UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA

Propriedades Eletrônicas e Estruturais
de Defeitos em *Bulk* e Superfície de
Semicondutores

Anderson Janotti

Comissão Examinadora:

Prof. Dr. Adalberto Fazzio (IFUSP)

Prof. Dr. Sylvio Canuto (IFUSP)

Prof. Dr. Alex Antonelli (UNICAMP)

Prof. Dr. Tomé Schmidt (UFU)

Prof. Dr. Luiz Guimarães Ferreira (UNICAMP)

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

04/02/2012

São Paulo
1999

SBI-IFUSP

Prof. Anderson Janotti
Presidente da Comissão de Pós Graduação

537.622
J34p
Dex. 1

FICHA CATALOGRÁFICA

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

Janotti, Anderson

Propriedades Eletrônicas e Estruturais de Defeitos em
Bulk e Superfície de Semicondutores.
São Paulo. 1999

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

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

Unitermos: 1. Semicondutores; 2. Superfície;
3. Estrutura Eletrônica; 4. Difusão em Semicondutores;
5. Monte Carlo Cinético.

USP/IF/SBI-076/99

À Cuti, Catarina, Sofia e
aos meus pais.

Índice

Agradecimentos	v
<i>Abstract</i>	vii
Resumo	ix
1 Introdução	1
2 Teoria do Funcional da Densidade e Aproximação do Pseudopotencial	5
2.1 Teoria do Funcional da Densidade	6
2.2 O Pseudopotencial	10
2.2.1 O pseudopotencial de primeiros princípios	12
2.2.2 A separação de Kleinman-Bylander	14
2.3 A energia total no espaço dos momentos	15
2.4 Método para resolver as equações de Kohn-Sham	29
2.5 Pontos especiais na zona de Brillouin	34
3 Propriedades eletrônicas e estruturais da vacância em Ge	37
3.1 Vacância em semicondutores	38

3.2	O modelo de Watkins da vacância em Si	38
3.3	A vacância em Ge	41
3.3.1	Resultados para o cristal de Ge	42
3.3.2	Resultados para a vacância em Ge	44
4	Propriedades eletrônicas e estruturais da superfície Si(001) e a adsorção de dímeros de Ge sobre a superfície Si(001)	63
4.1	A superfície Si(001)	64
4.2	O crescimento de Si e Ge em Si(001)	66
4.3	O cristal de Si e a superfície Si(001)	68
4.3.1	Resultados para o cristal de Si	73
4.3.2	Resultados para a superfície Si(001)	76
4.4	Densidade local dos estados vazios da superfície Si(001)	80
4.5	Dímeros de Ge em Si(001)	82
5	Estudo teórico de defeitos complexos em GaAs	93
5.1	Defeitos em GaAs	94
5.2	O cristal de GaAs	97
5.3	A antiestrutura $As_{Ga}+Ga_{As}$	97
5.4	$V_{Ga}+Ga_{As}+As_i$ e $V_{As}+As_{Ga}+Ga_i$	114
6	Aplicação do método de Monte Carlo Cinético na difusão de As em Si	125
6.1	A difusão de As em Si	126
6.2	O método de Monte Carlo Cinético	129
6.3	Implementação do método de KMC	134
6.4	Barreiras de migração de As em Si	137

6.5	Resultados para a difusão de As em Si	141
7	Conclusões	159
7.1	Vacância em Ge	159
7.2	Superfície Si(001)	160
7.3	Defeitos complexos em GaAs	162
7.4	Difusão de As em Si através do método de KMC	163
7.5	Considerações Gerais	163
	Publicações Relacionadas com o Trabalho de Tese	165

Agradecimentos

Agradeço a todos os amigos e amigas do departamento de Física dos Materiais e Mecânica, que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho. Especialmente ao Brito, Gilberto, Gustavo, Kintop, Shila, que tornaram os dias de trabalho mais agradáveis. Aos amigos Hiroki, Walter, Rogério e Venezuela pelo incentivo no início deste trabalho. Um obrigado especial à Cuti e aos meus pais pela compreensão e apoio em todos os momentos.

Agradeço também ao Professor Antônio José Roque pela colaboração extremamente valiosa, pelo incentivo e apoio nas principais etapas do projeto, com quem pude discutir e aprender muito. Aos professores Ronaldo Mota e Paulo Piquini pela colaboração e hospitalidade em Santa Maria, onde começamos a escrever o programa de Monte Carlo Cinético. Ao Professor Adalberto Fazzio, pela confiança, orientação, aprendizado e pela oportunidade de trabalhar em assuntos interessantes e proporcionar um ambiente agradável de trabalho, e com quem espero continuar colaborando por muitos anos.

Finalmente expressei o meu reconhecimento pelo suporte financeiro do CNPq e ao CENAPAD de Campinas pelo suporte computacional.

Abstract

The electronic and structural properties of defects in bulk and surface of semiconductor are studied through first principles method. We present a detailed study of the lattice and relaxation and distortions for different charge states for the vacancy in Ge. Our main result is that the vacancy is not a negative U system, contrary to Si. We studied the surface Si(001) and compared theoretically generated STM images for empty states with recent experimental high resolution STM images. We also presented an analysis of the possible configurations of Ge dimer on Si(001) and a comparison of the theoretically generated STM images with recent experimental ones for the initial stage of Ge growth on Si(001) at low temperature. We studied defect complexes in GaAs. In particular, we show that the anti-structure pair $\text{As}_{\text{Ga}} + \text{Ga}_{\text{As}}$ can exist in two possible configurations, nn and nnn. Our results indicate that although the first structure is more energetic favorable it presents a relatively low recombination barrier which implies that its concentration is much lower than the nnn anti-structure pair in irradiation experiments followed by annealing. Finally we present results for implementation of the Kinetic Monte Carlo method for studying the As diffusion in Si, based on first principles results for the migration barriers. The main purpose is to link microscopic processes to large scale properties, and this is achieved with a certain degree of success.

Abstract

Resumo

As propriedades eletrônicas e estruturais de defeitos em bulk e superfície de semicondutores são estudadas através de cálculos de primeiros princípios. Apresentamos um estudo detalhado para as relaxações e distorções para diferentes estados de carga da vacância em Ge. Nosso principal resultado é que a vacância em Ge não é um sistema de U-negativo, ao contrário do Si. Nós estudamos a superfície Si(001) e comparamos imagens de STM para estados vazios geradas teoricamente com imagens de experiências recentes de STM de alta resolução. Apresentamos também uma análise das possíveis configurações de dímero de Ge sobre Si(001) e uma comparação de imagens de STM geradas teoricamente com imagens experimentais recentes do estágio inicial de crescimento de Ge sobre Si(001) na temperatura ambiente. Nós estudamos defeitos complexos em GaAs. Em particular, nós mostramos que o par de antiestrutura $As_{Ga} + Ga_{As}$ pode existir em duas configurações, nm e nmn. Nossos resultados indicam que apesar da primeira estrutura ser mais favorável energeticamente ela apresenta uma barreira de recombinação relativamente menor, e consequentemente sua concentração é muito menor que a da estrutura nmn em experiências de irradiação seguida por annealing. Por último, nós apresentamos resultados da implementação do método de Monte Carlo Cinético para o estudo da difusão de As em Si baseada em resultados de primeiros princípios para as barreiras de migração. O principal objetivo é rela-

cionar processos microscópicos com propriedades de grande escala, e isto é alcançado com um certo grau de sucesso.

1

Introdução

A identificação e caracterização das propriedades eletrônicas e estruturais de defeitos em semicondutores são alvos de intenso estudo. Pois, além de ser uma área rica em fenômenos físicos interessantes, ela está diretamente ligada com o avanço tecnológico que vivenciamos nas últimas décadas e ainda hoje com maior intensidade. O desenvolvimento de formalismos para o tratamento de sistemas que envolvem um número grande de elétrons e íons e o avanço das técnicas experimentais permitem hoje em dia que se conheça os detalhes microscópicos, como a distribuição eletrônica e as relaxações atômicas, de defeitos em *bulk* e superfície dos materiais. Neste trabalho realizamos simulações de primeiros princípios para o estudo de defeitos em *bulk* e superfície de semicondutores. Além disso implementamos um método capaz de tratar a difusão de impurezas em *bulk* a partir de resultados de primeiros princípios.

Os problemas abordados neste trabalho são: (1) a estrutura microscópica da vacância em Ge; (2) propriedades eletrônicas e estruturais da superfície Si(001) e a formação de dímeros de Ge sobre a superfície Si(001); (3) defeitos complexos em GaAs; (4) estudo da difusão de As em Si pelo método de Monte Carlo Cinético.

A utilização de métodos de primeiros princípios no cálculo de defeitos em semicondutores tem resultado em explicações e previsões de um número grande de observações experimentais, fazendo crescer a confiança nesses métodos. Em particular, a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) junto com pseudopotenciais eficientes têm fornecido ótimos resultados para o estudo de sistemas semicondutores, como defeitos em *bulk* e em superfície. No capítulo 2 deste trabalho descrevemos este último método, utilizado nos cálculos das propriedades da vacância em Ge, superfície Si(001) e defeitos complexos em GaAs, relativos aos capítulos 3, 4 e 5, deste trabalho. Apesar do estudo da difusão de As em Si ter como base resultados de cálculos de primeiros princípios de DFT-pseudopotencial, o enfoque principal é a implementação do método de Monte Carlo Cinético (KMC).

Apesar dos primeiros dispositivos eletrônicos serem baseados em Ge, o Si logo se mostrou mais eficaz e viável na construção e desenvolvimento desses dispositivos. Assim, o estudo de defeitos em Si e a interação desses defeitos com dopantes ou impurezas foram alvos de grande interesse desde a década de 70. E, por algum tempo, houve um "esquecimento" do Ge como material utilizado na construção de dispositivos eletrônicos. Entretanto, com o crescente avanço de dispositivos baseados em hetero-estruturas de semicondutores, voltou a crescer o interesse pelo Ge. E, apesar da grande quantidade de informações que se acumulou ao longo dos anos sobre defeitos em Si, como vacâncias e interstícios, e suas interações com impurezas, muito pouco foi feito em relação ao Ge. Portanto, pouco se sabe sobre a vacância em Ge, que provavelmente desempenha papel importante na difusão de dopantes e impurezas. No terceiro capítulo deste trabalho realizamos um estudo detalhado da vacância em Ge. Um dos nossos principais resultados é que diferentemente do Si, a vacância em Ge não é um sistema de U-negativo para os níveis $(++)$, $(+)$ e (0) , apesar

de apresentar as mesmas distorções que a vacância em Si.

No capítulo 4 apresentamos um estudo das propriedades eletrônicas e estruturais da superfície Si(001) e das configurações de dímeros de Ge nessa superfície, com ênfase na comparação de imagens de STM obtidas a partir da densidade local de estados (LDOS) calculada por métodos de primeiros princípios, com resultados experimentais de medidas de STM. No primeiro caso, comparamos as imagens STM de estados vazios obtidas teoricamente, com resultados experimentais recentes de imagens de STM de alta resolução de estados vazios da superfície Si(001). Em acordo com esses resultados experimentais, nossos cálculos confirmam a interpretação errônea das imagens de STM convencionais onde se utilizam valores típicos de 1,5 V a 2,0 V, para a diferença de potencial entre a amostra e a ponta de prova do STM. No caso do estudo de dímeros de Ge sobre a superfície Si(001), apresentamos resultados para a energia relativa entre configurações diferentes desses dímeros em relação aos dímeros do substrato. Além disso, apresentamos imagens de STM de estados cheios e vazios, obtidas teoricamente, que concordam qualitativamente bem com resultados experimentais.

No capítulo 5 apresentamos um estudo teórico de defeitos complexos em GaAs. Estes defeitos geralmente são introduzidos no material através de irradiação de elétrons ou íons leves. Resultados experimentais sugerem a presença somente da antiestrutura $As_{Ga}+Ga_{As}-nnn$ (*next nearest neighbor*), composta de dois antisítios que são terceiros vizinhos um do outro, em amostras de GaAs após os processos de irradiação e *annealing*. Contudo, simulações de dinâmica molecular indicam que a formação da antiestrutura $As_{Ga}+Ga_{As}-nn$, onde os antisítios são primeiros vizinhos um do outro, é tão provável quanto a formação da antiestrutura nnn . Diante desse problema, realizamos cálculos de primeiros princípios para as duas antiestruturas e mostramos que

elas possuem propriedades eletrônicas muito semelhantes, e além de possuir uma energia de formação menor que a antiestrutura nnn , a energia da barreira de recombinação da antiestrutura nn é muito menor que a da nnn . Isto sugere que devido a recombinação, a antiestrutura nn deve existir em uma concentração muito menor que a nnn . Também analisamos uma possível metaestabilidade da antiestrutura $As_{Ga} + Ga_{As} - nn$ ao deslocarmos o As_{Ga} na direção $[111]$ afastando-se do Ga_{As} . A curva de energia total em função do deslocamento é muito semelhante ao caso do As_{Ga} isolado. Também apresentamos resultados para a energia de formação de diferentes estados de carga dos defeitos $V_{Ga} + Ga_{As} + As_i$ e $V_{As} + As_{Ga} + Ga_i$, possivelmente formados nos processos de irradiação, onde uma partícula do feixe incidente colide com um átomo da rede do GaAs deslocando-o na direção $[111]$ no sentido do seu primeiro vizinho. Estes defeitos têm como característica principal uma elevada energia de formação (≥ 6 eV).

No capítulo 6 apresentamos um estudo da difusão de As em Si utilizando o método de Monte Carlo Cinético. A partir de resultados de cálculos de primeiros princípios para as barreiras de migração de uma vacância próxima a um ou dois átomos de As substitucionais na rede do Si, implementamos um método de KMC que permite tratar sistemas com milhões de átomos para estudar o comportamento do coeficiente de difusão de As em Si em função da concentração de As e da temperatura. Mostramos a viabilidade de se estudar a evolução de processos atomísticos até uma escala de tempo da ordem de minutos, como é o caso do problema de difusão de dopantes ou impurezas em semicondutores. Nossas simulações resultam em valores do coeficiente de difusão de As em Si muito próximos dos valores experimentais.

Finalmente, no capítulo 7 apresentamos as principais conclusões deste trabalho.

2

Teoria do Funcional da Densidade e Aproximação do Pseudopotencial

Neste primeiro capítulo apresentamos a Teoria do Funcional da Densidade junto com a Aproximação da Densidade Local (DFT-LDA). Esta teoria, associada a pseudopotenciais de primeiros princípios (*ab initio*), constitui-se no estado da arte para o cálculo de estrutura eletrônica de sólidos, sendo largamente utilizada no estudo de defeitos, superfícies, e fases amorfas de materiais semicondutores. Com o avanço da capacidade computacional e o desenvolvimento de métodos iterativos eficientes para se resolver o problema eletrônico, tem sido possível o tratamento de sistemas com centenas de átomos, permitindo, muitas vezes, uma comparação quantitativa direta de resultados teóricos com medidas experimentais. Ao longo deste capítulo utilizaremos as unidades atômicas, onde $\hbar = 1$, $m_e = 1$, $e = 1$ e $\epsilon_0 = 1/4\pi$. A unidade de energia é o *hartree*, e $1 \text{ hartree} = 27,2 \text{ eV}$.

2.1 Teoria do Funcional da Densidade

Um sólido consiste em um conjunto de elétrons e núcleos atômicos, onde os núcleos movimentam-se em torno de suas posições de equilíbrio, e a nuvem eletrônica se ajusta instantaneamente às posições nucleares. Uma aproximação bastante útil, conhecida como aproximação adiabática ou de Born-Oppenheimer, consiste em separarmos o movimento dos elétrons do movimento dos núcleos. Sendo que as forças que agem nos elétrons e núcleos são de mesma natureza, os primeiros, tendo uma massa muito menor que a massa dos núcleos, respondem instantaneamente ao movimento destes. Assim, podemos dizer que estaremos interessados em determinar a distribuição eletrônica para cada configuração dos núcleos, ou ainda, que o cálculo eletrônico fornecerá uma superfície de energia potencial para o movimento nuclear,

$$\mathbf{F}_{nuc.} = -\nabla E_{total}, \quad (2.1)$$

onde E_{total} é a energia total do sistema.

