de *Si* ou de *Ge* entre os materiais, e para a interface com o *AlAs* crescido sobre *GaAs* (001), com uma monocamada de *Si* ou de

Ge entre os materiais, respectivamente. Quanto a dependência do VBO com a ordem de crescimento dos materiais, partimos da hipótese de que quando é depositado o *AlAs* sobre *GaAs* (001), com uma monocamada de *Si* ou de *Ge* na interface, os átomos de *Si(Ge)* tenderão a segregar para as camadas de *AlAs*, isto é, na direção da superfície de crescimento. De forma análoga quando *GaAs* é depositado sobre o *AlAs* (001), os átomos de *Si* ou *Ge* procurarão segregar para as camadas de *GaAs*. A segregação do *Si* para a superfície de crescimento foi verificada nos trabalhos experimentais de Brandt e col. [104], no crescimento do *GaAs* sobre o *GaAs* (001) coberto com *Si*. Neste mesmo trabalho foi verificada a formação de defeitos do tipo: Si_{Ga} , Si_{As} , $Si - X$ (defeitos complexos) e a formação de pares $Si_{Ga} - Si_{As}$. Onde este último tipo de defeito torna-se mais evidente com o aumento da concentração de *Si*, aproximando-se de uma monocamada epitaxial de *Si*.

Baseado nesses resultados, para a simulação da interface, *AlAs/Si(Ge)/GaAs*, consideramos meia monocamada de *Si(Ge)* ocupando sítios de *Ga* ou *Al*, Si_{Ga} ou $Si_{Al}(Ge_{Al})$, e meia monocamada de *Si(Ge)* ocupando os sítios de *As*, $Si_{As}(Ge_{As})$, imersos nas camadas de *AlAs* vizinhas à interface, Si_{As}^{AlAs} (Ge_{As}^{AlAs}). Para a interface *GaAs/Si(Ge)/AlAs*, consideramos novamente meia monocamada de *Si(Ge)* ocupando sítios de *Ga* ou *Al*, e meia monocamada de *Si(Ge)* ocupando sítios de *As* imersos nas camadas de *GaAs* vizinhas à interface, Si_{As}^{GaAs} (Ge_{As}^{GaAs}). Evidentemente a segregação do *Si* ou de *Ge* é maior do que duas monocamadas, porém a sua concentração deve ir reduzindo à medida que nos afastamos da região da interface entre os materiais. Portanto, consideramos que somente os átomos de *Si* ou de *Ge* das primeiras monocamadas, vizinhas à interface, têm uma influência significativa na variação do VBO, através da formação de defeitos de Si_{Ga} , $Si_{As}(Ge_{As})$, $Si_{Al}(Ge_{Al})$ e a formação de pares, $Si_{Ga} - Si_{As}$ e $Si_{Al} - Si_{As}(Ge_{Al} - Ge_{As})$.

Os cálculos foram realizados utilizando-se uma supercélula com periodicidade $n=5$, conforme a figura 4.1. No plano (001) utilizamos uma reconstrução 2×1 , a fim de considerar 2 átomos de *Si(Ge)*, na interface *GaAs/AlAs*, possibilitando a formação de defeitos do tipo, Si_{Ga} , Si_{Al} , Si_{As} e pares $Si_{Ga,Al} - Si_{As}$. Para a integração da primeira zona de Brillouin utilizamos um conjunto de dois pontos especiais, e uma energia de corte de 12 Ry para a expansão das ondas planas. As relaxações foram feitas até os segundos vizinhos em torno dos átomos de *Si(Ge)*, e consideramos força "nula" valores menores do que 5×10^{-5} unidade atômicas. A determinação do VBO foi feita utilizando-se o procedimento proposto por Baroni e col [105]:

$$\Delta E_v = [E_v - V]_{GaAs} - [E_v - V]_{AlAs} + [\bar{V}_{GaAs} - \bar{V}_{AlAs}], \quad (4.1)$$

Figura 4.1: Vista lateral da supercélula utilizada para o cálculo da interface $AlAs/Si/GaAs$ ($AlAs$ depositado sobre o $GaAs$, com uma monocamada de Si entre os materiais), formando Si_{Ga} e Si_{As}^{AlAs} . A esferas pretas representam os átomos de As , as esferas brancas os átomos de Al , as esferas cinza-escuros os átomos de Ga , e os átomos de $Si(Ge)$ estão representados pelas esferas cinza-claros.

já citado nos capítulos anteriores. A partir da equação acima verificamos que a variação do VBO, com a inclusão de Si ou Ge , é atribuída à variação no último termo do lado direito da equação, que é uma medida do dipolo na interface entre os materiais, devido às trocas de cargas nesta região.

4.1 Interface $AlAs/GaAs$

Inicialmente determinamos o VBO da interface $AlAs/GaAs$, sem a presença de $Si(Ge)$. Obtivemos um VBO de 0.39 eV, o que está em boa concordância com algumas medidas experimentais, por exemplo, 0.42 eV obtido por Sorba e col. [101] e 0.39 eV obtido por Katnani e col [106]. Apresenta também uma boa concordância com alguns resultados teóricos como, 0.45 eV obtido por Bylander e Kleinmann [107] e 0.41 eV obtido por Zhang e col. [108]. Por outro lado Dandrea e col. [109] obtiveram teoricamente um VBO de 0.49 eV. Na figura 4.2 apresentamos um esquema do perfil das faixas de energia para esta interface. A decontinuidade do fundo da faixa de condução, "conduction-band-offset" (CBO), foi obtido somando-se os valores experimentais das faixas proibidas ("gap") de cada um dos materiais. Este procedimento é justificado devido à deficiência da teoria do funcional densidade, em dar uma boa estimativa da largura da faixa proibida dos materiais. Na figura 4.3 apresentamos a variação da densidade de carga, relativa aos respectivos materiais puros ($GaAs$ e $AlAs$), com a formação da interface $AlAs/GaAs$. Verificamos que as trocas de carga ocorrem numa região bastante restrita à interface, e o sentido das trocas é das camadas de $AlAs$ para as camadas de $GaAs$, o que está de acordo com os resultados obtidos por Bylander e Kleinmann [107].

Figura 4.2: Diagrama do perfil das faixas de energia para a interface AlAs/GaAs . Os valores estão dados em eV.

Figura 4.3: Alteração na densidade de carga no GaAs e no AlAs , após a formação da interface AlAs/GaAs .

Figura 4.4: Vista lateral da interface $AlAs/Si(Ge)/GaAs$, com a segregação de átomos de Si para as camadas de $AlAs$. As esferas pretas representam os átomos de As , as esferas brancas os átomos de Al , as esferas cinza-escuros os átomos de Ga , e os átomos de $Si(Ge)$ estão representados pelas esferas cinza-claros.

4.2 Interface $AlAs/Si(Ge)/GaAs$

Com a inclusão de uma monocamada de Si (Ge) entre os materiais, esperamos a segregação destes elementos para as camadas de $AlAs$, conforme argumentado no início deste capítulo. A topologia das interfaces estão representadas nas figuras 4.1 e 4.4, para o caso da interface com Si .

A interface da figura 4.1, apresenta o Si_{Ga} e o outro átomo de Si ocupando um sítio de As imerso nas camadas de $AlAs$ vizinhas à interface, Si_{As}^{AlAs} . Para esta estrutura obtivemos um VBO de 0.22 eV, e na figura 4.5 apresentamos o perfil das faixas de energia. Nos trabalhos experimentais de Sorba e col. foi verificado um VBO de aproximadamente 0.08 ± 0.07 eV [97] e 0.05 ± 0.07 eV [101], enquanto que Bratina e col [99] obtiveram um VBO de 0.10 ± 0.08 eV. Neste caso, apesar do nosso resultado seguir a tendência de uma redução de VBO com a inclusão do Si , quando $AlAs$ é depositado sobre o $GaAs$ (001), o valor calculado está fora do intervalo de erro das medidas experimentais.

Em seguida determinamos o VBO para a interface indicada na figura 4.4, onde temos Si_{Al} e Si_{As}^{AlAs} , também sem a formação de pares $Si-Si$. Neste caso, os dois átomos de Si estão imersos nas camadas de $AlAs$. Obtivemos um VBO de 0.18 eV, o que está mais próximo dos resultados experimentais de Sorba [97] e Bratina [99], neste caso dentro do intervalo de erro experimental. Na figura 4.6 apresentamos o perfil das faixas de energia.

Figura 4.5: Perfil das faixas de energia da interface AlAs/Si/GaAs, com a formação de Si_{Ga} e $\text{Si}_{\text{AlAs}}^{\text{AlAs}}$, com parte de Si segregado para as camadas de AlAs vizinhas à interface. Os valores estão dados em eV.

Figura 4.6: Perfil das faixas de energia da interface AlAs/Si/GaAs, com a formação de Si_{Al} e $\text{Si}_{\text{As}}^{\text{AlAs}}$, com parte de Si segregado para as camadas de AlAs vizinhas à interface. Os valores estão dados em eV.

