SBI-IFUSP

305M810T2211

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA

Estudo Teórico de GaAs Dopado com Átomos Tipo IV

Tomé Mauro Schmidt

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

Tese apresentada ao
Instituto de Física da USP
para obtenção do título de
Doutor em Ciências

Comissão Examinadora:

Prof. Dr. Adalberto Fazzio (IFUSP-Orientador)
Prof. Dr. Alex Antonelli (UNICAMP)
Prof. Dr. André B. Henriques (IFUSP)
Prof. Dr. Eliermes A. Menezes (UNICAMP)
Prof. Dr. Gilmar Marques (UFSCar)

SÃO PAULO

1995

FICHA CATALOGRÁFICA

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

Schmidt, Tomé Mauro

**Estudo teórico de GaAs dopado com átomos tipo IV.
São Paulo, 1994.**

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

**Área de Concentração: Física do Estado Sólido
Orientador: Prof. Dr. Adalberto Fazzio**

**Unitermos: 1. Semicondutores; 2. Defeitos; 3. Pseudopo-
tencial; 4. Teoria do funcional densidade.**

USP/IF/SBI - 44/94

Agradecimentos

Ao orientador Prof. Adalberto Fazzio por suas indagações sempre trazendo novas saídas aos problemas, que às vezes acabavam num “copinho de café” sobre a mesa.

À Profa. Marília Junqueira Caldas pelo constante acompanhamento neste trabalho proporcionando novas ilações ao cálculo.

Ao grande amigo Venezuela com quem sempre pude contar, mesmo nos dias seguintes às derrotas do Corinthians.

A todos os colegas do Departamento, em particular à turma das “peladas” e a dos “bares”.

À minha família por sempre ter me incentivado.

À Patrícia pela nova vida que desperta todos os dias em minha vida.

A todos os amigos que direta ou indiretamente apoiaram-me neste trabalho.

À FAPESP pela ajuda financeira.

Resumo

Através de cálculos de pseudopotenciais *ab initio*, dentro do esquema de Car-Parrinello, investigamos diferentes defeitos no GaAs dopado com elementos do grupo IV da tabela periódica. Estudamos a formação dos níveis doadores profundos relacionados ao Si e ao Ge substitucionais no Arseneto de Gálio. Esse defeito, conhecido como centro DX, de acordo com nossos cálculos de energia total, possui configurações estruturais que dependem do elemento doador (grupo IV), na formação do nível profundo. Para a impureza de Ge, encontramos uma estrutura microscópica para o DX diferente dos modelos propostos até hoje, não havendo grandes relaxações da rede.

Com o objetivo de esclarecer os efeitos de compensação em altas concentrações de C no GaAs, verificamos que o C prefere o sítio do As, com o conhecido caráter aceitador para essa impureza. Entretanto se o C ocupar o sítio do Ga, como um possível fator de redução de portadores, o nível de impureza torna-se extremamente profundo, um comportamento muito diferente comparado aos outros elementos com 4 elétrons de valência, ou seja, a impureza de C mantém características sempre aceitadoras.

Também investigamos super-redes- δ formadas por GaAs dopado com Si, ou seja, defeitos planares. Esse sistema, até então só estudado via teoria da massa efetiva, aqui é abordado através de um cálculo *ab initio*, onde a dimensionalidade é definida "per si" sem nenhuma imposição na equação de Schrödinger. Esta abordagem é direcionada a sistemas altamente dopados, onde estudamos as possíveis causas da saturação de portadores nesse limite.

Abstract

We investigate the electronic and structural properties of defects in GaAs originated by dopants of the fourth group elements of the periodic table. Our calculations were obtained by using an *ab initio* non local pseudopotential method, within the local density approximation. The Kohn-Sham equations are solved in the Car-Parrinello scheme.

Our results indicate that all impurities studied (C, Si and Ge) present different behaviors in GaAs. The DX-center introduced by substitutional Ge_{Ga} impurity can be well described by a relaxation in T_d symmetry along the breathing mode, whereas in the Si_{Ga} defect, a distortion in $\langle 111 \rangle$ direction is involved. For the Ge impurity there is a qualitative difference from that of Si, even though the electronic structure behaves similarly.

For the C_{As} impurity we find a shallow-level acceptor defect, as expected. However, for the C_{Ga} , as a possible compensation factor, we find a very deep amphoteric impurity level.

Also we present, for the first time to our knowledge, a microscopic model based on an *ab initio* calculation of a periodically Si- δ doping in GaAs. In the high donor concentration regime, our results show that the subband- δ presents a small dispersion like 2D-system, even for small doping period.

Sumário

Resumo	1
Abstract	2
Sumário	3
1. Introdução	5
2. Estado da Arte - Estrutura Eletrônica de Sólidos	8
2.1. Funcional da Densidade – Aproximação Local	8
2.2. Dinâmica Molecular de Car-Parrinello	11
2.3. Obtenção da Energia Total Numa Base de Ondas Planas	14
2.4. Pseudopotenciais <i>Ab-initio</i> de Norma Conservada	17
2.4.1. Efeitos Relativísticos e os Pseudopotenciais de Kleinman e Bylander	23
2.4.2. Obtenção do Raio de Corte Otimizado	27
2.4.3. Derivada Logarítma	28
2.5. Supercélulas e Pontos Especiais	33
2.6. Forças de Hellmann-Feynman	35
3. Propriedades Eletrônicas e Estruturais do GaAs	37
3.1. Parâmetro de Rede	37
3.2. Módulo de Compressibilidade	40
3.3. Estrutura Eletrônica	41
4. Centro DX Relacionado ao GaAs:Ge _{Ga} e GaAs:Si _{Ga}	45
4.1. Modelos para o Centro DX	47
4.2. Simulação da Pressão	52
4.3. Resultados para o GaAs:Ge	53
5. Efeitos de Compensação em GaAs:C	64
5.1. Propriedades Estruturais do C _{Ga} e C _{As}	65

5.2. Estrutura Eletrônica do C_{Ga} e C_{As}	72
5.3. Energias de Formação	75
6. Um Cálculo <i>ab initio</i> de Dopagem δ de Si em GaAs	82
6.1. GaAs Dopado com Si: do Si Substitucional ao Defeito Planar	84
6.2. Redução de Portadores em Altas Concentrações de Doadores	94
7. Conclusões	98
Apêndice A: Pontos Especiais para uma Rede fcc com Simetrias Pontuais T_d , C_{3v} e C_{2v}	101
Bibliografia	109

Capítulo 1

Introdução

Neste trabalho faremos o uso da fusão de três técnicas que muito contribuíram no estudo de configurações estruturais e eletrônicas da

Nísica de materiais. O primeiro é o formalismo do funcional da densidade que vem se aprimorando a várias décadas e, graças à oferta de sistemas computacionais complexos, tem possibilitado vastas aplicações. O segundo é o formalismo do pseudopotencial que tem simplificado o custo computacional, mantendo a rigorosidade do cálculo. E o terceiro é a Dinâmica Molecular de Car-Parrinello que revolucionou os métodos computacionais, permitindo que esquemas convencionais possam ser efetuados para sistemas significativamente mais complexos. Neste procedimento a função de onda eletrônica vem a ser um conjunto de coordenadas fictícias descrevendo o movimento de objetos clássicos movendo-se num potencial. Um conjunto de equações dissipativas irão descrever um enfoque dinâmico para o estado fundamental a partir de qualquer estado quântico inicial. Quando essa dinâmica é empregada também aos núcleos atômicos, podemos encontrar as possíveis trajetórias atômicas, na superfície de Born-Oppenheimer com as configurações mais estáveis, permitindo ainda a inclusão de uma temperatura ao sistema.

Usaremos aqui pseudopotenciais *ab initio* de forma que a função de onda total é expandida numa base de ondas planas. Com esta base, o cálculo é feito com muita facilidade no espaço recíproco, onde obtemos diretamente a estrutura de bandas (cap. 3). Como usamos ondas planas em todo o espaço¹, construímos uma célula unitária que é repetida infinitamente (método con-

¹Dizemos aqui em todo o espaço, pois é feito o uso de pseudopotenciais e neste caso não precisamos delimitar regiões com potenciais diferentes.

hecido como “Large Unit Cell” – cap. 2). Dizemos que atingimos o “estado da arte” neste método, pois podemos tratar de sistemas grandes (mais de 100 átomos na base) com um cálculo de primeiros princípios. Além de obtermos informações importantíssimas, como a energia total, distribuição de carga e estrutura de bandas, podemos estudar defeitos complexos. A limitação está na capacidade computacional disponível.

Com o uso destes formalismos, estudaremos defeitos em semicondutores III-V. Particularmente estamos interessados no entendimento do GaAs dopado com elementos do grupo IV (C, Si e Ge). Começaremos com o Si e depois o Ge ocupando sítios substitucioniais do Ga. Sob pressão hidrostática investigaremos a estrutura dos chamados centros DX (cap. 4). Muitas controvérsias permanecem na identificação estrutural desses níveis profundos, que também aparecem na liga de AlGaAs.

Para entendermos de uma forma mais geral o comportamento das impurezas tipo IV, estudaremos também um semicondutor tipo p que ocorre com a dopagem do C no GaAs (cap. 5). Estamos interessados aqui nos efeitos de compensação desse defeito. Sabemos que em altas concentrações de impurezas há uma saturação da concentração de portadores e uma redução da mobilidade nestes materiais. Nosso método, através do cálculo da energia total, permite-nos obter energias de formação com a impureza em diferentes sítios da rede.

Nosso objetivo é esclarecer o comportamento dos átomos do grupo IV quando introduzidos no GaAs. Enquanto que o Si, o Ge e o Sn, preferem o sítio do cátion, comportando-se como doadores razos a pressão atmosférica, o C entra preferencialmente no sítio do ânion, formando níveis aceitadores. Queremos entender os efeitos prejudiciais nestes materiais, como por exemplo, os mecanismos que levam a saturação de portadores e a redução da mobilidade. Além de defeitos intrínsecos como o EL2, no GaAs dopado com Si, Ge e Sn como também na liga de AlGaAs, aparecem níveis profundos que capturam elétrons. Efeito semelhante ocorre com o C quando dopado em altas concentrações no GaAs. Com este dopante, uma impureza difícil de se eliminar, essa saturação ocorre de forma mais acentuada que com o Be como dopante. Nossa meta é entender, a nível microscópico, o processo de formação desses defeitos extremamente indesejáveis em semicondutores.

Além de defeitos pontuais, estudaremos sistemas de baixa dimensionalidade como defeitos planares. Vamos investigar, sob um cálculo *ab initio*, o comportamento microscópico de uma dopagem δ de Si em GaAs (cap. 6).

Nosso cálculo, devido ao tamanho e forma da célula unitária, só nos permite fazer altas concentrações de dopantes. Neste regime, verificaremos os fatores que influenciam na redução de portadores destes sistemas. Nosso enfoque permite entender como ocorre a formação do gás de elétrons bidimensional e sua interação com planos adjacentes dopados.

Capítulo 2

“Estado da Arte” – Estrutura Eletrônica de Sólidos

2.1 Funcional da Densidade – Aproximação Local

Expressar a energia em função da densidade eletrônica em cálculos atômicos foi usado inicialmente na Teoria de Thomas Fermi. Neste método, um sistema multieletrônico pode ser representado por um gás de elétrons sujeito a um potencial externo, mais a repulsão coulombiana entre eles. Apesar de ser um método muito simples, em sistemas atômicos os resultados são qualitativamente bons, o problema maior é encontrar energias de ligação de moléculas. Se trocarmos o potencial externo por um potencial efetivo, incluindo um potencial eletrostático médio, devido a todos os elétrons, teremos as equações autoconsistentes de Hartree em termos da função de onda e, conseqüentemente, da densidade de carga:

$$\rho(r) = 2 \sum_{i=1}^N |\psi_i(r)|^2. \quad (2.1)$$

Os resultados com a teoria de Hartree são melhores que a Teoria de Thomas Fermi, principalmente quando é incluído o princípio de exclusão de Pauli, que resulta na interação de “exchange”. Para sua solução, com o termo de “exchange”, encontramos o que chamamos de equações de Hartree-Fock. Esta teoria dá bons resultados em cálculos atômicos e moleculares, entretanto, em

cristais seu uso é mais complexo, exigindo cálculos bastante pesados. Mesmo assim a Teoria de Hartree-Fock tem sido usada largamente nos dias de hoje.

A Teoria do Funcional da Densidade (TFD), elaborada a 28 anos, está baseada em dois teoremas. O teorema de Hohenberg-Kohn e o teorema do Princípio variacional. De acordo com Hohenberg e Kohn [1], dado um potencial externo $V(r)$, todas as propriedades de um sistema de muitos corpos, são determinadas pela densidade eletrônica do estado fundamental. Dessa forma a energia total do sistema também pode ser escrita como um funcional da densidade que contém toda complexidade da Mecânica Quântica de muitos corpos (não relativística):

$$E[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + \int V(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + E_{xc}[\rho(\vec{r})], \quad (2.2)$$

onde $T[\rho(\vec{r})]$ é a energia cinética; o segundo termo contém o potencial externo (o potencial sentido pelos elétrons ao aproximarem-se dos núcleos); o terceiro termo é o potencial intereletrônico coulombiano (também conhecido como termo de Hartree); e finalmente $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ é um funcional universal de ρ e representa todas as correções ao modelo de uma partícula devido aos efeitos não clássicos de muitos corpos, é chamado de potencial de “exchange” e correlação. Para este último termo existem várias aproximações para tornar a teoria local (LDA).

A solução do estado fundamental de um sistema de muitos corpos, é reduzida assim à solução do estado fundamental da distribuição de densidade, dada pela equação de Schrödinger de uma partícula.

O funcional $E[\rho(\vec{r})]$ obedece o princípio variacional na densidade de carga ρ , ou seja, se ρ é a densidade de carga exata para um dado potencial externo $V(\vec{r})$, a minimização do funcional $E[\rho(\vec{r})]$ leva-nos ao estado fundamental:

$$\min_{\rho(\vec{r})} E[\rho(\vec{r})] = E_0, \quad (2.3)$$

onde E_0 é a energia do estado fundamental. O mínimo do funcional é obtido pelo princípio variacional ($\delta E/\delta\psi = 0$), levando-nos a equações do tipo (em unidades atômicas: $e = \hbar = m = 1$):

$$\left\{-\frac{1}{2}\nabla^2 + V[\rho(\vec{r})]\right\}\phi_i(\vec{r}) = \epsilon_i\phi_i(\vec{r}), \quad (2.4)$$

onde ϕ_i são funções de onda de uma partícula, e ϵ_i seus respectivos autovalores. O potencial $V[\rho(\vec{r})]$ é um operador que contém um termo diferencial:

$$V[\rho(\vec{r})] = V(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \frac{\partial E_{xc}(\rho)}{\partial \rho(\vec{r})} \quad (2.5)$$

ou de uma forma mais simplificada:

$$V[\rho(\vec{r})] = V(\vec{r}) + V_H[\rho(\vec{r})] + V_{xc}[\rho(\vec{r})], \quad (2.6)$$

onde V_H é o potencial de Hartree e V_{xc} é a contribuição de “exchange” e correlação ao potencial efetivo.

As equações 2.4 são equações tipo eq. de Schrödinger para uma partícula. Elas são conhecidas como equações de Kohn-Sham [2]. Portanto, resolver o problema do funcional da densidade, é equivalente a resolvermos equações de Schrödinger de uma partícula, com energia cinética mais um potencial efetivo. Ainda não temos uma expressão para a interação de “exchange” e correlação. Para a obtenção dessa contribuição ao potencial total vamos usar a chamada Aproximação da Densidade Local (LDA), onde V_{xc} é simplesmente proporcional à uma potência da densidade. Se $\rho(\vec{r})$ não varia de maneira brusca, podemos escrever:

$$V_{xc}[\rho(\vec{r})] = \frac{\partial}{\partial \rho(\vec{r})} [\rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}(\rho(\vec{r}))], \quad (2.7)$$

onde ϵ_{xc} é a energia de “exchange” e correlação por elétron de um gás de elétrons uniforme de densidade ρ . Existem várias maneiras de obtermos esse potencial. Usaremos aqui o esquema de Ceperly-Alder [3] que é uma das formas mais utilizadas para descrever essa aproximação. Para um gás de elétrons homogêneo Perdew e Zunger [4] parametrizaram o desenvolvimento de Ceperly-Alder obtendo o potencial:

$$V_{xc} = \epsilon_{xc} - \frac{r_s}{3} \frac{d\epsilon_{xc}}{dr_s}, \quad (2.8)$$

onde r_s está relacionado com a densidade: $n^{-1} = (4\pi/3)r_s^3$.

Podemos definir a energia total de um cristal como a soma da interação íon-íon mais a energia eletrônica. Dentro da aproximação LDA podemos

escrever a energia total na forma:

$$E_{tot}[\rho] = T[\rho] + \int V(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} + \int \rho(\vec{r})\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]d\vec{r} + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|}, \quad (2.9)$$

ou ainda de forma mais simplificada:

$$E_{tot} = E_{cin} + E_{el-ion} + E_H + E_{xc} + E_{ion-ion}, \quad (2.10)$$

onde $\vec{R}_I$ são os vetores posições para a carga nuclear (caroço ou íon). Tomamos aqui as cargas iônicas como sendo simetricamente esféricas e não havendo superposição entre elas. Conhecendo-se a interação elétron-íon, $V(\vec{r})$, em princípio podemos calcular a energia total através de $\rho(\vec{r})$, obtido de maneira autoconsistente com as equações de Kohn-Sham.

O potencial externo $V(\vec{r})$, que é o potencial sentido pelos elétrons ao se aproximarem do núcleo, será tratado dentro do formalismo dos pseudopotenciais, onde os átomos são vistos como um caroço (composto pelo núcleo e os elétrons das camadas fechadas) mais os elétrons de valência. O desenvolvimento desses potenciais será visto mais adiante. A seguir vamos entender a teoria unificada da Dinâmica Molecular com TFD.

2.2 Dinâmica Molecular de Car-Parrinello

Em 1985, Roberto Car e Michele Parrinello [5], propuseram um método de cálculo de estrutura eletrônica sem a necessidade de diagonalização de matrizes e além disso, com a possibilidade de obter-se a dinâmica dos núcleos atômicos simultaneamente. O método considera um sistema dinâmico fictício, cuja superfície de energia potencial é um apropriado funcional dos graus de liberdade eletrônico e iônico. A parte eletrônica são os orbitais de uma partícula da TFD, juntamente com parâmetros fictícios. E a dinâmica atômica é governada pelas leis da mecânica clássica. Isto implica que uma única trajetória está associada ao movimento atômico. Esta aproximação é válida se os efeitos quânticos dos movimentos nucleares puderem ser desprezados e se a separação adiabática entre os graus de liberdade eletrônicos e nucleares

é válida, isto é, se o elétron pode ser considerado como estando sempre no estado fundamental para uma configuração nuclear instantânea. Esse problema de muitos corpos é simplificado pelo uso da TFD com a aproximação LDA. Por isso a unificação entre a dinâmica molecular e TFD proposta por Car e Parrinello. Neste esquema, quando o funcional da energia é minimizado em relação aos graus de liberdade eletrônicos, a superfície de energia potencial de Born-Oppenheimer é usada para simular as trajetórias dos núcleos.

Neste trabalho vamos usar somente a dinâmica eletrônica, que é uma “ferramenta” muito poderosa para obtermos o estado fundamental de cálculos de estrutura eletrônica. Embora não usaremos em nossos cálculos a dinâmica dos núcleos, vamos desenvolver aqui a teoria completa para simulação simultânea das “relaxações” eletrônicas e nucleares. Em nossos resultados ao invés de usarmos a dinâmica nuclear, faremos o uso do cálculo das forças de Hellmann-Feynman para determinarmos as posições nucleares de menor energia. Após convergido a dinâmica eletrônica, observamos a intensidade das forças e em que direção elas estão, para movermos os átomos.

Como já temos visto na seção anterior, de acordo com a TFD o estado fundamental de um sistema de elétrons e núcleos interagentes, correspondendo a configuração nuclear R_I é um funcional único da densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$. Se substituirmos $\rho(\vec{r})$ dado na eq. 2.1 na energia cinética do funcional da eq. 2.9, obteremos:

$$E[\psi_i, R_I] = 2 \sum_i^{oc} \int \psi_i^*(\vec{r}) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \psi_i(\vec{r}) d\vec{r} + \int V(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + E_{xc}[\rho(\vec{r})] + \frac{1}{2} \sum \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|}. \quad (2.11)$$

Consideraremos que os parâmetros ψ_i e $\vec{R}_I$ sejam dependentes do tempo e escrevemos o Lagrangeano [5]:

$$\mathcal{L} = 2 \sum_i^{oc} \int \frac{1}{2} \mu_i |\dot{\psi}_i(\vec{r})|^2 d\vec{r} + \frac{1}{2} \sum_I M_I \dot{R}_I^2 - E[\psi_i, R_I] + 2 \sum_{ij} \Lambda_{ij} \left(\int \psi_i^*(\vec{r}) \psi_j(\vec{r}) d\vec{r} - \delta_{ij} \right), \quad (2.12)$$

onde M_I são as massas iônicas e μ_i são parâmetros arbitrários de unidades apropriadas. Λ_{ij} são multiplicadores de Lagrange usados para impor que as

funções de onda sejam ortonormalizadas. O primeiro termo do Lagrangeano acima é a energia cinética relacionada aos parâmetros eletrônicos (ψ_i) e o segundo termo é a energia cinética clássica associada às coordenadas nucleares. Estas duas energias medem a variação dos graus de liberdade no espaço acoplado elétron-íon.

Aplicando as equações de Lagrange obteremos duas equações de movimento, uma para os parâmetros ψ_i e outra para os M_I :

$$\mu \ddot{\psi}_i(\vec{r}, t) = -\frac{1}{2} \frac{\delta E}{\delta \psi_i^*(\vec{r}, t)} + \sum_j \Lambda_{ij} \psi_j(\vec{r}, t), \quad (2.13)$$

$$M_I \ddot{R}_I = -\frac{\partial E}{\partial R_I(t)}. \quad (2.14)$$

A primeira delas por si só não possui um significado físico, mas devido a imposição da dependência temporal da função de onda, podemos facilmente tornar essas equações dissipativas e assim obtermos o estado fundamental do sistema. Neste procedimento o tempo é apenas um parâmetro usado para indicar as diferentes configurações no espaço de ψ_i . Quando um mínimo é encontrado, ou seja, quando ψ_i não muda no processo autoconsistente, $\ddot{\psi}_i = 0$. Neste “instante” as equações de movimento para ψ_i são equivalentes às equações de Kohn-Sham, desde que relacionamos aos multiplicadores de Lagrange os autovalores de Kohn-Sham. Normalmente as equações de Kohn-Sham são resolvidas expandindo-se a função de onda num conjunto base tornando-se um problema matricial de autovalores. Esta é uma das vantagens em usarmos o formalismo de Car-Parrinello, pois neste, os coeficientes da expansão são obtidos através de uma equação de recorrência que é solução das equações de movimento.

Para a integração das equações acima podemos usar técnicas padrão de Dinâmica Molecular, como o método de Joannopoulos [6], Verlet [7], entre outros. Apresentaremos aqui o esquema desenvolvido por Verlet, que nada mais é do que usar a própria definição de derivada:

$$\psi_i(\vec{r}, t + \Delta t) = -\psi_i(\vec{r}, t - \Delta t) + 2\psi_i(\vec{r}, t) + \frac{(\Delta t)^2}{\mu} \left(-\frac{1}{2} \frac{\delta E}{\delta \psi_i^*(\vec{r}, t)} + \sum_j \Lambda_{ij} \psi_j(\vec{r}, t) \right) \quad (2.15)$$

e

$$R_I(t + \Delta t) = -R_I(t - \Delta t) + 2R_I(t) - \frac{(\Delta t)^2}{M_I} \frac{\partial E}{\partial R_I(t)}. \quad (2.16)$$

Os multiplicadores Λ_{ij} dependem especificamente do algoritmo usado na integração, sendo sempre proporcional aos autovalores de energia. Em nosso caso $\psi_i(t + \Delta t)$ e $\psi_i(t)$ são ortonormais. Para que o processo autoconsistente convirja para o mínimo global, valores usuais para os parâmetros μ e Δt são em torno de 400 u.a. e 7 u.a. ($\sim 10^{-16}$ s) respectivamente.