A Teoria do Funcional da Densidade, que tem sua origem nos trabalhos de Hohenberg e Kohn[1], 1964, e de Kohn e Sham[2], 1965, constitui-se em uma poderosa ferramenta utilizada no estudo do estado fundamental de sistemas formados por um conjunto de elétrons submetidos a um potencial externo, como nos sólidos e nas moléculas. Ela nos permite mapear o problema, extremamente difícil, de muitos elétrons interagentes, no problema de um elétron movendo-se em um potencial efetivo. Tem como postulados básicos[1, 2, 3, 4]: (a) que a energia total de um sistema formado por um conjunto de elétrons, sujeito a um potencial externo, é um funcional único da densidade de carga eletrônica; (b) que esse funcional obedece a um princípio variacional na densidade, onde seu valor mínimo corresponde à densidade de carga do estado fundamental. Esse valor mínimo é a energia do estado fundamental desse

sistema.

Nos sistemas reais (átomos, moléculas e sólidos) a densidade eletrônica não é uniforme. Hohenberg e Kohn[1], mostraram que o estado fundamental de um gás de elétrons interagentes, não-homogêneo, submetido a um potencial externo $V_{ext}(\mathbf{r})$, pode ser escrito da seguinte forma

$$E[n(\mathbf{r}), V_{ext}(\mathbf{r})] = \int V_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + G[n(\mathbf{r})], \quad (2.2)$$

onde o segundo termo à direita é chamado termo de Hartree e representa a interação coulombiana clássica de uma distribuição de cargas, $n(\mathbf{r})$ é a densidade eletrônica, e $G[n(\mathbf{r})]$ é um funcional universal da densidade. Esta expressão é um mínimo para a densidade correta do estado fundamental. Kohn e Sham[2] propuseram uma aproximação para $G[n]$ que leva a uma equação de um elétron movendo-se em um potencial efetivo que contém os efeitos de troca e correlação. $G[n]$ pode ser escrito como

$$G[n(\mathbf{r})] \equiv T_s[n(\mathbf{r})] + E_{xc}[n(\mathbf{r})], \quad (2.3)$$

onde $T_s[n(\mathbf{r})]$ é a energia cinética de um sistema de elétrons independentes com densidade $n(\mathbf{r})$, e $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$ é a energia de troca e correlação de um sistema de elétrons interagentes com densidade $n(\mathbf{r})$, e contém a correção da energia cinética devido à aproximação de elétrons independentes. Não existe uma forma exata para o termo $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$. Entretanto, pela Aproximação da Densidade Local (LDA)[2, 3, 4], podemos escrever:

$$E_{xc}[n(\mathbf{r})] \approx \int \epsilon_{xc}[n(\mathbf{r})]n(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (2.4)$$

onde $\epsilon_{xc}[n(\mathbf{r})]$ é a energia de troca e correlação por elétron de um gás de elétrons uniforme de densidade $n(\mathbf{r})$.

O funcional $E[n(\mathbf{r}), V_{ext}(\mathbf{r})]$ obedece a um princípio variacional, sujeito à condição de que o número de elétrons seja fixo,

$$\delta \{E[n(\mathbf{r}), V_{ext}(\mathbf{r})] - \epsilon N\} = 0, \quad (2.5)$$

onde ϵ é o multiplicador de Lagrange e N é o número elétrons,

$$\int n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N. \quad (2.6)$$

Podemos escrever a equação variacional do funcional $E[n(\mathbf{r}), V_{ext}(\mathbf{r})]$ em relação à densidade $n(\mathbf{r})$ como

$$\int \delta n(\mathbf{r}) \left\{ \varphi(\mathbf{r}) + \frac{\delta T_s[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} + \mu_{xc}[n(\mathbf{r})] - \epsilon \right\} d\mathbf{r} = 0, \quad (2.7)$$

onde o potencial $\varphi(\mathbf{r})$ é dado por

$$\varphi(\mathbf{r}) = V_{ext}(\mathbf{r}) + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}', \quad (2.8)$$

e definimos um potencial de troca e correlação $\mu_{xc}[n(\mathbf{r})]$ dado pela expressão:

$$\mu_{xc}[n(\mathbf{r})] = \frac{\delta E_{xc}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})}. \quad (2.9)$$

Contudo, no modelo de elétrons independentes a densidade $n(\mathbf{r})$ é escrita como

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\mathbf{r})|^2, \quad (2.10)$$

onde $\phi_i(\mathbf{r})$ são orbitais de um elétron, ortonormais entre si. Dessa forma a equação variacional 2.7 leva à equação de Kohn-Sham[2]

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{KS}[n(\mathbf{r})] \right\} \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}). \quad (2.11)$$

com o potencial de Kohn-Sham $V_{KS}[n(\mathbf{r})]$ dado por:

$$V_{KS}[n(\mathbf{r})] = V_{ext}(\mathbf{r}) + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \mu_{xc}[n(\mathbf{r})]. \quad (2.12)$$

A equação 2.11 deve ser resolvida de forma autoconsistente. Supõe-se, inicialmente, a forma de $n_0(\mathbf{r})$, constrói-se $V_{KS}[n_0(\mathbf{r})]$, e resolvendo a equação de Kohn-Sham 2.11 encontra-se uma nova densidade $n_1(\mathbf{r})$. Constrói-se $V_{KS}[n_1(\mathbf{r})]$, e encontra-se uma nova densidade $n_2(\mathbf{r})$. Repete-se o procedimento até que a diferença entre a energia $E[n_i(\mathbf{r})]$ do passo i e a energia $E[n_{i-1}(\mathbf{r})]$ do passo $i - 1$ seja menor do que um valor pré-estabelecido (definido pelo critério de convergência).

Resta agora sabermos como escrever o termo de troca e correlação dentro da Aproximação da Densidade Local. Este termo também deve encerrar a correção da energia cinética devido ao modelo de elétrons independentes. O termo de troca representa a energia devido à natureza anti-simétrica da função de onda. Ceperley e Alder [5] realizaram um cálculo rigoroso, utilizando técnicas de Monte Carlo e função de Green, para o estudo de um gás de elétrons, onde a energia de correlação é definida como a diferença entre a energia total e a energia de Hartree-Fock. Os resultados de Ceperley e Alder[5] foram parametrizados por Perdew e Zunger[6], que, para um sistema sem polarização de spin, obtiveram os seguintes resultados:

$$\begin{aligned} \epsilon_{xc} &= \epsilon_x + \epsilon_c; \\ \epsilon_x &= \frac{-0.4582}{r_s}; \\ \epsilon_c &= \frac{-0.1423}{(1 + 1.95529\sqrt{r_s} + 0.3334r_s)}, \text{ se } r_s \geq 1; \\ \epsilon_c &= -0.0480 + 0.0311 \ln r_s - 0.0116r_s + 0.0020 \ln r_s, \text{ se } r_s < 1. \end{aligned} \quad (2.13)$$

onde a densidade de carga de um gás de elétrons homogêneo n_s está relacionada com

a distância inter-eletrônica média r_s , dada por

$$n_s = \frac{1}{4\pi r_s^3/3}. \quad (2.14)$$

Assim, podemos escrever a energia total $E[n(\mathbf{r}), V_{ext}(\mathbf{r})]$ como:

$$\begin{aligned} E[n(\mathbf{r}), V_{ext}(\mathbf{r})] = & T_s[n(\mathbf{r})] + \int V_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \\ & \frac{1}{2} \iint \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{xc}[n(\mathbf{r})]. \end{aligned} \quad (2.15)$$

2.2 O Pseudopotencial

Passaremos agora à descrição do método de pseudopotencial [7, 8], que juntamente com a Teoria do Funcional da Densidade constituem o estado da arte em cálculo de estrutura eletrônica de sólidos. A primeira teoria de pseudopotencial foi formulada por Phillips e Kleinman[9], baseada no método de Ondas Planas Ortogonalizadas (OPW) de Herring[10]. Os elétrons de um sólido movem-se no campo coulombiano dos núcleos fixos e ainda existe a interação mútua. Todas essas interações podem ser descritas supondo-se o modelo de partículas independentes, no qual os elétrons sentem um potencial efetivo $\hat{V}$. Estes elétrons obedecem a equação de Schrödinger independente do tempo,

$$\hat{H} |\psi\rangle = \epsilon |\psi\rangle, \quad (2.16)$$

onde a hamiltoniana $\hat{H}$ é dada por

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}, \quad (2.17)$$

e $\hat{T} = -\frac{1}{2}\nabla^2$ é o operador de energia cinética. Uma função de onda de um elétron de valência $|\psi\rangle$, que deve ser ortogonal a todas as funções onda de elétron de caroço $|c\rangle$,

pode ser descrito através de uma pseudofunção suave $|\varphi\rangle$, como na expressão:

$$|\psi\rangle = |\varphi\rangle - \sum_c |c\rangle \langle c| \varphi\rangle. \quad (2.18)$$

Substituindo $|\psi\rangle$ na equação 2.16, obtemos a seguinte equação de autovalores

$$\hat{H} |\varphi\rangle + \sum_c (\epsilon - \epsilon_c) |c\rangle \langle c| \varphi\rangle = \epsilon |\varphi\rangle, \quad (2.19)$$

e substituindo $\hat{H}$ pela expressão 2.17, obtemos:

$$\hat{T} |\varphi\rangle + \left(\hat{V} + \sum_c (\epsilon - \epsilon_c) |c\rangle \langle c| \right) |\varphi\rangle = \epsilon |\varphi\rangle. \quad (2.20)$$

Podemos identificar o termo $\hat{V} + \sum_c (\epsilon - \epsilon_c) |c\rangle \langle c|$ como um pseudopotencial composto por uma parte fortemente atrativa $\hat{V}$ e outra repulsiva $\sum_c (\epsilon - \epsilon_c) |c\rangle \langle c|$, resultando em um potencial fracamente atrativo. Esse resultado é conhecido como o teorema do cancelamento de Phillips e Kleinman[9],

$$\hat{V}^{ps} = \hat{V} + \sum_c (\epsilon - \epsilon_c) |c\rangle \langle c|. \quad (2.21)$$

A equação 2.16 pode ser reescrita como:

$$\left(\hat{T} + \hat{V}^{ps} \right) |\varphi\rangle = \epsilon |\varphi\rangle, \quad (2.22)$$

onde ϵ são os autovalores para os estados de valência e $|\varphi\rangle$ são as respectivas pseudofunções que, por serem suave, podem ser facilmente expandidas em ondas planas. Além disso, $|\varphi\rangle$ não é única, permitindo que esta seja construída arbitrariamente. Como consequência, o pseudopotencial não tem forma única, o que tem motivado a procura de pseudopotenciais computacionalmente eficientes[11, 12, 13, 14, 15]. Na prática, utilizamos técnicas modernas de se gerar um pseudopotencial, que se baseiam na solução da equação de todos os elétrons para o átomo.

2.2.1 O pseudopotencial de primeiros princípios

O primeiro passo na construção de um pseudopotencial de primeiros princípios de um dado átomo consiste em tratar o problema atômico considerando todos os elétrons. Isto é feito resolvendo-se autoconsistentemente as equações de Kohn-Sham da Teoria do Funcional da Densidade dentro da Aproximação da Densidade Local para o átomo:

$$\left(-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V_{ef}[n(r)] \right) r R_{nl}(r) = \epsilon_{nl} r R_{nl}(r), \quad (2.23)$$

sendo o potencial efetivo $V_{ef}[n(r)]$ escrito como

$$V_{ef}[n(r)] = -\frac{Z}{r} + V_H[n(r)] + \mu_{xc}[n(r)], \quad (2.24)$$

onde V_H é o potencial de Hartree, μ_{xc} é o potencial de troca e correlação dentro da Aproximação da Densidade Local, $-\frac{Z}{r}$ é o potencial de Coulomb sentido pelos elétrons devido ao núcleo, e $n(r)$ é a densidade eletrônica dos estados ocupados R_{nl} :

$$n(r) = \sum |R_{nl}(r)|^2. \quad (2.25)$$

Assim, são obtidos o conjunto de autovalores e funções de onda radiais de todos os elétrons, e então o pseudopotencial é construído satisfazendo quatro condições básicas:

- i) A pseudofunção de onda radial gerada pelo pseudopotencial deve ser suave e não deve conter zeros;
- ii) A pseudofunção de onda radial de momento angular l deve ser igual à função de onda radial de todos os elétrons para mesmo momento angular l a partir de um certo raio de corte r_{cl} ,

$$R_l^{ps}(r) = R_l(r), \text{ para } (r > r_{cl}); \quad (2.26)$$

- iii) A densidade de carga contida dentro da região limitada pelo raio de corte r_{cl} , calculada a partir da pseudofunção de onda R_l^{ps} deve ser igual à densidade de carga

calculada a partir da função de onda de todos os elétrons dentro da mesma região,

$$\int_0^{r_{cl}} |R_l^{ps}(r)|^2 r^2 dr = \int_0^{r_{cl}} |R_l(r)|^2 r^2 dr; \quad (2.27)$$

iv) Os autovalores de valência obtidos com o pseudopotencial devem ser iguais aos obtidos no cálculo considerando todos os elétrons,

$$\epsilon_l^{ps} = \epsilon_l. \quad (2.28)$$

Pseudopotenciais que obedecem a essas quatro condições são chamados de pseudopotenciais de norma conservada.

Construída a função de onda, o pseudopotencial é obtido invertendo-se a equação 2.23,

$$V_{scr}^{ps}(r) = \epsilon_l - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2rR_l^{ps}(r)} \frac{d^2}{dr^2} [rR_l^{ps}(r)]. \quad (2.29)$$

Note que algumas características do pseudopotencial dependem da escolha da pseudofunção de onda. O pseudopotencial é uma função contínua e diferenciável se a pseudofunção de onda possui derivada superior a segunda ordem. A singularidade do pseudopotencial na origem é removida se a pseudofunção de onda se comporta como a função r^l próximo à origem.

É necessário retirarmos a dependência do pseudopotencial com os elétrons de valência, pois queremos um pseudopotencial iônico, ou seja, que não esteja blindado pelos elétrons de valência. Isto é feito subtraindo-se as interações entre os elétrons de valência, ou seja, o potencial de Hartree V_H e o potencial de troca de correlação V_{xc} , calculados a partir das pseudofunções de onda, obtendo-se, assim, o pseudopotencial iônico,

$$V_{ion,l}^{ps}(r) = V_{scr,l}^{ps}(r) - V_H[n^{ps}(r)] - \mu_{xc}[n^{ps}(r)]. \quad (2.30)$$

com a carga de valência sendo escrita como:

$$n^{ps}(r) = \sum_{valência} |R_l^{ps}(r)|^2, \quad (2.31)$$

onde a soma é feita sobre todos os elétrons de valência.

É comum escrever o pseudopotencial como um operador contendo uma parte local, independente de l , e uma parte não-local dependente de l . Esta última será chamada de semi-local pois a não-localidade existe somente na componente angular e não na componente radial, ou seja, não depende de $\mathbf{r}$ e $\mathbf{r}'$. Assim, podemos reescrever o pseudopotencial iônico $V_{ion,l}^{ps}(r)$ como:

$$V_{ion,l}^{ps}(r) = V_{local}^{ps}(r) + V_{semi-local,l}^{ps}(r), \quad (2.32)$$

onde a parte semi-local é dada por

$$V_{semi-local,l}^{ps}(r) = \sum_{m=-l}^l \delta V_l(r) |lm\rangle \langle lm|, \quad (2.33)$$

e o termo $\delta V_l(r)$, por

$$\delta V_l(r) = V_{ion,l}^{ps}(r) - V_{local}^{ps}(r), \quad (2.34)$$

sendo $|lm\rangle$ os harmônicos esféricos, e $\delta V_l(r)$ é uma função de curto alcance, que se anula para $r > r_{cl}$.

2.2.2 A separação de Kleinman-Bylander

Para reduzir o número de integrais necessárias para calcular a parte semi-local do pseudopotencial iônico, Kleinman e Bylander[8, 16], propuseram a separação do pseudopotencial não somente na componente angular, mas também na componente radial,

colocando-o em uma forma totalmente separável, ou não-local. Esta componente não-local é definida como

$$V_{nl,l}^{ps}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_{m=-l}^l \frac{|\delta V_l(r) \Phi_{lm}^{ps}(\mathbf{r})\rangle \langle \delta V_l(r') \Phi_{lm}^{ps}(\mathbf{r}')|}{\langle \Phi_{lm}^{ps}(\mathbf{r}) | \delta V_l(r) | \Phi_{lm}^{ps}(\mathbf{r}) \rangle}, \quad (2.35)$$

onde $\Phi_{lm}^{ps}(\mathbf{r})$ é a pseudofunção de onda definida por

$$\Phi_{lm}^{ps}(\mathbf{r}) = R_l^{ps}(r) Y_{lm}(\theta, \phi), \quad (2.36)$$

e é possível verificar que

$$\int V_{nl,l}^{ps}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \Phi_{lm}^{ps}(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' = \delta V_l(r) \Phi_{lm}^{ps}(\mathbf{r}). \quad (2.37)$$

A transformação do termo semi-local $V_{semi-local}^{ps}(r)$ em um termo não-local $V_{nl,l}^{ps}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ visa somente reduzir o número de operações numéricas necessárias para calcular o elemento de matriz do pseudopotencial no espaço dos momentos.