Calculamos também o VBO para a interface GaAs/Si/AlAs, onde o GaAs é depositado sobre o AlAs (001), coberto por uma monocamada de Si. Nesta situação o Si irá migrar para as camadas de GaAs. As estruturas calculadas estão indicadas nas figuras 4.7 e 4.8. Na figura 4.7, verificamos a formação de pares $\text{Si}_{\text{Ga}} - \text{Si}_{\text{As}}^{\text{GaAs}}$ e obtivemos um VBO de 0.59 eV. Sorba e col. obtiveram um VBO de aproximadamente 0.70 ± 0.08 eV [101] e 0.67 ± 0.07 eV [97] e Bratina e col. obtiveram também 0.67 ± 0.08 eV, indicando uma razoável concordância entre os nossos resultados e os resultados experimentais, e seguindo a tendência de aumento do VBO com a deposição do GaAs sobre o AlAs (001), com Si. Para a interface da figura 4.8, onde também ocorre a formação de pares $\text{Si}_{\text{Al}} - \text{Si}_{\text{As}}^{\text{GaAs}}$, obtivemos um VBO de -0.63 eV, apresentando uma melhor concordância com os resultados experimentais. Na figura 4.9, apresentamos o perfil das faixas de energia para este caso.

Devido ao tipo de reconstrução utilizada na interface, (2x1), ao segregarmos os átomos de Si para as camadas de GaAs, ocorre a formação de pares Si-Si, enquanto que para o Si segregado para as camadas de AlAs (dentro do nosso modelo), não ocorre a formação de pares Si-Si. Portanto, verificamos em seguida se a variação do VBO, que é atribuído ao aumento (redução) do dipolo da interface, é devida à formação (ou a não formação) destes pares. Para isto, calculamos uma interface com reconstrução 1x2, invertendo a formação dos

Figura 4.7: Vista lateral da interface GaAs/Si/AlAs, com a segregação de átomos de Si para as camadas de GaAs. As esferas pretas representam os átomos de As, as esferas brancas os átomos de Al, as esferas cinza-escuros os átomos de Ga, e os átomos de Si(Ge) estão representados pelas esferas cinza-claros.

Figura 4.8: Vista lateral da interface GaAs/Si/AlAs, com a segregação de átomos de Si para as camadas de GaAs. As esferas pretas representam os átomos de As, as esferas brancas os átomos de Al, as esferas cinza-escuros os átomos de Ga, e os átomos de Si(Ge) estão representados pelas esferas cinza-claros.

Figura 4.9: Perfil das faixas de energia da interface GaAs/Si/AlAs, com a formação de Si_{Al} e $\text{Si}_{\text{As}}^{\text{GaAs}}$, com parte de Si segregado para as camadas de GaAs vizinhas à interface. Os valores estão dados em eV.

Figura 4.10: Vista lateral da interface $AlAs/Si/GaAs$, com a segregação de átomos de Si para as camadas de $AlAs$. Com a formação de pares $Si_{Ga} - Si_{As}^{AlAs}$. As esferas pretas representam os átomos de As , as esferas brancas os átomos de Al , as esferas cinza-escuros os átomos de Ga , e os átomos de $Si(Ge)$ estão representados pelas esferas cinza-claros.

pares. Isto é, para o $AlAs/Si/GaAs$, a segregação do Si que é no sentido das camadas de $AlAs$, leva agora à formação de pares $Si_{Ga} - Si_{As}^{AlAs}$, figura 4.10. Para o $GaAs/Si/AlAs$, onde a segregação acontece no sentido das camadas de $GaAs$, porém sem a formação de pares $Si-Si$, figura 4.11. Obtivemos um valor de VBO igual a 0.25 eV para a interface $AlAs/Si/GaAs$, e 0.60 eV para a interface $GaAs/Si/AlAs$, o que concorda bem com os resultados (calculados) anteriores, onde a formação dos pares era invertida. Portanto, o aumento ou a redução do dipolo da interface não é devido a formação (ou a não formação) de pares $Si-Si$.

A partir das figuras 4.1 e 4.4, referente à interface $AlAs/Si/GaAs$, onde verificamos uma redução do dipolo da interface (reduzindo o VBO), podemos inferir que esta redução do dipolo é indiferente quanto à ocupação do Si nos sítios de valência III, os sítios de Ga ou Al . O mesmo acontece com a interface $GaAs/Si/AlAs$. Desta forma, a diferença básica entre estas estruturas é a posição do Si que ocupa os sítios de As . Verificamos que o dipolo (da interface) aumenta ou diminui com a ordem das posições dos planos de Si na interface. Assim, deslocando-se no sentido das camadas de $GaAs$ para as camadas de $AlAs$, o dipolo aumenta quando passamos primeiro por um plano que contém Si_{As}^{GaAs} , e em seguida ao plano com Si_{Ga} ou Si_{Al} , isto é, quando o Si_{As} está imerso nas camadas de $GaAs$ vizinhas à interface. No caso contrário, verificamos uma redução do dipolo, quando encontramos primeiro um plano de Si_{Ga} ou Si_{Al} , e em seguida um plano de Si_{As}^{AlAs} . Neste caso o Si está imerso

Figura 4.11: Vista lateral da interface $GaAs/Si/AlAs$, com a segregação de átomos de Si para as camadas de $GaAs$. Sem a formação de pares $Si-Si$. As esferas pretas representam os átomos de As , as esferas brancas os átomos de Al , as esferas cinza-escuros os átomos de Ga , e os átomos de $Si(Ge)$ estão representados pelas esferas cinza-claros.

nas camadas de $AlAs$ próximo da interface.

Baseado nos mesmos procedimentos de cálculo, determinamos a variação do VBO com a inclusão de uma monocamada de Ge entre o $AlAs$ e o $GaAs$, e a sua dependência com a ordem de crescimento dos materiais.

Para a interface $GaAs/Ge/AlAs$, semelhante à figura 4.8, onde esperamos a segregação do Ge para as camadas de $GaAs$, formando Ge_{Al} e Ge_{As}^{GaAs} imerso nas camadas de $GaAs$ próximo à interface, obtivemos um VBO de 0.59 eV. Resultados experimentais de Bratina e col. [99], indicam um VBO de 0.75 ± 0.08 eV, para uma deposição de 1.1 monocamada de Ge .

No caso da interface $AlAs/Ge/GaAs$, onde o Ge irá procurar segregar para as camadas de $AlAs$, semelhante à figura 4.4, formando Ge_{Al} e Ge_{As}^{AlAs} , obtivemos um VBO de 0.19 eV, apresentando uma melhor concordância com os resultados experimentais de Bratina [99], 0.18 ± 0.08 eV. O perfil das faixas de energia está indicado na figura 4.12. Portanto, podemos afirmar que a variação do VBO com a ordem de crescimento dos materiais, no caso do Ge , segue o mesmo comportamento do caso do Si , isto é, o Ge segrega para as camadas de $GaAs$, na estrutura $GaAs/Ge/AlAs$, aumentando o VBO, devido ao Ge_{As} imerso nas camadas de $GaAs$. O VBO é reduzido quando o Ge segrega para as camadas de $AlAs$, na estrutura $AlAs/Ge/GaAs$, devido ao Ge_{Al} imerso nas camadas de $AlAs$.

A partir dos resultados obtidos, podemos inferir que a dependência entre o VBO da interface $GaAs/Si(Ge)/AlAs$ e a ordem de crescimento dos

Figura 4.12: Perfil das faixas de energia da interface AlAs/Ge/GaAs, com a formação de Ge_{Al} e $\text{Ge}_{\text{As}}^{\text{AlAs}}$, com parte de Ge segregado para as camadas de AlAs vizinhas à interface. Os valores estão dados em eV.

materiais, para uma concentração de uma monocamada de Si ou de Ge , na interface GaAs/AlAs , é devido a segregação do $\text{Si}(\text{Ge})$ na direção da superfície de crescimento, resultando na formação de Si_{Ga} , Si_{Al} , Si_{As} e de pares $\text{Si}_{\text{Ga,Al}} - \text{Si}_{\text{As}}$. Verificamos um aumento do VBO, em relação à interface GaAs/AlAs , quando o Si_{As} está ocupando um sítio de As que está ligado às camadas de GaAs , $\text{Si}_{\text{As}}^{\text{GaAs}}$. Por outro lado, o VBO é reduzido quando o Si_{As} está ocupando um sítio de As, ligado às camadas de AlAs, $\text{Si}_{\text{As}}^{\text{AlAs}}$. O mesmo efeito ocorre para o Ge. Também podemos inferir que o aumento ou a redução do VBO é indiferente quanto a ocupação, pelo Si ou pelo Ge, dos sítios de cátions, Ga ou Al, bem como a formação ou a não formação de pares Si-Si.