2.3 Obtenção da Energia Total Numa Base de Ondas Planas

Dentro do desenvolvimento proposto por Car e Parrinello, as funções de onda tornam-se um conjunto de coordenadas fictícias descrevendo o movimento de objetos clássicos sujeitos a um potencial. Para descrevermos os estados eletrônicos precisamos escolher um conjunto de funções bases nas quais a função de onda será expandida. A evolução temporal, como descrita na seção anterior, é feita para os coeficientes da expansão.

Tomamos como base um conjunto de ondas planas dentro de um volume Ω :

$$\psi_{n,k}(\vec{r}) = \frac{1}{\Omega^{1/2}} C_{nk}(r) \exp(2\pi i \vec{k} \cdot \vec{r}). \quad (2.17)$$

É importante definirmos aqui algumas variáveis que serão utilizadas:

- $N \rightarrow$ n°. de ondas planas (G_s)
- $N_k \rightarrow$ n°. de pontos k na 1a ZB
- $\Omega_0 \rightarrow$ volume da cel. unit.
- $\Omega \rightarrow$ volume da cel. de Born-von Karman ($= N_k \Omega_0$)
- $N_n \rightarrow$ n°. de bandas

Os coeficientes estão relacionados pela transformada de Fourier:

$$C_{nk}(r) = \sum_G C_{nk}(G) \exp(2\pi i \vec{G} \cdot \vec{r}). \quad (2.18)$$

E a densidade de carga elétrica pode ser escrita como:

$$\rho(\vec{r}) = \frac{2}{\Omega} \sum_{nk} C_{nk}^*(r) C_{nk}(r), \quad (2.19)$$

onde o fator 2 aparece, pois cada banda é ocupada por dois elétrons de spins opostos. Definida a densidade, podemos encontrar a energia total do cristal como função dela. Conforme já obtido no início deste capítulo, o funcional $E[\rho]$ é composto pela interação íon-íon mais a energia eletrônica (eq. 2.9). Uma simplificação em usarmos ondas planas como base é a obtenção da energia cinética, que fica em função do quadrado dos vetores de onda:

$$E_k = \frac{1}{N_K} \sum_{G_{nk}} [2\pi(\vec{k} + \vec{G})]^2 C_{nk}^*(G) C_{nk}(G). \quad (2.20)$$

O segundo termo na obtenção da energia total é uma correção ao cálculo, introduzida primeiramente por Dirac na teoria de Thomas-Fermi, chamado de “exchange-correlation”. Na aproximação da densidade local, este termo é escrito como uma função local da densidade. Usaremos aqui a parametrização de Perdew e Zunger [4], como descrito na seção 2.1.

A contribuição à energia devida às interações eletrostáticas são divididas em três partes: elétron-elétron, elétron-íon e a interação internuclear íon-íon. É mais conveniente expressar a interação intereletrônica no espaço de Fourier:

$$E_{ee} = \frac{\Omega_0}{2\pi} \sum_{G \neq 0} \frac{\rho^*(\vec{G})\rho(\vec{G})}{G^2}, \quad (2.21)$$

que representa a interação entre duas nuvens eletrônicas. É interessante lembrarmos aqui que todo o cálculo é feito no espaço recíproco, por isso expressamos as energias em função de $\vec{G}$. A interação elétron-íon, neste espaço, pode ser escrita como:

$$E_{ei} = \sum_{G \neq 0} \rho^*(\vec{G})V(\vec{G}), \quad (2.22)$$

que nos dá a interação do elétron com o caroço. $V(\vec{G})$ é o potencial externo da forma:

$$V(\vec{G}) = \sum_{\alpha=1}^N \exp(-2\pi i \vec{G} \cdot \vec{r}_\alpha) V_{ion}^\alpha(\vec{G}), \quad (2.23)$$

onde r_α é a localização do íon α da célula unitária, e

$$V_{ion}^\alpha(\vec{G}) = \int \exp(-2\pi i \vec{G} \cdot \vec{r}) V_{ion}^\alpha(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (2.24)$$

O potencial V_{ion}^α é o potencial sentido pelos elétrons de valência em relação às posições iônicas. Se não usássemos a aproximação do caroço congelado, ou seja, se levássemos em conta no cálculo todos os elétrons, inclusive aqueles das camadas mais internas, o potencial externo seria $-Z/r$. Porém, estamos supondo que os elétrons das camadas fechadas estão ligados mais fortemente ao núcleo e não participam da ligação química. Desta forma, longe da posição dos núcleos (r maior que um dado raio de corte), os elétrons de valência continuam sentindo um potencial coulombiano $1/r$. Entretanto, ao se aproximarem dos núcleos, eles sofrem uma repulsão devido aos elétrons do caroço e o potencial é blindado deixando de ser coulombiano. $V_{ion}^\alpha(\vec{r})$ é chamado pseudopotencial iônico e sua obtenção será descrita em detalhes na seção seguinte. Esse potencial é o único termo dentro do funcional da energia que não muda durante o processo autoconsistente na aproximação da densidade local. Portanto precisamos pseudopotenciais que reproduzam da melhor maneira possível, cálculos atômicos onde são tomados todos os elétrons, inclusive do caroço, e também que tenham uma forma simples, de maneira que seja fácil a sua introdução no cálculo da energia total.

Finalmente temos a energia de interação pseudoíon-pseudoíon:

$$E_{ii} = \frac{\sum_\alpha Z_\alpha}{\Omega_0} \sum_\alpha \int_\Omega [V_{ion}^\alpha(\vec{r} - \vec{r}') + \frac{Z_\alpha}{|\vec{r} - \vec{r}_\alpha|}], \quad (2.25)$$

que é a energia de correção por estarmos trabalhando com pseudopotenciais. Se o pseudoíon V_{ion}^α for igual a interação coulombiana entre o elétron em $\vec{r}$ e o núcleo em $\vec{r}_\alpha$, este termo será nulo.

De acordo com a TFD, a energia do estado fundamental é obtida para a correta densidade de carga obtida autoconsistentemente. Usando uma base de ondas planas para representar a função de onda total, a equação variacional é dada por:

$$\frac{\partial}{\partial C_{nk}^*(G)} [E - \sum_m \lambda_{nm}^k (\sum_G C_{nk}^*(G) C_{nk}(G) - \delta_{nm})], \quad (2.26)$$

onde os multiplicadores de Lagrange da diagonal λ_{nn}^k guardam os orbitais normalizados, enquanto que os elementos fora da diagonal mantêm a ortogonalidade. Se mantivermos os orbitais ortogonais a cada passo da integração (por Gram-Schmidt, por exemplo), é equivalente a uma rotação em torno de uma base de modo que a matriz λ seja diagonal e, portanto, podemos

desprezar os elementos fora da diagonal. Assim, para encontrarmos os autovalores de Kohn-Sham precisamos das derivadas da energia total em relação aos coeficientes de expansão. Se fizermos isso para cada elemento da energia total encontramos:

$$\frac{\partial E}{\partial^* C_{Gnk}} = \frac{2}{\Omega N} \sum_{\vec{r}} C_{rnk} \exp(-2\pi i \vec{G} \cdot \vec{r}) [V_{ee}(\vec{r}) + \mu_{xc}(\rho) + \frac{V(\vec{r})}{\Omega_0}] + \frac{1}{N_k} [2\pi(\vec{k} + \vec{G})]^2 C_{Gnk}, \quad (2.27)$$

onde $V_{ee}(\vec{r})$ é o potencial de Hartree que, no espaço recíproco, tem a forma:

$$V_{ee}(\vec{G}) = \frac{\rho(\vec{G})}{\pi G^2}. \quad (2.28)$$

O potencial $\mu_{xc}(\rho)$ é o termo de “exchange” e correlação e $V(\vec{r})$ é o potencial externo dado na eq. 2.23 quando no espaço de Fourier. O último termo é a energia cinética. A energia total, em função destes potenciais, pode ser reescrita como:

$$E_{tot} = \frac{1}{N} \sum_{\vec{r}} \rho(\vec{r}) \left[\frac{\Omega_0}{2} V_{ee}(\vec{r}) + V(\vec{r}) + \Omega_0 \varepsilon_{xc}(\vec{r}) \right] + E_{ii} + E_{Ewald} + E_k, \quad (2.29)$$

onde introduzimos a energia de Ewald, pois precisamos considerar as contribuições de todos os íons do cristal. Dos parâmetros envolvidos nas expressões acima $V(\vec{r})$ é o único que é calculado separadamente, ou seja, ele não muda durante o processo autoconsistente. Como já comentamos anteriormente (na obtenção das eqs. 2.23 e 2.24), esse potencial será obtido de cálculos de pseudopotenciais que serão descritos a seguir.

Neste método, diferentes estados de carga podem ser calculados através de um “background” de carga oposta distribuída uniformemente na célula unitária [10].

2.4 Pseudopotenciais *Ab-initio* de Norma Conservada

Ao resolvermos a equação de Schrödinger para um agregado de átomos, o espaço pode ser dividido em duas regiões com propriedades completamente

diferentes. A região próxima ao núcleo, chamada de região do caroço, que é composta por elétrons fortemente ligados. A segunda região, composta pelo volume restante, contém a densidade eletrônica de valência, responsável pela ligação entre os átomos. Embora o potencial na região do caroço seja fortemente atrativo para os elétrons de valência, o fato que as funções de onda de valência sejam ortogonais às do caroço, leva a uma energia cinética grande e isso faz com que os estados de valência sintam um potencial efetivo repulsivo.

Os pseudopotenciais têm se desenvolvido a partir do método OPW (Ondas Planas Ortogonalizadas) de estrutura de bandas. Neste método, ondas planas são combinadas com uma soma de Bloch de funções de onda do caroço, de maneira que cada função base seja ortogonal aos estados do caroço. Esta expansão se torna muito pesada a medida que o número de nodos da função aumenta. Se tomarmos a combinação linear das ondas planas, porém, sem a inclusão dos estados do caroço, obteremos uma função suave na região próxima ao caroço. Esta função é chamada de pseudofunção de onda. Sua representação não mais necessita de um número elevado de ondas planas, pois ela não tem mais nodos. Com esta função e impondo que os autovalores de energia sejam iguais aqueles obtidos por cálculos com todos os elétrons (inclusive os do caroço), invertendo a equação de Schrödinger obtemos um pseudopotencial [8]. Como temos um pseudopotencial para cada pseudofunção, cada componente do momento angular da pseudofunção de onda num dado centro atômico sente um potencial diferente.

Esta maneira de obtermos os pseudopotenciais apresenta alguns problemas. A pseudofunção normalizada e a autofunção OPW normalizada têm a mesma forma na região longe do caroço, porém diferentes amplitudes. A pseudofunção é menor que a OPW. Isso ocorre porque, como a pseudofunção não possui nodos, a maior parte da carga total fica na região do caroço. Este problema é muito sério, pois em cálculos autoconsistentes, causa erros no potencial de Coulomb devido a distribuição de carga de valência ser incorreta entre as regiões de valência e caroço. Isto foi resolvido da seguinte forma. A partir de um dado raio r_c , o qual separa a região de caroço da região de valência, a pseudofunção deve ser idêntica a função real. E desta maneira é evidente que o pseudopotencial também é idêntico ao potencial real para $r > r_c$. Na região do caroço, $r < r_c$, o pseudopotencial deve reproduzir as mesmas propriedades de espalhamento do potencial real, para o mesmo autovalor de energia (e, conseqüentemente para a particular pseudofunção

de onda correspondente). Pseudopotenciais construídos dessa maneira são chamados de pseudopotenciais com conservação da norma, os quais foram introduzidos por Hamann, Schlüter e Chiang [9].

Existem hoje duas maneiras distintas de obtermos os pseudopotenciais. Na primeira o potencial é forçado a ser suave na origem e é encontrado empiricamente de forma a reproduzir energias de bandas obtido experimentalmente. Uma segunda maneira é obtermos os pseudopotenciais de primeiros princípios de cálculos atômicos através de funções de ondas planas ortogonalizadas. Em nossos cálculos utilizaremos essa segunda forma para obtermos os pseudopotenciais.

A função de onda total atômica ψ pode ser descrita por uma função suave ϕ mais uma parte oriunda dos estados do caroço ϕ_c :

$$\psi = \phi + \sum_c b_c \phi_c. \quad (2.30)$$

Seguindo o desenvolvimento de Herring [11], fazemos a função de onda ortogonal aos estados do caroço de forma a obtermos os coeficientes b_c :

$$\langle \phi_c | \psi \rangle = 0 = \langle \phi_c | \phi \rangle + b_c. \quad (2.31)$$

A função de onda deve satisfazer a equação de Schrödinger independente do tempo com um Hamiltoniano que é a soma de uma parte do elétron livre, $p^2/2m$, mais o potencial coulombiano efetivo V_c . Usando o valor de b_c acima, podemos escrever:

$$H | \psi \rangle = H | \phi \rangle - \sum_c E_c \langle \phi_c | \phi \rangle | \phi_c \rangle = E [\phi - \sum_c \langle \phi_c | \phi \rangle | \phi_c \rangle], \quad (2.32)$$

ou ainda

$$H | \phi \rangle + \sum_c (E - E_c) | \phi_c \rangle \langle \phi_c | \phi \rangle = E | \phi \rangle. \quad (2.33)$$

A soma sobre os estados do caroço representa um operador atuando na parte suave da função de onda. Identificamos este operador com o potencial repulsivo:

$$V_R | \phi \rangle = \sum_c (E - E_c) | \phi_c \rangle \langle \phi_c | \phi \rangle, \quad (2.34)$$

e temos agora uma equação tipo Schrödinger com um pseudo-hamiltoniano composto pelo Hamiltoniano mais um potencial repulsivo:

$$\left(\frac{p^2}{2m} + V_c + V_R\right) |\phi\rangle = E |\phi\rangle. \quad (2.35)$$

Notamos que a energia total E é a energia exata do estado obtido usando como base um conjunto de ondas planas e potenciais fracos, e ela está inclusa no próprio potencial. Este potencial V_R cancela parcialmente o potencial coulombiano atrativo do caroço resultando num pseudopotencial fraco que é o que realmente os elétrons sentem ao aproximarem-se do núcleo. Esta relação é conhecida como o teorema do cancelamento de Phillips-Kleinman [8].

Ao normalizarmos a função de onda total, $\langle \psi | \psi \rangle = 1$, não implica $\langle \phi | \phi \rangle = 1$:

$$\langle \phi | \phi \rangle = 1 - \sum_c |\langle \phi_c | \phi \rangle|^2. \quad (2.36)$$

Este é um problema que será resolvido através de algumas considerações impostas na obtenção dos pseudopotenciais. De acordo com Hamann e outros [9] a família de pseudopotenciais com energia independente deve obedecer as seguintes propriedades:

1. Real e pseudo autovalores de valência tendem a um mesmo valor para uma escolhida configuração atômica.
2. Real e pseudofunção de onda atômicas convergem para $r > r_c$, onde r_c é um escolhido raio de corte.
3. As integrais de 0 a r da real e pseudo densidades de carga são iguais para cada estado de valência (conservação da norma).
4. A derivada logarítma da pseudofunção de onda deve convergir para a função de onda real para $r > r_c$.

Quando falamos em função de onda real, queremos dizer aquela obtida com cálculos onde são tomados todos os elétrons do caroço. A propriedade 3 garante, através do teorema de Gauss, que o potencial eletrostático produzido em $r > r_c$ é idêntico ao real e a pseudo distribuição de carga também. E a

propriedade 4 garante que medidas de espalhamento do íon-carço real são reproduzidas com mínimo de erro dos níveis atômicos.

Um ponto interessante deste desenvolvimento é que os dois aspectos de transferibilidade dos pseudopotenciais para moléculas ou sólidos, expressos nas propriedades 3 e 4, estão relacionados por uma única identidade [12]:

$$-2\pi[(r\phi)^2 \frac{d}{d\varepsilon} \frac{d}{dr} \ln \phi]_R = 4\pi \int_0^R \phi^2 r^2 dr, \quad (2.37)$$

onde ϕ é a solução da equação de Schrödinger radial para energia ε . A derivada logarítma de ϕ está relacionada com o “phase shift” do espalhamento [6]. Como exigimos que as funções de onda sejam normalizadas, dentro de uma esfera de raio $R > r_c$, o lado direito da equação acima é igual tanto para a pseudofunção como para a função de onda obtida para o cálculo com todos os elétrons. Pois a densidade de carga deve ser a mesma neste limite, já que nessa região a pseudo e a função de onda real são forçadas a serem idênticas. Assim, para que nosso pseudopotencial seja transferível a sistemas cristalinos, a derivada logarítma da pseudofunção de onda deve se aproximar a derivada logarítma da função de onda real.

O pseudopotencial, para cada momento angular l , tem a seguinte forma:

$$V_{ll}^{ps}(r) = [1 - f(r/r_c)]V(r) + c_l f(r/r_c), \quad (2.38)$$

onde

$$f(x) = \begin{cases} 0, & \text{se } x \rightarrow \infty; \\ 1, & \text{se } x \rightarrow 0; \\ 'cutoff f', & \text{se } x \sim 1. \end{cases} \quad (2.39)$$

$V(r) \rightarrow$ potencial obtido através de um cálculo autoconsistente *ab initio* tipo Herman-Skillman.

$r_c \rightarrow$ 0,5 a 1 vezes o raio de maior pico de $U_l(r)$.

$c_l \rightarrow$ constante de ajuste para que a solução sem nós W_{ll} tenha energia igual ao autovalor ε_l , para cada momento angular l .

A normalização é assegurada através de uma constante multiplicativa:

$$\gamma_l W_{ll}(r) \rightarrow U_l(r), \quad (2.40)$$

já que ambas satisfazem a mesma equação diferencial.

Figura 2.1: Pseudopotencial para as funções de valência *s* e *p* do As de acordo com a teoria de Hamann, Schlüter e Chiang.

Para satisfazer as propriedades 3 e 4 modificamos a função de onda:

$$W_{2l} = \gamma_l [W_{1l}(r) + \delta_l g_l(r/r_c)], \quad (2.41)$$

onde

$$g_l(x) = \begin{cases} 0, & \text{se } x > 1; \\ x^{l+1}, & \text{se } x < 1 \end{cases} \quad (2.42)$$

e δ_l é a menor solução da equação resultante da normalização :

$$\gamma_l^2 \int_0^\infty [W_{1l}(r) + \delta_l g_l(r/r_c)]^2 dr = 1. \quad (2.43)$$

o comportamento assintótico de $g(x)$ garante que o potencial seja finito na origem e assim, o pseudopotencial final é obtido invertendo a equação radial de Schrödinger com a função de onda sem nós W_{2l} e autovalor ε_l .

Na fig. 2.1 plotamos esse pseudopotencial para os orbitais *s* e *p* para o As, com a configuração ionizada e excitada $s^1 p^{1.75} d^{0.25}$, incluindo os orbitais *d* para uma melhor descrição do átomo. Observamos que longe do caroço ($r > 2u.a.$), ele tende ao potencial coulombiano (linha tracejada), enquanto que próximo ao núcleo atômico, ele tende a uma constante. Também obtemos as pseudofunções desses orbitais, que, como podemos ver na fig. 2.2, são funções sem nós e suaves na origem, como devem ser. O raio de corte foi tomado ser 0,75 vezes o raio do maior pico da função de onda radial obtida do método *ab initio*.

Figura 2.2: Pseudofunções de onda para os orbitais *s* e *p* do As de acordo com a teoria de Hamann, Schlüter e Chiang.

2.4.1 Efeitos Relativísticos e os Pseudopotenciais de Kleinman e Bylander

Na seção precedente verificamos o processo para a obtenção de pseudopotenciais atômicos *ab initio* de norma conservada, onde foi resolvida a eq. de Schrödinger-Hartree-Fock-Slater. Utilizando este mesmo procedimento, Bachelet, Hamann e Schlüter [13] incluíram os efeitos relativísticos em pseudopotenciais. Para isso é necessário resolver as equações de Dirac-Hartree-Fock-Slater, que na forma radial são:

$$\frac{dF_i(r)}{dr} - \frac{k}{r}F_i(r) + \alpha[\varepsilon_i - V(r)]G_i(r) = 0 \quad (2.44)$$

$$\frac{dG_i(r)}{dr} + \frac{k}{r}G_i(r) - \alpha\left[\frac{2}{\alpha^2} + \varepsilon_i - V(r)\right]F_i(r) = 0, \quad (2.45)$$

onde usamos $\hbar = m = e = 1$, $\alpha^{-1} = 137,04$ e k é um número quântico inteiro que toma os valores $-(l+1)$ para $j = l + 1/2$ e l para $j = l - 1/2$. $G_i(r)$ e $F_i(r)$ são as funções de onda menor e maior respectivamente. A obtenção dos pseudopotenciais é de forma parecida a desenvolvida por Hamann Schlüter e Chiang [9] com a diferença que apenas a função de onda maior G é forçada a convergir para a função de onda real, pois a convergência

só ocorre para $r > r_c$, e nesta região somente a função de onda maior é importante.

No cálculo da Dinâmica Molecular, nós precisamos do potencial dos íons sentido pelos elétrons, ou seja, o pseudopotencial iônico. Portanto, se $V_j(r)$ é o pseudopotencial total, precisamos tirar sua blindagem. Dentro do formalismo da Densidade Local, o pseudopotencial iônico fica:

$$V_j^{ion}(\vec{r}) = V_j(\vec{r}) - \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' - \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})}, \quad (2.46)$$

onde a densidade ρ é expressa em função da pseudofunção. E o índice j indica o momento total: $j = l \pm \frac{1}{2}$.

Vamos definir aqui um pseudopotencial médio:

$$V_l^{ion}(\vec{r}) = \frac{1}{2l+1} \left[l V_{l-\frac{1}{2}}^{ion}(\vec{r}) + (l+1) V_{l+\frac{1}{2}}^{ion}(\vec{r}) \right]. \quad (2.47)$$

Este potencial nos dá um único valor para cada componente do momento angular l , porém os efeitos do acoplamento spin-órbita estão incluídos. Também definimos um potencial que mede o peso desses efeitos de spin-órbita:

$$V_l^{so}(\vec{r}) = \frac{2}{2l+1} \left(V_{l+\frac{1}{2}}^{ion} - V_{l-\frac{1}{2}}^{ion} \right). \quad (2.48)$$

E, finalmente

$$V_{ps}^{ion}(\vec{r}) = \sum_l \left[V_l^{ion}(\vec{r}) + V_l^{so}(\vec{r}) \vec{L} \cdot \vec{S} \right], \quad (2.49)$$

que é o pseudopotencial iônico a ser usado em cálculos relativísticos.

Uma análise ilustrativa dos efeitos devido às interações spin-órbita pode ser visualizada na fig.2.3 onde plotamos o potencial para as diferentes componentes do momento angular para o Antimônio. A separação devido aos diferentes valores de $j = l \pm \frac{1}{2}$ é bastante considerável. Já para o Arsênio essa diferença é menor, como podemos ver na fig. 2.4. Portanto para que tenhamos uma descrição mais realística possível, é importante levarmos em conta os efeitos relativísticos. Nos cálculos que se seguem tomamos sempre o potencial médio entre as duas componentes de j , conforme eq. 2.47.

Kleinman e Bylander [14] observaram que usando um pseudopotencial não local no lugar do pseudopotencial semilocal (não local nas coordenadas

Figura 2.3: Pseudopotenciais p e d do átomo de Antimônio com a separação devido às interações spin-órbita.

angulares mas local na coordenada radial), pode-se reduzir significativamente o número de integrais para a obtenção das bandas de energia.