Nas figuras 2.1 a 2.8 apresentamos os pseudopotenciais iônicos gerados pelo procedimento de Hamann[14] e as respectivas pseudofunções de onda para Si, Ge, Ga e As. Note que os pseudopotenciais são realmente suaves, sugerindo o uso de ondas planas no tratamento do problema eletrônico.

2.3 A energia total no espaço dos momentos

Na simulação de um cristal é natural considerá-lo como um sistema periódico infinito. A célula primitiva, que contém poucos átomos, é replicada nas três direções espaciais. Dessa forma estaremos evitando os efeitos de superfície que apareceriam se um aglomerado de átomos fosse simulado no vácuo. Na simulação de defeitos em sistemas cristalinos, utilizamos a mesma técnica de repetir uma célula primitiva no

Figura 2.1: Pseudopotencial iônico gerado pelo procedimento de Hamann para o Si. No alto e à direita são apresentados os raios de corte (em *bohr*) para os orbitais de valência 3s (preto), 3p (azul) e 3d (verde), utilizados na geração do pseudopotencial.

Figura 2.2: Função de onda (linha cheia) e pseudofunção de onda (linha tracejada) para o Si.

Figura 2.3: Pseudopotencial iônico gerado pelo procedimento de Hamann para o Ge. No alto e à direita são apresentados os raios de corte (em bohr) para os orbitais de valência 4s (preto), 4p (azul) e 4d (verde), utilizados na geração do pseudopotencial.

Figura 2.4: Função de onda (linha cheia) e pseudofunção de onda (linha tracejada) para o Ge.

Figura 2.5: Pseudopotencial iônico gerado pelo procedimento de Hamann para o Ga. No alto e à direita são apresentados os raios de corte (em *bohr*) para os orbitais de valência 4s (preto), 4p (azul) e 4d (verde), utilizados na geração do pseudopotencial.

Figura 2.6: Função de onda (linha cheia) e pseudofunção de onda (linha tracejada) para o Ga.

Figura 2.7: Pseudopotencial iônico gerado pelo procedimento de Hamann para o As. No alto e à direita são apresentados os raios de corte (em *bohr*) para os orbitais de valência 4s (preto), 4p (azul) e 4d (verde), utilizados na geração do pseudopotencial.

Figura 2.8: Função de onda (linha cheia) e pseudofunção de onda (linha tracejada) para o As.

espaço. Entretanto, esta célula, frequentemente chamada de supercélula, deve conter um número suficientemente grande de átomos para evitar a interação entre defeitos de células vizinhas. Além disso, teremos todas as vantagens de se poder utilizar as ondas planas como conjunto de funções base [4, 17].

A energia total de um sólido pode ser expressa como:

$$E_{tot} = E_{ion-ion} + E_{el}[n, V_{ext}]. \quad (2.38)$$

$E_{ion-ion}$ é a interação coulombiana entre os íons, considerados esfericamente simétricos, não polarizáveis e não possuindo região de sobreposição com seus vizinhos. Este termo é escrito como

$$E_{ion-ion} = \frac{1}{2} \sum_{\mu, \nu} \frac{Z_{\mu} Z_{\nu}}{|\mathbf{R}_{\mu} - \mathbf{R}_{\nu}|}, \quad (2.39)$$

onde Z_{μ} e Z_{ν} representam as cargas de valência dos íons μ e ν , respectivamente. $\mathbf{R}_{\mu}$ e $\mathbf{R}_{\nu}$ são vetores da rede que representam as posições dos íons μ e ν . $E[n, V_{ext}]$ é a energia devido às interações eletrônicas, e pode ser escrita como

$$E_{el}[n, V_{ext}] = E_{cin} + E_H + E_{el-ion} + E_{xc}, \quad (2.40)$$

onde E_{cin} é a energia cinética dos elétrons no modelo de partículas independentes, E_H é o termo de Hartree da interação coulombiana entre os elétrons, E_{el-ion} é a energia de interação dos elétrons de valência com os íons, e E_{xc} é a energia de troca e correlação dentro da aproximação da densidade local. Podemos escrever esses termos da seguinte forma:

$$E_{cin} = \sum_{n, \mathbf{k}} \int \phi_{n, \mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \phi_{n, \mathbf{k}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}; \quad (2.41)$$

$$E_H = \frac{1}{2} \iint \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}'; \quad (2.42)$$

$$E_{el-ion} = \sum_{\mu,l} \sum_{n,\mathbf{k}} \int \phi_{n,\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) V_{ion,l}^{ps}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\mu}) \phi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}; \quad (2.43)$$

$$E_{xc} = \int \epsilon_{xc}[n(\mathbf{r})] n(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (2.44)$$

onde a integração é feita sobre todo o volume Ω da supercélula, e a soma em $n, \mathbf{k}$ é sobre todos os estados ocupados da valência.

Estamos interessados em calcular a energia total utilizando um conjunto de base formado por ondas planas. Logo, passaremos a escrever a energia total do sistema no espaço dos momentos.

Se um sistema é periódico, então sua densidade é necessariamente periódica. Assim:

$$n(\mathbf{r} + \mathbf{T}) = n(\mathbf{r}) \quad (2.45)$$

onde $\mathbf{T}$ é um vetor de translação do espaço direto. Esta função pode ser representada por uma série de Fourier,

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} n(\mathbf{G}) \exp(i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}), \quad (2.46)$$

onde $\mathbf{G}$ é um vetor da rede recíproca da supercélula utilizada. Entretanto, um sistema periódico não tem necessariamente uma função de onda periódica. De acordo com o teorema de Bloch, a função de um elétron deve obedecer a seguinte condição:

$$\phi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{T}) = \phi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{T}) \quad (2.47)$$

o que permite expandir $\phi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ numa base de ondas planas,

$$\phi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} C_n(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \exp[i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}], \quad (2.48)$$

sendo $C_n(\mathbf{k} + \mathbf{G})$ os coeficientes da expansão. Assim, se os orbitais nas equações de Kohn-Sham são naturalmente expandidos numa base de ondas planas, podemos escrever cada termo que compõe a energia total do sistema no espaço dos momentos. O termo da energia cinética pode ser facilmente escrito como

$$E_{cin} = \sum_{n, \mathbf{G}} |C_n(\mathbf{k} + \mathbf{G})|^2 (\mathbf{k} + \mathbf{G})^2. \quad (2.49)$$

O termo de Hartree da energia de interação coulombiana elétron-elétron pode ser obtido a partir da solução da equação de Poisson para o potencial de Hartree,

$$\nabla^2 V_H(\mathbf{r}) = -4\pi n(\mathbf{r}). \quad (2.50)$$

Então, o potencial de Hartree no espaço recíproco $V_H(\mathbf{G})$ é dado por

$$V_H(\mathbf{G}) = \frac{4\pi n(\mathbf{G})}{\mathbf{G}^2}, \quad (2.51)$$

e podemos escrever E_H como:

$$E_H = \frac{1}{2} \Omega \sum_{\mathbf{G}} V_H(\mathbf{G}) n(\mathbf{G}). \quad (2.52)$$

O termo de troca e correlação fica:

$$E_{xc} = \Omega \sum_{\mathbf{G}} \epsilon_{xc}(\mathbf{G}) n(\mathbf{G}). \quad (2.53)$$

A energia de interação coulombiana elétron-íon devido ao pseudopotencial pode ser escrita como:

$$\begin{aligned} E_{el-ion} &= \sum_{\mu, l} \sum_{n, \mathbf{k}} \sum_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'} C_n^*(\mathbf{k} + \mathbf{G}) C_n(\mathbf{k} + \mathbf{G}') \\ &\times \int \exp[-i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}] V_{ion, l}^{ps}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_\mu) \exp[i(\mathbf{k} + \mathbf{G}') \cdot \mathbf{r}] d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (2.54)$$

$$= \Omega \sum_{n, \mathbf{k}} \sum_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'} C_n^*(\mathbf{k} + \mathbf{G}) C_n(\mathbf{k} + \mathbf{G}') S(\mathbf{G} - \mathbf{G}') V_{ion}^{ps}(\mathbf{k} + \mathbf{G}, \mathbf{k} + \mathbf{G}'). \quad (2.55)$$

onde o termo

$$S(\mathbf{G} - \mathbf{G}') = \frac{1}{N} \sum_{\mu} \exp[-i(\mathbf{G} - \mathbf{G}') \cdot \mathbf{R}_{\mu}] \quad (2.56)$$

é conhecido como fator de estrutura e N é o número de átomos na supercélula de volume Ω . $V_{ion}^{ps}(\mathbf{k} + \mathbf{G}, \mathbf{k} + \mathbf{G}')$ é o fator de forma atômica e é dado por:

$$V_{ion}^{ps}(\mathbf{q}, \mathbf{q}') = \frac{1}{\Omega_a} \sum_l \int \exp[-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}] V_{ion,l}^{ps}(\mathbf{r}) \exp[i\mathbf{q}' \cdot \mathbf{r}] d\mathbf{r}, \quad (2.57)$$

onde Ω_a é o volume por átomo, (Ω/N) , e $\mathbf{q} = \mathbf{k} + \mathbf{G}$. Separando $V_{ion,l}^{ps}(\mathbf{r})$ nas componentes local (*loc*) e não-local (*nl*),

$$\sum_l V_{ion,l}^{ps}(\mathbf{r}) = V_{loc}^{ps}(\mathbf{r}) + \sum_l V_{nl,l}^{ps}(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{r}}), \quad (2.58)$$

obtemos, para o pseudopotencial no espaço dos momentos $V_{ion}^{ps}(\mathbf{q}, \mathbf{q}')$ a expressão

$$V_{ion}^{ps}(\mathbf{q}, \mathbf{q}') = V_{loc}^{ps}(\mathbf{q}, \mathbf{q}') + \sum_l V_{nl,l}^{ps}(\mathbf{q}, \mathbf{q}'). \quad (2.59)$$

A parte local (*loc*) do pseudopotencial depende somente do módulo de $\mathbf{r}$, então podemos escrever

$$V_{loc}^{ps}(\mathbf{q}, \mathbf{q}') = \frac{1}{\Omega_a} \int \exp[i(\mathbf{q} - \mathbf{q}') \cdot \mathbf{r}] V_{loc}^{ps}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = V_{loc}^{ps}(\mathbf{q} - \mathbf{q}'). \quad (2.60)$$

A parte não-local (*nl*) fica

$$V_{nl,l}^{ps}(\mathbf{q}, \mathbf{q}') = \frac{1}{\Omega_a} 4\pi (2l+1) P_l(\mathbf{q}, \mathbf{q}') \left[\int_0^\infty j_l(qr) j_l(q'r) V_{nl,l}^{ps}(r, \hat{\mathbf{r}}) r^2 dr \right], \quad (2.61)$$

onde utilizamos a identidade

$$e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} = 4\pi \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l j_l(qr) Y_{lm}(\mathbf{r}) Y_{lm}(\mathbf{q}), \quad (2.62)$$

sendo j_l as funções de Bessel esféricas, e o teorema de adição dos harmônicos esféricos,

$$\sum_{m=-l}^l Y_{lm}(\mathbf{q})Y_{lm}(\mathbf{q}') = \frac{(2l+1)}{4\pi} P_l(\mathbf{q}, \mathbf{q}'), \quad (2.63)$$

onde P_l são os polinômios de Legendre.

Substituindo a forma separável de Kleinman-Bylander para $V_{nl,l}^{ps}$ obtemos:

$$\begin{aligned} V_{NL,l}^{ps}(\mathbf{q}, \mathbf{q}') &= \frac{4\pi}{\Omega_a} \frac{(2l+1) P_l(\mathbf{q}, \mathbf{q}')}{\langle \Phi_{lm}^{ps}(\mathbf{r}) | \Delta V_l(r) | \Phi_{lm}^{ps}(\mathbf{r}) \rangle} \\ &\times \int_0^\infty j_l(qr) \delta V_l(r) R_l^{ps}(\mathbf{r}) r^2 dr \\ &\times \int_0^\infty j_l(q'r) \delta V_l(r) R_l^{ps}(\mathbf{r}) r^2 dr. \end{aligned} \quad (2.64)$$

Finalmente, podemos escrever a energia de interação coulombiana elétron-elétron da seguinte forma:

$$E_{el-ion} = \sum_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'} C_n^*(\mathbf{k} + \mathbf{G}) C_n(\mathbf{k} + \mathbf{G}') S(\mathbf{G} - \mathbf{G}') \quad (2.65)$$

$$\times \left[V_{loc}^{ps}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') + \sum_l V_{nl,l}^{ps}(\mathbf{k} + \mathbf{G}, \mathbf{k} + \mathbf{G}') \right]. \quad (2.66)$$

Convém, nesta altura, alertarmos para algumas observações importantes. O termo de Hartree da energia de interação elétron-elétron (E_H) e a energia de interação íon-íon ($E_{ion-ion}$) são energia de Coulomb de sistemas não-neutros e, por isso, divergem no ponto $\mathbf{G} - \mathbf{G}' = 0$ [4, 17]. Além disso, a interação elétron-íon (E_{el-ion}) também apresenta singularidade para $\mathbf{G} - \mathbf{G}' = 0$. Porém, o sistema todo é neutro, sendo necessário um cuidado especial ao tratarmos esses termos separadamente no cálculo da energia total do sistema. Ihm, Cohen e Zunger [17] mostraram que após algumas manipulações matemáticas, estes termos podem ser somados produzindo um resultado não divergente. Esta soma é dada por

$$E_H + E_{el-ion} + E_{ion-ion} = E_H' + E_{el-ion}' + \gamma_{Ewald} + Z\alpha, \quad (2.67)$$

onde E'_H e E'_{el-ion} são iguais a zero para $\mathbf{G} - \mathbf{G}' = 0$, e γ_{Ewald} é a energia de interação eletrostática de um conjunto de íons pontuais imersos em um fundo uniforme de carga igual a dos elétrons de valência,

$$\gamma_{Ewald} = \sum_{\mu \neq \nu} \frac{Z_\mu Z_\nu}{|\mathbf{R}_\mu - \mathbf{R}_\nu|} - \frac{1}{\Omega_a} \int \frac{Z^2}{r} = \sum_{\mu \neq \nu} \frac{Z_\mu Z_\nu}{|\mathbf{R}_\mu - \mathbf{R}_\nu|} - \frac{1}{\Omega_a} \lim_{G \rightarrow 0} \frac{8\pi Z^2}{G^2}, \quad (2.68)$$

e

$$\alpha = \frac{1}{\Omega_a} \int \left[V_L^{ps}(r) + \frac{Z}{r} \right] dr = \lim_{G \rightarrow 0} \left[V_L^{ps}(G) + \frac{1}{\Omega_a} \frac{8\pi Z}{G^2} \right]. \quad (2.69)$$

Finalizando, podemos escrever a energia total no espaço dos momentos da seguinte forma:

$$E_{tot} = E_{cin} + E'_H + E'_{el-ion} + E_{xc} + \gamma_{Ewald} + Z\alpha. \quad (2.70)$$

2.4 Método para resolver as equações de Kohn-Sham

O método direto para minimizar o funcional energia total

$$\frac{\delta E_{tot} [\{\phi_i\}, \{\mathbf{R}_\mu\}]}{\delta \phi_i} - \epsilon \int \phi_i^*(\mathbf{r}) \phi_j(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 0, \quad (2.71)$$

sujeita à condição de ortonormalização

$$\int \phi_i^*(\mathbf{r}) \phi_j(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \delta_{ij}. \quad (2.72)$$

consiste em resolver as equações de Kohn-Sham

$$H_{KS} \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}), \quad (2.73)$$

sendo H_{KS} a hamiltoniana de Kohn-Sham dada por

$$H_{KS} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{ion}^{ps}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + \mu_{xc}(\mathbf{r}), \quad (2.74)$$

onde

$$V_H(\mathbf{r}) = \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad (2.75)$$