Capítulo 5

Conclusões

Utilizando-se métodos de primeiros princípios, realizamos a simulação dos processos de adsorção e troca de uma molécula de As_2 e dos átomos de In , sobre o $GaAs$ (001), coberto com uma e com meia monocamada de Te , procurando entender os mecanismos envolvidos na sua ação surfactante no crescimento epitaxial do $InAs$ sobre o $GaAs$ (001). Nossos resultados indicam que a presença de uma monocamada de Te , sobre o $GaAs$ (001), leva à uma interação repulsiva entre os dímeros de As adsorvidos, evitando a formação de aglomerados de As na superfície. Em seguida realizamos uma troca $As \leftrightarrow Te$, entre os dímeros de As da superfície, e os átomos de Te da subcamada. Verificamos que somente uma parte do Te , meia monocamada, segrega para a superfície de crescimento. Portanto, partindo-se de uma monocamada de Te sobre o $GaAs$ (001), terminado em Ga , e baseado num processo de troca $As \leftrightarrow Te$ entre primeiros vizinhos, somente parte do Te irá segregar para a superfície de crescimento, reduzindo a energia livre do sistema. A outra parte do Te ficará presa na interface entre os materiais, dando origem à uma estrutura tipo delta de Te .

Através do cálculo da energia de formação da interface $GaAs/InAs$ com a presença do Te entre os materiais, obtivemos uma energia de formação positiva, indicando que esta estrutura não é energeticamente estável. Em seguida através do cálculo da energia de formação relativa, para uma estrutura formada por uma monocamada de $InAs$, sobre o $GaAs$ (001), colocando o Te em várias configurações entre a interface e a superfície, verificamos que a presença do Te reduz a energia de formação da interface. Porém, a estrutura energeticamente mais favorável é aquela em que todos os átomos de Te ficam na superfície, sobre a monocamada de $InAs$ (001). Se o processo de segregação do Te , da interface para a superfície, ocorrer através de uma troca entre segundos

vizinhos, isto é, o *Te* passa para a superfície somente após a deposição do *As* e do *In*, de forma que o *Te* ao segregar sempre ocupe sítios de *As*, a estrutura energeticamente mais favorável é aquela em que todo o *Te* fica na superfície de crescimento. Portanto, podemos afirmar que a estabilidade no crescimento pseudomórfico do *InAs*, sobre o *GaAs* (001), não é devido à presença do *Te* na interface entre os materiais, e sim devido à presença do *Te* na superfície de crescimento, sobre o *InAs*. Calculamos a estrutura de faixas de energia para a interface *GaAs/InAs*, com a presença de meia monocamada de *Te* entre os materiais. Verificamos que o *Te* introduz um estado semi-ocupado, próximo do fundo da faixa de condução, com uma dispersão de 0.11 eV na direção $\Gamma\bar{Z}$, para uma periodicidade $n = 3$, passando para uma dispersão igual a 0.05 eV, para uma periodicidade $n = 5$. Em seguida calculamos o VBO desta interface, apresentando uma boa concordância com os resultados experimentais.

Quanto à ação surfactante do *Te*, sobre as camadas de *In*, verificamos que a estrutura energeticamente mais estável é aquela em que toda a monocamada de *Te* segrega para a superfície de crescimento, também baseado num processo de troca $Te \leftrightarrow In$ entre primeiros vizinhos. Este fato indica que o *Te* é completamente surfactante para as camadas de *In*.

Comparando-se as energias de adsorção e troca de uma molécula de *As₂* sobre uma superfície de *GaAs* (001), coberta com outros elementos da coluna VI (*Se* e *S*), verificamos um aumento da energia de adsorção (em valor absoluto) proporcional à diferença de eletronegatividade entre o *As₂* e a superfície de adsorção (*Te*, *Se* e *S*). A molécula de *As₂* fica mais fortemente ligada à superfície de *S* e menos ligada à superfície de *Te*. O processo de troca $As \leftrightarrow \{ Te, Se \text{ ou } S \}$ é energeticamente favorável somente para a superfície de *Te*. Isto é, somente para a superfície coberta com uma monocamada de *Te*, sobre o *GaAs* (001), a passagem do *Te* para a superfície de crescimento baseado num processo de troca $As \leftrightarrow Te$ (entre primeiros vizinhos), reduz a energia livre da superfície. No caso do *Se* e do *S*, estas trocas levam a um aumento da energia livre. Nossos resultados indicam que o aumento da energia livre, é proporcional à diferença de eletronegatividade entre os elementos da superfície e a molécula de *As₂*, passando de um processo energeticamente favorável, no caso do *Te*, que apresenta uma eletronegatividade muito próxima do *As*, para um processo energeticamente não favorável, no caso do *Se* e do *S*, onde o *S* apresenta uma maior diferença de eletronegatividade em relação ao *As*. Portanto, podemos inferir que entre os elementos, *Te*, *Se* e *S*, somente o *Te* apresenta características de um elemento surfactante, em um crescimento epitaxial do *InAs* sobre o *GaAs* (001), ou no crescimento epitaxial do *GaAs* sobre o *GaAs*. Por outro lado, o indicativo de que os processos de troca $As \leftrightarrow Se$ e $As \leftrightarrow S$

não serem energeticamente favoráveis, está de acordo com as verificações experimentais da formação de uma (ou várias) monocamadas de *Se* ou de *S* sobre o *GaAs* (001). A formação de tais estruturas é baseada num processo de troca entre o *As* e o *Se* ou o *S*, o que está de acordo com os nossos resultados dos cálculos de energia total.

Dentro do estudo das interfaces de materiais III-V, analisamos a dependência entre a descontinuidade da faixa de valência, ("valence-band-offset") VBO, da interface *GaAs/AlAs*, com a presença de uma monocamada de *Si* ou de *Ge* entre os materiais, e a ordem de crescimento das camadas. Isto é, o aumento do VBO quando o *GaAs* é depositado sobre o *AlAs* (001), ou a redução do VBO quando o *AlAs* é depositado sobre o *GaAs* (001). Os nossos resultados indicam que o aumento do VBO, para a estrutura *GaAs/Si(Ge)/AlAs*, é devido aos átomos de *Si* ou de *Ge* que segregam no sentido da superfície de crescimento, isto é, para as camadas de *GaAs*, com o *Si* (*Ge*) ocupando sítios de *As* ligados às camadas de *GaAs* vizinhas a interface. O sentido de segregação dos átomos de *Si* ou *Ge*, para a superfície de crescimento também é responsável pela redução do VBO na estrutura *AlAs/Si(Ge)/GaAs*. Neste caso a redução do VBO é devida aos átomos de *Si* ou de *Ge* que segregam para as camadas de *AlAs*, ocupando sítios de *As* ligados às camadas de *AlAs* vizinhas à interface.

Apêndice A

Energia de interação elêtron-íon no espaço dos momentos

Aqui apresentaremos as passagens matemáticas para a obtenção da energia de interação elétron-íon ($E_{el.-ion}$) no espaço dos momentos, e a obtenção do termo α que aparece na expressão da energia total ao somarmos os termos divergentes para $\vec{G} = 0$, ou seja, a energia de Hartree (E_H) e a energia devido à parte local do pseudopotencial para valores grandes de r .

Dada uma função periódica, $f(\vec{r}) = f(\vec{r} + \vec{R})$, ela pode ser expandida numa base de ondas planas, $e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}}$, onde $\vec{G}$ é um vetor da rede recíproca, $\vec{G} = m_1 \vec{b}_1 + m_2 \vec{b}_2 + m_3 \vec{b}_3$, onde $m_i, (i = 1, 2, 3)$ são números inteiros. Os vetores da rede recíproca e os vetores da rede direta $\vec{t}_j$ estão relacionados por: $\vec{t}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi \delta_{i,j}$. Desta forma a função $f(\vec{r})$ pode ser escrita como:

$$f(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} f(\vec{G}) e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}}, \quad (\text{A.1})$$

onde os coeficientes da expansão são dados por:

$$f(\vec{G}) = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} e^{-i\vec{G} \cdot \vec{r}} f(\vec{r}) d\vec{r}, \quad (\text{A.2})$$

que resulta da seguinte igualdade:

$$\frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} e^{i(\vec{G} + \vec{G}') \cdot \vec{r}} d\vec{r} = \delta_{\vec{G}, \vec{G}'}. \quad (\text{A.3})$$

No nosso caso a densidade de carga $\rho(\vec{r})$ e os potenciais $V_H(\vec{r})$ e $V_{ex}(\vec{r})$ são periódicos na rede, portanto podem ser expandidos diretamente na forma

da equação A.1 e os seus coeficientes dados por A.2. Devido à periodicidade do cristal, podemos trocar o volume do cristal (Ω) pelo volume de uma célula unitária (Ω_c).

O pseudopotencial total num sólido cristalino pode ser dado como uma soma de pseudopotenciais iônicos:

$$\hat{V}_l^{ps.-ion}(\vec{r}) = \sum_{\vec{R},j} \hat{V}_{l,j}^{ps.-ion}(\vec{r} - \vec{R} - \vec{t}_j). \quad (A.4)$$

A energia devido ao pseudopotencial é dada por:

$$\begin{aligned} \sum_{n,\vec{k}} \int_{\Omega} \Psi_{n,\vec{k}}^*(\vec{r}) \hat{V}_l^{ps.-ion}(\vec{r}) \Psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) dv = \\ \sum_{n,\vec{k},l} \sum_{\vec{R},j} \int_{\Omega} \Psi_{n,\vec{k}}^*(\vec{r}) \hat{V}_{l,j}^{ps.-ion}(\vec{r} - \vec{R} - \vec{t}_j) \Psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) dv \end{aligned} \quad (A.5)$$

onde a soma em $n, \vec{k}$ é feita sobre todos os estados ocupados.