Vamos chamar de V_j^{HSC} o pseudopotencial iônico obtido por Hamann e outros [9] conforme eq. 2.49:

$$V_j^{HSC}(\vec{r}) = \sum_l V_l^{ion}(\vec{r}) + V_l^{so}(\vec{r}) \vec{L} \cdot \vec{S}. \quad (2.50)$$

Se somarmos e subtraímos uma função arbitrária $V_L(\vec{r})$ ao potencial acima, não alteraremos o resultado. Kleinman e Bylander utilizaram um pseudopotencial não local da forma:

$$V_{NL}^j(\vec{r}) = \sum_{lm} \frac{|\delta V_j \Phi_{jm} \rangle \langle \Phi_{jm} \delta V_j|}{\langle \Phi_{jm} | \delta V_j | \Phi_{jm} \rangle}, \quad (2.51)$$

onde

$$\delta V_j = V_j^{HSC}(\vec{r}) - V_L(\vec{r}). \quad (2.52)$$

Lembrando que $j = l \pm 1/2$ (por isso o somatório ser em l). $\Phi_{jm} = \phi_j(r) Y_{lm}(\theta, \phi)$ é a pseudofunção para a qual o potencial semilocal $V_j^{HSC}(\vec{r})$ foi calculado. Eles observaram que:

$$V_{NL}^j | \Phi_{jlm} \rangle = | \delta V_{jl} \Phi_{jlm} \rangle \quad (2.53)$$

Figura 2.4: Pseudopotenciais p e d do átomo de Arsênio com a separação devido às interações spin-órbita.

e também que:

$$\begin{aligned} V_{SL}^j | \Phi_{jlm_l} \rangle &= | Y_{lm_l} \rangle \delta V_{j_l} | \phi_{j_l} \rangle \\ &= | \delta V_{j_l} \Phi_{jlm_l} \rangle. \end{aligned} \quad (2.54)$$

Portanto, tanto o pseudopotencial não local como o semilocal nos fornecem os mesmos autovalores:

$$V_{NL}^j | \Phi_{jlm_l} \rangle = V_{SL}^j | \Phi_{jlm_l} \rangle. \quad (2.55)$$

Com esta substituição do potencial nós reduzimos o número de integrais em ondas planas para cada l de $mn(n+1)/2$ para mn . Onde m é o número de pontos k da ZB e n são os vetores de onda do espaço recíproco. Devido a grande liberdade em escolhermos V_{NL} (pois V_L é completamente arbitrário) podemos reduzir o erro quando o pseudopotencial é levado a sistemas cristalinos. Evidentemente que o pseudopotencial não local deve reproduzir os mesmos autovalores de energia do potencial semilocal.

Em nossos cálculos com supercélulas utilizaremos sempre os pseudopotenciais acima. Esta maneira de obtermos os pseudopotenciais reduz consideravelmente o esforço computacional. Porém há um problema. Em alguns átomos, dependendo do raio de corte utilizado, o teorema Wronskiano não é obedecido. Este teorema diz que as autofunções atômicas são ordenadas

energeticamente de forma que o número de nodos aumenta com a energia. Nós verificamos a presença de um estado “fantasma”, como é chamado por Gonze e outros [15], no átomo de Ga, pois detectamos um estado com energia menor que o autovalor do estado de nodo zero. Ou seja, encontramos como estado fundamental um estado com nodos na função de onda. Então precisamos tomar cuidado na determinação do raio de corte.

Os pseudopotenciais obtidos aqui são numéricos. Para facilitar seu uso como também sua tabulação é conveniente expressarmos os pseudopotenciais numa forma analítica com alta precisão e com o mínimo de parâmetros possíveis. Para isso decompomos V_l^{ion} numa parte de longo alcance (V_c), tipo Coulombiano independente de l , e em outra parte de curto alcance (ΔV_l^{ion}) que depende de l :

$$V_l^{ion}(\vec{r}) = V_c(\vec{r}) + \Delta V_l^{ion}(\vec{r}). \quad (2.56)$$

O potencial V_c é obtido através de uma expansão em funções tipo gaussianas (com a função erro (*erf*)):

$$V_c(\vec{r}) = -\frac{Z_v}{r} \left[\sum_{i=1}^2 c_i \text{erf}[(\alpha_i)^{\frac{1}{2}} r] \right], \quad (2.57)$$

onde Z_v é a carga de valência. E a parte de curto alcance ΔV_l^{ion} é obtida de forma similar:

$$\Delta V_l^{ion}(\vec{r}) = \sum_{i=1}^3 (A_i + r^2 A_{i+3}) \exp(-\alpha_i r^2). \quad (2.58)$$

Assim, com os parâmetros c_i , A_i e α_i podemos facilmente transportar esses pontos para sistemas moleculares e cristalinos.

2.4.2 Obtenção do Raio de Corte Otimizado

Podemos dizer que a determinação do raio de corte fornece a qualidade dos pseudopotenciais. Pois este raio define o limite onde a pseudofunção de onda e a função de onda real não mais coincidem. Portanto queremos raios de corte menores possíveis para que a pseudofunção seja idêntica à real num intervalo maior possível. Definimos o raio de corte r_c em função de um parâmetro de corte cc pela relação :

$$r_c = \frac{r_{max}}{cc}, \quad (2.59)$$

onde r_{max} é o raio do maior pico da função de onda. O parâmetro cc normalmente fica no intervalo entre 1,5 e 3,0.

Embora queiramos r_c pequenos, temos um limite, que são os nodos da função de onda. Ao aproximarmos desses nodos começam a aparecer instabilidades numéricas. Esses efeitos podem ser verificados na fig. 2.5, onde traçamos o potencial local (linha cheia) que é igual ao V_d pois tomamos ΔV_d igual a zero nestas figuras. As linhas pontilhadas são ΔV_p e ΔV_s . Portanto o pseudopotencial de cada orbital é a soma da linha pontilhada com a linha cheia daquele orbital. Em a) escolhemos raios de corte grandes para as três componentes do momento angular l . Observamos que os potenciais são extremamente suaves e, praticamente não dependem de l . Isso ocorre porque as pseudofunções de onda diferem muito da função real. No outro limite, raios de corte muito pequenos, nós vemos em b) que o potencial torna-se muito repulsivo na região próxima do caroço. Portanto temos um limite de escolha para r_c . Já na fig. 2.5-c temos um raio otimizado onde há separação entre as componentes de l e ele não é tão repulsivo.

2.4.3 Derivada Logarítma

Como já temos descrito anteriormente, um dos critérios para que os pseudopotenciais sejam transferíveis para cristais é a variação em relação a energia da derivada do logaritmo da função de onda radial, eq. 2.37.

Na fig. 2.6 é mostrada a dependência da derivada logarítma com a energia para os orbitais s do Ga. A linha cheia é o resultado do cálculo com todos os elétrons. A linha tracejada maior é o resultado com o pseudopotencial mantendo o caroço congelado, de acordo com Hamann e outros [9]. A linha tracejada menor é o resultado usando a aproximação proposta por Kleinman e Bylander. Na fig. 2.6-a usamos raios de corte grandes e na fig. 2.6-b pequenos. Verificamos que a derivada logarítma da pseudofunção se aproxima cada vez mais da derivada da função real ao diminuirmos o raio de corte. Isso é esperado, já que a pseudofunção se aproxima cada vez mais da real neste limite. Porém, precisamos manter os pseudopotenciais suaves na origem. E além disso o intervalo de energia que nos interessa está na faixa de -1 a 1 Hartree. Nesse limite o resultado da fig. 2.6-c é satisfatório.

Para os estados fundamentais (ocupados), a configuração de carga atômica é também a fundamental. Entretanto para estados excitados uma apropriada ionização juntamente com uma excitação é necessária. Para levarmos

Figura 2.5: Pseudopotenciais s , p e d para o Silício. Em a) usamos um raio de corte grande ($c_s = 1,0$); em b) um raio de corte muito pequeno ($c_s = 2,2$) e em c) um raio otimizado ($c_s = 1,5$).

Figura 2.6: Derivada logarítma para o átomo de Gálio para $l = 0$. Em (a) usamos raios de corte grandes; em (b) raios de corte muito pequenos e em (c) raios de corte otimizados. A linha cheia é o resultado tomando todos os elétrons do caroço; a com traços maiores é o resultado de Hamann e outros e a linha com traços menores é o resultado de Kleinman e Bylander.

Tabela 2.1: Raios de corte (bohr) e autovalores obtidos seguindo os critérios descritos no texto com a configuração indicada.

Gálio			
l	r_c	Autov.	Config.
s	1.2712	-9.1562	$s^2 p^1$
p	1.4316	-2.8221	$s^2 p^1$
d	1.4889	-9.1852	$s^{0.75} d^{0.25}$
Arsênio			
l	r_c	Autov.	Config.
s	1.0832	-14.6706	$s^2 p^3$
p	1.1617	-5.5388	$s^2 p^3$
d	1.3894	-10.9406	$s^1 p^{1.75} d^{0.25}$
Carbono			
l	r_c	Autov.	Config.
s	0.6716	-13.63780	$s^2 p^2$
p	0.4029	-5.42681	$s^2 p^2$
d	0.8728	-9.39751	$s^{0.75} p^1 d^{0.25}$
Silício			
l	r_c	Autov.	Config.
s	0.9747	-10.8758	$s^2 p^2$
p	1.4707	-4.1914	$s^2 p^2$
d	1.1782	-9.5274	$s^1 p^{1.75} d^{0.25}$
Germânio			
l	r_c	Autov.	Config.
s	1.3328	-11.9244	$s^2 p^2$
p	1.2579	-4.1848	$s^2 p^2$
d	1.5797	-8.7611	$s^1 p^{0.75} d^{0.5}$

em conta os efeitos de spin-órbita é necessário ocupar as duas componentes de j com pesos dependentes de suas multiplicidades. Na tabela 2.1 damos os raios de corte, os autovalores e as configurações de carga otimizadas para vários átomos que serão utilizados em cálculos de estrutura eletrônica neste trabalho.

E por fim obtemos os parâmetros c_i e α_i para a parte local do pseudopotencial e também α_i e A_i para a parte dependente de l , conforme as eqs. 2.57 e 2.58 respectivamente. Para introduzirmos o pseudopotencial num cálculo de sólido são necessários apenas esses parâmetros (tabela 2.2), que dependem do momento angular dos elétrons em cada átomo.

Tabela 2.2: *Parâmetros para expressarmos os pseudopotenciais de forma analítica.*

Gálio									
l	α_1	α_2	α_3	A_1	A_2	A_3	A_4	A_5	A_6
0	1,99	2,30	2,46	-3.6305	0.9488	-0.0793	0.1672	0.0901	0.0131
1	1,27	1,75	2,35	-3,0051	0.0581	0.0118	0.0979	0.0512	0.0136
2	1,51	1,85	1,97	-3.0412	0.1489	0.0099	-0.0891	-0.1281	-0.0416
	α_1	α_2	c_1	c_2					
local	2,01	0,80	4.0511	-3.0511					
Arsênio									
l	α_1	α_2	α_3	A_1	A_2	A_3	A_4	A_5	A_6
0	2,19	2,46	2,75	-4.3658	0.6707	0.1665	0.1504	-0.0173	-0.0285
1	1,73	1,90	2,44	-3,6548	0.1915	0.1016	0.0809	-0.0185	-0.0106
2	1,68	1,94	2,09	-3.3023	0.1159	0.0019	-0.0450	-0.0745	-0.0206
	α_1	α_2	c_1	c_2					
local	2,54	1,01	2.5736	-1.5736					
Carbono									
l	α_1	α_2	α_3	A_1	A_2	A_3	A_4	A_5	A_6
0	6,08	6,75	7,42	-2,4366	0.5583	0.0372	0.0922	0.0053	-0.0173
1	4,62	12,71	40,60	0,2558	-0.0273	-0.1836	-0.1184	0.0605	0.0267
2	2,84	3,33	3,61	-1,0511	-0.6416	-0.1062	-0.0558	0.0021	0.00245
	α_1	α_2	c_1	c_2					
local	9,22	3,67	1,5202	-0,5202					
Silício									
l	α_1	α_2	α_3	A_1	A_2	A_3	A_4	A_5	A_6
0	2,40	2,67	3,32	-3.0725	0.7467	-0.0414	0.0549	-0.0242	-0.0120
1	1,24	1,61	2,10	-1,7961	0.0980	0.0427	0.0281	-0.0031	0.0040
2	1,62	1,83	1,94	-0,4145	-0.5914	-0.0756	-0.2092	0.0108	0.0535
	α_1	α_2	c_1	c_2					
local	2,16	0,86	1,6044	-0,6044					
Germânio									
l	α_1	α_2	α_3	A_1	A_2	A_3	A_4	A_5	A_6
0	1,86	2,23	2,34	-3.4403	0.7497	-0.0565	0.1879	0.1150	0.0277
1	1,86	2,37	2,81	-3,1380	0.6005	-0.1293	0.0405	0.0487	0.0157
2	1,35	1,52	1,63	-3.0674	0.0139	0.0225	-0.0194	-0.0619	-0.0169
	α_1	α_2	c_1	c_2					
local	2,17	0,86	2.9459	-1,9459					

2.5 Supercélulas e Pontos Especiais

Vimos nas seções precedentes que o problema de um sistema de muitos corpos, como os elétrons e os íons num cristal, pode ser simplificado com o uso da aproximação LDA, onde o termo de “exchange” e correlação inclui uma correção devido aos efeitos de muitos corpos. Assim, o problema é simplificado a sistemas de uma partícula somente. Entretanto, permanece ainda o problema de tratarmos um número quase infinito de elétrons movendo-se num potencial estático de um número quase infinito de íons (como é composto um cristal $\sim 10^{23}$ /mol). Duas dificuldades tornam-se evidentes: uma função de onda deve ser obtida para cada um dos inúmeros elétrons do sistema, e desde que cada função de onda estende-se sobre todo o cristal, a base para expandir essas funções é também quase infinita. Essas dificuldades podem ser contornadas usando-se o fato dos cristais serem sistemas periódicos, e assim podemos aplicar o teorema de Bloch para as funções de onda.

De acordo com o teorema de Bloch, num sólido periódico, cada função de onda de um elétron, pode ser escrita como o produto de uma onda plana e uma função com a periodicidade da rede cristalina:

$$\psi_i(\vec{r}) = \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) f_i(\vec{r}). \quad (2.60)$$

A parte periódica da função, que contém a periodicidade da célula unitária, pode ser expandida numa base composta de um conjunto de ondas planas que tem como vetores de onda os vetores da rede recíproca do cristal:

$$f_i(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{i\vec{G}} \exp(i\vec{G} \cdot \vec{r}), \quad (2.61)$$

onde os vetores $\vec{G}$ são definidos pela relação $\vec{G} \cdot \vec{l} = 2\pi m$, onde $\vec{l}$ é um vetor da rede cristalina e m um inteiro. É importante notarmos aqui que falamos em periodicidade da célula unitária e não primitiva. Podemos, por exemplo para o Si, tomar uma rede fcc (com os três vetores da rede de Bravais) com dois átomos na base para representarmos o cristal puro de Si. Neste caso usamos os vetores da rede primitiva. Precisamos de dois átomos porque o Si possui uma estrutura de uma rede de diamante que consiste de duas redes fcc deslocadas de $1/4$ uma da outra em relação a diagonal do cubo [16]. Entretanto se queremos estudar defeitos, interfaces, superfícies, etc., precisamos tomar um número maior de átomos na base, tomando o cuidado desses átomos ocuparem suas posições na rede.

Figura 2.7: *Célula unitária bidimensional delimitada pelas linhas mais fortes.*

Continuando com o Si podemos colocar oito átomos nas posições da rede de diamante. Transladando esse conjunto de átomos com os vetores de uma rede de Bravais cúbica simples, preencheremos todo o espaço. Portanto podemos usar oito átomos como base numa rede cúbica simples para representar o cristal de Si. Com 32 átomos na base também podemos representar o Si, porém os vetores da rede terão uma dimensão duas vezes maior que os vetores da rede primitiva. Esta maneira de usarmos uma célula unitária aumentada (Large Unit Cell - LUC) [17] é necessária para que um defeito não interaja com outro, pois essa célula será repetida infinitamente, e teremos uma distância entre dois defeitos igual ao tamanho da célula unitária. Em nossos cálculos utilizamos normalmente 54 átomos na base, que é repetida com os vetores de uma rede fcc com um parâmetro de rede três vezes maior. Na fig. 2.7 damos um exemplo de uma supercélula bidimensional com um defeito pontual.

Na obtenção da energia total numa base de ondas planas, temos um somatório dos pontos $\vec{k}$ da 1a. ZB da célula unitária. Desde que esta célula é repetida infinitamente, temos um número infinito de pontos $\vec{k}$. O teorema de Bloch impõe que um número finito de funções de onda eletrônicas são

calculadas, mas o número de pontos $\vec{k}$ continua infinito. Os estados ocupados para cada ponto $\vec{k}$ contribuem para o potencial eletrônico do sólido, de forma que um número finito de cálculos serão necessários para obter este potencial. As funções de onda eletrônicas que são muito parecidas para certos pontos $\vec{k}$, podem ser consideradas idênticas. Então é possível representar essas funções sobre uma região do espaço $\vec{k}$ pela função de onda de um único ponto $\vec{k}$. Neste caso a obtenção do potencial eletrônico, e, conseqüentemente a energia total do sólido é obtida por um número finito de pontos $\vec{k}$.

Muitos métodos tem sido desenvolvidos para se obter energias totais e densidades de carga de forma mais precisa possível com um número reduzido de pontos $\vec{k}$ [17, 18, 19, 20]. Ao invés de utilizarmos pontos especiais, podemos usar o ponto Γ , o qual contém toda simetria do sistema. Se a supercélula for grande, o uso desse ponto é uma boa aproximação, já que muitos pontos $\vec{k}$ serão desdobrados para a primeira Zona de Brillouin (ZB) e, neste caso, este ponto é bem representativo. Neste trabalho usaremos o ponto Γ e também pontos especiais que nos fornecem uma eficiência muito boa na obtenção da energia total (veja Apêndice).

Usando esses métodos podemos encontrar energias totais e potenciais eletrônicos de forma muito precisa para isolantes e semicondutores. No caso de metais, o problema torna-se mais complicado, pois é necessário um número maior de pontos $\vec{k}$ para definir a superfície de Fermi. Utilizaremos aqui o número de pontos $\vec{k}$ e o tamanho da célula no limite suportado por nossos computadores, mantendo um compromisso entre eles.

2.6 Forças de Hellmann-Feynman

Ao introduzirmos um defeito num cristal, normalmente ocorrem relaxações dos átomos vizinhos ao defeito. Para encontrarmos a configuração de equilíbrio calculamos as forças nos íons e então os deslocamos de modo a minimizá-las.

A força no íon I é menos a derivada da energia total do sistema em relação a posição desse íon:

$$f_I = -\frac{dE}{dR_I}. \quad (2.62)$$

Quando os íons movem-se de um lugar para outro, as funções de onda dos autovalores de Kohn-Sham também devem mudar, se o funcional da energia

continua tendo um significado físico. Desde que $E = \int \psi^* H \psi dv$, levando em conta que a função de onda também varia, temos:

$$\begin{aligned} \frac{dE}{dR_I} &= \int \psi^* \frac{\partial H}{\partial R_I} \psi dv + \int \frac{\partial \psi^*}{\partial R_I} H \psi dv + \int \psi^* H \frac{\partial \psi}{\partial R_I} dv \\ &= \frac{\partial E}{\partial R_I} + E \lambda \frac{\partial}{\partial R_I} \int \psi^* \psi dv. \end{aligned} \quad (2.63)$$

O último termo acima é nulo, pois $\int \psi^* \psi dv$ é constante pela normalização, e portanto, a força no íon I é:

$$F_I = - \frac{\partial E}{\partial R_I}. \quad (2.64)$$

Esta dedução é conhecida como o teorema de Hellmann-Feynman [21] que nos mostra que se ψ é a função de onda para o Hamiltoniano H , somente a dependência explícita da energia no tamanho e forma da célula unitária deve ser calculado para determinar as forças. O erro no cálculo das forças é em primeira ordem em relação ao erro nas funções de onda, enquanto que o erro na energia de Kohn-Sham é em segunda ordem em relação às funções de onda. Por isso a energia total é muito mais confiável que as forças. O cálculo das forças é sempre computado após a configuração eletrônica estar próxima ao estado fundamental. Uma vez calculadas as forças, elas nos dão a direção para onde os íons devem deslocar-se para que o sistema atinja a configuração estrutural de menor energia. Entretanto devemos tomar cuidado no deslocamento dos íons, pois se as forças de Hellmann-Feynman são menores que os erros nas forças, o deslocamento das posições atômicas pode não diminuir a energia total. Neste caso a superposição da relaxação iônica com a relaxação eletrônica vai aumentar o número total de iterações necessárias para relaxar o sistema para o mínimo global da energia. É importante neste caso atribuímos ao “time step” da dinâmica um valor pequeno. O ideal seria que esse incremento fosse progressivamente reduzido quando a configuração iônica fosse se aproximando do mínimo local da energia.

Capítulo 3

Propriedades Eletrônicas e Estruturais do GaAs

Dentro de nossa meta que é o estudo de defeitos em GaAs, é necessário primeiramente conhecer bem as propriedades do cristal intrínseco. Particularmente estamos interessados que nosso enfoque seja capaz de reproduzir as propriedades estruturais e eletrônicas do sistema, e assim garantir, em parte, a capacidade de transferibilidade dos pseudopotenciais atômicos para sistemas cristalinos. Esse procedimento será feito analisando o parâmetro de rede, módulo de compressibilidade e a estrutura eletrônica.

3.1 Parâmetro de Rede

A célula unitária mais simples para reproduzirmos o cristal de GaAs, consiste em colocarmos um átomo de Ga (As) na posição (0,0,0) e outro átomo de As (Ga) na posição (1/4,1/4,1/4) do parâmetro de rede. Pois esse material possui uma estrutura cristalina cúbica, constituída por átomos de Ga colocados numa rede fcc e por átomos de As também colocados numa rede fcc, porém deslocada de 1/4 da diagonal do cubo da primeira. Através dos vetores da rede fcc, esses átomos preencherão todo o espaço formando o cristal de GaAs. Cada átomo de Ga (As) está ligado a quatro átomos de As (Ga) a igual distância e dispostos nos vértices de um tetraedro regular. Este sistema tem a simetria do grupo pontual T_d .

Com dois átomos na célula unitária, calculamos a energia total para vários

Figura 3.1: *Energia total em função do parâmetro de rede para o GaAs. Cálculo com 2 átomos na base.*

parâmetros de rede. Na fig. 3.1 observamos o comportamento parabólico das curvas. É interessante verificarmos que a posição de mínimo na energia total praticamente é o mesmo quando aumentamos o número de ondas planas acima de 8 Ry (essa energia corresponde ao valor máximo de $\vec{k}$ usado, cuja energia cinética é 8 Ry). Com esse valor de k precisamos de 320 ondas planas, e com 10 Ry foram necessárias 470 ondas planas. Ajustando os pontos por um polinômio de segundo grau, encontramos o parâmetro de rede para a posição de mínimo na energia, 5,53 Å para 8 Ry e 5,58 Å para 10 Ry. A constante de rede obtida experimentalmente para o GaAs em função da temperatura pode ser encontrada na literatura [22], fazendo uma extrapolação para temperatura zero, encontramos o valor de 5,64 Å. Comparando com o valor que obtemos em nosso cálculo, temos uma variação percentual de erro em torno de 1%.

Aumentamos nossa célula unitária colocando 8 átomos na base. Para reproduzirmos o cristal de GaAs com 8 átomos, precisamos dispô-los numa rede cúbica simples. Em relação ao parâmetro de rede, as posições de uma espécie de átomos são: (0,0,0), (0,1/2,1/2), (1/2,0,1/2) e (1/2,1/2,0); enquanto que para a outra espécie são: (1/4,1/4,1/4), (1/4,3/4,3/4), (3/4,1/4,3/4) e (3/4,3/4,1/4). Ao invés de fazermos o somatório sobre os pontos k da ZB, utilizamos novamente os pontos especiais de Chadi e Cohen [19], que para

Figura 3.2: *Energia total em função do parâmetro de rede para o GaAs. Cálculo com 8 átomos na base e 10 Ry na energia de corte.*

uma rede cúbica simples são oito pontos. Na fig. 3.2 fizemos um ajuste dos pontos por uma função parabólica, onde o mínimo da energia total é encontrado para o parâmetro de rede de 5,56 Å. Neste cálculo usamos 10 Ry na energia de corte das ondas planas.