é o potencial de Hartree, $V_{ion}^{ps}(\mathbf{r})$ é o potencial de interação elétron-íon e $\mu_{xc}(\mathbf{r})$ é o potencial de troca e correlação. Expandindo as funções de onda $\phi_i(\mathbf{r})$ em uma base de ondas planas, as equações de Kohn-Sham são transformadas em um problema de autovalores na forma matricial.

$$\phi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} C_n(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \exp[i(\mathbf{k} + \mathbf{G})\cdot\mathbf{r}], \quad (2.76)$$

onde a soma em $\mathbf{G}$ é truncada para incluir somente ondas planas até um $\mathbf{G}_{máx}$. Substituindo 2.76 em 2.73 e multiplicando por $e^{-i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}}$ obtemos as equações

$$\sum_{\mathbf{G}'} H_{\mathbf{k}+\mathbf{G},\mathbf{G}'} C_n(\mathbf{k} + \mathbf{G}) = \epsilon_n(\mathbf{k} + \mathbf{G}) C_n(\mathbf{k} + \mathbf{G}), \quad (2.77)$$

onde a hamiltoniana é dada por

$$H_{\mathbf{k}+\mathbf{G},\mathbf{G}'} = \frac{1}{2}(\mathbf{k} + \mathbf{G})^2 \delta_{\mathbf{G},\mathbf{G}'} + \mu_{xc}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') \quad (2.78)$$

$$+ V_H(\mathbf{G} - \mathbf{G}') + V_{ion}^{ps}(\mathbf{k} + \mathbf{G}, \mathbf{k} + \mathbf{G}'). \quad (2.79)$$

Um processo natural de se resolver a equação 2.77 de forma autoconsistente é por diagonalização de matriz. Cada diagonalização requer da ordem de M^3 operações, onde M é o número de ondas planas utilizadas na expansão das funções de onda ϕ_i . Note que M geralmente é muito maior que N , o número de funções ϕ_i , e o custo computacional torna-se impraticável com o aumento do tamanho do sistema. Na

década passada surgiram técnicas iterativas[3, 18, 19, 20] eficientes para resolver as equações de Kohn-Sham. Essas técnicas aumentaram em uma ordem de grandeza o número de átomos nos sistemas tratáveis por métodos de primeiros princípios. A idéia central é minimizar o funcional energia, com respeito às funções de onda $\{|\phi_{i,k}\rangle\}$, partindo de um conjunto inicial $\{|\phi_{i,k}^0\rangle\}$. O esquema de minimização é formulado em termos de uma equação de movimento para as funções de onda $|\phi_{i,k}^t\rangle$. o esquema mais simples, chamado de *steepest descent* (SD), é dado pela equação

$$\frac{d}{dt} |\phi_{i,k}^t\rangle = (\tilde{\epsilon}_{i,k} - H_{KS}) |\phi_{i,k}^t\rangle, \quad (2.80)$$

em conjunto com as condições de ortonormalização

$$\langle \phi_{i,k}^t | \phi_{j,k}^t \rangle = \delta_{ij}, \quad (2.81)$$

onde $\tilde{\epsilon}_{i,k}$ são os multiplicadores de Lagrange. Neste método, somente o resultado final é importante, sendo t apenas um parâmetro que indica configurações diferentes no espaço das funções $|\phi_{i,k}\rangle$. É fácil verificar que, no fim do procedimento, quando o mínimo é alcançado, dado pela condição

$$\frac{d}{dt} |\phi_{i,k}^t\rangle = 0, \quad (2.82)$$

a equação 2.80 junto com as condições de ortonormalização são equivalentes às equações de Kohn-Sham 2.73. Assim, o método SD é um caminho alternativo para resolver as equações de Kohn-Sham sem tratá-las como um problema de diagonalização de matrizes. Na prática a equação 2.80 é resolvida no método SD partindo-se de um conjunto inicial $\{|\phi_{i,k}^0\rangle\}$ sendo a função no tempo $t + \Delta t$ dada por

$$|\phi_{i,k}^{t+\Delta t}\rangle = |\phi_{i,k}^t\rangle - \Delta t H_{KS} |\phi_{i,k}^t\rangle + \text{vínculos}. \quad (2.83)$$

Um esquema mais refinado e eficiente baseado numa equação de movimento de segunda ordem é dado por

$$\frac{d^2}{dt^2} |\phi_{i,\mathbf{k}}^t\rangle + 2\gamma \frac{d}{dt} |\phi_{i,\mathbf{k}}^t\rangle = (\tilde{\epsilon}_{i,\mathbf{k}} - H_{KS}) |\phi_{i,\mathbf{k}}^t\rangle, \quad (2.84)$$

onde γ é um parâmetro de amortecimento. A equação de movimento é integrada para o passo $l+1$ pelo procedimento de Joannopoulos[19]. Neste algoritmo, a nova função de onda $|\phi_{i,\mathbf{k}}^{l+1}\rangle$ é construída a partir das duas últimas iterações l e $l-1$,

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{k} + \mathbf{G} | \phi_{i,\mathbf{k}}^{l+1} \rangle &= \langle \mathbf{k} + \mathbf{G} | \phi_{i,\mathbf{k}}^l \rangle + \beta_{\mathbf{G}} \langle \mathbf{k} + \mathbf{G} | \phi_{i,\mathbf{k}}^l \rangle \\ &+ \gamma_{\mathbf{G}} \langle \mathbf{k} + \mathbf{G} | \phi_{i,\mathbf{k}}^{l-1} \rangle - \eta_{\mathbf{G}} \langle \mathbf{k} + \mathbf{G} | H_{KS} | \phi_{i,\mathbf{k}}^l \rangle, \end{aligned} \quad (2.85)$$

sendo os coeficientes $\beta_{\mathbf{G}}$, $\gamma_{\mathbf{G}}$, e $\eta_{\mathbf{G}}$ dados por

$$\beta_{\mathbf{G}} = \frac{\tilde{\epsilon}_{i,\mathbf{k}} (h(\delta t) - 1) - \langle \mathbf{k} + \mathbf{G} | \hat{H}_{KS} | \mathbf{k} + \mathbf{G} \rangle e^{-\gamma \delta t}}{\tilde{\epsilon}_{i,\mathbf{k}} - \langle \mathbf{k} + \mathbf{G} | \hat{H}_{KS} | \mathbf{k} + \mathbf{G} \rangle}, \quad (2.86)$$

$$\gamma_{\mathbf{G}} = e^{-\gamma \delta t}, \quad (2.87)$$

$$\eta_{\mathbf{G}} = \frac{h(\delta t) - e^{-\gamma \delta t} - 1}{\tilde{\epsilon}_{i,\mathbf{k}} - \langle \mathbf{k} + \mathbf{G} | \hat{H}_{KS} | \mathbf{k} + \mathbf{G} \rangle}, \quad (2.88)$$

onde δt é o passo de tempo, e $\tilde{\epsilon}_{i,\mathbf{k}} = \langle \phi_{i,\mathbf{k}}^l | H_{KS} | \phi_{i,\mathbf{k}}^l \rangle$. A função $h(\delta t)$ é definida por

$$\begin{aligned} h(\delta t) &= \exp\left(-\frac{\gamma}{2}\delta t\right) \cos(\omega \delta t), \text{ se } \omega^2 \geq 0 \\ h(\delta t) &= \exp\left(-\frac{\gamma}{2}\delta t\right)^{-\frac{2}{2}} \cosh(\sqrt{|\omega|^2} \delta t), \text{ se } \omega^2 < 0, \end{aligned} \quad (2.89)$$

com

$$\omega^2 = \tilde{\epsilon}_{i,\mathbf{k}} - \langle \mathbf{k} + \mathbf{G} | \hat{H}_{KS} | \phi_{i,\mathbf{k}}^l \rangle - \frac{\gamma^2}{4}. \quad (2.90)$$

O elemento de matriz $\langle \mathbf{k} + \mathbf{G} | H_{KS} | \phi_{i,\mathbf{k}}^l \rangle$ é dado por

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{k} + \mathbf{G} | \hat{H}_{KS} | \phi_{i,\mathbf{k}}^l \rangle &= \left\langle \mathbf{k} + \mathbf{G} \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \phi_{i,\mathbf{k}}^l \right\rangle \\ &+ \langle \mathbf{k} + \mathbf{G} | V_H + V_L^{ps} + \mu_{xc} | \phi_{i,\mathbf{k}}^l \rangle + \langle \mathbf{k} + \mathbf{G} | V_{NL}^{ps} | \phi_{i,\mathbf{k}}^l \rangle. \end{aligned} \quad (2.91)$$

Após cada iteração as funções de onda devem ser ortonormalizadas pelo processo de Gram-Schmidt, de outra forma todos os estados convergiriam para o estado mais baixo. As funções de onda são melhoradas por iterações sucessivas até que seja satisfeito um critério de convergência envolvendo a energia total. Uma vez que a parte eletrônica esteja convergida, baseado no teorema de Hellman-Feynman[21], pode-se partir para a otimização de estrutura. Esse teorema nos permite afirmar que, num cálculo autoconsistente de pseudopotencial, a força no átomo μ posicionado em $\mathbf{R}_\mu$ é dada por:

$$\mathbf{F}_\mu = -\nabla_{\mathbf{R}_\mu} E_{tot}, \quad (2.92)$$

que é o gradiente negativo do potencial eletrostático devido a todos os outros íons e a densidade de carga eletrônica. Ihm, Cohen e Zunger [4, 17] demonstraram esse teorema no espaço dos momentos, e a expressão para $\mathbf{F}_\nu$ é:

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_\nu &= -\nabla_{\mathbf{R}_\nu} \left[\sum_{\mu, \nu, \mu \neq \nu} \frac{Z_\mu Z_\nu}{|\mathbf{R}_\mu - \mathbf{R}_\nu|} \right] \\ &- \text{Re} \left[\begin{aligned} &\sum_\mu i\Omega_a \sum_{\mathbf{G}} n(\mathbf{G}) \mathbf{G} \exp(i\mathbf{G} \cdot \mathbf{R}_\mu) V_L^{ps}(\mathbf{G}) \\ &+ \frac{i}{N} \sum_{n,l,\mathbf{G},\mathbf{G}'} C_n^*(\mathbf{k} + \mathbf{G}) C_n(\mathbf{k} + \mathbf{G}') (\mathbf{G} - \mathbf{G}') \\ &\times \exp[i(\mathbf{G} - \mathbf{G}') \cdot \mathbf{R}_\mu] V_{NL,l}^{ps}(\mathbf{k} + \mathbf{G}, \mathbf{k} + \mathbf{G}') \end{aligned} \right], \end{aligned} \quad (2.93)$$

onde N é o número de átomos na supercélula. Um método eficiente para encontrar a geometria de equilíbrio é a Dinâmica de Newton Amortecida. As posições dos íons

no passo $(\tau + 1)$ são obtidas a partir do seguinte esquema iterativo:

$$\mathbf{R}_\nu^{(\tau+1)} = (1 + \lambda_\nu) \lambda_\nu \mathbf{R}_\nu^\tau - \lambda_\nu \mathbf{R}_\nu^{(\tau-1)} + \mu_\nu \mathbf{F}_\nu(\mathbf{R}_\nu^\tau), \quad (2.94)$$

onde λ_ν é um parâmetro de amortecimento e μ_ν é um parâmetro equivalente ao recíproco da massa do átomo ν . Como consideração final, é importante salientarmos que o cálculo é feito de maneira que o movimento dos íons só é permitido quando o sistema está na superfície de Bohr-Oppenheimer, para assegurar que as forças nos íons são calculadas corretamente.

2.5 Pontos especiais na zona de Brillouin

Até aqui vimos que para o cálculo da energia total dos sólidos, utilizando a Teoria do Funcional da Densidade, a densidade de carga eletrônica $n(\mathbf{r})$, dada pela equação

$$n(\mathbf{r}) = \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \sum_{l,\mathbf{k}} n_l(\mathbf{k}), \quad (2.95)$$

onde l é a banda, e $\mathbf{k}$ é um vetor da primeira zona de Brillouin, é a variável fundamental. Para calculá-la precisaríamos realizar uma integração numérica em uma malha muito fina de pontos $\mathbf{k}$'s na primeira zona de Brillouin (ZB). Isto é extremamente custoso do ponto de vista computacional, já que se utilizássemos o método de diagonalização de matriz para resolver a equação de Kohn-Sham, teríamos que diagonalizar uma matriz para cada ponto $\mathbf{k}$. Contudo, em sistemas com alta simetria é possível restringir a integração a somente uma parte da ZB. Em 1973, Baldereschi[22] mostrou que esta integração pode ser muito bem aproximada por um cálculo considerando um único ponto $\mathbf{k}$ na ZB, chamado de ponto especial. Chadi e Cohen[23], e Monkhorst e Pack[24], posteriormente, introduziram métodos sistemáticos para gerar conjuntos

de pontos especiais representativos da ZB. A expressão para a densidade $n(\mathbf{r})$ é dada por

$$n(\mathbf{r}) \approx \sum_{i,l} \omega_i n_l(\mathbf{k}_i), \quad (2.96)$$

onde $\mathbf{k}_i$ são os pontos especiais, e ω_i são os respectivos pesos. Entretanto, se a supercélula for suficientemente grande (sistemas com mais de 64 átomos, por exemplo), a primeira zona de Brillouin será relativamente pequena de modo que a densidade eletrônica possa ser representada por um cálculo levando-se em conta apenas o ponto Γ , $\mathbf{k} = (0, 0, 0)$. Esta aproximação tem se mostrado bastante eficiente e é largamente utilizada na literatura [25, 26].

3

Propriedades eletrônicas e estruturais da vacância em Ge

Neste capítulo apresentamos um estudo teórico detalhado da vacância em Ge (V_{Ge}). Através de cálculos de primeiros princípios, analisamos relaxações estruturais locais, distorções Jahn-Teller, e orbitais para os diferentes estados de carga ($++$, $+$, 0 , $-$, $--$). Calculamos a energia de formação para cada estado de carga, as posições dos níveis de transição ($++/+$), $(+/0)$, $(0/-)$ e $(-/-)$, e como um dos principais resultados, obtemos que a vacância de Ge não é um sistema de U-efetivo-negativo, ao contrário do que ocorre para a vacância em Si (V_{Si}). A explicação para esse fato é que o acoplamento elétron-rede para o modo E é muito menor no caso do Ge do que no do Si.

3.1 Vacância em semicondutores

A vacância é um dos defeitos fundamentais mais estudados em semicondutores. Este defeito, que consiste na falta de um átomo na rede cristalina, outrora perfeita, desempenha um papel importante nas propriedades eletrônicas e estruturais do material. Há três décadas a vacância em Si (V_{Si}) vem sendo estudada sistematicamente, tanto do ponto de vista experimental como teórico. Um modelo teórico qualitativo das propriedades eletrônicas e estruturais da vacância em Si surgiu no início da década de 80 com os trabalhos de Watkins[27, 28, 29], e Baraff e colaboradores[30, 31, 32, 33]. Daí ficou conhecido o modelo de Watkins. Apesar de ser um defeito muito simples de se imaginar, este defeito apresenta uma variedade muito rica de propriedades físicas interessantes, tais como: (1) existência de vários estados de carga no *gap*; (2) apresenta diferentes relaxações locais da rede para os diferentes estados de carga; (3) os estados de carga (0), (+), e (++) formam um sistema de U-efetivo-negativo, com o estado (+) sendo um estado meta-estável.

3.2 O modelo de Watkins da vacância em Si

A técnica experimental mais utilizada na identificação e estudo da vacância em Si tem sido a Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR). Por EPR têm sido observados dois estados de carga diferentes da vacância, (+) e (-). Juntamente com estudos de Ressonância Dupla Nuclear-eletrônica (ENDOR), os resultados de EPR sugerem um modelo simples de Combinação Linear de Orbitais Atômicos (LCAO) para os vários estados de carga da vacância, como representado na figura 3.1. Neste modelo os orbitais atômicos são as ligações quebradas (a, b, c, d) dos quatro átomos vizinhos da vacância.

Figura 3.1: Modelo de Watkins para as distorções da vacância em Si (V_{Si}). (a) V^{++} ; (b) V^+ ; (c) V^0 ; (d) V^- .