Utilizando a função de onda expandida numa base de ondas planas:

$$\Psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{n,\vec{k}}(\vec{G}) e^{i(\vec{k}-\vec{G})\cdot\vec{r}}, \quad (A.6)$$

substituída na equação A.5, temos:

$$\begin{aligned} \sum_{n,\vec{k}} \int_{\Omega} \Psi_{n,\vec{k}}^*(\vec{r}) \hat{V}_l^{ps.-ion}(\vec{r}) \Psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) dv = \\ = \sum_{n,\vec{k},l} \sum_{\vec{R},j} \sum_{\vec{G},\vec{G}'} C_{n,\vec{k}}^*(\vec{G}) C_{n,\vec{k}}(\vec{G}') \times \\ \int e^{-i(\vec{k}+\vec{G}')\cdot\vec{r}} \hat{V}_{l,j}^{ps.-ion}(\vec{r} - \vec{R} - \vec{t}_j) e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}} dv, \end{aligned} \quad (A.7)$$

$$\begin{aligned} = \sum_{n,\vec{k},l} \sum_{\vec{R},j} \sum_{\vec{G},\vec{G}'} C_{n,\vec{k}}^*(\vec{G}) C_{n,\vec{k}}(\vec{G}') \times \\ \int e^{-i(\vec{k}+\vec{G}')\cdot(\vec{r}+\vec{R}+\vec{t}_j)} \hat{V}_{l,j}^{ps.-ion}(\vec{r}') e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot(\vec{r}+\vec{R}+\vec{t}_j)} dv, \end{aligned} \quad (A.8)$$

$$\begin{aligned} = \sum_{\vec{G},\vec{G}'} \sum_{n,\vec{k},l} C_{n,\vec{k}}^*(\vec{G}') C_{n,\vec{k}}(\vec{G}) \times \\ \sum_{\vec{R}} e^{i(\vec{G}-\vec{G}')\cdot\vec{R}} \sum_j e^{i(\vec{G}-\vec{G}')\cdot\vec{t}_j} \int e^{-i(\vec{k}+\vec{G}')\cdot\vec{r}} \hat{V}_{l,j}^{ps.-ion}(\vec{r}) e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}} dv, \end{aligned} \quad (A.9)$$

$$= \Omega \sum_{\vec{G}, \vec{G}'} \sum_{n, \vec{k}, l} C_{n, \vec{k}}^*(\vec{G}') C_{n, \vec{k}}(\vec{G}) \times \sum_j S_j(\vec{G} - \vec{G}') \frac{1}{\Omega_{at.}} \int e^{-i(\vec{k} + \vec{G}') \cdot \vec{r}} \hat{V}_{l,j}^{ps, -ion}(\vec{r}) e^{i(\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{r}} dv, \quad (A.10)$$

$$= \Omega \sum_{\vec{G}, \vec{G}'} \sum_{n, \vec{k}, l} C_{n, \vec{k}}^*(\vec{G}') C_{n, \vec{k}}(\vec{G}) \times \sum_j S_j(\vec{G} - \vec{G}') \hat{V}_{l,j}^{ps, -ion}(\vec{k} + \vec{G}', \vec{k} + \vec{G}), \quad (A.11)$$

onde :

$$S(\vec{G} - \vec{G}') = \frac{\Omega_{at.}}{\Omega_c} \sum_j e^{(\vec{G} - \vec{G}') \cdot \vec{r}_j}, \quad (A.12)$$

é o fator de estrutura atômico. O elemento de matriz $\hat{V}_{l,j}(\vec{k} + \vec{G}', \vec{k} + \vec{G})$ é dado por:

$$\hat{V}_{l,j}(\vec{k} + \vec{G}', \vec{k} + \vec{G}) = \frac{1}{\Omega_{at.}} \int e^{-i(\vec{k} + \vec{G}') \cdot \vec{r}} \hat{V}_{l,j}^{ps, ion}(\vec{r}) e^{i(\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{r}} dv. \quad (A.13)$$

Lembramos que o pseudopotencial pode ser separado em duas componentes: a) um termo local, independente do momento angular l , de longo alcance, que apresenta um comportamento da forma: $-Z_v e^2/r$ para valores grandes de r , porém sem a singularidade próximo da origem, e b) um termo não local que carrega toda a dependência do momento angular, de curto alcance, que em geral tomamos somente para alguns valores de l : $l=0, 1$ e 2 , devido ao potencial centrífugo ser proporcional a l^2 . Desta forma o pseudopotencial é dado por:

$$\hat{V}_{l,j}^{ps, -ion}(\vec{r}) = V_{local}^{ps, -ion}(\vec{r}) + \sum_l \Delta V_{l,j}^{ps, -ion}(\vec{r}) \hat{P}_l, \quad (A.14)$$

onde $\hat{P}_l$ é um operador de projeção para o momento angular l . Substituindo a equação A.14 em A.13, temos:

$$\hat{V}_{l,j}^{ps, -ion}(\vec{k} + \vec{G}', \vec{k} + \vec{G}) = \frac{1}{\Omega_{at.}} \int_{\Omega} e^{-i(\vec{k} + \vec{G}') \cdot \vec{r}} \left[V_{local}^{ps, -ion}(\vec{r}) + \sum_l \Delta V_{l,j}(\vec{r}) \hat{P}_l \right] e^{i(\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{r}} dv,$$

$$\begin{aligned}
\hat{V}_{l,j}^{ps,-ion}(\vec{k} + \vec{G}', \vec{k} + \vec{G}) &= \frac{1}{\Omega_{at.}} \left[\int e^{i(\vec{G}-\vec{G}') \cdot \vec{r}} V_{local}^{ps,-ion}(\vec{r}) dV + \right. \\
&\quad \left. \int e^{-i(\vec{k}+\vec{G}') \cdot \vec{r}} \sum_l \Delta V_{l,j}(\vec{r}) \hat{P}_l e^{i(\vec{k}+\vec{G}) \cdot \vec{r}} dv \right], \\
\hat{V}_{l,j}^{ps,-ion}(\vec{k} + \vec{G}', \vec{k} + \vec{G}) &= V_{local}^{ps,-ion}(\vec{G} - \vec{G}') + \\
&\quad \sum_l \Delta V_{l,j}(\vec{k} + \vec{G}', \vec{k} + \vec{G}), \tag{A.15}
\end{aligned}$$

onde:

$$V_{local}(\vec{G} - \vec{G}') = \frac{1}{\Omega_{at.}} \int e^{(\vec{G}-\vec{G}') \cdot \vec{r}} V_{local}^{ps,-ion}(\vec{r}) dv, \tag{A.16}$$

$$\Delta V_{l,j}(\vec{k} + \vec{G}', \vec{k} + \vec{G}) = \frac{1}{\Omega_{at.}} \int e^{-i(\vec{k}+\vec{G}') \cdot \vec{r}} \Delta V_{l,j}(\vec{r}) \hat{P}_l e^{i(\vec{k}+\vec{G}) \cdot \vec{r}} dv. \tag{A.17}$$

Utilizando as identidades:

$$e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} = 4\pi \sum_{l,m} (i)^l j_l(qr) Y_{l,m}(\vec{e}_r) Y_{l,m}^*(\vec{e}_q), \tag{A.18}$$

$$\sum_m Y_{l,m}(\vec{e}_q) Y_{l,m}^*(\vec{e}_r) = \frac{2l+1}{4\pi} P_l(\vec{e}_q \cdot \vec{e}_r), \tag{A.19}$$

onde $j(x)$ são funções esféricas de Bessel e $Y_{l,m}$ são harmônicas esféricas, a equação A.17 fica:

$$\Delta_{l,j}(\vec{q}', \vec{q}) = \int_0^\infty \Delta V_{l,j}(\vec{r}) j_l(qr) j_l(q'r) r^2 dr, \tag{A.20}$$

onde:

$$\begin{aligned}
\vec{q} &= \vec{k} + \vec{G}, \\
\vec{q}' &= \vec{k} + \vec{G}'.
\end{aligned}$$