Finalmente, para garantirmos que nosso cálculo seja confiável quanto à configuração estrutural, obtemos a energia total para vários parâmetros de rede, próximos à posição de equilíbrio, para uma célula unitária com 54 átomos na base — Fig. 3.3. É de fundamental importância essa verificação, pois várias simulações de defeitos pontuais serão feitas com essa célula. Para reproduzirmos um cristal de GaAs com 54 átomos na base, a rede novamente é cúbica de face centrada. Aqui, ao invés de usarmos os pontos especiais de Chadi e Cohen, usaremos somente o ponto Γ . Esta aproximação a princípio é razoável, pois, além de estarmos num ponto de alta simetria, tetraédrica, nossa célula já possui um tamanho considerável (três parâmetros de rede nas três direções). O mínimo da energia foi encontrado para a constante de rede de 5,56 Å, que, se comparado ao experimental, novamente dá uma variação percentual de erro em torno de 1%. Em nossos cálculos com célula unitária deste tamanho, utilizaremos esse parâmetro de rede quando simulamos o cristal a pressão nula.

Figura 3.3: *Energia total em função do parâmetro de rede para o GaAs. Cálculo com 54 átomos na base e 8 Ry na energia de corte.*

3.2 Módulo de Compressibilidade

Outro teste que podemos fazer de nosso método é o cálculo do módulo de compressibilidade do material, que pode ser definido como:

$$B = -V \frac{dP}{dV} \quad (3.1)$$

onde V é o volume e P a pressão. Ao tendermos à temperatura de zero Kelvin, a entropia torna-se constante, de modo que a variação da energia pode ser escrita da forma:

$$dU = -PdV, \quad (3.2)$$

e, portanto

$$B = V \frac{d^2U}{dV^2}. \quad (3.3)$$

O módulo de compressibilidade nos fornece uma medida da rigidez do cristal, ou a energia necessária para produzir uma dada deformação. Podemos dizer numa forma mais simples que quanto maior é o seu valor, mais “duro” é o cristal.

Nós sabemos como a energia total varia com o volume, ou melhor, com o parâmetro de rede (figs. 3.1, 3.2, e 3.3), essa dependência é parabólica. Portanto é fácil calcularmos a derivada segunda da energia em relação ao volume. Como já vimos, a rede espacial do GaAs é cúbica de face centrada, e, numa célula convencional (cubo de lado igual a um parâmetro de rede) temos oito átomos. O volume por átomo é $a^3/8$, onde a é a constante de rede. Se tivermos N átomos na célula unitária, o volume será:

$$V = \frac{1}{8}Na^3 \quad (3.4)$$

e sua variação:

$$dV = \frac{3}{8}Na^2da \quad (3.5)$$

Dessa forma, o módulo de compressibilidade pode ser escrito como:

$$B = \frac{8}{9Na} \frac{d^2U}{da^2} \quad (3.6)$$

Calculando dessa forma essa grandeza, obtemos o valor de 500 kbar para 2 átomos na base, 630 kbar para 8 átomos e 888 kbar para a célula de 54 átomos. Esses valores foram obtidos por um ajuste de polinômio de segundo grau dos pontos das figs. 3.1, 3.2 e 3.3, respectivamente. Se compararmos ao valor experimental, 769 kbar [23], temos um erro considerável nesta grandeza. Evidentemente que poderíamos melhorar esses resultados se tomássemos mais pontos na energia total, ou aumentássemos a energia de corte das ondas planas, ou ainda se fizéssemos um ajuste por um polinômio de grau maior. Porém, o cálculo do módulo de compressibilidade é apenas um teste de nosso método, já que ele não será usado nos resultados que apresentaremos neste trabalho.

3.3 Estrutura Eletrônica

Obtivemos também a estrutura de bandas do cristal de GaAs. Com a energia de corte de 10 Ry e mantendo o parâmetro de rede de equilíbrio (5,56 Å), encontramos os autovalores de energia para um grande número de pontos k ¹. Na fig. 3.4 mostramos as faixas de energias obtidas, que se comparada

¹Foram necessárias, neste cálculo, 5.392 ondas planas.

a outros cálculos [22] é muito similar, ocorrendo quebras de degenerescência nos pontos já esperados. Obtemos um “gap” direto de 1,36 eV, enquanto que o valor experimental aceito atualmente é de 1,52 eV para temperatura zero. Isso é um resultado esperado dentro da Aproximação da Densidade Local.

Figura 3.4: Estrutura de bandas do GaAs para um grande número de pontos k obtida com uma energia de corte de 10 Ry.

Além da estrutura de bandas, calculamos a densidade de carga do cristal de GaAs. A fig. 3.5 nos mostra essa densidade no plano $\langle 110 \rangle$, onde os pontos maiores são as posições iônicas dos átomos de As e os menores as posições dos átomos de Ga. Podemos ver claramente as ligações tipo sp^3 .

Fizemos ainda um teste da convergência da energia total. Apesar de nossos cálculos com 8 Ry apresentarem resultados satisfatórios para o nosso objetivo, aumentamos o número de ondas planas até que a energia total convergisse. Podemos verificar na fig. 3.6 que para uma energia de corte de 20 Ry, a energia total praticamente não varia mais. Embora precisássemos dessa energia de corte para que o cálculo fosse totalmente convergido, usaremos em nosso trabalho normalmente 8 Ry, com excessão de algumas situações mais delicadas. Essa energia de corte é suficiente por duas razões: primeiro pelos

Figura 3.5: Densidade total de carga do GaAs no plano (110). Os pontos maiores são as posições iônicas do As e os menores as do Ga.

Figura 3.6: Razão entre energia total (E) e energia total convergida (E_T - correspondente à energia de corte de 35 Ry) em função da energia de corte, que determina o número de ondas planas.

dados obtidos até aqui das propriedades estruturais e eletrônicas do GaAs, que concordam muito bem com dados experimentais; e segundo, porque em nossas análises, só faremos comparações de energias totais, e não precisamos do valor absoluto dessas energias.

A partir dos dados obtidos até aqui para o cristal de GaAs na sua forma intrínseca, acreditamos que podemos começar o estudo de impurezas nesse material.

Capítulo 4

Centro DX Relacionado ao $\text{GaAs:Ge}_{\text{Ga}}$ e $\text{GaAs:Si}_{\text{Ga}}$

Muito esforço tem sido feito até hoje para entender a natureza fundamental dos níveis profundos doadores que aparecem nos semicondutores III-V. O estudo desses níveis começou no final da década de 60 por Craford e outros [24]. Na década de 70 o estudo desses níveis profundos em $\text{GaAs}_y\text{P}_{1-y}$ e também $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ foram motivados pela fabricação dos chamados LEDs (“Light Emitting Diodes”), como também dos lasers. A presença de estados eletrônicos localizados nesses materiais quando eles são dopados com elementos do grupo IV ou VI, dopantes tipo n , diminui sua condutividade quando comparado com o GaAs com equivalente concentração de dopantes. Lang e outros [25] através de experimentos com captura ativada termicamente, encontraram um nível profundo em materiais tipo n de $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$. Eles concluíram que a captura de elétrons por estes estados profundos era acompanhada por alguma distorção da rede próxima ao átomo doador, e que a origem do nível deveria ser um defeito complexo envolvendo um doador (D) e um defeito não conhecido (X), daí o nome de centro DX.

Na década de 80 pesquisas em semicondutores III-V teve um grande avanço, quando descobriu-se que estruturas de heterojunções são potencialmente úteis em aplicações digitais de alta velocidade. A presença dos níveis DX causam instabilidades nos dispositivos (como os MODFETs - “Modulation Doped Field Effect Transistor”, por exemplo). O problema causado pelos centros DX deve-se principalmente a dois fatores que estão interligados: a fotocondutividade persistente (PPC), que consiste na continuidade

de condução do material mesmo quando não há mais incidência de luz, e a presença de armadilha de elétrons que leva a uma redução da condutividade.

Os níveis DX aparecem tanto em cristais III-V dopados com elementos do grupo IV e VI quando submetidos a pressão hidrostática [26, 27], como em ligas de $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ também dopadas quando $x > 0,22$ [28, 29, 30]. Existem muitas controvérsias em relação a estrutura microscópica desses níveis. Alguns experimentos levam a crer que eles são devido a átomos doadores somente, enquanto outros indicam a presença de um defeito complexo envolvendo algo mais que um simples doador. Por exemplo, medidas de absorção no infravermelho dos modos vibracionais de Si em GaAs mostram que 90% dos átomos de Si são substitucionais nos sítios dos Ga [31]. Portanto, o nível DX existe no GaAs onde doadores isolados ocupam sítios substitucionais. Outra evidência dessa estrutura é a observação de estados hidrogenóides rasos, associados com os mínimos Γ e X da banda de condução [28]. Estados hidrogenóides são devidos a doadores isolados do grupo IV, substitucionais nos sítios da rede do grupo III, ou doadores do grupo VI nos sítios da rede do grupo V e não a defeitos complexos. Outras medidas experimentais, entretanto, contradizem o modelo de um doador substitucional. Baba e outros [32] utilizando amostras crescidas com MBE investigaram uma estrutura composta de uma monocamada de AlAs e 14 monocamadas de GaAs dopadas com Si nas camadas centrais, sendo esta estrutura repetida até 300 Å. Eles observaram que os níveis DX dependem fortemente do arranjo local, como também do número de segundos vizinhos de Al, indicando assim que há algo mais que um simples doador.

Estas divergências em relação ao arranjo configuracional poderão ser melhor entendidas quando analisarmos as propriedades elétricas e óticas desse centro. São encontradas quatro energias diferentes que caracterizam o centro DX: a energia de ligação do doador, E_d , determinada pela dependência com a temperatura da concentração de portadores livres em equilíbrio térmico, medida normalmente por efeito Hall (é a posição do nível em relação ao fundo da banda de condução); E_e , é a energia para a emissão de um elétron do nível DX para a banda de condução (BC), medida por DLTS; a energia para a captura de um elétron da BC, E_c , medida em relação ao fundo da BC; e a energia de ionização ótica, E_o . Essas energias foram medidas para o DX em ligas de $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, como também em GaAs. Na tabela 1 apresentamos algumas medidas experimentais do GaAs dopado com elementos do grupo IV sob pressão hidrostática. É interessante verificarmos que há um comporta-

Tabela 4.1: *Energias de ativação (em eV) que caracterizam o centro DX para o GaAs dopado com elementos do grupo IV, sob pressão hidrostática.*

	E_d	E_e	E_o	E_c
Si	0,3 ¹	0,33 ²	1,44 ³	0,63 ¹
Ge	0,104 ⁴	0,285 ⁴		
Sn	0,4 ¹	0,07 ¹		0,4 ¹

mento diferenciado dos elementos dopantes: enquanto a posição do nível DX do Ge, E_d , difere dos demais, a emissão térmica do Sn, E_e , também difere drasticamente em relação aos outros elementos. As energias de excitação relacionadas ao centro DX na liga $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ diferem quando comparadas ao DX no GaAs. A posição do nível DX é dependente da concentração de Al. Em relação a BC, sua posição varia de 22 meV (para $x = 0,24$) até 160 meV (para $x = 0,48$) [33] quando a amostra é dopada com Si. A energia de emissão térmica é maior na liga e independe da concentração de Al [34]. E a energia de captura, no GaAs é maior que a térmica, enquanto na liga ocorre o inverso.

Fazendo uma comparação da presença do centro DX na liga e no GaAs, percebemos que, além das características do nível serem diferentes, o Al desempenha um papel fundamental na posição do nível. Isso leva-nos a acreditar que o arranjo configuracional possa ser diferente; enquanto na liga deve haver uma interação do Al com o doador (elemento IV), no GaAs somente a impureza doadora deve ser responsável pelo defeito.

4.1 Modelos para o Centro DX

Um dos modelos mais aceitos para o centro DX foi proposto por Chadi e Chang [CC] [39, 40]. Eles fizeram um cálculo de energia total, na aproximação LDA, com uma célula unitária de 18 átomos e verificaram que para o Si substitucional no sítio do Ga em GaAs, a posição mais estável ocorria quando o Si ficava na posição tetraédrica. Entretanto se o Si capturasse mais um

¹Ref. [35]

²Ref. [36]

³Ref. [37]

⁴Ref. [38]

Figura 4.1: Configuração atômica na formação do centro DX segundo o modelo de Chadi e Chang. Na captura de um elétron, formando o nível profundo, há um deslocamento da impureza (esfera escura) na direção $\langle 111 \rangle$, quebrando-se uma das ligações com os átomos de As (esfera clara).

elétron, além desta posição, outro mínimo era observado quando o átomo de Si deslocava-se na direção $\langle 111 \rangle$, quebrando uma das ligações com os As (fig. 4.1). Porém, nessa posição, o mínimo ficava acima da posição tetraédrica. Mais tarde Dabrowski e Scheffler [Dabrowski] utilizaram 54 átomos na célula unitária e também encontraram um comportamento metaestável [41]. Verificaram, entretanto, que o Si deslocado na direção $\langle 111 \rangle$, com simetria pontual C_{3v} , tinha menor energia que o mesmo não deslocado, quando negativamente carregado. Eles também encontraram o chamado comportamento “U-negativo”, característico dos níveis DX, que consiste em o defeito estar no estado positivo ou negativo e jamais estar no estado de carga neutro ⁵. Se o nível de Fermi está próximo à BV, o estado de menor energia é o Si que perdeu um elétron e permanece na posição substitucional tetraédrica, porém, se o nível de Fermi aumenta, o estado mais estável é aquele com dois elétrons ocupando o nível do defeito.

As controvérsias em relação ao modelo configuracional para o centro DX tornam-se maiores, quando Yamaguchi e outros [Yamaguchi] [42] fazem um cálculo *ab initio*, dentro da aproximação LDA, com 64 átomos na base de

⁵Neste sistema, estado de carga neutro, significa o nível estar ocupado com um elétron.

Tabela 4.2: Resultados obtidos por 5 cálculos diferentes para o GaAs dopado com Si. A energia está em eV e o deslocamento em Å.

	$E_T(T_d) - E_T(C_{3v})$	Desl. imp.	No. ptos. k	No. áts.
CC	-0,22	1,17	3	18
Dabrowski	0,30	1,36	1	64
Yamaguchi	-0,65	1,15	4	64
Saito	0,27	1,41	1	54
Nosso(1)	0,17	1,39	1	54
Nosso(2)	-0,45	1,12	5	54

uma supercélula. Calculando a energia total em função do deslocamento do Si na direção $\langle 111 \rangle$, eles verificaram que a posição mais estável ocorria para o Si substitucional, havendo um mínimo local (metaestável) para o Si deslocado. E mais recentemente Saito e outros [Saito] [43] também usando pseudopotenciais com LDA, juntamente com técnicas de Gradiente Conjugado, encontraram que a posição do Si deslocado é de menor energia.

Na tabela 4.2 fazemos um resumo desses quatro cálculos citados acima, juntamente com nossos resultados. É interessante observarmos que um fator primordial nas controvérsias, é a representação da ZB. O nosso segundo resultado (com uso de pontos especiais), assim como o de Yamaguchi e de CC, fornecem um comportamento metaestável para o Si deslocado. A diferença maior nestes três resultados é o de CC, que deve ser devido a pequena célula usada e pelo uso de uma média dos pontos Γ , X e L. Esses pontos são muito bons para representar o fundo da BC, já que na formação do centro DX há um cruzamento desses pontos. Porém a média desses três pontos leva ao cancelamento dos três primeiros termos na expansão de uma função de k e dos vetores da rede, enquanto que a escolha de pontos especiais como de Chadi e Cohen [19] leva ao cancelamento de até 8 termos da expansão de $f(k)$, como demonstrado no Apêndice.

Cálculos utilizando somente um ponto k da ZB, como o nosso primeiro cálculo (ponto Γ), o de Dabrowski (ponto Γ) e de Saito (ponto médio de Baldereschi [18]) dão resultados completamente diferentes. Além de obterem a simetria C_{3v} como mais estável, o deslocamento da impureza encontrado é maior. Esses cálculos levam-nos à conclusão de que a escolha de uma amostragem de pontos especiais é fundamental para a melhor representação

Figura 4.2: Energia total para o Si_{Ga} quando o átomo de Si é deslocado na direção $\langle 111 \rangle$. Os triângulos são resultados para o Si^- com o cálculo tomando somente o ponto Γ da ZB. As curvas estão alinhadas tomando para o ponto de deslocamento 0,0 o potencial de Mott-Hubbard eletrônico. A linha tracejada é o resultado para uma pressão menor que a linha cheia.

da ZB.

Na fig. 4.2 temos a energia total para o Si_{Ga} em função do deslocamento do Si na direção $\langle 111 \rangle$, utilizando-se os 5 pontos especiais obtidos no Apêndice. Se o sistema estiver sem pressão (simulação da pressão está descrita na seção seguinte), praticamente não há comportamento metaestável (linha tracejada) para o Si negativamente carregado. Entretanto, aplicando-se pressão hidrostática, a barreira aumenta e uma posição de equilíbrio aparece quando o Si é deslocado em torno de 1,12 Å, passando pelo plano formado pelos três As (veja fig. 4.1). Também colocamos nesta figura o cálculo com o ponto Γ (triângulos), somente para o Si tetraédrico e para a posição de mínimo de energia C_{3v} . Esse resultado concorda muito bem com os cálculos de Dabrowski e Saito que utilizaram somente um ponto k para representar a ZB. Os resultados obtidos por estes dois autores, apesar de serem calculados para o GaAs, correspondem melhor ao centro DX da

Figura 4.3: Diagrama configuracional para o centro DX na liga GaAlAs mostrando as energias de ativação.

liga GaAlAs. Vamos fazer um diagrama configuracional, que representa o comportamento metaestável do DX na liga, para melhor visualizarmos este sistema. Na fig. 4.3 Q_0 representa a posição de equilíbrio quando os elétrons estão na BC, e Q_M a configuração estável para o centro DX. Nesse modelo, as energias que caracterizam esse defeito podem ser entendidas, ficando evidente porque a energia de ionização ótica é muito maior que a térmica, por exemplo. A PPC também fica clara neste modelo, pois uma vez que os elétrons são excitados para a BC, seu retorno passa por uma barreira. E assim vários resultados experimentais podem ser explicados.

Vamos voltar agora para o caso do GaAs dopado com elementos do grupo IV, no modelo de Chadi e Chang. Também podemos esboçar um diagrama de configuração (fig. 4.4), com a diferença de que agora a posição de equilíbrio do DX está com energia acima da posição correspondente ao doador raso. Fazendo-se uma analogia com o cálculo de CC [39], Q_0 corresponde à impureza na posição T_d e Q_M na posição metaestável C_{3v} . Essa transição $T_d \rightarrow C_{3v}$ ocorre quando o Si captura um elétron havendo uma repulsão com os As vizinhos, quando o cristal está submetido a pressão hidrostática. De acordo com a fig. 4.4, a energia de captura seria a barreira necessária para que a impureza deixasse a posição Q_0 , para deslocar-se até a posição Q_M . Fica evidente deste diagrama também, porque a energia de captura é maior

Figura 4.4: Diagrama configuracional para o centro DX no GaAs mostrando as energias de ativação.

que a energia de emissão térmica, como ainda a enorme energia de ionização ótica (veja tab. 1). Além disso é interessante percebermos que na liga a energia de captura é menor que a energia de emissão térmica, enquanto que no GaAs ocorre exatamente o inverso. A energia de emissão térmica, além de ser maior na liga, independe da concentração. Esses resultados mostram claramente que há uma diferença estrutural entre estes dois sistemas e que os diagramas das figs. 4.3 e 4.4 concordam plenamente com as medidas experimentais.

4.2 Simulação da Pressão

Sabemos que o nível DX aparece no GaAs dopado com elementos do grupo IV e VI, quando submetidos a pressão hidrostática. Essa variação da posição do nível também ocorre quando aumenta-se a concentração de Al na liga AlGaAs. Enquanto o nível DX “entra no gap” a uma pressão de 24 kbar para o Si em GaAs, o Ge começa a tornar-se profundo a uma pressão de apenas 9 kbar [44, 45]. Portanto precisamos fazer nossos cálculos com sistemas sob pressão, para melhor representá-los. Para sabermos qual o parâmetro de rede correspondente a pressão desejada, usamos a definição de

módulo de compressibilidade, como descrito no cap. 3:

$$B = -V \frac{dP}{dV}. \quad (4.1)$$

Para variações não muito grandes da pressão, podemos escrever:

$$\frac{dB}{dP} = \text{cte.}, \quad (4.2)$$

e assim o módulo de compressibilidade é uma função linear com a pressão:

$$B = B_s + \frac{dB_s}{dP} P. \quad (4.3)$$

E o volume como função da pressão fica:

$$V = V_0 \left(1 - \frac{P}{B_s + P \frac{dB_s}{dP}} \right), \quad (4.4)$$

onde V_0 é o volume correspondente a pressão ambiente. É melhor expressarmos o parâmetro de rede em função da pressão:

$$a(P) = a(0) \left[1 - \frac{P}{B_s + P \frac{dB_s}{dP}} \right]^{1/3}, \quad (4.5)$$

onde $a(0)$ é o parâmetro de rede para pressão zero. Os valores de B_s e dB_s/dP são respectivamente 769 kbar e 4,49 para o GaAs [22].

A variação do fundo da BC com a pressão é conhecida [22] (fig. 4.5-a) para o GaAs. Nós também fizemos este cálculo para certificarmos que a equação acima nos forneça valores coerentes. Fixamos o valor de 40 kbar para a posição de cruzamento das linhas Γ e X do fundo da BC, obtendo um comportamento bastante similar ao experimental – fig. 4.5-b, diferindo apenas na faixa de energia da BC, mas isso ocorre nos cálculos *ab initio* que computam um “gap” sempre menor. Fixado o valor de 40 kbar para o cruzamento destas duas curvas, poderíamos obter o parâmetro de rede para a pressão nula. Ao fazermos isso, obtemos uma diferença do parâmetro em relação ao mínimo encontrado pela energia total (fig. 3.3) de 3%, um erro não muito grande. Em nossos cálculos utilizaremos sempre o parâmetro de rede para a pressão nula, aquele obtido da minimização da energia total.

Figura 4.5: Comportamento do fundo da banda de condução para o GaAs. Em (a) temos o resultado obtido da literatura (veja texto) e em (b) é o nosso resultado.

4.3 Resultados para o GaAs:Ge

Devido às evidências da preferência do sítio de Ga para o Si [31] em GaAs, acreditamos que o Ge deva obedecer a mesma tendência e começaremos nosso estudo com um Ge ocupando um sítio de Ga. Numa célula unitária de 54 átomos, com uma energia de corte de 8 Ry e com o ponto Γ como representação da ZB, calculamos a energia total quando o Ge desloca-se na direção $\langle 111 \rangle$ [46]. Inicialmente simplesmente deslocamos o átomo de Ge em várias posições ao longo desta direção e obtivemos um comportamento metaestável, como podemos ver na fig. 4.6-b. Com o cálculo das forças de Hellmann-Feynman, em cada ponto do deslocamento do Ge, verificamos que os átomos de As vizinhos ao Ge sofrem uma força para fora. Essa tensão ocorre inclusive na posição tetraédrica, mas seu maior efeito se dá quando o Ge é deslocado em torno de $0,8 \text{ \AA}$, que corresponde à posição dele mais próxima aos seus vizinhos As, ou seja, quando ele está no mesmo plano formado pelos três átomos de As (veja fig. 4.1). A relaxação é tão importante neste caso que o Ge neutro não possui nenhuma configuração estável de energia, a não ser a posição substitucional tetraédrica – fig. 4.6a.

Medidas de concentração e mobilidade Hall [47] assim como DLTS e CV [48] mostram que o nível do defeito captura elétrons quando a amostra é submetida a pressão hidrostática. Parece ser evidente que o centro DX relacionado ao Ge em GaAs é uma armadilha de elétrons. Para entendermos esse comportamento, de maneira similar ao Ge neutro, fazendo sempre uma relaxação dos primeiros vizinhos, calculamos a energia total quando o Ge captura um elétron. Neste caso o nível do defeito é ocupado com dois elétrons. Também deslocamos o Ge na direção $\langle 111 \rangle$. O cálculo da energia total, quando ocorre o deslocamento do Ge, deve ser feito com muito cuidado, pois há uma interação do nível do defeito a_1 que vem da quebra da degenerescência do t_2 ressonante na BC, oriundo dos antiligantes p do defeito [49] e devemos manter ocupado sempre o autovalor de menor energia.