Na simetria T_d da vacância não distorcida, são formados um orbital a_1 e um conjunto de três orbitais tri-degenerados t_2 . Para o estado de carga $(++)$, figura 3.1a, dois elétrons preenchem o orbital a_1 , o defeito é diamagnético, e nenhum sinal de EPR é observado. Para o estado $(+)$, figura 3.1b, o terceiro elétron entra em um orbital t_2 . Devido à degenerescência associada ao orbital t_2 , resulta uma distorção tetragonal Jahn-Teller, reduzindo a simetria para D_{2d} . O orbital b_2 que contém um elétron é igualmente distribuído entre os quatro átomos vizinhos da vacância. Ao formar o estado (0) , figura 3.1c, o próximo elétron preenche o orbital b_2 , reforçando a distorção tetragonal D_{2d} . Neste estado o defeito é diamagnético, e nenhum sinal de EPR é observado. Para o estado $(-)$, figura 3.1d, o quinto elétron entra em um orbital bi-degenerado e , e ocorre uma nova distorção Jahn-Teller, abaixando a simetria para C_{2v} . Neste caso o elétron desemparelhado é localizado em somente dois dos quatro primeiros vizinhos.

O sucesso desse modelo simples de um elétron sugere que as interações elétron-elétron, que tendem a favorecer um acoplamento de spin paralelos, são pequenas, indicando que o regime de campo cristalino é dominante. Primeiro preenche-se um orbital antes de partir para o próximo. Quando ocorre uma degenerescência, resulta uma distorção Jahn-Teller que impõe um novo campo cristalino.

Contudo, uma das consequências mais interessantes da relaxação da rede ao redor da vacância é a possibilidade de se obter um centro U-negativo. A quantidade U está associada a variação da energia que acompanha a adição de um elétron à vacância quando o orbital de mais alta energia está parcialmente ocupado. Se não ocorrer nenhuma relaxação, a variação da energia é positiva, refletindo a natureza repulsiva da interação elétron-elétron. P. W. Anderson[34] foi o primeiro a observar que, se ocorrer uma mudança na relaxação após a captura do elétron extra, a variação da

energia total seria um termo positivo U mais um termo negativo devido á relaxação da rede. Portanto, se este último termo for maior que o primeiro, teremos um U -efetivo negativo. A principal consequência de um U -negativo é que um dado estado de carga nunca será um estado de equilíbrio, para qualquer valor do nível de Fermi no *gap*.

Baraff e colaboradores[31, 33] foram os primeiros a prever que a vacância em Si tem um caráter de U -negativo. Baseados em cálculos teóricos, notaram que o ganho na energia Jahn-Teller para ir do estado $(+)$ para o (0) poderia ser grande o suficiente para compensar a energia de repulsão coulombiana U . Eles previram um U -efetivo negativo, resultando no estado de carga $(+)$ sendo meta-estável. Ou seja, ao se variar o nível de Fermi a partir do topo da banda de valência, veríamos o estado de carga $(++)$ e em seguida o (0) . Esta predição é consistente com o fato de que o estado $(+)$ ativo por EPR é observado somente após uma fotoexcitação, e isto tem de fato se confirmado nos cálculos rigorosos de primeiros princípios realizados recentemente.[26]

3.3 A vacância em Ge

Ao contrário do que acontece no caso do Si, não existe um estudo sistemático do ponto de vista microscópico da vacância em Ge. O principal motivo para esta disparidade entre Ge e Si é que a maior parte dos resultados experimentais para a vacância de Si foi obtida através de medidas de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR), que não tiveram muito sucesso quando aplicadas ao Ge. Entretanto, medidas recentes de Espectroscopia de Correlação Angular Perturbada (PAC) forneceram algumas informações novas sobre a vacância em Ge. Nestas experiências, defeitos pontuais produzidos por irradiação eletrônica são capturados por ^{111}In , previamente implantados e utilizados como uma sonda, e suas propriedades são estudadas como função do nível

de Fermi. Como resultado foi sugerido que o nível de transição $(0/-)$ da vacância de Ge situa-se entre 0,16 e 0,24 eV acima do topo da banda de valência. Em outro conjunto de experimentos, foi utilizada uma combinação de duas técnicas diferentes, Espectroscopia Transiente de Nível Profundo (DLTS) e PAC, para obter informações de defeitos de níveis profundos em Ge. Com a técnica de DLTS, foi detectado um nível a 0,33 eV acima do topo da banda de valência, e através das medidas de PAC foi identificado que este nível estava relacionado com a vacância neutra. Estes resultados experimentais nos motivaram a realizar um estudo teórico extensivo sobre a vacância de Ge utilizando métodos de primeiros princípios. Assim, reportamos resultados para os estados de carga $(++)$, $(+)$, (0) , $(-)$, e $(--)$, suas distorções locais, orbitais e energias de formação. Também calculamos os níveis de transição $(++/+)$, $(+/0)$, $(0/-)$, $(-/-)$. Nossos resultados se resumem em: (1) todas as distorções da vacância em Ge são similares às distorções em Si, ou seja, as simetrias locais ao redor da vacância, para as estruturas de mais baixa energia, são as mesmas em Ge e em Si para todos os estados de carga; (2) exceto para o estado $(++)$, as magnitudes das distorções são menores em Ge do que quando comparadas às do Si; (3) nossos resultados indicam que o Ge não é um sistema de U -efetivo negativo, e isto está relacionado com o item (2) acima, como será discutido mais adiante.

3.3.1 Resultados para o cristal de Ge

Para descrevermos a vacância de Ge realizamos cálculos de energia total de primeiros princípios baseados na Teoria do Funcional da Densidade dentro da Aproximação da Densidade Local (DFT-LDA)[1, 2, 20]. Utilizamos o pseudopotencial de norma conservada de Hamann[14] na forma separável de Kleinman-Bylander[16]. Para verificarmos a transferibilidade do pseudopotencial realizamos cálculos para o cristal

Figura 3.2: Energia total versus parâmetro de rede para o cristal de germânio utilizando uma célula unitária de 2 átomos, 12 Ry de energia de corte e 10 pontos especiais de Monkhorst-Pack. O parâmetro de rede de equilíbrio teórico é $a_0 = 10,59$ bohr.

perfeito de Ge com dois átomos na célula unitária na fase do diamante, que é uma rede cúbica de face centrada (fcc), e comparamos com resultados já conhecidos na literatura, tanto teóricos como experimentais. Na figura 3.2 apresentamos um gráfico da energia total pelo parâmetro de rede para uma energia de corte de 12 Ry e um conjunto de 10 pontos especiais de Monkhorst-Pack [24] na zona de Brillouin.

Podemos observar no gráfico que o parâmetro de rede de equilíbrio obtido é $a_0 = 10,57$ bohr ou $5,59$ Å, um valor 1,24% abaixo do valor experimental que é de $a_0^{\text{exp}} = 5,66$ Å[35]. Esta diferença de 1,24% é típica de cálculos de primeiros princípios

utilizando DFT-LDA. A partir desse gráfico podemos extrair, também, o Módulo de Compressibilidade Volumétrica (*Bulk Modulus*), que está relacionado com a variação da energia total do sistema em relação ao seu volume, e pode ser escrito em função da segunda derivada da energia total E_{tot} em relação ao volume V da célula unitária através da expressão:

$$B_M = V \frac{d^2 E_{tot}}{dV^2} \quad (3.1)$$

O valor obtido nos nossos cálculos para o *Bulk Modulus* é $B_M = 0,72$ Mbar que pode ser comparado com o valor experimental $B_M^{\text{exp}} = 0,77$ Mbar[36]. Novamente, esta diferença de 6,4% é bastante razoável para um cálculo de DFT-LDA.

Na figura 3.3 apresentamos a estrutura de bandas do cristal de Ge. Nossos cálculos resultam em um *gap* de energia indireto $\Gamma - L$ de 0,4 eV, em boa concordância com outros resultados de DFT-LDA[37], enquanto que o experimental é de 0,74 eV[36].

3.3.2 Resultados para a vacância em Ge

Para simularmos a vacância de Ge utilizamos uma supercélula de 128 átomos, como a representada na figura 3.4, com uma energia de corte de 12 Ry para a expansão em ondas planas, e o ponto Γ para representar a zona de Brillouin. Este tamanho de supercélula e o ponto Γ forneceram resultados bastante satisfatórios para a vacância de Si[26]. Em todas as simulações, consideramos a relaxação para todos os átomos, sem qualquer restrição de simetria, até que as forças fossem menores que 0,001 hartree/bohr. Nos cálculos com a vacância no estado de carga q , uma densidade de carga uniforme $n = -q/\Omega_{sp}$ é adicionada à supercélula de volume Ω_{sp} , para manter o sistema neutro.

A energia de formação de uma vacância no estado de carga q , $E_q^v(\mu_e)$ é definida

Figura 3.3: Estrutura de bandas do Ge obtida por um cálculo DFT-LDA-pseudopotencial.

Figura 3.4: Supercélula cúbica de face centrada (fcc) de 128 átomos utilizada na simulação da vacância em Ge.

Figura 3.5: Correção do topo da banda de valência para a supercélula contendo o defeito.

como a energia necessária para retirar um átomo do meio do cristal e levá-lo para a superfície, e na aproximação de supercélula, é dada pela seguinte expressão:

$$E_q^v(\mu_\epsilon) = E_q^{N-1} + q(\mu_\epsilon + E_v^q) - \frac{N-1}{N} E^N \quad (3.2)$$

onde E^{N-1} é a energia total da supercélula com uma vacância, ou seja, com $N-1$ átomos; E^N é a energia total de uma supercélula de N átomos representando o cristal perfeito; μ_ϵ é a posição do nível de Fermi relativo ao topo da banda de valência E_v^q .

O topo da banda de valência E_v^q deve ser corrigido nos cálculos de supercélula. Devido à finitude da supercélula, o autovalor do topo da banda de valência calculado na supercélula contendo o defeito pode ser diferente do autovalor correspondente em

Tabela 3.1: Alinhamento do potencial efetivo para diferentes estados de carga da vacância em Ge.

q	(++)	(+)	(0)	(-)	(--)
$\bar{V}_D^q - \bar{V}_C$ (eV)	0,00759	0,04315	0,08659	0,09824	0,14201

um sólido infinito contendo o mesmo defeito, pois este pode induzir uma distorção significativa na estrutura de bandas[38]. Portanto, para cada estado de carga nós estimamos E_v^q , baseado no autovalor do topo da banda de valência do cristal perfeito $E_{v,C}$ corrigido pela diferença entre o potencial médio $\bar{V}_D^q$ em uma região de bulk da supercélula contendo o defeito no estado de carga q , e o mesmo potencial médio em uma supercélula sem o defeito $\bar{V}_C$,

$$E_v^q = E_{v,C} + (\bar{V}_D^q - \bar{V}_C). \quad (3.3)$$

A região escolhida para fazer a média do potencial foi a região intersticial equidistante de defeitos de supercélulas vizinhas. As magnitudes dessas correções estão expostas na tabela 3.1.

Para verificarmos a magnitude das distorções realizamos a decomposição, em coordenadas simetrizadas[39, 40, 41, 42], dos deslocamentos de cada um dos quatro átomos vizinhos da vacância, para os estados de carga (++) , (+) e (0), em relação às suas respectivas posições no cristal perfeito. Os quatro vizinhos denotados por 1, 2, 3 e 4 têm as seguintes coordenadas cartesianas no cristal perfeito: (1, 1, 1), (-1, -1, 1), (1, -1, -1) e (-1, 1, -1), respectivamente, em unidades de $a_0/4$, onde a_0 é o parâmetro de rede de equilíbrio calculado. Os deslocamentos desses átomos, para a vacância no estado de carga q , pode ser descrito por 12 coordenadas normais. Três dessas coordenadas representam translações, e mais três representam rotações. Estas não nos interessam neste problema. As seis coordenadas restantes representam: o

modo A_1 , chamado de modo simétrico, ou respiratório; dois modos E , $E(1)$ e $E(2)$, que descrevem distorções tetragonais dos átomos vizinhos da vacância; três modos T_2 , que resultam em distorções trigonais do sistema. Porém, estamos interessados somente nos modos A_1 e E .

Vamos definir um vetor de doze componentes $\mathbf{v}^q$ dado por

$$\mathbf{v}^q = (dx_1, dy_1, dz_1, dx_2, dy_2, dz_2, dx_3, dy_3, dz_3, dx_4, dy_4, dz_4), \quad (3.4)$$

sendo (dx_i, dy_i, dz_i) , $i = 1, 4$, o deslocamento do átomo i , situado em (x_i, y_i, z_i) , na configuração do estado de carga q da vacância, em relação à sua posição no cristal perfeito (x_0, y_0, z_0) , ou seja $dx_i = x_i - x_0$. Dessa forma as contribuições de cada modo normal para cada estado de carga q da vacância, $Q_{\Gamma_i}^q$, é dado pelo seguinte produto escalar

$$Q_{\Gamma_i}^q = \mathbf{q}_{\Gamma_i} \cdot \mathbf{v}^q, \quad (3.5)$$

onde $\mathbf{q}_{\Gamma_i}$ são as coordenadas simetrizadas, que para os modos A_1 e E são dadas pelos vetores $\mathbf{q}_{A_1}$, $\mathbf{q}_{E(1)}$, $\mathbf{q}_{E(2)}$ [41, 42], de doze componentes cada um, definidos por:

$$\begin{aligned} \mathbf{q}_{A_1} &= \frac{1}{\sqrt{12}}(1, 1, 1, -1, -1, 1, 1, -1, -1, -1, 1, -1); \\ \mathbf{q}_{E(1)} &= \frac{1}{\sqrt{24}}(-1, 2, -1, 1, -2, -1, -1, -2, 1, 1, 2, 1); \\ \mathbf{q}_{E(2)} &= \frac{1}{\sqrt{8}}(1, 0, -1, -1, 0, -1, 1, 0, 1, -1, 0, 1). \end{aligned} \quad (3.6)$$

Na tabela 3.2 apresentamos a contribuição $Q_{\Gamma_i}^q$ de cada modo normal (A_1 e E) para cada estado de carga $(++)$, $(+)$ e (0) da vacância de Ge.

Podemos notar da tabela 3.2 que para o estado de carga $(++)$ a relaxação do modo tetraédrico E tem uma contribuição desprezível, pois neste caso ocorre somente

Tabela 3.2: Contribuições de cada modo normal para as distorções da vacância em Ge para cada estado de carga.

q	$Q_{A_1}(Ge)$	$Q_{E(1)}(Ge)$	$Q_{E(2)}(Ge)$
++	-0,48	$-7,75 \times 10^{-5}$	$1,41 \times 10^{-5}$
+	-0,55	$-6,38 \times 10^{-2}$	-0,11
0	-0,56	$-8,49 \times 10^{-2}$	-0,15

uma relaxação puramente simétrica do modo A_1 que é do tipo respiratório. E mesmo para os outros estados de carga, a contribuição do modo A_1 é quase uma ordem de grandeza maior que a contribuição do modo E .

Na tabela 3.3 apresentamos os resultados para as relaxações e distorções locais da rede. Para cada estado de carga são apresentadas as seis distâncias interatômicas entre os quatro primeiros vizinhos da vacância. No cristal perfeito estas distâncias são as mesmas e iguais a 3,96 Å. A variação relativa do volume para cada estado de carga foi calculada utilizando-se a relação

$$V_{rel} = 100 \frac{(V - V_0)}{V_0}, \quad (3.7)$$

onde o volume V é calculado geometricamente pelo produto misto

$$V = \frac{1}{6} (\mathbf{v}_2 \times \mathbf{v}_3) \cdot \mathbf{v}_4, \quad (3.8)$$

com os vetores $\mathbf{v}_2$, $\mathbf{v}_3$ e $\mathbf{v}_4$ dados por:

$$\mathbf{v}_2 = (x_2 - x_1, y_2 - y_1, z_2 - z_1); \quad (3.9)$$

$$\mathbf{v}_3 = (x_3 - x_1, y_3 - y_1, z_3 - z_1); \quad (3.10)$$

$$\mathbf{v}_4 = (x_4 - x_1, y_4 - y_1, z_4 - z_1). \quad (3.11)$$

Tabela 3.3: Distâncias (em Å) entre os quatro átomos primeiros vizinhos do sítio da vacância em Ge, para os diferentes estados de carga. Também são apresentados a variação relativa do volume para o Ge e para o Si.

q	d_{12}	d_{13}	d_{14}	d_{23}	d_{24}	d_{34}	$V_{rel}^{Ge} (\%)$	$V_{rel}^{Si} (\%)$
(++)	3,57	3,57	3,57	3,57	3,57	3,57	-26,7	-26,1
(+)	3,44	3,55	3,54	3,55	3,54	3,44	-30,3	-39,4
(0)	3,40	3,55	3,54	3,55	3,54	3,40	-31,2	-42,4
(-)	3,38	3,37	3,37	3,37	3,37	3,14	-40,4	-55,0
(--)	3,36	3,36	3,36	3,36	3,36	3,24	-40,8	-51,9

onde x_i, y_i, z_i , $i = 1, 4$ definem as posições de cada um dos quatro vizinhos da vacância. O volume V_0 é obtido de forma análoga tomando-se as posições dos quatro átomos vizinhos na estrutura do cristal perfeito.