Substituindo a equação A.15 em A.11, temos:

$$\begin{aligned}
&\sum_{n,\vec{k}} \int_{\Omega} \Psi_{n,\vec{k}}^*(\vec{r}) \hat{V}_l^{ps,-ion}(\vec{r}) \Psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) dv = \\
&= \Omega \sum_{\vec{G}, \vec{G}'} \sum_{n,\vec{k}} C_{n,\vec{k}}^*(\vec{G}') C_{n,\vec{k}}(\vec{G}) \sum_j S_j(\vec{G} - \vec{G}') \left[V_{local}^{ps,-ion}(\vec{G} - \vec{G}') + \right.
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \sum_l \Delta V_{l,j}(\vec{k} + \vec{G}', \vec{k} + \vec{G}) \Big], \\
& = \Omega \sum_{\vec{G}, \vec{G}'} \sum_{n, \vec{k}} C_{n, \vec{k}}^*(\vec{G}') C_{n, \vec{k}}(\vec{G}) \sum_j S_j(\vec{G} - \vec{G}') V_{local}^{ps.-ion}(\vec{G} - \vec{G}') + \\
& \quad \Omega \sum_{\vec{G}, \vec{G}'} \sum_{n, \vec{k}} C_{n, \vec{k}}^*(\vec{G}') C_{n, \vec{k}}(\vec{G}) \sum_j S_j(\vec{G} - \vec{G}') \sum_l \Delta V_{l,j}(\vec{k} + \vec{G}', \vec{k} + \vec{G}), \\
& = \Omega \sum_{\vec{G}, \vec{G}''} \sum_{n, \vec{k}} C_{n, \vec{k}}^*(\vec{G} - \vec{G}'') C_{n, \vec{k}}(\vec{G}) \sum_j S_j(\vec{G}'') V_{local}(\vec{G}'') + \\
& \quad \Omega \sum_{\vec{G}, \vec{G}'} \sum_{n, \vec{k}} C_{n, \vec{k}}^*(\vec{G}') C_{n, \vec{k}}(\vec{G}) \sum_j S_j(\vec{G} - \vec{G}') \sum_l \Delta V_{l,j}(\vec{k} + \vec{G}', \vec{k} + \vec{G}),
\end{aligned} \tag{A.21}$$

Portanto a parte da energia total devido aos pseudopotenciais é dada por:

$$\begin{aligned}
& \sum_{n, \vec{k}} \int_{\Omega} \Psi_{n, \vec{k}}^*(\vec{r}) \hat{V}_l^{ps.-ion}(\vec{r}) \Psi_{n, \vec{k}}(\vec{r}) dv = \\
& = \Omega \sum_{\vec{G}} \rho(\vec{G}) \sum_j S_j(\vec{G}) V_{local}(\vec{G}) + \Omega \sum_{n, \vec{k}} \sum_{\vec{G}, \vec{G}'} C_{n, \vec{k}}^*(\vec{G}') C_{n, \vec{k}}(\vec{G}) \times \\
& \quad \sum_j S_j(\vec{G} - \vec{G}') \sum_l \Delta V_l(\vec{k} + \vec{G}', \vec{k} + \vec{G}).
\end{aligned} \tag{A.22}$$

A densidade de carga $\rho(\vec{G})$ no espaço dos momentos é dada por:

$$\rho(\vec{G}) = \sum_{\vec{G}''} \sum_{n, \vec{k}} C_{n, \vec{k}}^*(\vec{G} - \vec{G}'') C_{n, \vec{k}}(\vec{G}). \tag{A.23}$$

O termo α_j que aparece na expressão da energia total ao somarmos os termos que divergem para $\vec{G} = 0$, surge do comportamento do tipo $-Z_j e^2/r$, da componente local do pseudopotencial, para valores grandes de r . Assim, para valores pequenos de $|\vec{G}|$ a parte local do pseudopotencial no espaço dos momentos fica

$$\begin{aligned}
V_{local}^{ps.-ion}(\vec{G}) &= \frac{1}{\Omega_{at.}} \int e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}} \frac{-Ze^2}{r} dv, \\
&= -\frac{4\pi e^2 Z_j}{\Omega_{at.} G^2} + \alpha_j - (\text{termos de ordem superior em } G).
\end{aligned} \tag{A.24}$$

O que permite reescrever o termo α_j como:

$$\begin{aligned}\alpha_j &= \lim_{\vec{G} \rightarrow 0} \left[V_{loc,j}^{ps.-ion}(\vec{G}) + \frac{4\pi e^2 Z_j}{\Omega_{at.} G^2} \right], \\ &= \frac{1}{\Omega_{at.}} \int \left[V_{local}^{ps.-ion}(r) + \frac{Z_j e^2}{r} \right] dv.\end{aligned}\quad (A.25)$$

De forma análoga podemos expandir a densidade de carga no espaço recíproco para pequenos valores de G :

$$\rho(\vec{G}) = \frac{Ze}{\Omega_{at.}} + \beta G^2 + (\text{termos de ordem superior em } G), \quad (A.26)$$

que pode ser reescrito como:

$$\begin{aligned}\beta &= \lim_{\vec{G} \rightarrow 0} \frac{\Omega_{at.}}{4\pi} \left[V_H(\vec{G}) - \frac{4\pi Z_j e^2}{\Omega_{at.} G^2} \right], \\ &= \frac{\Omega_{at.}}{4\pi e^2} \int \frac{2 \left[\rho(\vec{G}) - \frac{Z_j}{\Omega_{at.}} \right]}{|\vec{r} - \vec{r}'|} dv dv'.\end{aligned}\quad (A.27)$$

Finalmente, agrupando os três termos divergentes para $\vec{G} = 0$:

$$\lim_{\vec{G} \rightarrow 0} \left[E_{el-ion}(\vec{G}) + E_H(\vec{G}) \right] + E_{ion-ion} = \sum_j \alpha_j \sum_j Z_j + \gamma_{Ewald}. \quad (A.28)$$

obtemos um resultado não divergente.

Apêndice B

Construção do pseudopotencial

Aqui apresentaremos alguns passos básicos para a construção de um pseudopotencial não local, com conservação da norma, baseado no método proposto por Bachelet Hamann e Schluter [18]:

- Inicialmente é resolvida uma equação tipo equação de Schrödinger para a componente maior da equação de Dirac:

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} - \frac{\kappa(\kappa+1)}{2r^2} + V^\nu(r) \right] G_\kappa(r) = \epsilon_\kappa G_\kappa(r), \quad (\text{B.1})$$

onde:

$$\kappa = \begin{cases} = l, & \text{para } j = l + 1/2, \\ = -l + 1, & \text{para } j = -l - 1/2, \end{cases}$$

e $V^\nu(r)$ é o potencial autoconsistente para uma dada configuração atômica ν . A solução de B.1 fornece o potencial $V^\nu(r)$ e a função de onda $G_\kappa(r)$.

- É construído um primeiro pseudopotencial ($\hat{V}_{1,j}^\nu$), onde é eliminada a singularidade em $r = 0$:

$$\hat{V}_{1,j}^\nu(r) = V^\nu(r) \left[1 - f\left(\frac{r}{r_{cj}}\right) \right] + c_j^\nu f\left(\frac{r}{r_{cj}}\right) \quad (\text{B.2})$$

a função de corte $f(r/r_{cj})$ é construída de tal forma que $f(x) \rightarrow 0$ para $x \rightarrow \infty$ e $f(x) \rightarrow 1$ para $x \rightarrow 0$.

A constante c_j^ν é ajustada de forma que a função $w_{1,j}^\nu(r)$ solução da equação de Schrödinger (B.1) com o potencial $V^\nu(r) \rightarrow V_{1,j}^\nu(r)$, não apresente nodos, e tenha o mesmo autovalor ϵ_j^ν da solução original, $G_\kappa(r)$, isto é, considerando todos os elétrons no cálculo. A solução $w_{1,j}^\nu(r)$, normalizada, deve concordar com a função de onda real $G_\kappa(r)$, a menos de uma constante multiplicativa:

$$\gamma_j^\nu w_{1,j}^\nu(r) \rightarrow G_j(r), \quad (\text{B.3})$$

para r maior do que o raio de corte, $r > r_{cj}$. A função de corte é dada por:

$$f\left(\frac{r}{r_{cj}}\right) = e^{-\left(\frac{r}{r_{cj}}\right)^\lambda} \quad (\text{B.4})$$

com $\lambda = 3.5$.

O raio de corte r_{cj} determina o ponto a partir do qual a pseudo-função de onda e a função de onda real passam a coincidir, e é considerado uma medida da qualidade do pseudopotencial, e não um parâmetro de ajuste. Desta forma um raio de corte excessivamente grande dará origem a um pseudopotencial bastante suave, porém com a transferibilidade bastante comprometida. Por outro lado a redução do raio de corte é limitado pela posição do primeiro nodo mais externo da função de onda real. Um conjunto de raios de corte adequados é dado na tabela I da referência [18].

- A forma da pseudofunção de onda é alterada para valores pequenos de r :

$$w_{2,j}^\nu = \gamma_j^\nu [w_{1,j}^\nu + \delta_j^\nu r^{l+1}] f\left(\frac{r}{r_{cj}}\right), \quad (\text{B.5})$$

esta função $w_{2,j}^\nu$ deve concordar com a função de onda real para valores de $r > r_{cj}$. Quanto à normalização, temos que:

$$\int |w_{2,j}^\nu(r)|^2 dr = 1, \quad (\text{B.6})$$

$$\int \left[w_{1,j}^\nu(r) + \delta_j^\nu r^{l+1} f\left(\frac{r}{r_{cj}}\right) \right]^2 dr = 1, \quad (\text{B.7})$$

onde a constante δ_j^ν deve ser a menor solução de uma equação quadrática do tipo:

$$2\delta_j^\nu \int w_{1,j}^\nu(r) r^{l+1} f\left(\frac{r}{r_{cj}}\right) dr + (\delta_j^\nu)^2 \int r^{2(l+1)} f^2\left(\frac{r}{r_{cj}}\right) dr = 0 \quad (\text{B.8})$$

que garante uma precisão quanto a normalização da ordem de $\gamma^2 - 1 \approx 10^{-3}$ a 10^{-2} .