Para o Ge negativamente carregado, vemos da linha sem pontos da fig. 4.7, que a posição tetraédrica é de menor energia, entretanto quando ele desloca-se de $1,43 \text{ \AA}$, temos outro mínimo com uma diferença de energia em relação ao T_d de apenas $0,08 \text{ eV}$. O cálculo foi feito permitindo a relaxação dos primeiros vizinhos da impureza.

Assim como fizemos para o Si_{Ga} utilizamos aqui também 5 pontos especiais. Como podemos ver (linha com pontos da fig. 4.7) há uma posição

Figura 4.6: Energia total para o Ge neutro em GaAs em função do deslocamento da impureza na direção $\langle 111 \rangle$. Em (a) é o resultado levando em conta os efeitos da relaxação dos vizinhos à impureza e em (b) não se fez relaxação.

Figura 4.7: Energia total para o Ge negativamente carregado substituindo o Ga em GaAs, em função de seu deslocamento na direção $\langle 111 \rangle$. A linha sem pontos é o cálculo com o ponto Γ e a linha com pontos é com 5 pontos especiais. 100% de deslocamento corresponde ao sítio do interstício tetraédrico (veja fig. 4.1).

fracamente estável quando a impureza é deslocada, com uma barreira pequena para ela voltar à posição substitucional. Como o nível de impureza do Ge torna-se profundo a uma pressão de apenas 9 kbar, e em nosso cálculo sua barreira é maior que a do Si (veja fig. 4.2), parece não ser essa a configuração do DX para o Ge em GaAs. O Ge no sítio do Ga introduz um estado localizado, com caráter antiligante próximo a BC, como pode ser verificado na fig. 4.8a. No caso do Ge, com um raio covalente muito próximo ao do Ga, o efeito da densidade de carga antiligante determina preferencialmente o movimento da impureza deste sistema [50]. A localização da densidade provoca o acoplamento a outro nível a_1 , ressonante com a BV, como veremos mais adiante. Ao deslocarmos o átomo de Ge ao longo da direção $\langle 111 \rangle$, este orbital também é afetado. Vemos na fig. 4.8b que a carga fica dividida entre o orbital flutuante do As que quebrou a ligação e o átomo de Ge. Esta distribuição de carga torna o sistema estável também na simetria C_{3v} , pois a saturação do orbital flutuante leva a uma estabilidade maior. Entretanto o uso do ponto Γ somente, não nos fornece uma descrição realística do sistema.

Figura 4.8: Densidade de carga do orbital a_1 último ocupado para o Ge_{Ga} . A figura (a) é para o Ge na posição substitucional tetraédrica e (b) é para o Ge deslocado na simetria pontual C_{3v} . Neste cálculo usou-se somente o ponto Γ .

Ao usarmos um conjunto de pontos especiais que melhor representam a ZB, essa distribuição muda de forma. Podemos observar na fig. 4.9a que a densidade de carga do último orbital ocupado fica praticamente toda concentrada na impureza. Esta situação, devido ao caráter antiligante do nível de defeito e a não saturação do orbital flutuante, torna o sistema menos estável que a descrição da fig. 4.8. De fato, a suturação do orbital flutuante ocorre através de outro orbital a_1 , que interage com o nível de impureza, como podemos verificar na fig. 4.9b. Este estado localizado é profundo e ressonante na BV, porém esta situação é menos estável que aquela do sítio tetraédrico para a impureza.

Parece-nos aqui que estamos diante de um impasse, pois concluímos que o Ge ocupa sempre a posição substitucional tetraédrica no sítio do Ga, como podemos explicar a formação do centro DX observado experimentalmente? E sua característica de U-negativo? Se a impureza permanece substitucional, então a formação do nível profundo deve estar relacionada a alguma relaxação simétrica. Com esse enfoque, estudamos aqui os diferentes estados de carga para entendermos as possíveis transições que possam ocorrer na formação do DX. Como já temos comentado anteriormente, a variação da pressão não é uma variável precisa em nosso cálculo. Por isso todo nosso procedimento é feito sob pressão (de acordo com nosso modelo ~ 30 kbar). Nossos resultados mostram que nestas condições, ambos os níveis, doador e aceitador encontram-se no "gap" e a captura de mais um elétron pelo nível de impureza pode ocorrer. Resta-nos entender porque esse sistema capturaria mais um elétron. Este fato está relacionado com o caráter do U eletrônico e por isso calcularemos primeiro esta grandeza.

Nossos resultados da energia total para o cálculo do U eletrônico são obtidos segundo a relação:

$$U = E_A(0/-) - E_D(+/0) = [E_T(D^-) - E_T(D^0)] - [E_T(D^0) - E_T(D^+)], \quad (4.6)$$

onde E_T é a energia total da supercélula de 54 átomos, tendo um átomo de Ge num sítio substitucional de um Ga. Sem a relaxação dos vizinhos à impureza, encontramos um valor muito pequeno e positivo para U ($\sim 0,02$ eV). Para fazermos uma comparação direta entre os três estados de carga, temos de levar em conta a presença (D^-) ou falta (D^+) de uma partícula no sistema. Esta quantidade a ser introduzida é o potencial químico (μ), que, em condições de equilíbrio, supondo um reservatório R que pode receber ou doar

Figura 4.9: Densidade de carga do orbital a_1 último ocupado (a) e do penúltimo ocupado, ressonante na faixa de valência (b), utilizando-se 5 pontos especiais para representar a ZB. A impureza nos dois casos está deslocada na direção $\langle 111 \rangle$.

elétrons, pode ser definido da seguinte maneira:

$$\mu = E_D(+/0); E_T[R^- + D^+] = E_T[R^0 + D^0] \quad (4.7)$$

$$\mu = E_A(0/-); E_T[R^+ + D^-] = E_T[R^0 + D^0], \quad (4.8)$$

onde E_D e E_A , são os níveis doador e aceitador respectivamente. Na fig. 4.10 mostramos as curvas da energia total para a configuração tetraédrica do Ge nos três estados de carga em função da relaxação dos primeiros vizinhos, também chamado modo respiratório de relaxação. As curvas são alinhadas pelo U calculado como acima, sem a relaxação, de forma que podemos fazer uma comparação direta entre as três curvas. Vemos deste resultado que a relaxação simétrica é a causa do Ge em GaAs ser um sistema com U-negativo. Além disso, há um cruzamento entre os estados de carga positivo e negativo, mostrando-nos que o efeito da PPC pode ser devido a esta relaxação, não envolvendo nenhum deslocamento da impureza.

Um resultado que pode ser comparado diretamente com a experiência é a posição do nível aceitador, que mesmo sem relaxação, está mais baixo que o do Si_{Ga} e portanto ele entra no “gap” a pressões mais baixas como é verificado [44]. O fato do Ge ser um nível doador mais baixo que o Si e Sb como dopantes também é detectado em GaP [51].

Em trabalhos recentes de concentração Hall [47], encontrou-se um valor positivo para U em Ge_{Ga} de 32 meV a pressão ambiente. Esses autores obtiveram coeficientes de pressão para os níveis doadores e aceitadores, indicando um ponto de cruzamento de U positivo para negativo somente a pressões acima de 21 kbar (veja fig. 4.11). Entretanto, nesse cálculo tomou-se o usual modelo trigonal para o centro com dois elétrons ocupando o nível (supondo uma grande relaxação do Ge com uma ligação cortada). Este sistema leva a um fator de degenerescência igual a 4. Se tomarmos um estado simétrico 1A_1 (degenerescência 1), o valor de U a pressão zero diminui para 20 meV [52] o que implica um cruzamento para U-negativo a uma pressão menor, em torno de 13 kbar (veja fig. 4.11).

Outros grupos [35, 38] trabalhando com GaAs dopado com Ge a altas concentrações e a baixas temperaturas, encontraram estados de carga neutro e negativo ao mesmo tempo quando a amostra é submetida a pressão de 12 kbar. Esta pressão está no limite de U tornar-se negativo e ambos os estados de carga podem ser encontrados. Já experimentos feitos a altas pressões [53] determinaram caráter U-negativo para esta impureza.

Figura 4.10: Variação da energia em função das relaxações simétricas para fora dos primeiros vizinhos do Ge_{Ga} , para os três estados de carga. Na relaxação zero a diferença de energia é o valor calculado de U .

Esses resultados parecem estar em bom acordo com o modelo de uma relaxação simétrica para o Ge em GaAs [55]. De nosso cálculo não obtemos resultados para a dependência dos níveis doador e aceitador com a pressão, entretanto o valor de U (entre -50 e -100 meV) a 30 kbar é da mesma ordem de grandeza e sinal das estimativas experimentais. Esta concordância deve ser enfatizada com o modelo de uma relaxação simétrica, já que no modelo da quebra de uma ligação, ocorrendo um deslocamento da impureza com simetria C_{3v} , é encontrado um valor absoluto para U muito maior, como pode ser verificado na fig. 4.2 (a grande diferença entre as curvas $+$ e $-$ na posição metaestável). Outro dado que concorda com nosso modelo é a não observação de transição ótica, que no caso do Si é muito maior que a térmica.

Já a redução da concentração de portadores e também da mobilidade em função da pressão deve-se ao fato de alguns elétrons capturados ficarem liga-

Figura 4.11: Dependência da posição dos níveis doador e aceitador em função da pressão hidrostática segundo Baj e outros (veja texto).

dos à impureza (quando não há incidência de luz) mesmo sem pressão. Esse comportamento ocorre devido ao pequeno valor da energia intereletrônica (U). Como os três estados de carga (+, -, 0) estão muito próximos, nem todos os elétrons capturados são liberados e, o aumento da concentração de elétrons, resulta num primeiro efeito, uma blindagem dos centros espalhadores – os defeitos, ocorrendo assim um aumento da mobilidade com aumento da concentração de portadores durante a iluminação. Evidentemente se esta concentração aumentar muito, o tempo de colisão entre esses portadores diminui e consequentemente a mobilidade também é reduzida. Se fizermos uma comparação desta “histerese” obtida para o GaAs:Si com GaAs:Ge [35, 54], observamos que no primeiro caso o armadilhamento de elétrons é maior. Isso deve-se a grande barreira encontrada para o Si voltar à posição tetraédrica. Já no nosso modelo, a barreira é bem menor implicando numa quantidade menor de elétrons armadilhada.

Capítulo 5

Efeitos de Compensação em GaAs:C

A motivação do estudo do C em GaAs deve-se principalmente a dois fatores. Primeiro porque queremos esclarecer o comportamento anfotérico desta impureza, encontrada mesmo quando não desejada; e segundo, para que neste trabalho, tenhamos um estudo geral dos elementos do grupo IV como dopantes em GaAs. Como estamos trabalhando com pseudopotenciais, devemos tomar muito cuidado com o C devido a seu pequeno caroço. Para certificarmos da confiabilidade dos resultados usamos pseudopotenciais bastante suaves, de forma que não necessitamos de um número muito elevado de ondas planas na descrição do sistema. Além disso, realizamos outro teste, calculando a estrutura do diamante, onde a convergência na energia total só é alcançada com uma energia de corte acima de 60 Ry, como pode ser verificado na fig. 5.1. Entretanto com 25 Ry obtemos um erro no parâmetro de rede de apenas 1%.

No estudo do C usaremos duas configurações de cálculo. Uma com 54 átomos na base e 8 Ry na energia de corte e outra com 16 átomos e 45 Ry. A diferença na comparação entre energias totais destas duas configurações é muito pequena. Qualitativamente as conclusões são as mesmas em ambos os procedimentos. Os resultados apresentados neste capítulo foram obtidos, na sua maior parte, usando-se a segunda configuração descrita acima. A pequena diferença encontrada no cálculo com 16 átomos deve-se ao pequeno número de átomos utilizados, já que temos grandes relaxações, sendo maior a diferença para o C_{As}, onde, para uma melhor descrição, seria necessário a

Figura 5.1: Razão entre energia total (E) e energia total convergida (E_T - correspondente à energia de corte de 60 Ry) em função da energia de corte, que determina o número de ondas planas.

inclusão da relaxação dos segundos vizinhos.

5.1 Propriedades Estruturais do C_{Ga} e C_{As}

Carbono é um dos melhores elementos dopantes aceitador em GaAs/ $Al_xGa_{1-x}As$. Concentração de buracos acima de $10^{21}cm^{-3}$ encontrou-se em camadas crescidas por “metalorganic molecular-beam-epitaxy” (MOMBE). Para essas altas concentrações em alguns casos, entretanto, a eficiência da dopagem é apenas em torno de 40% [56]. Isto implica que uma grande parte das impurezas do C ou são eletricamente inativas ou são compensadas por doadores. Esse comportamento nos sugere que parte das impurezas podem entrar como doadoras, ocupando sítios de Ga ou interstícios também doadores, ou algum outro centro eletricamente inativo. Ao contrário do que acontece com o Be [57] e o Zn [58] em GaAs, o C possui um coeficiente de difusão muito baixo, o que o torna um aceitador importantíssimo, pois permite um estudo detalhado mesmo a altas concentrações.

Kozuch e outros [59] analisaram amostras de GaAs dopadas com Carbono crescidas através de uma técnica orgânica (MOMBE) e a caracterização foi feita por medidas de espectroscopia de massa e também absorção infravermelha. As fontes para o crescimento foram Trimetilgalio (TMGa), Trietilgalio (TEGa) e Arsina (AsH_3). Em suas medidas eles concluem que a baixas concentrações de C, o defeito $\text{C}_{\text{As}}\text{-H}$ é dominante, enquanto que para altas concentrações, características diferentes envolvendo C e H aparecem. Devido ao conhecimento de doadores e aceitadores passivados por H em semicondutores, eles não acreditam que além dessas espécies haja a presença de defeitos complexos envolvendo C_{Ga} com H. Veremos em nossos cálculos abaixo que o C_{Ga} possui um comportamento muito diferente dos demais doadores e, portanto, a princípio não podemos descartar a hipótese da presença desse defeito.

Mais recentemente Wagner e outros [60] analisaram amostras de GaAs altamente dopadas com C através de espectroscopia Raman de modos vibracionais localizados (LVM) e encontraram três picos no espectro. Essas linhas foram identificadas como sendo devido ao C_{As} , ao par $\text{C}_{\text{As}}\text{-H}$ e o terceiro é um modo vibracional devido ao C somente no par $\text{C}_{\text{As}}\text{-H}$. E assim eles concluem que o Carbono prefere o sítio do As.

Abernathy e outros [61] investigaram C dopado em GaAs em camadas restritas a um ou dois planos atômicos somente. Através de "annealing" a 900°C durante 30 s, eles observaram que a concentração de C permanecia a mesma antes e depois do "annealing". Entretanto a concentração de buracos sofre uma brusca redução depois do "annealing". Como os átomos de C ficam restritos somente às camadas dopadas, esta diminuição pode somente ser explicada pela migração dos átomos de C dos sítios de As para os sítios de Ga devido às tensões, segundo os autores. Se o "annealing" não aumenta a mobilidade e a concentração de portadores é reduzida pela precipitação, a troca de sítios é a explicação mais razoável para este fenômeno.

Começamos observando o que ocorre com o C substituindo o Ga, como temos feito com o Si e o Ge. Primeiramente vamos analisar as propriedades estruturais desse defeito. Deslocamos o átomo de C na direção $\langle 111 \rangle$, como podemos ver na fig.5.2, existe um sítio metaestável tanto para o C negativamente carregado (captura de um elétron) como para o C neutro (um elétron ocupando o nível de impureza). Distorções Jahn-Teller de modo a baixar a simetria não acontecem para a impureza neutra e tão pouco para as carregadas negativa e positivamente. Metaestabilidades ocorrem também

Figura 5.2: *Energia total em função do deslocamento do C_{Ga} na direção (111) para os estados de carga neutro e negativo.*

para o Si_{Ga} e Ge_{Ga} . No estado de carga neutro (ou positivo), entretanto, o Si_{Ga} e Ge_{Ga} não apresentam metaestabilidades, sendo a posição tetraédrica a única estrutura estável [41, 62]. Porém, quando a impureza captura um elétron ficando negativamente carregada, há a possibilidade de uma grande relaxação da rede e o deslocamento da impureza para um sítio intersticial [39, 46]. Já para o C, um átomo muito menor, o comportamento difere. Para os dois estados de carga, negativo e neutro, existem posições de mínimo de energia quando o átomo é deslocado na direção $\langle 111 \rangle$, entretanto a possibilidade dele deslocar-se é muito remota, pois há uma barreira muito grande, maior que 1,0 eV. A Primeira conclusão que podemos tirar é que o C_{Ga} não possui um comportamento tipo DX (comum ao Ge e Si no sítio do Ga em GaAs sob pressão hidrostática).

Da fig. 5.3 também verificamos que não há possibilidade de um deslocamento na direção $\langle 010 \rangle$, apresentando uma simetria pontual C_{2v} , como ocorre, por exemplo, com o Oxigênio no Si. Dessa forma concluímos que C_{Ga} deve realmente permanecer na posição tetraédrica, se esse defeito estiver presente.

Investigamos ainda os efeitos devido a relaxação da rede, ou melhor, os

Figura 5.3: *Energia total em função do deslocamento do C_{Ga} na direção (010) quando negativamente carregado.*

“modos respiratórios” dos primeiros vizinhos da impureza. Para o C_{Ga} vemos na fig. 5.4-b que praticamente não há relaxação dos átomos de As vizinhos ao C para os estados de carga neutro e negativo. No caso do C_{Ga}^+ temos uma relaxação em torno de 3% do comprimento de ligação. Já para o C_{As}^- (fig. 5.4-a) há uma grande relaxação dos primeiros vizinhos. Os átomos de Ga movem-se cerca de 0,22 Å em direção ao C aceitador quando negativamente carregado. Lembramos aqui que nesse cálculo usamos 45 Ry na energia de corte com pontos especiais de Chadi e Cohen. Esse comportamento deve-se basicamente a dois fatores: i) à diferença do raio covalente entre os átomos hospedeiros e a impureza; ii) à natureza antiligante do nível a_1 devido ao C_{Ga} . Essa relaxação leva a uma contração do parâmetro de rede que é observada experimentalmente através de medidas de raio-X, conforme ref. [56]. Eles mediram variação do parâmetro de rede em função da concentração de C. Quanto maior a concentração menor é o parâmetro de rede. É comum nestes defeitos usar uma relação empírica para a determinação da concentração de impurezas em ambos os sítios, através da medida da variação do parâmetro

Figura 5.4: *Energia total em função da relaxação para dentro dos primeiros vizinhos do C_{As} (a) e do C_{Ga} (b). Neste cálculo usamos 16 átomos na célula unitária e 45 Ry na energia de corte das ondas planas.*

de rede. Essa relação é conhecida como lei de Vegard, que afirma que essa variação é linear com a concentração de C e das diferenças entre os raios covalentes dos átomos que compõem o material:

$$\Delta a = \frac{4}{\sqrt{3}} \frac{\Delta r_{\text{Ga}}[\text{C}_{\text{Ga}}] + \Delta r_{\text{As}}[\text{C}_{\text{As}}]}{2,22 \times 10^{22}} \quad (5.1)$$

onde Δr_{Ga} é a diferença entre os raios covalentes do C e do Ga, Δr_{As} é a diferença entre os raios covalentes do C e do As, $[\text{C}_{\text{Ga}}]$ é a concentração de C nos sítios de Ga e $[\text{C}_{\text{As}}]$ é a concentração de C nos sítios de As. É importante lembrarmos que os raios covalentes do Ga (1,25 Å) e do As (1,20 Å) diferem um do outro de menos de 5%. Se compararmos os gráficos da fig. 5.4-a com a fig. 5.4-b vemos que a diferença entre os comprimentos das ligações é maior que a diferença entre os raios covalentes e, portanto, a lei de Vegard não pode

Figura 5.5: *Energia total em função da relaxação para dentro dos primeiros vizinhos do C_{As} (a) e do C_{Ga} (b). Neste cálculo usamos 54 átomos na célula unitária e 8 Ry na energia de corte das ondas planas.*

ser aplicada da forma como tem sido feito, pois o comportamento antiligante do nível da impureza é fundamental.

Queremos também apresentar aqui resultados onde usamos 54 átomos na célula unitária e apenas 8 Ry na energia de corte. Comparando a figura 5.5 com a 5.4 verificamos que os resultados são muito similares, apresentando algumas diferenças nos valores numéricos. A relaxação menor, observada no cálculo com 16 átomos, deve-se exatamente ao fato de que, com essa pequena célula, a relaxação por ser grande, interfere muito na célula vizinha. Nestes casos é fundamental tomarmos uma célula maior para descrever o sistema. Esse resultado leva-nos a conclusão de que não precisamos estar com uma convergência absoluta na energia total, o importante é termos uma boa representação da ZB, como visto no cap. 4.

Se supormos que todos os átomos de C entram no sítio do As e usar-

mos a diferença entre os raios covalentes, obtemos um valor muito pequeno para a razão $\Delta a/a$, utilizando a equação acima com raio covalente do C, 0,77 Å. Porém, ao invés de utilizarmos a diferença dos raios covalentes, usarmos a diferença entre o comprimento de ligação do C-Ga e do Ga-As (veja fig.5.4-b), com a equação acima e uma concentração de $3,5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ de C_{As} , obtemos $\Delta a/a = 1,4 \times 10^{-3}$, um valor um pouco abaixo do obtido experimentalmente para essa concentração (veja tabela 5.1), indicando uma pequena força residual na amostra. Na tabela 5.1 damos o valor de $\Delta a/a$ para diferentes situações. Vemos que se não levarmos em conta efeitos de compensação em nosso cálculo, isto é, se todos os átomos de C entrarem em sítios de As (neutros e negativamente carregados), obtemos um valor de $\Delta a/a$ muito pequeno. Esse comportamento leva-nos a crer que C_{Ga} deve ser o possível fator de compensação da diferença entre a concentração de buracos e de C em regime de altas concentrações de impurezas.

Tabela 5.1: *Contração relativa $\Delta a/a$ do parâmetro de rede ($\times 10^3$) de acordo com a lei de Vegard, usando nas duas primeiras colunas o comprimento de ligação calculado neste trabalho, na terceira coluna o raio covalente e na quarta o valor experimental. Todos os valores são para uma concentração de C de $3.5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$.*

S/ Compensação	Compensação	Compensação	Experimental
Nosso	Nosso	Ref. [56]	Ref. [56]
0.6	1.4	2.9	~ 1.9

Relaxações dos primeiros vizinhos em direção ao C também foram verificadas por Jones e Öberg [63] usando um cálculo de cluster e também por Weyers e Shiraishi [64] através de um cálculo de supercélula com pseudopotenciais *ab initio* dentro da aproximação X_α para o potencial de “exchange”. Esses autores encontraram relaxações dos primeiros vizinhos maiores que as nossas (veja tabela 5.2). A maior diferença está no deslocamento dos átomos de As quando o C entra no sítio do Ga; enquanto nossos resultados mostram uma relaxação para dentro em torno de 3%, eles encontram 6% [64] e 12% [63]. É interessante verificarmos que no cálculo de cluster [64] sequer há diferença entre os comprimentos de ligação do C_{As} e C_{Ga} . Acreditamos que

Tabela 5.2: *Comprimento de ligação (em Å) de acordo com o cálculo de cluster, cálculos com supercélulas e nossos resultados.*

	ref. [63]	ref. [64]	ref. [65]	nosso
GaAs (ligação Ga-As)	2,37	2,41	2,44	2,41
C _{As} - (ligação C-Ga)	2,03	2,12	2,06	2,19
C _{Ga} + (ligação C-As)	2,08	2,27	2,12	2,34

essa diferença seja devido a dificuldade em se obter a estrutura dos níveis eletrônicos no método de cluster, pois nós também encontramos resultados diferentes do esperado para os níveis de energia (mais adiante veremos com mais detalhes). Já no cálculo com supercélula [63], vemos uma diferença um pouco menor e acreditamos que o uso de 8 átomos na célula é muito pouco e devem ocorrer interações entre os defeitos, isso pode camuflar a natureza antiligante do orbital a_1 do C_{Ga}.