Para o estado de carga (++) obtemos uma relaxação para dentro com uma variação de volume de aproximadamente 27% relativa ao cristal perfeito. Todas as seis distâncias interatômicas são iguais, indicando que o grupo de simetria pontual ao redor do sítio da vacância é T_d . Este resultado também vale para o Si. Adicionando-se um elétron aos orbitais triplamente degenerados, isto é, o estado (+) obtemos uma distorção da rede com duas distâncias interatômicas menores iguais, e quatro maiores aproximadamente iguais. Isto também acontece com a vacância de Si, e caracteriza a simetria pontual D_{2d} . A variação de volume também é para dentro, e é aproximadamente igual a 30%. A adição de mais um elétron leva o sistema ao estado de carga (0), e ainda obtemos uma simetria local D_{2d} , como esperado, com quatro distâncias maiores e duas menores.

No estado de carga (-), há outra distorção Jahn-Teller, e o grupo de simetria

Tabela 3.4: Distâncias (em Å) entre os quatro átomos primeiros vizinhos do sítio da vacância de Si, para os estados de carga $(++)$, $(+)$ e (0) , extraídas do trabalho de Puska e colaboradores.

q	d_{12}	d_{13}	d_{14}	d_{23}	d_{24}	d_{34}
$(++)$	3,45	3,45	3,45	3,45	3,45	3,45
$(+)$	3,38	3,38	3,39	3,37	3,03	2,98
(0)	3,39	3,39	3,39	3,39	2,89	2,89

pontual passa a ser C_{2v} , que novamente é similar para o Si. Neste caso também ocorre uma relaxação para dentro, com uma variação de volume da rede de 40%. Finalmente, no estado $(--)$ o grupo de simetria é também C_{2v} , sendo as distorções da rede muito similares aquelas obtidas para o estado $(-)$. Mais uma vez, este comportamento é semelhante ao que é observado para a vacância de Si. Portanto, no que se refere aos grupos de simetrias pontuais locais da rede, a vacância de Ge comporta-se exatamente como a vacância de Si.

Para compararmos a magnitude das contribuições de cada modo normal da vacância V_{Ge} com os resultados para a vacância V_{Si} , para os estados de carga $(++)$, $(+)$ e (0) , tomamos os resultados das distâncias interatômicas dos quatro primeiros vizinhos da vacância V_{Si} publicadas no trabalho de Puska e colaboradores[26], e apresentadas na tabela 3.4.

Supondo que as distorções dos quatro primeiros vizinhos da vacância V_{Si} sejam "puras", isto é, suas posições sejam simétricas em relação ao sítio da vacância, extraímos as posições atômicas, e calculamos as contribuições para as distorções de cada modo normal, decompondo nas coordenadas simetrizadas 3.6, da mesma forma que o fizemos para o caso do Ge. Os resultados estão na tabela 3.5.

Tabela 3.5: Contribuições de cada modo normal para as distorções da vacância em Ge para cada estado de carga.

q	$Q_{A_1}(\text{Si})$	$Q_{E(1)}(\text{Si})$	$Q_{E(2)}(\text{Si})$
(++)	-0,44	0,0	0,0
(+)	-0,71	-0,20	-0,35
(0)	-0,75	-0,27	-0,47

Comparando as tabelas 3.2 e 3.5, podemos verificar que as distorções nos estados de carga (+) e (0) no Ge são menores que no Si. A decomposição em coordenadas simetrizadas mostra que a distorção Jahn-Teller (modo E), que induz a redução para o grupo de simetria pontual D_{2d} , é aproximadamente três vezes menor no Ge do que no Si. Ou seja, o acoplamento Jahn-Teller é maior no Si que no Ge. Este comportamento da rede é responsável pelo fato da vacância em Ge não ser um sistema de U -efetivo-negativo para os estados de carga (++) , (+), (0), e isto é consistente nos nossos cálculos das energias totais, como mostraremos adiante.

Na figura 3.6 apresentamos os níveis da vacância localizados no *gap*, para cada estado de carga. Estes são autovalores de Kohn-Sham medidos em relação ao topo da banda de valência (corrigido de acordo com a equação 3.3). Todas as degenerescências são consistentes com as simetrias do grupo pontual discutidas acima. Para cada um dos orbitais, apresentamos na figura 3.7 as densidades de carga ao longo dos planos $[110]$ e $[1\bar{1}0]$. Também estão indicadas as simetrias dos orbitais. Para os orbitais degenerados a densidade representada na figura é a soma de suas densidades. O sítio em preto representa a vacância. Os sítios em rosa representam as posições do cristal perfeito dos primeiros quatro vizinhos do sítio da vacância; em cores vermelha e amarela estão representadas as respectivas posições relaxadas. Somente nos estados (-) e (--) os

Figura 3.6: Autovalores energia de Kohn-Sham obtidos por cálculo de DFT-LDA para cada estado de carga. Para cada nível indicamos: (1) sua simetria, à sua esquerda; (2) sua ocupação, à sua direita; (3) sua posição, em eV, medida a partir do topo de valência corrigido, abaixo. O estado de carga e o grupo de simetria pontual estão indicados no topo da figura.

Tabela 3.6: Energias de formação em eV para a vacância em Ge e em Si, para o nível de Fermi igual à zero, e para cada estado de carga q .

q	(++)	(+)	(0)	(-)	(--)
$E_q^{v,Ge}(\mu_e = 0)$	1,69	1,71	1,94	2,29	2,70
$E_q^{v,Si}(\mu_e = 0)$	3,01	3,20	3,27	3,88	4,29

sítios em rosa podem ser distinguidos dos vermelhos e amarelos. Podemos notar que os orbitais b_2 nos estados de carga com simetria D_{2d} e o orbital a_1 dos estados com simetria C_{2v} são mais delocalizados que os orbitais e (D_{2d}) e os orbitais b_1 e b_2 (C_{2v}). O caráter de todos os orbitais é semelhante ao caso do Si[43].

Na figura 3.8 apresentamos as energias de formação da vacância para cada estado de carga q , como função do nível de Fermi μ_e , obtidas através da equação 3.2. Comparando com os resultados para o Si[26], tabela 3.6, podemos notar que as energias de formação são significativamente menores no Ge do que no Si, para todos os estados de carga, o que torna a vacância muito mais importante nos mecanismos de autodifusão em Ge do que em Si. Nossos resultados para as energias de formação estão em boa concordância com os resultados experimentais que para a vacância no estado de carga $(-)$ varia de 1,7 a 2,0 eV, enquanto que nosso resultado é 2,3 eV. Também estão indicados na figura 3.8 os níveis de transição, isto é, os valores para o nível de Fermi em que ocorre uma mudança de estado de carga mais estável. O ponto mais importante é que os estados $(++)$, $(+)$, (0) não formam um sistema de U -efetivo-negativo. Nossos resultados fornecem $U = 0,21$ eV, enquanto que para o Si tem-se $U = -0,12$ eV[26].

Utilizando PAC, Haesllein e colaboradores[44] sugeriram que o nível de transição $(0/-)$ estaria em $0,20 \pm 0,04$ eV acima do topo da banda de valência. Resultados de

Figura 3.7: Curvas de contorno das densidades de carga nos planos $[110]$, à esquerda, e $[1\bar{1}0]$, à direita, para os níveis no gap da vacância em Ge. Estão indicados o grupo de simetria pontual, e a simetria dos orbitais, para cada estado de carga. As cores estão explicadas no texto.

Figura 3.8: Energia de formação para os diferentes estados de carga da vacância em Ge, em função do nível de Fermi. Os níveis de transição estão indicados.

DLTS sugerem a existência de um nível a 0,33 eV acima do topo da banda de valência, e se este nível estiver relacionado com a transição $(0/-)$, podemos deduzir que este nível situa-se entre 0,20 e 0,33 eV. Nosso resultado para o nível de transição $(0/-)$ é de 0,35 eV, que concorda razoavelmente bem com os resultados das medidas de DLTS. Entretanto, devido a forte interação spin-órbita na banda de valência do Ge, e o fato de não incluirmos este efeito em nossos cálculos, é difícil fazer uma comparação entre a posição absoluta dos níveis calculada por nós e os resultados experimentais.

Resta, ainda, respondermos à questão dos estados de carga $(++)$, $(+)$, e (0) não formarem um sistema de U -negativo, ao contrário do Si. Para isto, consideremos as

energias totais E^{++} , E^+ , e E^0 , para os estados de carga $(++)$, $(+)$ e (0) respectivamente, como função dos modos normais Q_{A_1} e Q_E . Se expandirmos essas energias até segunda ordem em torno das coordenadas da rede não distorcida, obtemos

$$E^{++}(Q_{A_1}, Q_E) = E_0 - \lambda_{A_1}^{++} Q_{A_1} + \frac{1}{2} k_{A_1}^{++} Q_{A_1}^2; \quad (3.12)$$

$$E^+(Q_{A_1}, Q_E) = E_0 + E_v^+ - \lambda_{A_1}^+ Q_{A_1} + \frac{1}{2} k_{A_1}^+ Q_{A_1}^2 - \lambda_E^+ Q_E + \frac{1}{2} k_E^+ Q_E^2; \quad (3.13)$$

$$E^0(Q_{A_1}, Q_E) = E_0 + E_v^0 - \lambda_{A_1}^0 Q_{A_1} + \frac{1}{2} k_{A_1}^0 Q_{A_1}^2 - \lambda_E^0 Q_E + \frac{1}{2} k_E^0 Q_E^2, \quad (3.14)$$

onde E_v^+ e E_v^0 são os deslocamentos verticais nas energias totais, isto é, sem levarmos em conta as relaxações ou distorções. Para cada modo normal de simetria Γ_i , os parâmetros $\lambda_{\Gamma_i}^q$ são os coeficientes de acoplamento elétron-rede, e os $k_{\Gamma_i}^q$ são as constantes elásticas. A minimização da energia total para cada estado de carga q , com respeito a cada coordenada de modo normal,

$$\frac{\partial E^q}{\partial Q_{\Gamma_i}^q} = 0, \quad (3.15)$$

resulta nas seguintes coordenadas de equilíbrio:

$$Q_{\Gamma_i}^{q,eq} = -\frac{\lambda_{\Gamma_i}^q}{k_{\Gamma_i}^q}. \quad (3.16)$$

O ganho de energia, para cada modo normal e para cada estado de carga, devido a relaxação ou distorção da rede, é dado por:

$$\Delta E_{\Gamma_i}^q = -\frac{(\lambda_{\Gamma_i}^q)^2}{2k_{\Gamma_i}^q}. \quad (3.17)$$

A variação de energia total associada à adição de um elétron ao nível de mais alta energia parcialmente ocupado, o U-efetivo de Anderson[34], pode ser escrito como

$$U = E^{++}(Q_{A_1}^{++,eq}, Q_E^{++,eq}) + E^0(Q_{A_1}^{0,eq}, Q_E^{0,eq}) - 2E^+(Q_{A_1}^{+,eq}, Q_E^{+,eq}). \quad (3.18)$$

A partir das equações 3.12, 3.13 e 3.14 acima, podemos decompor o U -efetivo da seguinte forma

$$U = U_v + U_{A_1} + U_E, \quad (3.19)$$

onde a contribuição para o ganho de energia devido à repulsão elétron-elétron, sem levarmos em conta as relaxações ou distorções da rede, ou seja, o deslocamentos vertical na energia, U_v , é dado por

$$U_v = E_v^0 - 2E_v^+, \quad (3.20)$$

a contribuição associada com o modo simétrico, ou respiratório, A_1 é dada por

$$U_{A_1} = \Delta E_{A_1}^{++} + \Delta E_{A_1}^0 - 2\Delta E_{A_1}^+, \quad (3.21)$$

e finalmente, a contribuição devido ao modo tetragonal E , responsável pelas distorções Jahn-Teller, é dada por

$$U_E = \Delta E_E^{++} + \Delta E_E^0 - 2\Delta E_E^+. \quad (3.22)$$

Os valores dos coeficientes $\lambda_{\Gamma_i}^q$ e das constantes elásticas $k_{\Gamma_i}^q$ para a vacância V_{Si} foram calculados por Ögüt e colaboradores[43], e estão representados na tabela 3.7.

Utilizando o resultado de Puska e colaboradores[26] para o U -efetivo no caso do Si, $U = -0,12$ eV, podemos estimar para a vacância de Si, $U_v = 0,4$ eV, $U_{A_1} = -0,3$ eV e $U_E = -0,2$ eV. Para obter os números para a vacância de Ge V_{Ge} , consideramos a seguinte relação:

$$\Delta E_{\Gamma_i}^q(Ge) = \left(\frac{Q_{\Gamma_i}^{q,eq}(Ge)}{Q_{\Gamma_i}^{q,eq}(Si)} \right)^2 \left(\frac{k_{\Gamma_i}^q(Ge)}{k_{\Gamma_i}^q(Si)} \right) \Delta E_{\Gamma_i}^q(Si), \quad (3.23)$$

onde os valores das coordenadas de equilíbrio $Q_{\Gamma_i}^{q,eq}(Ge)$ são obtidos projetando-se, para cada estrutura de energia mais baixa, os deslocamentos atômicos ao longo das

Tabela 3.7: Coeficientes e constantes elásticas utilizadas na expansão da energia total em função das coordenadas simetrizadas os estados de carga $(++0, (+)$ e (0) da vacância de Silício.

q	$\lambda_{A_1}^q (\text{eV}/\text{\AA})$	$k_{A_1}^q (\text{eV}/\text{\AA}^2)$	$\lambda_E^q (\text{eV}/\text{\AA})$	$k_E^q (\text{eV}/\text{\AA}^2)$
$(++)$	$-2, 2$	$6, 1$	$-$	$-$
$(+)$	$-2, 1$	$4, 8$	$0, 6$	$3, 5$
(0)	$-2, 1$	$3, 9$	$1, 7$	$4, 5$

direções das coordenadas normais $Q_{\Gamma_i}^q$, apresentados na tabela 3.2, e os valores para a vacância de Si[26], na tabela 3.5.

A partir da razão das massas atômicas e a razão entre as frequências de fônon óptico no ponto Γ para o Si e o Ge [36, 45] podemos estimar a razão entre as constantes elásticas do Ge e do Si

$$\frac{k_{\Gamma_i}^q(\text{Ge})}{k_{\Gamma_i}^q(\text{Si})}. \quad (3.24)$$

Desta forma obtemos para a vacância de Ge $U_{A_1} = -0,2$ eV e $U_E = -0,01$ eV. Realizamos um cálculo da vacância de Ge mantendo todos os átomos na posição do cristal perfeito, e obtivemos um deslocamento vertical na energia de $U_v = 0,4$ eV. Estes valores resultam em $U = 0,19$ eV para a vacância de Ge. Este valor é consistente com o valor de $U = 0,2$ eV obtido utilizando nossos resultados da energia de formação. Este resultado é importante pois mostra que o modelo simples envolvendo a expansão em coordenadas simetrizadas descreve surpreendentemente bem a vacância de Ge. Uma conclusão importante dos nossos resultados, ilustrado na figura 3.9, é que a contribuição U_{A_1} , devido ao modo respiratório, é semelhante no Si e no Ge, porém a contribuição U_E , devido à distorção Jahn-Teller, é muito menor no Ge do que no Si. A razão disso é que acoplamento elétron-rede λ_E^q no Ge é menor que no caso do Si.

U-efetivo e as contribuições dos modos normais

Figura 3.9: Diferença entre as contribuições dos modos normais, U_v , U_{A1} e U_E , para o U -efetivo das vacâncias em Si e em Ge. A maior diferença ocorre nas contribuições do modo E , que faz com que a vacância de germânio não seja um sistema de U -efetivo negativo, como no silício..