- O pseudopotencial atômico, $V_{2,j}^\nu$, é obtido através da inversão da equação de Schrödinger, que tem como solução a função de onda $w_{2,j}^\nu$, que não apresenta nodos, resultando em:

$$V_{2,j}^\nu(r) = V_{1,j}^\nu(r) + \frac{\delta_j^\nu r^{l+1} f\left(\frac{r}{r_{cj}}\right)}{2w_{2,j}^\nu(r)} \left\{ \frac{\lambda^2 \left(\frac{r}{r_{cj}}\right)^{2\lambda} - \left[2\lambda l + \lambda(\lambda + 1) \left(\frac{r}{r_{cj}}\right)^\lambda\right]}{r^2} + 2\epsilon_j - 2\hat{V}_{1,j}^\nu(r) \right\}. \quad (\text{B.9})$$

- O pseudopotencial iônico é obtido subtraindo-se do pseudopotencial atômico, $V_{2,j}^\nu$, os efeitos correspondentes aos elétrons de valência, isto é, o termo de Hartree e o potencial de "troca-correlação". Desta forma o pseudopotencial iônico é dado por:

$$\hat{V}_{l\pm 1/2}^{ion.}(r) = \hat{V}_{2,j}^\nu(r) - \int \frac{\rho^\nu(r')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' - \frac{\delta E_{xc}[\rho^\nu(r)]}{\delta \rho^\nu(r)}, \quad (\text{B.10})$$

onde:

$$\rho^\nu(r) = \sum_{\text{estados ocupados}} \left| \frac{w_{2,j}^\nu(r)}{r} \right|^2 \quad (\text{B.11})$$

Como $j = l \pm 1/2$, é definido um pseudopotencial médio:

$$\hat{V}_l^{ion} = \frac{1}{2l+1} \left[l\hat{V}_{l-1/2}^{ion}(r) + (l+1)\hat{V}_{l+1/2}^{ion}(r) \right], \quad (B.12)$$

e os efeitos de interação "spin-órbita" (SO) é descrito por:

$$\hat{V}_l^{SO} = \frac{1}{2l+1} \left[\hat{V}_{l+1/2}^{ion}(r) - \hat{V}_{l-1/2}^{ion}(r) \right]. \quad (B.13)$$

Desta forma o pseudopotencial iônico que leva em conta efeitos relativísticos é dado por:

$$\hat{V}^{ion}(r) = \sum_l |l, m\rangle \left[\hat{V}_l^{ion}(r) + \hat{V}_l^{SO}(r) \vec{L} \vec{S} \right] \langle l, m|. \quad (B.14)$$

E finalmente o termo $\hat{V}_l^{ion}(r)$, que é uma média ponderada em j , é separado em duas componentes: um primeiro termo de longo alcance, coulombiano, que é independente de l , e um segundo termo, de curto alcance, que leva toda a dependência em l :

$$\hat{V}_l^{ion.}(r) = \hat{V}_{car.}(r) + \Delta \hat{V}_l^{ion.}. \quad (B.15)$$

Os potenciais de caroço, $\hat{V}_{car.}(r)$ e o termo de curto alcance, $\Delta \hat{V}_l^{ion.}(r)$, podem ser expandidos em funções tipo gaussianas, desta forma:

$$\hat{V}_{car.}(r) = -\frac{Z_v}{r} \left\{ \sum_{i=1}^2 c_i^{car.} \text{erf} \left[(\alpha_i^{car.})^{1/2} r \right] \right\}, \quad (B.16)$$

$$\Delta \hat{V}_l^{ion.} = \sum_{i=1}^3 (A_i + r^2 A_{i+3}) e^{-\alpha_i r^2}. \quad (B.17)$$

Portanto, cada elemento é caracterizado por uma carga de valência Z_v e dois conjuntos de constantes $c_i^{car.}$ e $\alpha_i^{car.}$, para $i=1,2$. E para cada valor de l temos dois conjuntos de constantes A_i, A_{i+3} e α_i para $i=1,2,3$.

Apêndice C

Parâmetros estruturais do GaAs, InAs, Te, As e da molécula de As₂

O primeiro passo para o cálculo das propriedades eletrônicas e estruturais das superfícies e das interfaces, é a determinação de algumas propriedades dos materiais, que formam estas estruturas, em separado. Inicialmente calculamos os parâmetros de rede do *GaAs* e do *InAs*, correspondentes à energia mínima, e os seus respectivos módulos de compressibilidade. Utilizamos um conjunto de energias de corte entre 10 Ry e 22 Ry para a expansão das ondas planas, verificando a convergência da energia total, parâmetro de rede e módulo de compressibilidade, em função do tamanho da base utilizada. Este parâmetro de rede correspondente à energia mínima (para uma dada energia de corte) será utilizado nos cálculos das demais estruturas. Em seguida calculamos a distância de equilíbrio entre os átomos de *As*, numa molécula de *As₂*, e a respectiva energia total. Por último, determinamos a configuração de equilíbrio e a energia total do *Te* e do *As*, nas suas fases de materiais puros, hexagonal e romboédrica respectivamente.

Para a determinação do parâmetro de rede do *GaAs* e do *InAs*, utilizamos uma célula unitária formada por dois átomos, que corresponde à uma estrutura do sulfeto de zinco (*ZnS*). Determinamos a energia total deste sistema, em função do parâmetro de rede (*a*), procurando aquele que corresponde ao mínimo de energia total. Os cálculos foram feitos com um conjunto de dois pontos especiais para a integração da primeira zona de Brillouin, e energias de corte de 10 Ry, 12 Ry, 15 Ry, 18 Ry e 22 Ry, para a expansão das ondas planas. Os resultados estão representados nas figuras C.1 e C.2.

Figura C.1: Curva da energia total em função do parâmetro de rede do GaAs, para diversas energias de corte.

Figura C.2: Curva da energia total em função do parâmetro de rede do InAs, para diversas energias de corte.

O módulo de compressibilidade (B), que é uma medida da rigidez de um cristal, é definido como:

$$B = -V \frac{dp}{dV}, \quad (C.1)$$

onde V é o volume do cristal e p é a pressão aplicada. À temperatura zero absoluto, que corresponde às condições em que os cálculos são realizados, podemos utilizar a identidade:

$$dU = -pdV, \quad (C.2)$$

que relaciona a a variação da energia total (dU), com uma dada variação de volume (dV). Desta forma, o módulo de compressibilidade pode ser dado por:

$$B = V \frac{d^2U}{dV^2}, \quad (C.3)$$

que pode ser obtido a partir das curvas de energia total em função do parâmetro de rede do material. Na tabela abaixo apresentamos os parâmetros de rede correspondentes à energia mínima (a_0), e os seus respectivos módulos de compressibilidade (B), para o *GaAs* e o *InAs*.

Tabela C.1: *Parâmetro de rede e módulo de compressibilidade do GaAs e do InAs, para diversas energias de corte.*

Energia de corte	10 Ry	12 Ry	15 Ry	18 Ry	22 Ry
a_0^{GaAs} (Å)	5.559	5.581	5.563	5.563	5.557
a_0^{InAs} (Å)	5.843	5.867	5.864	5.861	5.852
B^{GaAs} (Mbar)	0.802	0.719	0.778	0.771	0.781
B^{InAs} (Mbar)	0.731	0.730	0.721	0.729	0.742

Os nossos resultados indicam uma boa convergência para os valores do parâmetro de rede e o módulo de compressibilidade, para os diferentes valores de energia de corte. O *GaAs* apresenta um parâmetro de rede experimental de 5.65 Å, e um módulo de compressibilidade de 0.769 MBar, e o *InAs* apresenta um parâmetro de rede experimental de 6.06 Å, e um módulo de compressibilidade igual 0.600 Mbar [110]. Os valores teóricos calculados, para uma energia de corte de 12 Ry (que será utilizado na maioria dos nossos cálculos), apresenta um desvio de 1.5 % para o parâmetro de rede do *GaAs* e

3.3 % para o parâmetro de rede do *InAs*. Desta forma, o descasamento entre os parâmetros de rede do *GaAs* e do *InAs* será igual a 5.3 %, enquanto que no caso experimental este descasamento é igual a 7.3 %.