Um resultado questionável é obtido por Byoung e outros [65] que utilizaram um método de “Large Unit Cell” similar ao nosso com resultados bastante diferentes. Eles encontram relaxações para o C_{Ga} próximas ao C_{As}, 13% e 16% respectivamente. Este fato provavelmente está relacionado com a representação da ZB, já que estes autores usaram somente o ponto Γ em seus cálculos.

5.2 Estrutura Eletrônica do C_{Ga} e C_{As}

Quando o C entra no sítio do As em GaAs é conhecido experimentalmente que ele comporta-se como um aceitador. Na fig. 5.6 plotamos a energia total de três estados de carga do C_{As} em função do potencial químico. Podemos ver que o nível aceitador $E[C_{As}](-/0)$ está dentro da faixa de valência. A análise dos autovalores de energia mostra que a relaxação dos vizinhos é importante. Como pode ser visto na fig. 5.7, a observação do nível t_2 aceitador também entra na faixa de valência. Para o C_{As} neutro esperamos que ocorra distorção Jahn-Teller, pois o último nível ocupado t_2 , está com 5 elétrons. Essa distorção, entretanto, é muito pequena pois deslocamos o C⁰ na direção $\langle 111 \rangle$ e $\langle 010 \rangle$, a quebra da degenerescência ocorre para pequenos deslocamentos,

Figura 5.6: *Energia total em função do potencial químico para três estados de carga do C_{As} .*

de forma que a energia total nesses deslocamentos permanece (dentro da convergência do cálculo) praticamente constante. Para deslocamentos maiores a energia aumenta. Esta observação é coerente com os resultados de LVM [68] que sugerem sítios substitucionais para o C. De acordo com essas medidas o C prefere o sítio do As e a razão $[C_{Ga}]/[C_{As}]$ é em torno de 0,01 apenas. Esses autores [68], entretanto, acreditam que o comportamento do C_{Ga} seja similar aos demais elementos tipo-IV como o Si_{Ga} , por exemplo. De acordo com nossos resultados o C_{Ga} possui um comportamento muito particular.

Quando o C entra no sítio do Ga, obtivemos resultados surpreendentes que podem explicar porque o doador não é visto experimentalmente. Geralmente elementos do grupo IV quando entram substituindo elementos do grupo III aparecem níveis rasos no gap de energia (ou ressonantes na faixa de condução). Isso ocorre por exemplo com o Si_{Ga} e Ge_{Ga} e é nesta região que o nível tem sido procurado [66]. Nossos resultados, entretanto, mostram um comportamento anfotérico para a impureza, com um nível a_1 muito profundo

Figura 5.7: Autovalores de energia para o C_{As} . O nível a_1 que aparece no “gap” está desocupado. O nível t_2 , próximo à BV entra nessa quando é feita a relaxação.

(veja fig.5.8). Isso pode ser melhor visualizado se observarmos o nível doador $E[C_{Ga}](0/+)$ através do cálculo de energia total. Na fig. 5.9 vemos que este nível está próximo ao topo da faixa de valência, e ele comporta-se de fato como um aceitador profundo para praticamente qualquer energia de Fermi. Portanto o C_{Ga} pode funcionar como um compensador entre a diferença de concentração de buracos e de C. Esse resultado é confirmado por Byoung e outros [65], onde o nível encontra-se a 0,84 eV abaixo da BC. Vemos assim que o C_{Ga} é um defeito com características muito peculiares, não obedecendo a tendência dos elementos do grupo IV substitucionais nos sítios do grupo III. Talvez esse seja um dos motivos de não ser encontrado experimentalmente este nível, pois não tem sido procurado na região onde ele se encontra.

Nossos resultados diferem da ref. [63] quanto às relaxações, e também diferem da ref. [67] quanto aos níveis de energia. Isso deve-se aos diferentes métodos utilizados. Desde que no método de cluster, como tem sido usado nas refs. [63, 67], o potencial deve ser corrigido para manter a neutralidade da carga total, é possível que a densidade de carga não seja bem descrita na região central do cluster, levando a duas discrepâncias: na estrutura dos níveis e, conseqüentemente, nas relaxações.

Tanto C_{Ga} como C_{As} são defeitos bastante localizados, como podemos

Figura 5.8: Autovalores de energia para o C_{Ga} . O nível a_1 devido a impureza, ocupado com dois elétrons, é extremamente profundo (próximo à faixa de valência).

ver na fig. 5.10, onde plotamos a densidade de carga total para a estrutura relaxada (mínimo da energia total). O átomo de C encontra-se no centro da figura. Para entendermos melhor porque o C_{Ga} não possui relaxação dos vizinhos, analisamos a densidade de carga dos níveis de energia. O nível t_2 que está no topo da faixa de valência, último ocupado, para o C_{As} é um nível razo, não muito localizado (fig. 5.11-b). O nível a_1 devido a impureza C_{Ga} é bem mais localizado e tipicamente antiligante (fig. 5.11-a): essa é a razão porque C_{Ga} possui relaxações menores que C_{As} .

5.3 Energias de Formação

A energia de formação é a energia necessária para criar um defeito. Utilizaremos aqui um procedimento similar ao discutido por Heinemann e Scheffler [71] para o cálculo dessa energia. Podemos escrever a energia de formação da forma:

$$E_f = \Delta E(n) - n\epsilon_f + \Delta E_{at} + \sum_i \mu_i \Delta N_i \quad (5.2)$$

Figura 5.9: *Energia total em função do potencial químico para três estados de carga do C_{Ga} .*

onde $\Delta E(n)$ é a diferença de energia entre o cristal com a impureza mais n elétrons, e o cristal puro de GaAs da supercélula; ϵ_f é a energia de Fermi; ΔE_{at} é a diferença de energia entre o pseudo-átomo retirado e o pseudo-átomo colocado no cristal; μ_i é o potencial químico dos átomos e ΔN_i é a variação do número de partículas (átomos) de diferentes espécies i entre o cristal e o reservatório.

Vamos entender um pouco melhor a questão do reservatório. Durante o crescimento ou “annealing”, os átomos envolvidos ou vem de um reservatório ou vão para ele. Este reservatório pode ser um gás de As_2 , Ga metal, “bulk” de GaAs, TMGa, etc., e as reações dos átomos com esse reservatório devem ser levadas em conta se nós queremos ter uma idéia mais precisa da probabilidade de formação dos defeitos sob diferentes condições.

Carbono em GaAs pode ser encontrado intrinsecamente através de uma fonte usada no crescimento ou extrinsecamente através de dopagens. Os métodos intrínsecos incluem o uso de TMGa com Arsina em MOMBE [69]

Figura 5.10: *Densidade de carga total do C_{Ga} (a) e do C_{As} (b). O átomo de C está localizado no centro da figura.*

Figura 5.11: Densidade de carga do nível a_1 último ocupado do C_{Ga} (a) e do nível t_2 ressonante na BV do C_{As} (b).

e TMGa com TMA_s em OMVPE [58, 70]. Os métodos extrínsecos fazem o uso de um filamento de grafite aquecido em MBE e Tetracloreto de Carbono (CCl₄) em OMVPE.

Analisaremos aqui somente duas situações para a formação de dois tipos diferentes de defeitos. A primeira quando o cristal é crescido em condições ricas de As, é uma situação muito comum já que o As possui uma dificuldade maior em se ligar ao cristal. Em seguida analisamos a situação oposta, quando há a presença excessiva de Ga. Os tipos de impurezas que vamos investigar são o C_{As} e C_{Ga}, queremos verificar qual defeito é mais provável ocorrer.

Precisamos então calcular o potencial químico do Ga e do As, pois são os dois que vão mudar o número de átomos na célula unitária. Primeiro tomamos a condição rica em As. Neste caso possuímos um gás de As₂. Quando tiramos um átomo de Ga do cristal a reação que ocorre é a seguinte:

Ou seja, primeiro é necessário que o gás de As₂ quebre-se para dispormos de um átomo de As que vai se ligar ao Ga que saiu do cristal formando um pequeno “bulk” de GaAs. Para a dissociação da molécula de As₂ é necessário fornecer ao sistema 2,0 eV por átomo, e a criação do GaAs nos fornece uma energia de 6,7 eV por átomo. Portanto o potencial químico do Ga é 4,7 eV nestas condições. O potencial químico do As é obtido da seguinte forma. Queremos agora devolver um átomo de As para o reservatório, a reação é:

Essa reação libera 2,0 eV e, portanto o potencial químico do As é 2,0 eV em condições ricas de As.

Para a situação em que há Ga em abundância e tiramos um átomo de Ga do cristal a reação é:

Quando o Ga é absorvido pelo Ga_{metal} há uma liberação de 2,8 eV por átomo. E se um átomo de As é retirado do cristal temos as reações :

Tabela 5.3: *Potencial químico do Ga e do As (em eV) em duas diferentes condições de crescimento.*

	μ_{Ga}	μ_{As}
excesso As	4,7	2,0
excesso Ga	2,8	3,9

Isto é, primeiro é necessário que um Ga desprenda-se do metal. isso custa 2,8 eV, em seguida um Ga liga-se ao As liberando uma energia de 6,7 eV. Portanto o potencial químico do As, nestas condições, é 3,9 eV. Na tabela 5.3 fazemos um resumo das diferentes situações em que são formados os defeitos e seus correspondentes potenciais químicos.

Como estamos interessados em saber qual dos defeitos possui a probabilidade maior de ocorrer, não precisamos do potencial químico do C. Além disso vamos tomar para o C_{As} o estado de carga negativo (um elétron a mais) e para o C_{Ga} o estado de carga positivo (um elétron a menos), dessa forma, não é necessário incluir a energia de fermi no cálculo da energia de formação.

Se desprezarmos o reservatório, o C_{As} é energeticamente favorável de 3,2 eV em relação ao C_{Ga} . Se levarmos em conta o reservatório, temos duas situações: rico em As e rico em Ga. Se o sistema for crescido em ambiente rico em Ga encontramos que o C_{As} é favorável por uma diferença de energia de 4,3 eV. E se o meio onde é crescido estiver com excesso de As o defeito C_{As} ainda é favorável, porém de uma energia de apenas 0,5 eV.

É importante lembrarmos aqui que nesse cálculo consideramos apenas gás de As_2 e Ga metal para a inclusão do reservatório. Em técnicas orgânicas de crescimento há a presença de vários outros compostos como o TMGa , AsH_3 , CCl_4 , etc. Se quizéssemos fazer um cálculo mais refinado precisaríamos levar em conta as reações entre esses compostos na obtenção do potencial químico dos átomos.

Neste cálculo consideramos somente as relaxações dos primeiros vizinhos. A inclusão do rearranjo de mais camadas, favorecerá a formação do C_{As} . Isso levará a uma diferença maior em relação às relaxações entre os dois defeitos, convencendo-nos ainda mais de que o C_{Ga} é o fator de compensação. O ganho na energia total não deve alterar nossas conclusões quanto às energias de formação.

Resumindo, nossos resultados mostram que o C não obedece a tendência dos elementos tipo IV em semicondutores III-V [72]. O nível doador não é raso, pelo contrário, muito profundo. Também verificamos que se o C ocupar o sítio do Ga, ele deve permanecer na posição tetraédrica, pois apesar de existir uma posição de mínimo na direção $\langle 111 \rangle$, a barreira para isso ocorrer é muito alta.

Observamos que o C_{As}^- possui uma relaxação grande dos primeiros vizinhos ($\sim 10\%$), enquanto no caso do C_{Ga}^+ há uma pequena relaxação dos átomos de As vizinhos ao C. Esse pequeno valor deve-se à natureza antiligante do nível a_1 do C_{Ga} . Esse resultado difere do obtido por métodos de cluster, acreditamos que a diferença está na dificuldade em descrever a densidade de carga na região central do cluster quando o potencial é corrigido para manter a neutralidade da carga total.

Finalmente através do cálculo da energia de formação, vimos que o C_{As} é energeticamente favorável, entretanto em condições ricas em As a diferença de energia é pequena em relação ao C_{Ga} . Esse fator juntamente com o comportamento mais parecido com um aceitador profundo do que com um doador, leva-nos a crer que o C_{Ga} possa ser um possível fator de compensação entre a diferença de concentração de C e de buracos em GaAs dopado com C. Essas características, não comuns a um doador, provavelmente são os motivos da não identificação experimental desse defeito.

Capítulo 6

Um Cálculo ab-initio de Dopagem δ de Si em GaAs.

O confinamento de impurezas doadoras ou aceitadoras em torno de apenas um plano atômico normal à direção de crescimento de semicondutores é conhecido como “ δ -doping”. Dopagens usando o Si como doador (ou aceitadores como o Be) geram um potencial atrativo, devido aos núcleos dessas impurezas, de forma a confinar um gás de elétrons (ou buracos) quasi bidimensionalmente (2D). Altas densidades de portadores 2D levam a uma altíssima mobilidade e a uma redução da indesejável fotocondutividade persistente [73, 74].

Vamos tomar o Si como dopante em GaAs para entendermos melhor o conceito de “ δ -doping”. Durante o crescimento de GaAs por MBE a fonte de Ga é fechada enquanto a de Si é aberta por um intervalo de tempo pequeno, e a de As continua aberta. Após um certo tempo a fonte de Si é desligada e novamente abre-se a de Ga. Esta sequência permite que o Si dopante localize-se aproximadamente em uma única camada de átomos. Como o átomo de Si quando substitucional no sítio do Ga introduz um nível raso próximo ao fundo da BC, essa camada de impurezas doadoras formam bandas de energia com uma densidade de carga confinada bidimensionalmente, devido a atração eletrostática dos íons [75].

O confinamento de doadores (ou aceitadores) em planos atômicos em heteroestruturas $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ é utilizado com diversos objetivos, por exemplo: (i) obter alta mobilidade em altas densidades de portadores em uma simples heteroestrutura [76]; (ii) reduzir a indesejável fotocondutividade

persistente, causada pelos doadores profundos e (iii) diminuir a largura entre o gás de elétrons quasi bidimensional e a superfície do cristal de modo a tornar mais eficiente os transistores de alta mobilidade eletrônica (HEMT).

Normalmente o espaçamento entre duas dopagens delta varia de 20 a 500 Å para estruturas com um único tipo de dopante, chamadas *delta-delta*. Também podemos ter sequências periódicas alternadas com dopantes tipo n e tipo p, onde a distância entre duas camadas de impurezas deve ser maior, chamadas de dente-de-serra. Estas últimas, para uma periodicidade menor que 200 Å emitem luz de alta intensidade no comprimento de onda $0,9 < \lambda < 1,2 \mu\text{m}$, os quais tem aplicação em dispositivos fotônicos [77].

Recentemente Degani [78] investigou propriedades eletrônicas de dopagem tipo super-rede delta de Si através da teoria da massa efetiva. Ele observou que para um período de dopagem de 1000 Å a densidade eletrônica é concentrada totalmente em torno da camada dopada. Já para uma distância de 200 Å há uma dispersão da densidade eletrônica, ocorrendo uma interação entre os poços adjacentes e o sistema comporta-se como uma super-rede. Para valores baixos da densidade eletrônica, ela é bem confinada no poço; para valores maiores, subbandas excitadas começam a serem populadas e, como esses níveis são fortemente acoplados com os poços vizinhos, a densidade eletrônica é mais estendida. Ele também examinou o potencial e a densidade eletrônica como função da largura da dopagem de impurezas doadoras. Quanto mais camadas dopadas, mais estendida é a densidade eletrônica e mais raso é o potencial.

Entretanto recentes análises experimentais utilizando técnicas de raio X [79], bem como observações através de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) [80], mostram que mesmo em regime de altíssimas concentrações de doadores, maiores que 10^{14}cm^{-2} , a camada dopada fica extremamente confinada, para amostras crescidas a baixas temperaturas ($\sim 400^\circ\text{C}$). No caso de altas concentrações, para períodos relativamente pequenos, a teoria da massa efetiva não deve ser apropriada devido ao grande confinamento e portanto métodos mais rigorosos são necessários para o tratamento deste problema. Nossa investigação torna-se mais importante quando a separação entre duas dopagens δ for menor que 100 Å, particularmente no estudo da transição bidimensional para tridimensional destes sistemas.

6.1 GaAs Dopado com Si: do Si Substitucional ao Defeito Planar

Para entendermos as estruturas “ δ -doping” numa escala microscópica começaremos analisando o comportamento de um único Si (defeito pontual) e assim aumentaremos sucessivamente a dopagem até chegarmos ao defeito planar.

Numa célula unitária de 54 átomos colocamos um Si substitucional no sítio do Ga. Como já temos visto no cap. 4, este defeito introduz níveis rasos próximo ao fundo da BC e quando o sistema está submetido a uma certa pressão hidrostática, níveis profundos começam a surgir – os chamados centros DX. Na fig. 6.1-a vemos o último orbital ocupado que aparece devido a presença da impureza. A carga excedente devido ao átomo de Si permanece na sua maior parte em torno da impureza, entretanto, há uma certa delocalização desse nível sobre o cristal.

Aumentamos a concentração de Si de forma que, ao longo de uma dada direção, temos todos os átomos de Ga substituídos por Si, ou seja, os As terão como primeiros vizinhos dois átomos de Si numa direção e dois átomos de Ga na direção perpendicular a primeira. Como podemos verificar na fig. 6.1-b, a carga fica confinada nesta “linha” de Si, mas distribuída também em torno dos átomos de As. Comparando essa densidade com a de um único Si, percebemos que há uma tendência dos níveis de se localizarem com o aumento da concentração de impurezas. Os elétrons liberados pelos átomos de Si tendem a formar uma ligação entre eles de modo a permanecerem em torno dos íons de Si. Esse comportamento nos indica que altas dopagens de Si fazem-se necessárias para garantir uma grande concentração de portadores no plano dopado. Pois se a concentração for pequena, os átomos de Si podem sofrer uma relaxação de forma a capturar elétrons, formando por exemplo o centro DX (veja cap. 4), responsável pela PPC e a redução da mobilidade.

Agora faremos um estudo somente de interesse acadêmico e mais adiante um trabalho mais realístico. Vamos ver o que acontece com uma dopagem delta de Si. Colocamos agora um plano completo de Si no lugar das posições atômicas do Ga, isto é, todos os átomos de Ga num determinado plano na direção de crescimento ($\langle 001 \rangle$) foram substituídos por átomos de Si. Continuando nossa análise da localização da densidade de carga excedente devido a presença do Si, vemos na fig. 6.1-c que a densidade fica distribuída forte-

Figura 6.1: *Densidade de carga do último orbital ocupado para o Si em GaAs quando a)um Si ocupa um sítio de Ga; b)uma “linha” de Ga é substituída por átomos de Si; c)um plano de Si ocupam posições substitucionais do Ga visto numa direção perpendicular ao plano. Os pontos menores são as posições dos átomos de Ga, os médios as posições dos As e os pontos maiores são as posições dos átomos de Si.*

mente no plano. Os níveis devido às impurezas ficam um pouco delocalizados, aparecendo carga mesmo nas regiões fora do plano. Isso ocorre porque estamos com uma célula unitária de 54 átomos e a distância entre dois planos vizinhos é de apenas três parâmetros de rede. Mais adiante analisaremos com mais cuidado essa interação entre os planos. Lembro mais uma vez que aqui queremos fazer uma análise acadêmica da formação dessa estrutura.

O defeito pontual formado por um único Si substitucional introduz um nível de impureza no “gap”, próximo ao fundo da BC. Aumentando a concentração de Si, mais níveis começam a aparecer em torno do fundo da BC que darão origem às sub-bandas. A interação entre esses níveis é o fato responsável pela largura das sub-bandas. Este comportamento pode ser visualizado na fig. 6.2, onde colocamos os níveis de energia quando temos 1,2, uma “linha” de Si e por fim um plano de Si substitucionais. Os autovalores são mostrados somente para o ponto Γ da ZB. Como estamos trabalhando com dopagens muito altas (plano completamente preenchido com átomos de Si), e também devido ao fato de usarmos um cálculo *ab initio*, não podemos tomar a posição dos níveis como sendo a posição absoluta das bandas devido às impurezas em relação a BC. Além disso, só colocamos aqui alguns níveis, devido a forma como construímos a célula unitária. É interessante observarmos que embora tenhamos vários níveis de energia (total de 9), no caso de um plano todo ocupado (última coluna da fig. 6.2) há um espaçamento entre eles que originam as sub-bandas.

Nos primeiros estudos referentes ao “ δ -doping” acreditava-se que os átomos de Si difundiam-se uniformemente sobre uma distância de até 80 Å ou mais em torno do plano dopado [75]. Entretanto sob certas condições no crescimento, assim como técnicas mais precisas na caracterização, indicam que essa difusão pode ser significativamente menor. Por exemplo, a temperatura do substrato deve ser tão baixa quanto possível, para que a largura da camada δ causada pela difusão durante o crescimento epitaxial possa ser desprezível. Observou-se através de medidas de raio-X que, mesmo para concentrações altas de Si ($3,4 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$), amostras crescidas a uma temperatura de 400°C, os dopantes ficam confinados numa região em torno de 5 Å [79]. Estes resultados são confirmados por medidas de espectroscopia de massa (SIMS) em amostras crescidas a 500°C, onde a camada δ estende-se entre 1 e 2 monocamadas [81]. Evidentemente que para concentrações extremamente altas ($1,25 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$) são observadas falhas devido às tensões causadas pela grande quantidade de Si depositada [80]. Mesmo nessas condições os átomos

Figura 6.2: Níveis de energia quando temos 1,2, uma "linha" de Si e por último um plano de Si substitucionais nos sítios dos Ga, calculado com uma célula unitária com tamanho de três parâmetros de rede. As setas indicam o último orbital ocupado.

de Si ficam confinados numa região muito pequena em torno da dopagem δ . Portanto se o cristal é crescido a temperaturas relativamente baixas (em torno de 400°C) não ocorre difusão das impurezas para fora da camada dopada. Somente um recozimento a temperaturas mais altas induzem o Si a deixar o plano. Se este recozimento for feito a 950°C durante 30 min [82], não temos mais uma dopagem planar, mas ocorre uma difusão dos átomos doadores uniformemente em todo o cristal, no limite de solubilidade de concentração ($3 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$).

Estudaremos aqui duas situações. A primeira quando um plano completo de átomos de Ga são substituídos por átomos de Si, o que corresponde a uma concentração de $6,25 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$. Na outra, temos uma concentração de $3,12 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$, ou seja, a metade dos átomos de Ga do plano são substituídos por Si. Nas duas situações supomos que os dopantes permanecem em torno das posições substitucionais do Ga, não ocorrendo difusão. Com estas dopagens investigaremos diferentes períodos (p) de dopagens: $p = 22 \text{ \AA}$,

Figura 6.3: Célula convencional para estudarmos estruturas δ dopadas. As esferas vazias menores são as posições dos As, as maiores de Ga e as esferas escuras são as posições dos átomos de Si.

$p = 45 \text{ \AA}$ e $p = 67 \text{ \AA}$. Na fig. 6.3 fizemos um esboço da célula convencional utilizada no cálculo, onde os átomos contidos num dos planos perpendicular a direção de crescimento são substituídos por átomos de Si. Evidentemente que para a reprodução do cristal não é necessário todos esses átomos. Estamos trabalhando com uma célula unitária tetragonal, e conseqüentemente, teremos uma ZB da forma de um quadrado achatado na direção K_z . Nesta estrutura o ponto Γ não é mais um ponto muito representativo para a ZB. Precisamos usar aqui pontos especiais, isso será feito com o conjunto de pontos de Evarestov e Smirnov [83], que levam em conta a simetria do sistema. A obtenção desses pontos especiais pode ser feita de maneira similar a obtida para uma rede fcc com simetria pontual T_d e C_{3v} descrita no Apêndice.