Nossos cálculos mostram que λ_E^q é aproximadamente seis vezes menor no Ge do que no Si, o que leva a valores de $Q_E^{q,eq}(Ge)$ que são três vezes menores que $Q_E^{q,eq}(Si)$.

Concluindo, nós apresentamos um estudo detalhado para a vacância de Ge, e verificamos uma boa concordância de nossos resultados com os resultados experimentais. Mostramos que a vacância de Ge não é um sistema de U -efetivo negativo, e sugerimos como uma possível explicação o fraco acoplamento elétron-rede, quando comparado com o Si, para o modo E , responsável pela distorção Jahn-Teller.

4

Propriedades eletrônicas e estruturais da superfície Si(001) e a adsorção de dímeros de Ge sobre a superfície Si(001)

Neste capítulo apresentamos os resultados de estudos teóricos de dois problemas básicos envolvendo a superfície Si(001): (a) o estudo das propriedades eletrônicas e estruturais da superfície Si(001), com ênfase na comparação entre imagens de *scanning tunneling microscopy* (STM) de estados vazios e a densidade de estados local (LDOS) dos estados não-ocupados da superfície Si(001); (b) o estudo da adsorção de dímeros de Ge sobre a superfície Si(001), comparando nossos resultados de LDOS com imagens de STM de experiências recentemente realizadas sobre o estágio inicial de crescimento de Ge sobre Si(001). Para isto utilizamos cálculos de energia total baseados na Teoria do Funcional da Densidade dentro da Aproximação da Densidade Local (DFT-LDA),

junto com pseudopotenciais de primeiros princípios. Mostramos, no primeiro caso, que a imagem de STM dos estados vazios da superfície Si(001) depende sensivelmente da diferença de potencial aplicada entre a ponta de prova e a amostra, comprovando os resultados experimentais. No segundo caso, nossos resultados mostram que a configuração em que o dímero de Ge está no topo da coluna de dímeros do substrato, com sua ligação paralela à ligação do dímero do substrato, é a configuração mais favorável energeticamente. Comparando a LDOS teórica com imagens de STM à temperatura ambiente, obtidas em experiências de crescimento de Ge em Si(001), podemos concluir que os nossos resultados concordam razoavelmente bem com os resultados experimentais.

4.1 A superfície Si(001)

As imagens de STM forneceram resultados importantes para superfícies na escala atômica. Um dos principais exemplos do sucesso da utilização do STM é a caracterização da superfície Si(001) que, além do grande interesse tecnológico, serve como modelo no estudo das propriedades eletrônicas e de mecanismos de crescimento em sistemas semicondutores. Em particular, o estudo de imagens de STM de estados vazios da superfície Si(001) tem atraído muito interesse, recentemente, pela identificação de estados eletrônicos locais [46, 47], pois essas imagens são sensíveis aos orbitais de ligações quebradas, e ainda, nos casos de adsorção, estas ligações quebradas estão associadas aos átomos adsorvidos na superfície. Entretanto, as imagens de estados vazios da superfície Si(001), que deveriam ser bem conhecidas para o estudo das propriedades eletrônicas de adsorção, não foram suficientemente exploradas para fornecer uma visão fisicamente realística e consistente dos estados vazios da superfície.

Medidas recentes de STM de alta resolução[46, 47] sugerem que a interpretação das imagens convencionais de estados vazios da superfície Si(001) é inadequada. Entendemos por imagens convencionais de STM da superfície Si(001) aquelas obtidas pelo método de corrente constante e com uma diferença de potencial entre a amostra e a ponta de prova do STM de aproximadamente 2,0 eV. As imagens convencionais de estados vazios da superfície Si(001) possuem um mínimo na corrente de tunelamento no centro da ligação do dímero, resultando no aparecimento de uma faixa escura no topo das colunas de dímeros, enquanto que a máxima corrente ocorre na região entre as colunas de dímeros da superfície.

Experiências recentes de STM de alta resolução[46, 47] mostram que à medida que se diminui a voltagem entre a ponta de prova e a amostra, há uma mudança qualitativa nas imagens de estados vazios. A faixa escura que situa-se no topo das colunas de dímeros, nas imagens convencionais de STM, passa a aparecer na região entre as colunas de dímeros, deixando um sinal forte no topo. Este resultado sugere a fragilidade da interpretação usual, que é baseada no conceito de que o orbital π^* , não-ocupado e que possui um nodo entre a ligação do dímero, é o responsável pela aparência das imagens convencionais de estados vazios. Além disso, as imagens convencionais não mostram os dímeros assimétricos, mesmo quando estes estão "congelados" adjacentes a defeitos na superfície, contrariando cálculos de densidade de carga para o orbital π^* [48, 49]. E ainda, de acordo esses cálculos, pode haver uma contribuição do estado σ^* antiligante, que situa-se no fundo da banda de condução, para as imagens de estados vazios. Como o estado σ^* possui um máximo na densidade em cima dos átomos do dímero, ele pode ser o responsável pela imagem convencional de STM de estado vazio da Si(001).

Isto nos motivou a realizar uma série de cálculos de densidade de estados local

da superfície Si(001) utilizando métodos de primeiros princípios. Nossas simulações das imagens de STM, revelam a mudança qualitativa das imagens de estados vazios com a variação da diferença de potencial entre a amostra e a ponta de prova, em bom acordo com os resultados experimentais. Nossos resultados também sugerem o fato das imagens representarem uma média temporal das configurações assimétricas do dímero[47], sendo que o plano nodal do orbital π^* sofre um deslocamento à medida que o dímero oscila durante a medida do STM, resultando em uma imagem aparentemente simétrica para o dímero quando observado pelo STM.

4.2 O crescimento de Si e Ge em Si(001)

O estudo dos estágios iniciais de crescimento de semicondutores é uma área de pesquisa muito ativa atualmente[50], por ser tecnologicamente importante, e também por apresentar problemas interessantes em ciência básica. Grande parte desses estudos está baseada no crescimento de Si e Ge em Si(001) por epitaxia de feixe molecular (MBE)[51, 52, 53, 54]. A superfície Si(001) é uma superfície bem caracterizada tanto teórica como experimentalmente, com a reconstrução (4×2) sendo a mais favorável energeticamente[55]. À temperatura ambiente, a deposição inicial de Ge ou Si na superfície Si(001) produz uma quantidade relativamente grande de dímeros, que são estruturas estáveis formadas por dois átomos adsorvidos que se mantêm ligados um ao outro. Além disso, nas experiências realizadas à temperatura ambiente, as únicas estruturas com mobilidade razoável na superfície são os monômeros, que consistem em um átomo adsorvido, e o crescimento de estruturas maiores, como ilhas, necessariamente segue pela adição de monômeros aos dímeros [56]. Entretanto, a passagem de dímeros para estruturas maiores ainda não está completamente entendida.

Recentemente apareceram resultados experimentais e teóricos dos estágios iniciais de crescimento de Si sobre Si(001)[52, 57, 58]. Em particular, as medidas de STM realizadas por Wingerden e colaboradores[56] permitiram observar somente um único tipo estável de estrutura com três átomos na superfície, e dois caminhos para formar este aglomerado. Um deles envolve o dímero de mais baixa energia que situa-se no topo da coluna de dímeros do substrato, enquanto que o outro envolve dímeros adsorvidos na região entre as colunas de dímeros do substrato. Este último tipo de dímero é o tipo mais frequentemente observado por Wingerden[56], mas não o mais favorável energeticamente, e apesar desta estrutura ser chamada de dímero, sua imagem no STM é muito diferente da imagem dos dímeros que situam-se no topo da coluna de dímeros do substrato.

Para a adsorção de Ge em Si(001), Qin e Lagally[59] recentemente utilizaram medidas de STM de alta resolução para estudar o estágio inicial do crescimento à baixas temperaturas. Eles também observaram uma estrutura com dois átomos, adsorvida na região entre as colunas de dímeros do substrato, que é claramente diferente, do ponto de vista eletrônico, de qualquer dímero sobre ou da superfície. O sinal de STM dessas estruturas é muito semelhante ao obtido por Wingerden e colaboradores [56] no estudo de Si sobre Si(001). Qin e Lagally[59] consideraram esta estrutura como um par de átomos adsorvidos, e as principais diferenças entre as imagens de STM dessas estruturas e dos dímeros "verdadeiros" são: (i) os dímeros aparecem muito mais claros nas imagens de estados cheios que os pares de átomos adsorvidos entre as colunas de dímeros; (ii) A clareza destes últimos muda dramaticamente com a polarização da voltagem entre a ponta de prova do STM e a amostra, ao contrário dos dímeros, que não apresentam uma variação na clareza quando a voltagem é invertida. Esta dependência com a polaridade é similar ao caso dos monômeros adsorvidos

nas bordas das ilhas situadas nas colunas de dímeros, o que levou os autores a sugerir uma fraca interação entre os dois átomos de Ge nos pares de átomos adsorvidos na região entre as colunas de dímeros, e que a ligação não resultaria de uma ligação química direta entre os átomos, mas sim resultaria de uma interação mediada pelo substrato.

Nosso objetivo consiste em estudar as propriedades eletrônicas e estruturais das possíveis configurações de dímeros de Ge sobre a superfície Si(001), utilizando métodos de primeiros princípios. Nossos resultados mostram que a configuração de mais baixa energia é a do dímero no topo da coluna de dímeros do substrato, com a direção da ligação paralela à dos dímeros do substrato. Além disso calculamos a densidade de estados local (LDOS) e comparamos com as medidas de STM de Qin e Lagally[59], sendo que os nossos resultados para os dímeros adsorvidos na região entre as colunas de dímeros do substrato concordam qualitativamente bem com as imagens obtidas por STM.

4.3 O cristal de Si e a superfície Si(001)

Com o objetivo de estudarmos a superfície Si(001), teceremos algumas considerações gerais sobre o cristal de Si. As ligações covalentes que ocorrem em semicondutores do grupo IV, como o silício, tem um caráter fortemente direcional. No caso do silício, isto leva a uma cristalização na estrutura do diamante (cúbica de face centrada), com os átomos ligados a quatro primeiros vizinhos formando ângulos tetraédricos de $109,47^\circ$, como na figura 4.1.

Cada ligação covalente é formada com dois elétrons, um de cada átomo participante da ligação, com os elétrons localizados na região entre os dois átomos. Para

Figura 4.1: Estrutura cúbica de face centrada assumida pelo cristal de silício, de diamante, e de germânio.

formar essas ligações tetraédricas, a distribuição de elétrons nos orbitais mais externos do silício, $3s^23p^2$, sofre uma mudança para promover um elétron do orbital s para o orbital p , formando uma hibridização sp^3 . O custo desta mudança é mais que compensado pela energia ganha na formação das ligações covalentes.

Além das ligações covalentes tetraédricas que ocorrem no Si cristalino, é útil considerarmos alguns princípios gerais que governam as reconstruções, como as que ocorrem na superfície Si(001). O primeiro princípio é a tendência dos átomos da superfície de rearranjarem-se de modo a saturar as ligações quebradas, que resultam de uma geometria cristalina truncada. A saturação das ligações quebradas é acompanhada pela formação de novas ligações entre os átomos da superfície para acomodar os elétrons de ligações outrora quebradas. Essas novas ligações estão associadas à relaxações estruturais, podendo existir transferência de carga de uma ligação de maior energia

para outra de energia mais baixa. Pelo segundo princípio da reconstrução, a superfície pode baixar sua energia por relaxações atômicas que abrem um *gap* entre o estado de superfície ocupado de mais alta energia e o estado de superfície não-ocupado de mais baixa energia, resultando em uma superfície isolante ou semicondutora.

Como terceiro princípio temos que, em geral, as distorções que envolvem uma mudança na distância de ligação requerem energias muito maiores que as distorções que envolvem uma mudança no ângulo entre ligações. E finalmente, o quarto princípio está associado à cinética do crescimento: a estrutura da superfície observada experimentalmente será a estrutura de mais baixa energia cineticamente acessível pelas condições de preparação da superfície. Este último princípio, em particular, explica porque o dímero de germânio entre as colunas de dímeros da superfície Si(001), apesar de mais alto em energia que o dímero situado no topo da coluna de dímeros, é observado, em concentrações relativamente altas, nas imagens de STM de estágios iniciais de crescimento de Ge em Si(001).

Ao cortar um cristal de silício para expor a superfície (001), os átomos da superfície ficam com duas ligações sp^3 quebradas, por átomo, como esquematizado na figuras 4.2 e 4.3, resultando em uma situação altamente instável. A superfície se rearranja de modo a saturar as ligações quebradas. Os átomos vizinhos se juntam em pares (dímeros), formando ligações covalentes entre si, reduzindo, assim, o número de ligações quebradas de duas para uma por átomo na superfície. Neste modelo, dois dos quatro orbitais das ligações quebradas se combinam para formar um nível de mais baixa energia, um orbital ligante tipo σ , duplamente ocupado, e um nível de energia mais alta, um orbital anti-ligante σ^* , não-ocupado. Esta dimerização leva a uma reconstrução (2x1)-s, onde a periodicidade é dobrada ao longo de uma das duas direções da superfície, como na figura 4.4a. O *s* significa que os átomos do dímero

Superfície (001)

Figura 4.2: Vista da superfície (001) de um cristal de Si truncado. Cada átomo da superfície fica com duas ligações quebradas.

estão em posições simétricas, como na figura 4.3b.

A combinação dos orbitais das outras duas ligações quebradas em uma ligação tipo π remove a degenerescência remanescente, resultando em um nível de mais baixa energia π -ligante e um nível π^* -antiligante mais alto em energia. Um aumento da diferença de energia entre os níveis π e π^* , resultando em uma superfície de caráter semicondutor, é obtido com os dímeros em uma posição assimétrica (reconstrução (2x1)-a), como na figuras 4.3c e 4.4. Neste caso, o átomo que fica em baixo adota uma configuração sp^2 trigonal planar, enquanto que o que fica em cima adota uma configuração sp^3 , ocorrendo uma transferência de carga do átomo de baixo para o de cima, figura 4.3c.

Arranjos ordenados de dímeros assimétricos levam a reconstruções de ordens superiores como (2x2) e (4x2). Na primeira, os dímeros assimétricos de uma mesma

Figura 4.3: Formação das reconstruções da superfície Si(001): (a) superfície ideal, com duas ligações quebradas por átomo da superfície; (b) formação de um dímero, onde dois orbitais de ligações quebradas se combinam dando origem a um orbital ligante σ e um antiligante σ^* ; (c) combinação das outras duas ligações quebradas formando os orbitais π e π^* , e o aumento da diferença de energia entre eles através do *buckling* do dímero e a transferência de carga do átomo que fica em baixo para o que fica em cima.

coluna são alternados, e na segunda os dímeros de colunas vizinhas estão em anti-fase, figura 4.4.

Deve-se observar, contudo, que medidas de STM de estados cheios realizadas à temperatura ambiente e com voltagens típicas de 2,0 eV, observam uma configuração em que os dímeros são aparentemente simétricos. Isto se deve ao fato do STM observar uma média temporal das configurações dos dímeros, e neste intervalo de tempo o que se observa é uma média entre configurações de dímeros assimétricos, pois à temperatura ambiente, estes oscilam com uma frequência muito maior que o tempo levado para se realizar a medida. Somente em baixas temperaturas e voltagens menores que 1,0 eV é que recentemente está se comprovando experimentalmente a natureza assimétrica dos dímeros.

4.3.1 Resultados para o cristal de Si

A fim de testarmos o método de cálculo utilizado na descrição de dímeros de Ge sobre Si(001), passaremos a apresentar alguns resultados obtidos para o cristal de Si e para a superfície Si(001). O método se baseia na Teoria do Funcional da Densidade dentro da Aproximação da Densidade Local (DFT-LDA)[1, 2, 20], juntamente com pseudopotenciais de norma conservada de Hamann[14] na forma separável de Kleinman-Bylander[16]. Simulamos o cristal de Si com dois átomos na célula unitária na fase do diamante. Calculamos o parâmetro de rede de equilíbrio e o Módulo de Compressibilidade (*Bulk Modulus*) do cristal perfeito utilizando uma energia de corte de 12 Ry, e 10 pontos especiais para representar a zona de Brillouin. Na figura 4.5 apresentamos um gráfico da energia total versus o parâmetro de rede. O resultado obtido para o parâmetro de rede de equilíbrio é $a_0 = 5,39 \text{ \AA}$, e para o *Bulk Modulus* é $B_M = 1,01 \text{ MBar}$. Estes resultados, quando comparados com os valores experi-

Figura 4.4: Reconstruções da superfície Si(001): (2x1)-s; (2x1)-a; (2x2); e (4x2).