Calculamos também a energia total e a configuração de uma molécula de *As₂*. O cálculo foi feito utilizando-se uma célula na forma de uma "caixa cúbica" de aresta 11.16 Å ($\approx 2 \times a_0^{GaAs}$), e uma energia de corte de 12 Ry para a expansão das ondas planas. Inicialmente a molécula foi disposta no centro da célula, e paralela à uma das arestas da "caixa". Desta forma, obtivemos uma distância de equilíbrio, entre os átomos de *As*, igual a 2.08 Å (exp. 2.10 Å[111]). Em seguida colocamos a molécula paralela à diagonal da "caixa", alterando a distância entre os átomos de *As* de células ("caixas") vizinhas, verificando a existência de alguma interação entre as moléculas vizinhas, devido à periodicidade do sistema. Nesta nova disposição da molécula, obtivemos uma distância de equilíbrio, entre os átomos de *As*, igual a 2.07 Å e uma variação da energia total de 0.3 meV/molécula. Isto indica que o tamanho da "caixa" utilizada é adequado para o cálculo de uma molécula livre de *As₂*. Na figura C.3 apresentamos a energia total da molécula em função da distância de equilíbrio *As-As*.

Nos cálculos da energia de formação das superfícies e das interfaces, é necessário determinar a energia total dos elementos, que formam as estruturas, em separado. No nosso caso determinamos as energias totais do *Te* e do *As*, nas suas respectivas fases energeticamente mais estáveis. O *Te* foi calculado numa fase hexagonal e o *As* numa fase romboédrica. Para cada caso determinamos o volume de energia mínima, utilizando-se energias de corte de 12 Ry e 18 Ry.

O *Te* na fase hexagonal, é formado por três átomos por célula unitária. O volume da célula unitária, experimental, é igual a 101.2978 Å³ e a distância interatômica é igual a 2.86 Å[110]. Na figura C.4 apresentamos os resultados da energia total em função do volume da célula. O cálculo da variação do volume foi feita de forma "hidrostática", mantendo-se as posições atômicas fixas. Em seguida para os pontos próximos do mínimo de energia total, foi realizada a relaxação dos átomos da célula, procurando uma configuração energeticamente mais estável. Durante as relaxações consideramos força nula, valores de forças menores do que 5×10^{-5} unidades atômicas (≈ 25 meV/Å).

Para o volume experimental a distância interatômica passa de 2.86 Å para 2.89 Å, e a redução da energia total, devido às relaxações, foi de 0.015 eV/célula. Portanto, mantendo-se as posições atômicas fixas, realizando somente variações "hidrostáticas" no volume da célula de *Te*, os resultados quanto à configuração de equilíbrio são bastante satisfatórios. No caso obtivemos o volume experimental como aquele de energia mínima.

Figura C.3: Curva da energia total em função da distância interatômica As-As, para a molécula de As_2 .

Figura C.4: Curva da energia total em função do volume da célula unitária, hexagonal, do Te puro.

Em seguida, ainda para o *Te*, utilizando os mesmos procedimentos de cálculo, com uma energia de corte de 18 Ry, determinamos o volume correspondente à energia mínima. Obtivemos o mínimo para um volume correspondente a 0.01 % menor do que o volume experimental, com uma redução da energia total, devido às relaxações, igual a 8 meV/célula.

A estrutura do *As*, romboédrica com dois átomos por célula unitária, foi calculada tomando-se uma célula hexagonal com seis átomos por célula unitária. O volume experimental da célula é igual a $129.1447 \text{ \AA}^3$, e a distância interatômica entre os átomos de *As* é igual a $2.51 \text{ \AA}$ [110]. Os valores de energia total em função do volume da célula, estão representados na figura C.5. No ponto de energia mínima, que corresponde ao volume experimental, os átomos de *As* foram relaxados. Obtivemos uma redução da energia total, devido às relaxações, igual a 0.05 eV/célula. Para uma energia de corte de 18 Ry, obtivemos também uma energia mínima para o volume experimental, e com uma redução da energia total, devido às relaxações, igual a 0.02 eV/célula.

Figura C.5: *Curva da energia total em função do volume da célula unitária, romboédrica, do As puro.*

Bibliografia

- [1] P. Hohenberg e W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).
- [2] R. Car e M. Parrinello, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 2471 (1985).
- [3] W. Kohn e L.J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
- [4] G.P. Srivastava e D. Weaire, *Advances in Phys.* **36**, 463 (1987).
- [5] G.P. Srivastava, *The Physics of the Phonons*, Adam Hilger (1989).
- [6] R.O. Jones e O. Gunnarsson, *Rev. of Mod. Phys.* **61**, 689 (1989).
- [7] P.H. Denteneer, "The pseudopotential-density-functional method applied to semiconducting crystals", Tese de doutoramento, Technische Universiteit Eindhoven, Alemanha (1987).
- [8] W.M. Machado, Apostilas de Seminários de Departamento, Depto. de Física dos Materiais (DFMT), Instituto de Física da Universidade de São Paulo, (1990).
- [9] D.M. Ceperly e B.J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 566 (1980).
- [10] J.P. Perdew e A. Zunger, *Phys. Rev. B* **23**, 5048 (1981).
- [11] E.P. Wigner, *Trans. Faraday Soc.* **34**, 678 (1938).
- [12] J. Ihm, A. Zunger e M. Cohen, *J. Phys. C* **12**, 4409 (1979).
- [13] M.L. Cohen, *Phys. Today*, pag. 40 (julho-1990).
- [14] C. Herring, *Phys. Rev.* **57**, 1169 (1940).
- [15] J.C. Phillips e L. Kleinman, *Phys. Rev.* **116**, 287 (1959).
- [16] B.J. Austin, V. Heine e L.J. Sham, *Phys. Rev. B* **127**, 276 (1962).

- [17] D.R. Hamann, M. Schluter e C. Chiang, *Phys. Rev. Lett.* **26**, (1979).
- [18] G.B. Bachelet, D.R. Hamann e M. Schluter, *Phys. Rev. B* **26**, 4199 (1982).
- [19] S.G. Louie, S. Froyen e M. Cohen, *Phys. Rev. B* **26**, 1738 (1982).
- [20] X. Gonze, P. Käckell e M. Scheffler, *Phys. Rev. B* **41**, 12264 (1990).
- [21] X. Gonze, R. Stumpf e M. Scheffler, *Phys. Rev. B* **44**, 8503 (1991).
- [22] L. Kleinman e P.M. Bylander, *Phys. Rev. Lett.* **1425**, 1982 (.)
- [23] M. Needls, M.C. Payne e J.D. Joannopoulos, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 1765 (1987).
- [24] R. Car e M. Parrinello, *Phys. Rev. Lett.* **60**, 204 (1988).
- [25] P. Ballone, W. Andreoni R. Car e M. Parrinello, *Phys. Rev. Lett.* **60**, 271 (1988).
- [26] M.C. Payne, M.P. teter, D.C. Allan, T.A. Arias e J.D. Joannopoulos, *Rev. Of Mod. Phys.* **64**, 1045 (1990).
- [27] L. Verlet, *PR* **159**, 98 (1967).
- [28] W.N. Rodrigues, V.H. Etgens, M. Sauvage-Simkim, G. Rossi, F. Sirotti, R. Pinchaux and F. Rochet, *Sol. State Comm.* **95**, 873 (1995).
- [29] W.N. Rodrigues, V.H. Etgens, M. Sauvage-Simkim, G. Rossi, F. Sirotti, R. Pinchaux and F. Rochet, (a ser submetido).
- [30] N. Grandjean, J. Massies and V.H. Etgens, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 796 (1992).
- [31] J. Massies, N. Grandjean and V.H. Etgens, *Appl. Phys. Lett.* **61**, 99 (1992).
- [32] J. Massies, N. Grandjean, *Phys. Rev. B* **48**, 8052 (1992).
- [33] N. Grandjean, J. Massies, C. Delamare, L.P. Wang and J.Y. Loval, *Appl. Phys. Lett.* **63**, 66 (1993).
- [34] N. Grandjean and J. Massies, *Phys. Rev. B* **53**, R13231 (1996).
- [35] H.J. Osten, J. Klatt, G. Lippert, B. Dietrich e E. Bugiel, *Phys. Rev. Lett.* **49**, 450 (1992).