Ao longo da direção k_z da ZB (direção de crescimento, no espaço real), esperamos que os níveis devido às impurezas sejam bem localizados, pois estamos na direção de confinamento. Na fig. 6.4 observamos esse comportamento, onde colocamos o fundo da BC e o topo da BV e entre estas, duas bandas de impurezas, a de cima é para um período de dopagem de $22 \text{ \AA}$ e a de baixo para um período de $45 \text{ \AA}$. Ambas situações são para uma concentração de $6,25 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ de Si. Da figura notamos que a BC tem um comportamento parabólico em torno do ponto Γ , enquanto que o nível apresenta uma dispersão de 120 meV para $p = 22 \text{ \AA}$ e apenas 23 meV para $p = 45 \text{ \AA}$. Como esperávamos, quando o período diminui, para a mesma concentração de doadores, a largura da subbanda deve aumentar devido ao acoplamento entre os poços δ adjacentes.

É importante analisarmos aqui a posição do nível em relação ao fundo do

Figura 6.4: Dispersão eletrônica para o δ -doping em GaAs ao longo da direção $\langle 001 \rangle$ (k_z). Os círculos vazios representam a banda δ para $p = 45 \text{ \AA}$ e os cheios para $p = 22 \text{ \AA}$. Também mostramos na figura (triângulos) as bandas de valência e condução.

poço. Todos os cálculos teóricos (de nosso conhecimento) até hoje elaborados para o entendimento desses sistemas, estão baseados na aproximação da massa efetiva [74, 75, 78, 84, 85], onde o problema tridimensional é reduzido para a solução da equação de Schrödinger unidimensional:

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m^*} \frac{d^2}{dz^2} + V_{H,xc}(z) \right] \psi_{n,k_z}(z) = \varepsilon_n \psi_{n,k_z}(z) \quad (6.1)$$

onde m^* é a massa efetiva do fundo da BC, $V_{H,xc}$ é o potencial de Hartree mais o potencial de “exchange” do gás de elétrons livres [86]. Os números quânticos n e k_z são os índices das minibandas e o vetor de onda na direção z , respectivamente. Com um período de $45 \text{ \AA}$ e uma concentração de doadores de $6,25 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$, a equação acima fornece uma largura da banda δ de 10 meV e um potencial muito profundo, $2,8 \text{ eV}$ [87]. Observando a pequena

dispersão por nós obtida (23 meV) para este período de dopagem, podemos concluir que num poço destas características o gás de elétrons fica confinado em torno da camada dopada. Já para o período de 22 Å, com uma dispersão de 120 meV, ocorre uma intensa interação entre as funções de onda das camadas adjacentes das dopagens δ . Portanto, embora a dispersão seja pequena, deve-se tomar precauções ao estudarmos sistemas altamente dopados com pequenos períodos, através de modelos unidimensionais de massa efetiva. Isso é importante porque amostras experimentais mostram que há confinamento em regime de altíssimas dopagens [79, 80]. Muitos trabalhos teóricos para baixas concentrações tem sido feitos para investigar essa transição de 2D para 3D [78, 84, 85]. Esses trabalhos mostram que para períodos menores que 100 Å, já é observado um comportamento 3D. De nosso cálculo *ab initio* vemos que mesmo para pequenos períodos (45 Å) temos um comportamento 2D. Essa transição está relacionada com o aumento do “overlap” entre as funções de onda das camadas adjacentes, como pode ser verificado na grande largura de banda (120 meV) para o período de 22 Å.

O confinamento do gás bidimensional pode ser melhor visualizado ao traçarmos as curvas de níveis da densidade de carga destes sistemas. Na fig. 6.5 temos a densidade de carga da banda δ ocupada, para dois períodos de dopagens diferentes: 22 Å e 67 Å. As duas figuras correspondem ao ponto Γ da ZB. Nesta posição vemos que a carga fica localizada inteiramente no plano de Si. Esta forte localização da nuvem eletrônica tem um efeito de manter os átomos de Si confinados no plano dopado, não permitindo sua difusão. Isso pode ser confirmado ao observarmos que para altas concentrações de dopantes, em amostras crescidas a baixas temperaturas [79, 80], os átomos de Si permanecem em torno do plano dopado. Este comportamento é reforçado ao verificarmos o pequeno valor da constante de difusividade e pela grande energia de ativação térmica, maior de 2 eV [81, 88, 89], observada nestes sistemas.

Para inteirar nossa análise, levando em conta os efeitos tridimensionais da dopagem δ , precisamos observar o que ocorre na estrutura de bandas numa direção perpendicular à direção de crescimento (k_x, k_y). No plano formado pelos átomos dopantes temos um gás de elétrons quasi livres, somente ligados pelos íons de Si positivos. Na fig. 6.6 colocamos os resultados de nosso cálculo para a BV, a BC e o nível de impureza em função de k_y . Como era de se esperar, temos um comportamento parabólico (elétrons livres) para o nível de defeito e, portanto, nesta direção o sistema pode ser tratado dentro

Figura 6.5: *Densidade de carga da primeira banda ocupada, no ponto Γ da ZB, para períodos de dopagem: a) 22 Å e b) 67 Å.*

Figura 6.6: Dispersão eletrônica para o δ -doping em GaAs ao longo da direção $\langle 100 \rangle$ (k_x). Os círculos cheios representam a banda δ . Também mostramos na figura as bandas de valência e condução (triângulos). A figura mostra a estrutura de bandas somente próximo ao ponto Γ , não chegando ao ponto X da ZB.

da aproximação da massa efetiva. Além disso percebemos que o nível segue a mesma inclinação do fundo da BC na região próxima ao ponto Γ , mostrando a semelhança da massa efetiva do nível com a BC. O resultado corresponde a um período de dopagem de $45 \text{ \AA}$ e uma concentração de dopantes e igualmente de portadores de $6,25 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$. Ajustando as energias dos pontos k do nível por uma função tipo parábola, encontramos uma massa efetiva nesta direção de $0,065 m_e$, um valor muito próximo ao aceito atualmente para a massa efetiva do fundo da BC para o GaAs [90] no ponto Γ , que é $0,067 m_e$, onde m_e é a massa eletrônica.

Para este mesmo sistema da fig. 6.6, isto é, mesmo período e concentração, analisamos a densidade eletrônica da BC, da banda delta e da BV (fig. 6.7). Vemos que na BC e BV a carga é bem delocalizada, enquanto que na banda

Figura 6.7: Densidade de carga no ponto Γ : a) fundo da banda de condução; b) banda δ ; c) topo da banda de valência.

δ (no ponto Γ) temos um forte confinamento. Na direção dos átomos de Si, o comportamento da densidade da banda δ é similar ao da BC, por isso a grande dispersão verificada no $k_{x,y}$ (fig. 6.6).

6.2 Redução de Portadores em Altas Concentrações de Doadores

A concentração de portadores não é diretamente proporcional a concentração de dopantes em regime de altas dopagens de impurezas. É verificado uma saturação da condutividade [75] como também uma redução da concentração Hall [77, 79] para concentrações de doadores acima de 10^{13}cm^{-2} . Para o entendimento deste fenômeno, vamos tomar duas hipóteses: a primeira é a ocupação do sítio do As pelos Si e a segunda é a formação do chamado centro DX que armadilha elétrons.

A presença do plano de Si no cristal de GaAs causa pequenas relaxações na rede. Como já temos visto no cap. 4, quando o Si entra no sítio do Ga, um defeito pontual, há uma relaxação dos primeiros vizinhos de 2% para dentro. Isso era de se esperar já que o átomo de Si possui um raio covalente menor que o Ga, apesar de estar com um elétron a mais. Um efeito contrário ocorre quando aumentamos a concentração de dopantes. A presença da nuvem eletrônica pressiona as duas camadas de As vizinhas aos átomos de Si de tal forma que estes se afastam do plano formado pelos doadores. Em altas doses de impurezas, essas tensões podem induzir parte dos átomos de Si depositados a ficarem fora da camada dopada, permanecendo em sítios de As vizinhos, como também em sítios de Ga de camadas adjacentes. Devido a essas tensões na rede, os átomos de Si que ocuparem as posições dos Ga podem sofrer uma relaxação na rede, capturando elétrons e formando o centro DX. Com isso há uma redução da quantidade de portadores.

A ocupação dos sítios de As pelos dopantes só ocorre em sistemas altamente dopados, já que o Si prefere a posição dos elementos do grupo III. Em nosso cálculo com uma dopagem de 1/2 camada de Si nas posições dos Ga, colocamos mais um Si num sítio de As vizinho a outro Si, formando o par $\text{Si}_{\text{Ga}} - \text{Si}_{\text{As}}$. Nossos resultados mostram que esse defeito complexo não apresenta níveis eletrônicos no “gap”, deixando o centro eletricamente inativo. Para entendermos melhor a configuração eletrônica desse defeito, fizemos um

Figura 6.8: Esquema da interação dos níveis de energia no "gap" para (a) Si_{Ga} e (b) do defeito complexo $Si_{Ga} - Si_{As}$.

esquema mostrando a interação dos níveis referentes aos elétrons de valência dos átomos constituintes desse centro (fig. 6.8). Para o defeito pontual Si_{Ga} (fig. 6.8-a) a interação dos orbitais atômicos do Si com os do As formam os orbitais ligantes (todos ocupados) e os orbitais antiligantes, sendo um deles ocupado com um elétron. Este orbital, ressonante com a BC, é o nível doador desse sistema. Para o par $Si_{Ga} - Si_{As}$ somente os orbitais ligantes encontram-se ocupados (fig. 6.8-b). Além disso, a separação (devido a interação Si-Si) dos orbitais s e p é maior, jogando os orbitais antiligantes para dentro da BC. Esse forte cruzamento dos orbitais ligantes com os antiligantes, típico dos sólidos covalentes, deixam o "gap" do material completamente limpo, contribuindo assim com a redução de portadores.

A distribuição total de carga para o par $Si_{Ga} - Si_{As}$ pode ser vista na fig. 6.9, onde observamos uma forte ligação química entre os dois átomos

Figura 6.9: a) *Densidade de carga total de valência* e b) *densidade do nível desocupado devido ao par $Si_{Ga} - Si_{As}$.*

de Si. É interessante verificarmos que a distribuição de carga entre os dois átomos de Si é muito semelhante, dando um momento de dipolo praticamente zero. Isso explica porque não são observados modos vibracionais localizados para o par $\text{Si}_{\text{Ga}} - \text{Si}_{\text{As}}$ [79]. Também podemos observar na fig. 6.9, o nível desocupado desse centro, que é muito similar ao nível δ (devido ao Si_{Ga} somente) como era esperado.

Nossos cálculos, portanto, mostram que dois fatores influenciam na redução de portadores. Altas densidades de doadores simulam uma pressão no cristal, favorecendo relaxações e, conseqüentemente, a formação do centro DX. Altas densidades também possibilitam aos átomos de Si ocuparem sítios de As. Os dois fenômenos tem como consequência a diminuição do número de portadores.

Resumindo, em nosso estudo de δ -doping verificamos que, fazendo um cálculo *ab initio*, levando em conta o cristal tridimensional e não apenas a direção de quantização do poço, a dispersão dos níveis devido às impurezas doadoras é pequena, mesmo para períodos de dopagem de apenas 45 Å, em altas concentrações de doadores. Isso implica que nessas condições, ainda temos um comportamento 2D. A transição 2D-3D está relacionada com o aumento do “overlap” entre as funções de onda das camadas adjacentes e isso só é verificado para períodos menores de 45 Å. A forte localização da densidade de carga da banda δ implica num confinamento dos átomos de Si, não permitindo sua difusão, confirmando a observação da pequena difusividade e a grande energia de ativação térmica desses sistemas [81, 88, 89]. Também verificamos que a redução de portadores em sistemas altamente dopados, deve-se a formação do centro DX e a ocupação dos sítios de As pelas impurezas [91].

Capítulo 7

Conclusões

Neste trabalho, com o uso de cálculos teóricos *ab initio*, dentro do formalismo do funcional da densidade, com a aproximação LDA, empregando a Dinâmica Molecular de Car-Parrinello juntamente com pseudopotenciais *ab initio*, investigamos propriedades de sistemas envolvendo o GaAs quando dopado com elementos do grupo IV. Nossos cálculos mostram claramente que há um comportamento diferenciado dos átomos do grupo IV, como impurezas no GaAs. Enquanto que o Si e o Ge quando introduzidos no GaAs apresentam níveis rasos doadores, próximo ao fundo da BC, o C comporta-se como um aceitador.

No estudo de defeitos relacionados às impurezas doadoras de Si e Ge em GaAs, encontramos que a formação dos indesejáveis níveis profundos, chamados centro DX, possuem configurações estruturais diferentes. No caso da impureza de Si, o nível doador “entra no gap” quando o sistema, sob pressão hidrostática, sofre um deslocamento do átomo de Si na direção $\langle 111 \rangle$, com a captura de um elétron, conhecido como modelo de Chadi-Chang. Em nossos cálculos para o defeito Si_{Ga} utilizamos o ponto Γ e também pontos especiais para a representação da ZB. Verificamos que o uso de uma amostragem de pontos especiais é fundamental para a confiabilidade dos resultados. No cálculo com o ponto Γ encontramos que a simetria C_{3v} (com o átomo de Si deslocado na direção $\langle 111 \rangle$) é de menor energia que a T_d para a impureza negativamente carregada. Já no caso de 5 pontos especiais, onde a simetria do sistema é considerada, a posição substitucional simétrica é mais estável, apresentando entretanto um comportamento metaestável para a impureza deslocada. No cálculo de cristais puros, o ponto Γ nos fornece informações da

configuração estrutural que são satisfatórias para o entendimento do cristal. Entretanto quando trabalhamos com defeitos, e principalmente quando quebramos a simetria do cristal, é fundamental o uso de pontos que levam em conta a simetria pontual do sistema.

Para a impureza de Ge no GaAs, onde a formação do nível DX ocorre com maior facilidade (o nível torna-se profundo a uma pressão bem menor que no caso do Si), um novo modelo é proposto para a explicação desse fenômeno. Nossos resultados mostram que a captura de mais um elétron pela impureza ocorre na posição tetraédrica substitucional para o Ge, devido a uma relaxação simétrica para fora dos átomos hospedeiros. Essa relaxação torna o sistema U-negativo, isto é, a impureza negativamente carregada é mais estável que a neutra. Essa configuração estrutural com comportamento U-negativo, característico dos centros DX, explica muito bem as energias de ativação desse sistema.

Uma análise de dados experimentais das energias de excitação do Si como dopante na liga GaAlAs, juntamente com nossos cálculos dessa impureza no GaAs, indicam que o centro DX na liga forma-se de forma diferente em relação ao GaAs sob pressão. Na liga, o Al é que determina a presença do nível profundo, e a observação das energias de ativação leva-nos a conclusão de que a simetria C_{3v} é mais estável que a T_d . No GaAs, o Si ao capturar um elétron, também pode apresentar uma simetria pontual C_{3v} , entretanto essa posição é metaestável, como demonstrado em nosso cálculo, concordando plenamente com as energias de excitação medidas.

Também estudamos efeitos de compensação em altas concentrações de um dopante tipo p , o C, no GaAs. Devido ao seu conhecido caráter aceitador, o C deve entrar preferencialmente no sítio do As. De nosso cálculo onde permitimos também a ocupação do sítio do cátion para o C, como um possível fator de redução de portadores, um comportamento muito interessante é verificado: a posição do nível de impureza é extremamente profunda, com características mais parecidas com um nível aceitador que um doador. Isso leva-nos a crer que a posição do cátion para a impureza pode ser um dos efeitos de compensação. A não atribuição de LVM (Modos Normais de Vibração) e nem dados de luminescência deve-se no primeiro caso à procura de um modo de vibração similar ao defeito C_{As} , onde há grandes relaxações dos hospedeiros vizinhos à impureza. Entretanto o C_{Ga} apresenta pequenas relaxações da rede levando a um LVM muito suave. Acreditamos que dados de luminescência não são encontrados porque o nível de impureza não é

procurado onde ele se encontra (devido à profundidade da posição do nível doador).

No estudo do “ δ -doping” de GaAs com Si, onde tomamos o cristal tridimensional e não apenas a direção de quantização do poço, encontramos um comportamento bidimensional para o gás de elétrons, mesmo em altas concentrações de doadores (10^{14} cm^{-2}) e para períodos de dopagem de apenas 45 Å. Em nossa simulação, os átomos de Si são colocados num único plano e esta configuração, devido à forte localização da densidade de carga, é estável. Comparando o defeito pontual com o defeito planar, principalmente pela análise da distribuição de carga, vemos que o aumento da concentração de doadores num único plano induz uma certa ligação entre as impurezas neste plano, não permitindo sua difusão ou a formação de aglomerados. Confirmamos a característica de elétrons livres na direção perpendicular à direção de crescimento, pois os níveis de impureza são parabólicos, com a mesma forma do fundo da BC. Já na direção de quantização, a dispersão dos níveis é pequena, mesmo neste regime de altas concentrações, indicando ainda um comportamento bidimensional. A transição 2D-3D, que ocorre devido ao “overlap” entre as funções de onda de camadas adjacentes, só é verificada para períodos menores que 40 Å. Constatamos também que a redução de portadores em sistemas altamente dopados pode ser devida à formação do par $\text{Si}_{\text{Ga}} - \text{Si}_{\text{As}}$, havendo a captura de um elétron, pois este par é eletricamente inativo, não aparecendo níveis eletrônicos no “gap”. Esse defeito possui um momento de dipolo aproximadamente nulo, explicando porque não são observados modos vibracionais relacionados a esse defeito complexo.

Apêndice A

Pontos Especiais para uma Rede fcc com Simetrias Pontuais T_d , C_{3V} e C_{2V}

No cálculo de energia total e densidade de carga em cristais, nós encontramos integrais do tipo:

$$\int_{ZB} f(\vec{k}) d^3k, \quad (A.1)$$

onde $f(\vec{k})$ é uma função periódica que contém a simetria da rede. Esta integral pode ser escrita como:

$$\int_{ZB} f(\vec{k}) d^3k = \frac{(2\pi)^3}{\Omega} \bar{f}, \quad (A.2)$$

onde Ω é o volume da célula primitiva, e, $(2\pi)^3/\Omega$ é o volume da Zona de Brillouin (ZB). $\bar{f}$ é o valor médio de $f(\vec{k})$:

$$\bar{f} = \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int_{ZB} f(\vec{k}) d^3k. \quad (A.3)$$

Existem três maneiras diferentes de obtermos o valor médio de $f(\vec{k})$. No primeiro a 1ª ZB é dividida em pequenos subvolumes nos quais a função $f(\vec{k})$ é expandida em 1ª, 2ª ou 4ª ordem nos vetores de onda [92]. Este método é útil em cálculos onde há superposições de bandas, como o caso dos metais.

A desvantagem deste método é a necessidade de até centenas de pontos $\vec{k}$, para fazer a integração num subvolume, além disso a periodicidade de $f(\vec{k})$ é ignorada.

O segundo método consiste em representarmos o integrando tridimensional $f(\vec{k})$, por uma expansão de combinações lineares de harmônicos unidimensionais [93]. Esse método é satisfatório para cristais cúbicos somente, pois são escolhidas direções especiais para representar $f(\vec{k})$ e isso faz depender da forma da ZB.

A terceira maneira é substituir a integração por uma média com o auxílio de pontos representativos da ZB, ou como são chamados, pontos especiais [19]. É através deste método que nós vamos trabalhar aqui. Encontrar o valor médio de $f(\vec{k})$ é muito mais simples do que fazermos a integral sobre a ZB. Para isso vamos nos restringir a funções periódicas que variam suavemente, conforme sugerido por Chadi e Cohen [19]. Sendo $f(\vec{k})$ uma função periódica, podemos expressá-la em série de Fourier:

$$f(\vec{k}) = f_o + \sum_{m=1}^{\infty} f_m A_m(\vec{k}), \quad (\text{A.4})$$

onde

$$A_m(\vec{k}) = \sum_{\vec{R}=C_m} \exp(i\vec{k} \cdot \vec{R}), \quad m = 1, 2, \dots \quad (\text{A.5})$$

sendo a soma sobre os vetores $\vec{R}$ equivalentes da rede, relacionados entre si através das operações de simetria do grupo pontual Θ ao qual o sistema pertence. Para cada “ m ” temos um conjunto de vetores $\vec{R}$, ou seja, cada $A_m(\vec{k})$ forma uma camada de vetores da rede de módulo igual. Podemos escrever as seguintes relações para esta função:

$$\frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int_{ZB} A_m(\vec{k}) d^3k = 0, \quad m = 1, 2, \dots \quad (\text{A.6})$$

$$\frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int_{ZB} A_m(\vec{k}) A_n(\vec{k}) d^3k = N_n \delta_{mn}, \quad (\text{A.7})$$

onde N_n é o número de elementos que tomamos na expansão da série de Fourier de $F(\vec{k})$,

$$A_m(\vec{k} + \vec{G}) = A_m(\vec{k}), \quad (\text{A.8})$$

$$A_m(T\vec{k}) = A_m(\vec{k}). \quad (\text{A.9})$$

Assim como o valor médio de $f(\vec{k})$, das eqs. (A.3) e (A.4) pode ser escrito da forma:

$$\bar{f} = \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int_{ZB} [f_o + \sum_{m=1}^{\infty} f_m A_m(\vec{k})] d^3k, \quad (\text{A.10})$$

Se a eq. (A.6) é satisfeita, temos:

$$\bar{f} = f_o. \quad (\text{A.11})$$

Então precisamos de um ponto $\vec{k}_o$ para o qual, por simetria,

$$A_m(\vec{k}_o) = 0 \quad m = 1, 2, \dots, N, \quad (\text{A.12})$$

onde N é o número de camadas consecutivas de vetores equivalentes que se toma na expansão, então segue de (A.4) que $f(\vec{k}_o) = f_o$ (até ordem N), e neste ponto a função tem o valor da média:

$$f(\vec{k}_o) = f_o = \bar{f}. \quad (\text{A.13})$$

Baldereschi [18] obteve um ponto $\vec{k}_o$ que satisfaz a relação (A.12) para redes cúbicas. Ele chamou este ponto de ponto médio da ZB. Seus resultados são muito bons para N até 3. Para $N \rightarrow \infty$ precisamos de mais de um ponto $\vec{k}$. Mas, se tivermos mais de um ponto, precisamos dar pesos a estes pontos para obter a média. Vamos supor que precisamos de n pontos para satisfazer a eq. (A.12), então temos que

$$\sum_{i=1}^n \alpha_i A_m(\vec{k}_i) = \delta_{m0} \quad m = 1, 2, \dots, N \quad (\text{A.14})$$

e

$$\sum_{i=1}^n \alpha_i = 1. \quad (\text{A.15})$$

Com estas condições, da eq. (A.4), a média sobre a ZB é:

$$f_o = \sum_{i=1}^n \alpha_i f(\vec{k}_i) = \sum_m \sum_i \alpha_i f_m A_m(\vec{k}_i). \quad (\text{A.16})$$

Se fizermos N suficientemente grande, de forma que para $m > N$ a contribuição de $A_m(\vec{k})$ torna-se desprezível, da eq. (A.14), o segundo termo do lado direito da eq. acima desaparece, e, portanto:

$$f_o = \sum_{i=1}^n \alpha_i f(\vec{k}_i). \quad (\text{A.17})$$

Os pontos especiais são aqueles que satisfazem a eq. (A.14), usando um número mínimo de pontos para um dado valor de N .

Vamos supor que $\vec{k}_a$ e $\vec{k}_b$ satisfazem $A_m(\vec{k}) = 0$. Então desses dois pontos podemos gerar um novo conjunto de pontos $\vec{k}_i$ que satisfazem (A.14) pela aplicação das operações de simetria do grupo pontual:

$$\vec{k}_i = \vec{k}_a + \Theta_i \vec{k}_b, \quad (\text{A.18})$$

esses novos pontos $\vec{k}_i$ podem ser usados para gerar um conjunto maior de pontos que satisfazem (A.14). E assim sucessivamente, esses pontos podem sempre serem transformados em pontos equivalentes na parte irreduzível da ZB. Quando $\vec{k}_b$ acima é um ponto de simetria, ao aplicarmos os operadores Θ_i em $\vec{k}_b$ não obteremos muitos novos pontos. Entretanto se $\vec{k}_b$ não for um ponto de simetria, o número de pontos gerados pela aplicação de (A.18) aumenta rapidamente.

A função periódica $f(\vec{k})$ às vezes não é invariante sob todas as operações de simetria do grupo pontual, então os pontos $\vec{k}_i$ em (A.18) são usados como pontos especiais. Este conjunto é completamente definido pela rede de Bravais do cristal considerado. No modelo da célula unitária aumentada (LUC), para definirmos o conjunto $\vec{k}_i$ precisamos dos vetores da LUC e consequentemente os vetores $\vec{k}$ dessa nova ZB diminuída.

Em muitos casos importantes a função $f(\vec{k})$ é invariante sob todas as operações de simetria do grupo pontual cristalográfico. A simetria de inversão temporal que causa a operação $f(\vec{k}) = f(-\vec{k})$, deve ser incluída mesmo se o grupo pontual não contenha a operação de inversão, pois as funções $f(\vec{k})$ que nos interessam, como a energia total e densidade de carga, são invariantes sob a operação de inversão. O grupo pontual da rede recíproca tem a mesma simetria pontual da rede direta. E o grupo pontual que define a simetria de $f(\vec{k})$ coincide com o grupo da rede direta ou é um subgrupo desse último.

Vamos agora verificar quais os vetores $\vec{k}$ que satisfazem $A_m(\vec{k}) = 0$, para um cristal com simetria tetraédrica, numa rede fcc, lembrando que $A_m(\vec{k})$

é uma soma de ondas planas (eq. (A.5)). Para uma rede fcc, a primeira camada de vetores da rede direta ($m=1$), em unidades do parâmetro de rede (a) são:

$$(1/2, 1/2, 0)(0, 1/2, 1/2)(1/2, 0, 1/2)(-1/2, 1/2, 0)$$

$$(1/2, -1/2, 0)(-1/2, -1/2, 0)(-1/2, 0, 1/2)(0, -1/2, 1/2)$$

$$(0, 1/2, -1/2)(1/2, 0, -1/2)(-1/2, 0, -1/2)(0, -1/2, -1/2)$$

Para o ponto $\vec{k}_a = (1/2, 1/2, 1/2)2\pi/a$, temos

$$A_1(\vec{k}) = 6 + 3 \cos(2\pi/2) + 3 \cos(-2\pi/2) = 0 \quad (\text{A.19})$$

$A_m(\vec{k})$ também será igual a zero para esse vetor $\vec{k}_a$ quando $m = 3, 5, 7, \dots$ Para o conjunto de vetores da segunda camada, $m = 2$, temos os seguintes vetores da rede em unidades de a :

$$(1, 0, 0)(0, 1, 0)(0, 0, 1)(-1, 0, 0)(0, -1, 0)(0, 0, -1)$$

Usando agora $\vec{k}_b = (1/4, 1/4, 1/4)2\pi/a$, temos:

$$A_2(\vec{k}) = 3 \cos(\pi/2) + 3 \cos(-\pi/2) = 0 \quad (\text{A.20})$$

$A_m(\vec{k})$ também será nulo para $m = 4, 6, \dots$. Aplicando todas as operações de simetria do grupo T_d no ponto $\vec{k}_b$, encontramos oito pontos equivalentes:

$$(1/4, 1/4, 1/4)(-1/4, -1/4, -1/4)(-1/4, 1/4, 1/4)(1/4, -1/4, -1/4)$$

$$(-1/4, 1/4, -1/4)(-1/4, -1/4, 1/4)(1/4, -1/4, 1/4)(1/4, 1/4, -1/4)$$

Tomando $\vec{k}_a$ e $\vec{k}_b$, da eq. (A.18), encontramos os seguintes novos pontos em unidades de $2\pi/a$:

$$(3/4, 3/4, 3/4)(1/4, 1/4, 1/4)(1/4, 3/4, 3/4)(3/4, 1/4, 1/4)$$

$$(1/4, 3/4, 1/4)(1/4, 1/4, 3/4)(3/4, 1/4, 3/4)(3/4, 3/4, 1/4)$$

Desses pontos, quatro caem fora da primeira ZB, então subtraímos um vetor da rede recíproca para reduzi-los a primeira ZB. Podemos fazer isso usando, por exemplo, o vetor $(1, 1, 1)2\pi/a$, e a nova lista é:

$$(-1/4, -1/4, -1/4)(1/4, 1/4, 1/4)(-3/4, -1/4, -1/4)(3/4, 1/4, 1/4)$$

$$(1/4, 3/4, 1/4)(1/4, 1/4, 3/4)(-1/4, -3/4, -1/4)(-1/4, -1/4, -3/4)$$

Observando esses pontos, vemos que os dois primeiros são obtidos se aplicarmos as operações de simetria do grupo T_d mais a inversão no ponto $\vec{k}_1 = (1/4, 1/4, 1/4)2\pi/a$. Os demais pontos são obtidos se aplicarmos as operações de simetria no ponto $\vec{k}_2 = (3/4, 1/4, 1/4)2\pi/a$ mais a inversão. Portanto os pontos $\vec{k}_1$ e $\vec{k}_2$ são os vetores que satisfazem a eq. (A.14) para um grande número de m , e, portanto eles são os pontos especiais. Como ao aplicarmos as operações sobre $\vec{k}_1$ obtemos 8 pontos e sobre $\vec{k}_2$ 24 pontos, os pesos normalizados de cada ponto são $\alpha_1 = 1/4$ e $\alpha_2 = 3/4$.

É interessante observarmos aqui que para a obtenção desses dois pontos especiais, utilizamos os vetores de uma rede de Bravais fcc juntamente com as operações de simetria do grupo pontual T_d mais a inversão. Chadi e Cohen assim como Baldereschi obtiveram pontos especiais somente para redes de Bravais com a simetria pontual completa (mais alta possível) e não para simetrias pontuais particulares. Vamos obter agora os pontos especiais para uma simetria pontual C_{3v} , mantendo a mesma rede fcc. Isso porque, ao movermos um ou mais átomos dentro da LUC para fora da posição regular, como no caso de um deslocamento do defeito ou um intersticial, a rede continua sendo a mesma, porém a simetria tetraédrica da base é quebrada. A ZB também mantém sua estrutura, é uma bcc, e dentro dessa mesma ZB queremos encontrar os pontos especiais que melhor representem para a nova simetria. Utilizaremos para isso as matrizes das operações de simetria do grupo pontual C_{3v} .

Aplicando as operações de simetria sobre o ponto $\vec{k}_1 = (1/4, 1/4, 1/4)2\pi/a$ obtemos somente 6 dos 8 pontos encontrados na simetria T_d . Aplicando sobre o ponto $(1/4, -1/4, -1/4)$ obtemos ele mesmo mais o outro ponto que faltava. Portanto o ponto $\vec{k}_1$ transformou-se em dois outros pontos. Para o segundo ponto $\vec{k}_2 = (3/4, 1/4, 1/4)2\pi/a$ também obtemos apenas 6 pontos. Precisamos obter todos os 24 elementos obtidos quando aplicado as operações do grupo T_d . Assim obtemos mais 6 com o ponto $(3/4, -1/4, -1/4)2\pi/a$, e

finalmente outro conjunto de 12 pontos quando aplicado as operações do grupo C_{3v} sobre o ponto $(-3/4, 1/4, -1/4)2\pi/a$. Portanto para um cristal com simetria pontual C_{3v} , os pontos especiais correspondentes aos 2 da simetria T_d são os seguintes:

$$(1/4, 1/4, 1/4)(1/4, -1/4, -1/4)(3/4, 1/4, 1/4)$$

$$(3/4, -1/4, -1/4)(-3/4, 1/4, -1/4)$$

com os respectivos pesos normalizados:

$$3/16 \ 1/16 \ 3/16 \ 3/16 \ 6/16.$$

Fizemos o mesmo procedimento para as matrizes das operações de simetria do grupo pontual C_{2v} e obtemos 6 pontos especiais:

$$(1/4, 1/4, 1/4)(-1/4, 1/4, 1/4)(3/4, 1/4, 1/4)$$

$$(3/4, -1/4, -1/4)(1/4, 3/4, 1/4)(-1/4, -3/4, 1/4)$$

com os seguintes pesos normalizados respectivamente:

$$1/10 \ 1/10 \ 1/5 \ 1/5 \ 1/5 \ 1/5.$$

Esses pontos especiais, assim como os 2 pontos quando na simetria tetraédrica, satisfazem a eq. (A.14) para um número infinito de m , mas não para todos eles. O primeiro valor de m que não é satisfeito é $m = 8$, correspondendo aos oitavos vizinhos. Poderíamos melhorar isso se tomássemos mais pontos $\vec{k}$ de forma a incluir esses vizinhos. Ao invés de 2 teríamos 10 pontos. E quando a simetria tetraédrica é quebrada teríamos que somar em princípio mais 20 pontos.

A.1 Um Critério para Verificar a Eficiência dos Pontos Especiais

O uso de apenas alguns pontos especiais da ZB, para representar um valor médio de uma função $f(\vec{k})$ que pode ser expandida em ondas planas, é

uma aproximação para o cálculo da energia total e densidade de carga. Para satisfazermos a eq. (A.12) precisamos truncar o somatório em (A.14) para n pontos especiais. Também tomamos N elementos da série de Fourier para representar a função $f(\vec{k})$. Dessa forma para a obtenção da média sobre a ZB, desprezamos a contribuição de $A_m(\vec{k})$ para $m > N$ (eq. (A.16)). De acordo com [83, 94] a eficiência e de um conjunto de pontos especiais é definido pelo raio do máximo número N de $A_m(\vec{k})$ que são integrados de forma exata e o número n de pontos especiais:

$$e = \frac{N}{n}. \quad (\text{A.21})$$

O sistema de equações (A.14) pode ter mais de uma solução. E pode acontecer que o sistema obtido adicionando as N equações não tenha solução nenhuma. Neste caso o ponto médio $\vec{k}^*$ é definido como a solução particular de (A.14) que minimiza o primeiro ou os primeiros termos de $A_m(\vec{k})$ para $m > N$ [18].

Vamos verificar a eficiência para alguns casos particulares. Para uma rede de Bravais fcc com simetria pontual T_d já vimos que o primeiro valor de m que não satisfaz a eq. (A.14) é $m = 8$, quando usamos 2 pontos especiais da ZB. Portanto a eficiência neste caso é $e = 4$. Com o ponto médio de Baldereschi [18] para esta estrutura a eficiência é $e = 3$. O valor de N depende da forma da célula unitária. Vamos tomar uma rede tetragonal simples com os vetores da rede recíproca:

$$\vec{B}_1 = \frac{2\pi}{a}\vec{e}_x, \quad \vec{B}_2 = \frac{2\pi}{a}\vec{e}_y, \quad \vec{B}_3 = \frac{2\pi}{a\gamma}\vec{e}_z$$

e seja uma estrutura com simetria pontual D_{4h} . Neste caso temos que os dois pontos especiais $(1/4, 0, 1/4)$ e $(1/4, 1/2, 1/4)$ com peso $1/2$ para cada um possui N igual a 10, para valores de γ^2 no intervalo entre $5/3$ e 3, dando uma eficiência $e = 5$. Aumentando o valor de γ^2 , isto é, fazendo o vetor $\vec{B}_3$ menor, estamos reduzindo o tamanho da ZB e, conseqüentemente melhoramos a precisão do cálculo, pois teremos mais camadas de vizinhos onde a eq. (A.14) é satisfeita.

Em nossos cálculos no estudo de defeitos pontuais temos usado frequentemente 54 átomos na célula unitária, isso equivale a 3 parâmetros de rede nas três direções, ou seja, estamos reduzindo nossa ZB por um fator de 3. Quanto mais reduzida a ZB mais representativo torna-se o uso de pontos especiais.

Bibliografia

- [1] P. Hohenberg e W. Kohn, Phys. Rev. 136, B864 (1964).
- [2] W. Kohn e L. J. Sham, Phys. Rev. 140, A1133 (1965).
- [3] D. M. Ceperley e B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. 45, 566 (1980).
- [4] J. P. Perdew e A. Zunger, Phys. Rev. B23, 5048 (1981).
- [5] R. Car e M. Parrinello, Phys. Rev. Lett. 55, 2471 (1985).
- [6] J. D. Joannopoulos e M. L. Cohen, J. Phys. C 6, 1572 (1973).
- [7] L. Verlet, Phys. Rev. 159, 98 (1967).
- [8] J. C. Philips e L. Kleinman, Phys. Rev. 116, 287 (1959).
- [9] D. R. Hamann, M. Schlüter e C. Chiang, Phys. Rev. Lett. 43, 1494 (1979).
- [10] J. Ihm, A. Zunger e M. Cohen, J. Phys. C: Solid State Phys. 12, 4409 (1979).
- [11] C. Herring, Phys. Rev. 57, 1169 (1940).
- [12] Alexandra Pardo Policastro, Tese de Mestrado, Instituto de Física “Gleb Wataghin”, Unicamp, 1994.
- [13] G. B. Bachelet, D. R. Hamann e M. Schlüter, Phys. Rev. B26, 4199 (1982).
- [14] L. Kleinman e D. M. Bylander, Phys. Rev. Lett. 4, 1425 (1982).

- [15] X. Gonze, R. Stumpf e M. Scheffler, Phys. Rev. B 44, 8503 (1991).
- [16] N. W. Ashcroft e N. D. Mermin, Solid State Physics, W. B. Saunders Company, Philadelphia 1976, p 76.
- [17] A. M. Dobrotvorskii e R. A. Evarestov, Phys. Stat. Sol. (b)66, 83 (1974).
- [18] A. Baldereschi, Phys. Rev. B7, 5212 (1973).
- [19] D. J. Chadi e M. L. Cohen, Phys. Rev. B8, 5747 (1973).
- [20] H. J. Monkhorst e J. D. Pack, Phys. Rev. B13, 5188 (1976).
- [21] R. P. Feynman, Phys. Rev. 56, 340 (1939).
- [22] Landolt-Bornstein, New Series Group III. Vol 17 Ed. Springer-Verlag, Berlin, 1982 e referências.
- [23] R. I. Cottam e G. A. Saunders, J. Phys. C6, 2105 (1973).
- [24] M. G. Stillman, J. A. Rossi e N. Holonyak, Phys. Rev. 168, 867 (1968).
- [25] D. V. Lang, R. A. Logan e M. Jaros, Phys. Rev. B19, 1015 (1979).
- [26] R. Piotrkowski, R. Suski, P. Wiśniewski, K. Ploog e J. Knecht, J. Appl. Phys. 68(7), 3377 (1990).
- [27] J. A. Wolk, M. B. Kruger, J. N. Heyman, W. Walukiewicz, R. Jeanloz e E. E. Haller, Phys. Rev. Lett. 66, 774 (1991).
- [28] J. E. Dmochowski, J. M. Langer, J. Raczyńska e W. Jantsch, Phys. Rev. B38, 3276 (1988).
- [29] T. N. Theis, P. M. Mooney e B. D. Parker, J. electronic Mater. 20, 35 (1991).
- [30] V. Mosser, S. Contreras, J. L. Robert, R. Piotrkowski, W. Zawadzki e J. F. Rochette, Phys. Rev. Lett. 66, 1737 (1991).

- [31] L. Eaves et al, Gallium Arsenide and Related Compounds, 1987. Int. Phys. Conf. Ser. 91, Bristol.
- [32] T. Baba, M. Mizuta, T. Fujisawa, J. Yoshino e H. Kukimoto, Jpn. J. Appl. Phys. 28, L891 (1989).
- [33] N. Chand, T. Henderson, J. Klem, W. F. Masselink, R. Fischer, Y. Chang e H. Morkoç, Phys. Rev. B30, 4481 (1984).
- [34] P. M. Mooney, N. S. Caswell e S. L. Wright, J. Appl. Phys. 62(12), 4786 (1987).
- [35] T. Suski, P. Wisniewski, C. Skierbiszewski, L. H. Dmowski, P. J. van der Well, J. Singleton, L. J. Giling e J. J. Harris, J. Appl. Phys. 69(5), 3087 (1991).
- [36] O. Kumagai, H. Kawai, Y. Mori e K. Kaneko, Appl. Phys. Lett. 45(12) 1322 (1984).
- [37] M. F. Li, P. Y. Yu, E. R. Weber e W. Hansen, Phys. Rev. B36, 4531 (1987).
- [38] P. J. van der Well, P. Wisniewski, T. Suski, J. Singleton, C. Skierbiszewski, L. J. Giling, R. Warburton, P. J. Walker, N. J. Mason, R. J. Nicholas e M. Eremets, J. Phys.: Condens. Matter 5, 5001 (1993).
- [39] D. J. Chadi e K. J. Chang, Phys. Rev. Lett. 61, 873 (1988).
- [40] D. J. Chadi e K. J. Chang, Phys. Rev. B39, 10063 (1989).
- [41] J. Dabrowski e M. Scheffler, Proc. 16th Int. Conf. Defects Semic., Switzerland, 1991.
- [42] E. Yamaguchi, K. Shiraishi e T. Ohno, J. Phys. Soc. Jpn. 60, 3093 (1991).
- [43] M. Saito, A. Oshiyama e O. Sugino, Phys. Rev. B47, 13205 (1993).
- [44] J. E. Dmochowski, P. D. Wang e R. A. Stradling, Proc. 20th Int. Conf. Defects Semic., ed. por E. M. Anastassiki e J. P. Joannopoulos, World Scientific, Singapore (1990) p. 658.

- [45] Z. Wasilewski e R. A. Stradling, *Semicond. Sci. Technol.* 1, 264 (1986).
- [46] A. Fazzio, T. M. Schmidt, P. P. M. Venezuela e M. J. Caldas, 21st Int. Conf. Phys. Semic., Beijing, China Worl Scientific (1992).
- [47] M. Baj, L. H. Dmowski, T. Slupiński e D. Wasik, *Mater. Sci. Forum* Vols. 143-147 (1994) p. 1019.
- [48] R. Fujisawa, J. Yoshino e H. Kukimoto, *Jpn. J. Appl. Phys.* 29, L388 (1990); and *Proc. 20th Int. Conf. Defects Semic.*, Greece (1990).
- [49] T. M. Schmidt e A. Fazzio, *Sol. State Commun.* 82, 83 (1992).
- [50] A. Fazzio, P. P. M. Venezuela e T. M. Schmidt *Mat. Sci. Forum* 143, 991 (1993).
- [51] F. Mehran, T. N. Morgan, R. S. Title e S. E. Blum, *Solid State Comm.* 11, 661 (1972).
- [52] M. Baj, *Publicação Privada*.
- [53] M. Tachikawa, T. Fujisawa, H. Kukimoto, A. Shibata, G. Oomi e S. Minomura, *Jpn. J. Appl. Phys.* 24, L893 (1985).
- [54] T. Suski "Hydrostatic Pressure Investigations of Metastable Defect States", *Comunicação Particular*.
- [55] T. M. Schmidt, M. J. Caldas e A. Fazzio, submetido para publicação no *Phys. Rev. B*.
- [56] T. J. de Lyon, J. M. Woodall, M. S. Goorsky e P. D. Kirchner, *Appl. Phys. Lett.* 56, 1040 (1990).
- [57] Y. C. Pao, T. Hierl e T. Cooper, *J. Appl. Phys.* 60, 201 (1986).
- [58] P. Enquist, J. A. Hutchby e T. J. de Lyon, *J. Appl. Phys. Lett.* 63, 4485 (1988).
- [59] D. M. Kozuch, M. Stavola, S. J. Pearton, C. R. Abernathy e J. Lopata, *Appl. Phys. Lett.* 57, 24 (1990).

- [60] J. Wagner, M. Maier, Th. Lauterbach, K. H. Bachem, A. Fisher, K. Ploog, G. Morsh e M. Kamp, Phys. Rev. B 45, 9120 (1992).
- [61] C. R. Abernathy, S. J. Pearton, R. Caruso, F. Ren e J. Kovalchik, Appl. Phys. Lett. 55(17), 1750 (1989).
- [62] Veja capítulo 4 para uma análise mais detalhada.
- [63] R. Jones, S. Oberg, Phys. Rev. B 44, 3673 (1991).
- [64] M. Weyers e K. Shiraishi, Jpn. J. Appl. Phys. 31, 2487 (1992).
- [65] Byoung-Ho Cheong e K. J. Chang, Phys. Rev. B 49, 17436 (1994).
- [66] D. C. Reynolds, C. W. Litton, E. B. Smith, P. W. Yu e K. K. Bajaj, Solid State Commun. 42, 827 (1982).
- [67] L. M. R. Scolfaro, R. Pintanel, V. M. S. Gomes, J. R. Leite e A. S. Chaves, Phys. Rev. B 34, 7135 (1986).
- [68] W. M. Theis, K. K. Bajaj, C. W. Litton e W. G. Spitzer, Appl. Phys. Lett. 41(1), 70 (1982).
- [69] K. Saito, E. Tokumitsu, T. Akatsuka, M. Miyaushi, T. Yamada, M. Konagai e K. Takahashi, J. Appl. Phys. 64, 3975 (1988)
- [70] B. T. Cunningham, G. E. Stillman e G. S. Jackson, Appl. Phys. Lett. 56, 361 (1990).
- [71] M. Heinemann e M. Sheffler, Appl. Surf. Sci. 56, 628 (1992).
- [72] T. M. Schmidt, P. P. M. Venezuela, M. J. Caldas e A. Fazzio, submetido a publicação no Appl. Phys. Lett.
- [73] C. E. C. Wood, G. Metze, J. Berry e L. F. Eastman, J. Appl. Phys. 51(1), 383 (1990).
- [74] E. F. Schubert, J. Vac. Sci. Technol. A 8(3), 2980 (1990).
- [75] A. Zrenner, F. Koch e K. Ploog, Suf. Sci. 196, 671 (1988).

- [76] J. H. English, A. C. Gossard, H. L. Störmer e K. W. Baldwin, Appl. Phys. Lett. 50, 1826 (1987).
- [77] K. Ploog, M. Hauser e A. Fischer, Appl. Phys. A 45, 233 (1988).
- [78] M. H. Degani, J. Appl. Phys. 70(8), 4362 (1991).
- [79] M. J. Ashwin, M. Fahy, J. J. Harris, R. C. Newmann, D. A. Sansom, R. Addinall, D. S. McPhail e V. K. M. Sharma, J. Appl. Phys. 73(2), 633 (1993).
- [80] D. G. Liu, J. C. Fan, C. P. de Lee, C. M. Tsai, K. H. Chang, D. C. Liou, T. C. Lee e L. J. Chen, Appl. Phys. Lett. 60(21), 2628 (1992).
- [81] F. Bènière, R. Chaplain, M. Gauneau, V. Reddy e A. Régrény, J. Phys. III France 3, 2165 (1993).
- [82] L. Hart, P. F. Fewster, M. J. Ashwin, M. R. Fahy e R. C. Newmann, Mater. Sci. Forum 143, 647 (1994).
- [83] R. A. Evarestov e V. P. Smirnov, Phys. Stat. Sol. (b) 119, 9 (1983).
- [84] C. A. C. Mendonça, F. Plentz, J. B. B. Oliveira, E. A. Menezes, L. M. R. Scolfaro, D. Beliaev, S. M. Shibli e J. R. Leite, Phys. Rev. B48, 12316 (1993).
- [85] A. B. Henriques e L. C. D. Gonçalves, Surf. Sci. 305, 343 (1994).
- [86] L. Hendin e B. I. Lundqvist, J. Phys. C4, 2064 (1971).
- [87] Dados fornecidos pelo Prof. A. B. Henriques - IFUSP.
- [88] E. F. Schubert, J. E. Cunningham, T. H. Chin, J. B. Stark, B. Tell e C. W. Tu, Int. Symp. GaAs and Related Compounds, IOP Publishing (1989) p. 17.
- [89] J. E. Cunningham, T. H. Chin, w. Jan e T. Y. Kuo, Appl. Phys. Lett. 59, 1452 (1991).
- [90] H. L. Störmer, Solid State Commun. 29, 705 (1979).

- [91] T. M. Schmidt e A. Fazzio, aceito para publicação no Phys. Rev. B. (1995).
- [92] An-Ban-Chen, Phys. Rev. B 16, 3291 (1977).
- [93] R. Prasad e A. Bansil, Phys. Rev. B 21, 496 (1980).
- [94] W. R. Fehler e S. H. Vosko, Canadian J. Phys. 55, 2041 (1977).