- [36] M. Copel, M.C. Reuter, E. Kaxiras e R.M. Tromp, *Phys. Rev. Lett.* **63**, 632 (1989).
- [37] F. Houzay, C. Guille, J.M. Moison, P. Henoc e F. Barthe, *J. Crystal Growth* **81**, 67 (1987).
- [38] H. Munekata, L.L. Chang e S.C. Woronick, *J. Crystal Growth* **81**, 237 (1987).
- [39] J. Neugebauer and M. Scheffert, *Phys. Rev. B* **46**, 16067 (1992).
- [40] T. Ohno, *Surf. Sci.* **255**, 229 (1991).
- [41] W.G. Schmidt and F. Bechstedt, *Surf. Sci.* **331-333**, 557 (1995).
- [42] G.P. Srivastava e S.J. Jenckins, *Phys. Rev. B* **53**, 12589 (1996).
- [43] T. Ohno, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 460 (1994).
- [44] H.H. Farrel, J.P. Harbison e L.D. Peterson, *J. Vac. Sci. Technol.* **B5**, 1482 (1987).
- [45] T. Ohno, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 631 (1993).
- [46] M.-H. Tsai, C.F. Liu e C.S. Chang, *Phys. Rev. B* **54**, 7637 (1996).
- [47] J.P. Northrup e S. Froyen, *Phys. Rev. B* **50**, 2015 (1994).
- [48] N. Moll, A. Kley, E. Pehlke e M. Scheffler, *Phys. Rev. B* **54**, 8844 (1994).
- [49] W.G. Schmidt e F. Bechstedt, *Phys. Rev. B* **54**, 16742 (1996).
- [50] D.K. Biegelsen, R.D. Bringans, J.E. Northrup and L.E. Swartz, *Phys. Rev. B* **41**, 5701 (1990).
- [51] L.D. Broekman, R.C.G. Leckley, J.D. Riley, A. Stampfl, B.F. Usher e B.A. Sexton, *Phys. Rev. B* **51**, 17795 (1995).
- [52] D.K. Biegelsen, R.D. Bringans, J.E. Northrup and L.E. Swartz, *Phys. Rev. B* **49**, (1994).
- [53] G.X. Qian, R. Martin e D.J. Chadi, *Phys. Rev. B* **38**, 7649 (1988).
- [54] A.Kley e J. Neugembauer, *Phys. Rev. B* **50**, 8616 (1994).

- [55] F.Reif, Fundamental of Statistical and Thermal Physics (McGraw Hill, New York, 1965).
- [56] N. Keating, *Phys. Rev.* **145**, 637 (1967).
- [57] D.B. Lacks e A. Zunger, *Phys. Rev. B* **45**, 1477 (1992).
- [58] T. Ohno, *Phys. Rev. B* **38**, 13191 (1988).
- [59] J.E. Bernard, *Appl. Phys. Lett.* **65**, 165 (1994).
- [60] Chris G. Van de Valle, D.B. Lacks, G.F. Neumark e S.T. Pantelides, *Phys. Rev. B* **47**, 9425 (1994).
- [61] P. Bouguslawski e A. Baldereschi, *Phys. Rev. B* **39**, 8055 (1989).
- [62] R.G. Dandrea, J.E. Bernard, S.-H. Wei e A. Zunger, *Phys. Rev. Lett.* **64**, 36 (1990).
- [63] J.C. Phillips, Bonds and Bands in Semiconductors (Academic Press, New York, 1973), Chaps 2 and 5.
- [64] Handbook of Chemistry and Physics, 67^o ed. editado por R.C. Weast (CRC, Boca Raton, 1986).
- [65] R.G. Dandrea, C.B. Duke e A. Zunger, *J. Vac. Sci. Technol.* **B10**, 1744 (1992).
- [66] S. Baroni, R. Resta, A. Baldereschi e M. Peresi, Spectroscopy of Semiconductor Microstructures, editado por G. Fasol e A. Fasolino e P. Lugli, NATO ASI Serie B, vol. 206 pag. 251 (Plenum, NY 1989).
- [67] P. Kowalczyk, W.J. Schaffer, E.J. Kraut e R.W. Grent, *J. Vac. Sci. Technol.* **B20**, 705 (1982).
- [68] J.Tersoff, *J. Vac. Sci. Technol.* **B3**, 1157 (1987).
- [69] A.Tagushi e T. Ohno, *Phys. Rev. B* **39**, 7803 (1989).
- [70] W.G. Schmidt, F. Bechstedt, *Surf. Sci.* **331-333**, 557 (1995).
- [71] Y.V. Medvedev, *Appl. Phys. Lett.* **64**, 3458 (1994).
- [72] W.G. Schmidt, F. Bechstedt, *Phys. Rev. B* **50**, 17561 (1994).

- [73] D.K. Biegelsen, R.D. Brimings, J.E. Northrup e L.E. Swatz, *Phys. Rev. B* **49**, 5424 (1994).
- [74] B.A. Kuruvilla, A. Datta, G.S. Shekhawat, A.K. Sharma, P.D. Vyas, R.P. Gupta e S.K. Kulkarni, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 415 (1996).
- [75] F.S. Turco, C.J. Sandroff, M.S. Hedge e M.C. Tamargo, *J. Vac. Sci. Technol.* **B8**, 856 (1990).
- [76] S. Takatani, T. Kikawa e M. Nakazawa, *Phys. Rev. B* **45**, 8498 (1992).
- [77] S.A. Chambers e V.S. Sudaram, *Appl. Phys. Lett.* **57**, 2342 (1990).
- [78] D.Li e M.D. Pasheley, *Phys. Rev. B* **49**, 13643 (1994).
- [79] T. Scimeca, Y. Watanabe, F. Maeda, R. Berrigan e M. Oshima, *Appl. Phys. Lett.* **62**, 1667 (1993).
- [80] T. Scimeca, Y. Watanabe, R. Berrigan e M. Oshima, *Phys. Rev. B* **46**, 10201 (1992).
- [81] F. Maeda, Y. Watanabe, T. Scimeca e M. Oshima, *Phys. Rev. B* **48**, 4956 (1993).
- [82] T. Scimeca, Y. Watanabe, F. Maeda, R. Berrigan e M. Oshima, *J. Vac. Sci. Technol.* **B12**, 3090 (1994).
- [83] Y. Hirose, S.R. Forrest e A. Kahn, *Appl. Phys. Lett.* **66**, 944 (1995).
- [84] H. Shiguekawa e col., *Appl. Phys. Lett.* **65**, 607 (1994).
- [85] Q.S. Xin, S. Conrad e X.Y. Zhu, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 1244 (1996).
- [86] S. Tsukamoto e N. Kogushi, *Appl. Phys. Lett.* **65**, 2199 (1994).
- [87] M. Sugiyama, S. Maeyama e M. Oshima, *Phys. Rev. B* **50**, 4905 (1994).
- [88] N. Yokoi, S. Andoh e M. Takai, *Appl. Phys. Lett.* **64**, 2578 (1994).
- [89] C.J. Sandroff, M.S. Hedge, L.A. Farrow, C.C. Chang, J.P. Harbison, *Appl. Phys. Lett.* **54**, 362 (1989).
- [90] H. Sugahara, M. Oshima, R. Klauser, H. Oigawa e Y. Namishi, *Surf. Sci.* **242**, 335 (1991).

- [91] Z.h. Lu e M.J. Graham, *Phys. Rev. B* **48**, 4604 (1993).
- [92] Z.h. Lu, M.J. Graham, X.H. Feng e B.J. Yang, *Appl. Phys. Lett.* **62**, 2932 (1993).
- [93] M.A. Haase, J. Qiu, M.J. DePuydt e H. Cheng, *Appl. Phys. Lett.* **59**, 1991 (.)
- [94] M. Gaines, R.R. Drenten, K.W. Haberem, T. Marshall, P. Mensz e J. Petruzzello, *Appl. Phys. Lett.* **62**, 2462 (1993).
- [95] E. Sano e Y. Hirokoshi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **34**, 4627 (1995).
- [96] J.-H Kim, D.H. Lim, G.M. Wang, Y.G. Kim, K.Y. Lim e H.J. Lee, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 1870 (1996).
- [97] L. Sorba e col., *Phys. Rev. B* **43**, 2450 (1991).
- [98] M. Peressi, S. Baroni, R. Resta e A. Baldereschi, *Phys. Rev. B* **43**, 7347 (1991).
- [99] G. Bratina, L. Sorba, A. Antonini, G. Biasiol e A. Franciosi, *Phys. Rev. B* **45**, 4528 (1992).
- [100] G. Biasiol e col., *Phys. Rev. Lett.* **69**, 1283 (1992).
- [101] L. Sorba e col., *Phys. Rev. B* **46**, 6834 (1992).
- [102] F. Compasso e col., *Appl. Phys. Lett.* **46**, 664 (1985).
- [103] S.A. Chambers e T.T. Tran, *Phys. Rev. B* **47**, 13023 (1993).
- [104] O. Brandt, G.E. Crook, e K. Ploog, *Appl. Phys. Lett.* **59**, 2730 (1991).
- [105] S. Baroni, R. Resta, A. Baldereschi e M. Peresi, Spectroscopy of Semiconductor Microstructures, editado por G. Fasol e A. Fasolino e P. Lugli, NATO ASI Serie B, vol. 206 pag. 251 (Plenum, NY 1989).
- [106] A.D. Katnani e R.S. Bauer, *Phys. Rev. B* **33**, 1106 (1989).
- [107] D.M. Bylander e L. Kleinmann, *Phys. Rev. B* **36**, 3229 (1987).
- [108] S.B. Zhang, M.L. Cohen, S.G. Louie, D. Tomanek e M. S. Hybertsen, *Phys. Rev. B* **41**, 10058 (1990).

- [109] R.G. Dandrea, C.B. Duke e A. Zunger, *J. Vac. Sci. Technol.* **B10**, 1744 (1992).
- [110] R.W.G. Wyckoff, *Crystal Structures* segunda edição, vol. 1, John Wiley.
- [111] K.P. Huber e G. Herzberg, *Constants of Diatomic Molecules* (Van Nostrand Reinhold, New York, 1979).