Figura 4.5: Gráfico da energia total pelo parâmetro de rede para o silício na estrutura do diamante. O parâmetro de rede de equilíbrio obtido foi de $a_0 = 10,19$ bohr, ou $5,40 \text{ \AA}$.

Figura 4.6: figura . Estrutura de bandas eletrônicas para o cristal de Si através de cálculos DFT-LDA. Podemos observar uma gap indireto na direção $\Gamma - X$ de 0,45 eV.

mentais, $a_0^{\text{exp}} = 5,44 \text{ \AA}$ e $B_M^{\text{exp}} = 0,97 \text{ MBar}$, apresentam um desvio de 1% para o parâmetro de rede de equilíbrio a_0 , e 2% para o *Bulk Modulus* B_M , o que é esperado para esses tipos de cálculos.

Na figura 4.6 apresentamos a estrutura de bandas para o cristal de Si, onde podemos observar um *gap* indireto na direção $\Gamma - X$ de 0.45 eV, 60% menor que o valor experimental de 1,1 eV, como esperado para cálculos de DFT-LDA.

Figura 4.7: Supercélula (2x2) utilizada no cálculo da superfície Si(001). Esta supercélula contém 8 camadas de Si e 1 camada de H para saturar uma das superfícies expostas. Utilizamos uma camada de vácuo de 10 Å para separar a superfície a ser estudada da superfície saturada com H.

4.3.2 Resultados para a superfície Si(001)

Para simularmos a superfície Si(001) utilizamos uma supercélula (2x2), como a mostrada na figura 4.7, com 8 camadas de Si, uma camada de 8 átomos de H, para saturar as ligações quebradas de uma das superfícies, e uma camada de vácuo equivalente a 8 camadas de Si para evitar a interação de superfícies de supercélulas vizinhas na direção [001].

Para a superfície Si(001), obtemos um ganho de 1,53 eV/dímero ao passar de uma superfície (1x1) ideal para uma reconstrução (2x1)-s, figura 4.8, em que os dímeros são simétricos. Para os dímeros assimétricos, na reconstrução (2x1)-a, ou seja, um átomo do dímero tem um deslocamento para cima e o outro para baixo (*buckling*), como na figura 4.9c, há um ganho de 0,14 eV/dímero em relação à reconstrução (2x1)-s. Na reconstrução (2x2), figura 4.9d, os dímeros adjacentes são assimétricos em direções concorrentes. Nesta, a distância entre os dois átomos do dímero é de 2,33 Å, e o ângulo de *buckling* é de 19°, e há um ganho de 0,08 eV/dímero em relação à reconstrução (2x1)-a. Estes resultados estão ilustrados nas figuras 4.9 e 4.8 e concordam bem com outros resultados teóricos[60].

4.4 Densidade local dos estados vazios da superfície Si(001)

Para simularmos as imagens de STM de estados vazios da superfície Si(001) utilizamos supercélulas (2x2) de 8, 12 e 16 camadas de Si, uma camada de H para saturar uma das superfícies expostas, e uma camada de vácuo de 10 Å. Na figura 4.10 apresentamos a estrutura de bandas da superfície Si(001)-(2x2). A região sombreada representa a projeção da estrutura de bandas do cristal perfeito na supercélula (2x2) da superfície. O alinhamento da estrutura de bandas projetada com a estrutura de bandas da superfície Si(001)-(2x2) é feito tomando-se a diferença entre o potencial médio do *bulk* e o potencial médio de uma região equivalente ao *bulk* da supercélula contendo a superfície Si(001)-(2x2). Na figura 4.11 apresentamos as imagens de STM de corrente constante simuladas com 12 camadas de Si para os estados vazios tomando os estados contidos em intervalos de 0,3 eV a 1,8 eV a partir do nível

Figura 4.8: Ganho de energia para cada etapa da formação da reconstrução Si(001)-2x2, desde a superfície ideal, passando pelas reconstruções 2x1-s e 2x1-a.

Figura 4.9: Distâncias de ligações entre os átomos da superfície Si(001) e das duas camadas mais internas obtidas por cálculos de DFT-LDA-pseudopotencial. (a) superfície ideal; (b) reconstrução (2x1)-s; (c) (2x1)-a; (d) (2x2).

de Fermi, representado voltagens de 0,3 eV a 1,8 eV, respectivamente. Estas figuras são feitas integrando-se a densidade de estados eletrônicos locais (LDOS) utilizando a aproximação de Tersoff-Hamann[61], onde a corrente de tunelamento do STM é proporcional à LDOS, na posição da ponta de prova, integrada em um intervalo de energia dado pela voltagem aplicada entre a ponta e a amostra. Na figura 4.11(a) apresentamos a imagem de estados cheios, tomando os estados contidos em um intervalo de 2,0 eV abaixo do nível de Fermi, representando uma voltagem de $-2,0$ eV entre a amostra e a ponta de prova do STM. Nesta figura não realizamos a média entre duas configurações complementares de dímeros assimétricos, dessa forma apresentando as características de uma reconstrução (2×2) . Esta figura foi colocada para podermos visualizar os dímeros, como referência para as figuras de estados vazios. Nas figuras 4.11(b)-(i) realizamos uma média entre duas configurações complementares de uma reconstrução (2×2) , a fim de compararmos com as imagens obtidas experimentalmente realizadas à temperatura ambiente, em que tempo de oscilação dos dímeros entre duas configurações complementares é muito menor que o tempo gasto na obtenção das imagens pelo STM. Além disso, restringimos a variação da altura em $1,5 \text{ \AA}$ a partir da altura máxima em que se observa a densidade de carga definida pela corrente de tunelamento. O valor que utilizamos para a iso-superfície de densidade de carga foi de $1,0 \times 10^{-4}$ elétrons/ $\text{\AA}^3$ e verificamos que as imagens não mudam se diminuirmos para $5,0 \times 10^{-5}$ elétrons/ $\text{\AA}^3$. A escolha desses valores está relacionada com a altura em que a iso-superfície está em relação ao átomo da superfície, que no nosso caso é de 2 a 3 $\text{\AA}$ aproximadamente. Para comparação, apresentamos na figura 4.12 as imagens de STM de estados vazios obtidas nas experiências realizadas por Qin e Lagally[47]. Na figura 4.11 podemos observar que nas voltagens de 0,3 eV e 0,8 eV a imagem de estado vazio é qualitativamente diferente das imagens convencionais de STM de esta-

dos vazios para a superfície Si(001), pois a maior claridade ocorre na região situada no topo da coluna de dímeros, enquanto que na região entre os dímeros a imagem apresenta um sinal quase nulo. À medida que elevamos a voltagem ocorre uma mudança na posição do sinal da corrente máxima. Na voltagem de 1,0 eV podemos observar uma mudança no contraste da imagem em relação às voltagens mais baixas. Esta imagem é semelhante à imagem experimental nessa região de voltagem. Contudo nas imagens com voltagens maiores que 1,2 eV, não observamos o desaparecimento completo da faixa escura situada na região entre os dímeros, como ocorre nas imagens convencionais de STM de estados vazios. Isto pode estar relacionado com a necessidade de se descrever de forma mais detalhada os estados vazios de superfície, sendo necessário, por exemplo, um aumento na densidade de pontos especiais utilizados para representar a primeira zona de Brillouin, já que utilizamos um conjunto de 8 pontos. Contudo nossos resultados mostram claramente a diferença qualitativa entre uma imagem de STM convencional de estados vazios[46, 47] e a imagem obtida com voltagens mais baixas. Podemos notar, pela figura 4.10 que a banda formada pelos orbitais π^* se restringe a uma região de 0,8 eV de energia, sendo que acima deste valor as imagens de STM de estados vazios sofrem a influência de estados de *bulk*.

4.5 Dímeros de Ge em Si(001)

Para estudarmos as configurações de dímeros de Ge sobre a superfície Si(001), utilizamos uma supercélula (4x4), seis camadas de Si, uma camada H para saturar as ligações dos átomos de uma das superfícies expostas, e cinco camadas de vácuo. Note que o custo computacional cresce muito rapidamente com o volume da célula, e por isso tivemos que nos restringir às dimensões citadas acima. Em todas as simulações

Figura 4.10: Estrutura de bandas para a reconstrução (2x2) da superfície Si(001). π se refere aos estados de superfície ocupados e π^* se refere aos estados de superfície não-ocupados.

Figura 4.11: Imagens de STM de corrente constante simuladas por densidade de estados locais obtidas de cálculos de primeiros princípios. Nestas imagens fixamos a densidade de carga em $1,0 \times 10^{-4}$ elétrons/ $\text{\AA}^3$, e a variação de altura foi restrita a $1,5 \text{ \AA}$. Em (a) apresentamos a imagem de estados cheios sem a média de duas configurações complementares; (b)-(h), imagens de estados vazios integradas nos intervalos de $0,3 \text{ eV}$, $0,5 \text{ eV}$, $0,8 \text{ eV}$, $1,0 \text{ eV}$, $1,2 \text{ eV}$, $1,5 \text{ eV}$ e $1,8 \text{ eV}$, a partir do nível de Fermi; em (i) imagem de $1,8 \text{ eV}$, mas para a densidade de carga de $5,0 \times 10^{-5}$ elétrons/ $\text{\AA}^3$.

Figura 4.12: Imagens de STM da superfície Si(001) extraídas do trabalho de Qin e Lagally. (a) Imagem de estados cheios; (b)-(h) Conjunto de imagens de estados vazios da mesma área em diferentes voltagens. Voltagens: (a)-(h) -2 V , $+2\text{ V}$, $+1,8\text{ V}$, $+1,6\text{ V}$, $+1,4\text{ V}$, $+1,1\text{ V}$, $+1,0\text{ V}$ e $+0,7\text{ V}$.

deixamos os átomos de cinco camadas de Si relaxar sem restrições de simetria, assim como os átomos de Ge na superfície. Na figura 4.13 apresentamos uma representação da supercélula utilizada incluindo a camada de H e dois átomos de Ge na configuração em que o dímero de Ge está entre as colunas de dímeros de Si e sua ligação é paralela às ligações dos dímeros do substrato. A estrutura foi considerada relaxada quando todas as componentes das forças eram menores que 0,001 hartree/bohr. A expansão em ondas planas foi até uma energia de corte de 12 Ry, e a zona de Brillouin foi representada pelo ponto Γ .

Em relação aos dímeros de Ge sobre Si(001), consideramos quatro configurações: (i) com os dímero de Ge no topo da coluna de dímeros do substrato, com sua ligação paralela às ligações dos dímeros do substrato ($TOP_{||}$); (ii) no topo da coluna de dímeros, com a ligação perpendicular às ligações dos dímeros do substrato ($TOP_{\perp}$); com o dímero de Ge situado na região entre duas colunas de dímeros, com sua ligação paralela às ligações dos dímeros do substrato ($TRO_{||}$); (iv) com o dímero de Ge situado na região entre duas colunas de dímeros, com sua ligação perpendicular às ligações dos dímeros do substrato ($TRO_{\perp}$). Na figura 4.14 apresentamos as quatro estruturas otimizadas para estes dímeros. Obtemos que a configuração mais favorável energeticamente é a $TOP_{||}$, seguida pelas configurações $TOP_{\perp}$, $TRO_{||}$, e $TRO_{\perp}$, com as energias relativas 0,00 eV, 0,16 eV, 0,30 eV, e 1,01 eV, respectivamente. É importante observar que no caso do dímero de Si sobre Si(001), resultados experimentais sugerem a estrutura $TOP_{\perp}$ como a mais estável, seguida pela estrutura $TOP_{||}$ com uma energia de somente 0,06 eV mais alta.

As estruturas $TOP_{||}$ e $TOP_{\perp}$ causam uma perturbação relativamente pequena nos dímeros do substrato quando comparadas com as estruturas $TRO_{||}$ e $TRO_{\perp}$. Como pode ser visto na figura 4.14, os comprimentos dos quatro dímeros de Si que

Figura
Si(001)
amarelo
totaliza
Esta est

Figura 4.13: Supercélula utilizada nos cálculos de dímeros de Ge sobre a superfície Si(001). Esta supercélula contém 6 camadas de Si (em azul), 1 camada de H (em amarelo, na superfície inferior), e 2 átomos de Ge (em amarelo, na superfície superior), totalizando 130 átomos, e uma camada de vácuo equivalente a cinco camadas de Si. Esta estrutura representa a configuração TRO₁₁.

Figura 4.14: Resultados dos cálculos de primeiros princípios para as quatro configurações de dímeros de Ge sobre a superfície Si(001). (a) TOP_{||}; (b) TOP_⊥; (c) TRO_{||}; (d) TRO_⊥. Em vermelho estão representados os átomos de Ge, e em cinza os de Si. As energias totais são dadas em relação à estrutura (a).

estão ligados ao dímero de Ge, nas configurações $TRO_{||}$ e $TRO_{\perp}$, são maiores que os comprimentos correspondentes na superfície Si(001) sem os átomos de Ge, enquanto que os comprimentos das ligações Si-Si dos outros quatro dímeros de Si, em nossa supercélula (4×4), são menores do que os comprimentos correspondentes na superfície Si(001). Isto não acontece nas configurações $TOP_{||}$ e $TOP_{\perp}$, onde todos os dímeros de Si do substrato tem seus comprimentos de ligação muito próximos dos comprimentos correspondentes da superfície Si(001). Isto é semelhante ao que foi calculado por Brocks e Kelly [57] para dímeros de Si em Si(001), e provavelmente esta deve ser a razão pela qual as estruturas situadas entre as colunas de dímeros têm energias mais altas que as situadas no topo da coluna de dímeros do substrato.

No estudo da estrutura eletrônica desses dímeros, geramos imagens teóricas da densidade local de estados (LDOS) para uma comparação direta com os resultados experimentais de STM. Utilizamos a aproximação de Tersoff-Hamann[61], onde a corrente de tunelamento é proporcional à LDOS, na posição da ponta de prova, integrada em um intervalo de energia dado pela voltagem aplicada entre a amostra e a ponta de prova. Na figura 4.15 apresentamos os resultados tanto para as imagens de estados cheios como para as de estados vazios, para as estruturas $TOP_{||}$ e $TRO_{||}$. Nesta figura representamos a altura da iso-superfície, correspondendo, portanto à imagem de STM de corrente constante. Como pode ser observado, as imagens para a estrutura $TRO_{||}$ apresentam uma forte dependência com a polaridade da voltagem, com um sinal forte sobre os átomos de Si ao redor do dímero de Ge na imagem de estado cheio, enquanto que na imagem de estado vazio o sinal mais forte aparece sobre o dímero de Ge. Por outro lado, as imagens da estrutura $TOP_{||}$ não apresentam uma forte dependência com a polaridade entre a amostra e a ponta de prova, apresentando um sinal forte sobre o dímero de Ge tanto nas imagens de estados cheios como nas de

estados vazios. Há uma concordância qualitativa muito boa entre os nossos resultados e os resultados experimentais de STM de Qin e Lagally[59]. É muito difícil de se obter concordância quantitativa com resultados experimentais pois para gerar as imagens teóricas de STM é considerado que a ponta de prova é pontual, e seria necessária uma convolução com a função da ponta para uma comparação detalhada. O movimento térmico dos átomos da superfície também teria que ser considerado, o que deixaria as características da LDOS calculada mais suaves.

Concluindo esta parte, nós prevemos que entre os dímeros de Ge adsorvidos sobre a superfície Si(001), a configuração TOP₁₁ é a mais favorável energeticamente. Isto pode ser confirmado por experiências de STM que podem revelar a abundância das diferentes estruturas de dímeros. Confirmamos também a utilidade de cálculos de primeiros princípios na caracterização de estruturas atômicas no crescimento de semicondutores por MBE, podendo ser feita uma comparação qualitativamente boa entre resultados teóricos da LDOS com imagens obtidas por STM.

Figura 4.15: Imagens simuladas de STM de corrente constante obtida por cálculos de primeiros princípios. (a) imagem de estados cheios para a estrutura TOP_{II}; (b) imagem de estados vazios para a estrutura TOP_{II}; (c) imagem de estados cheios para TRO_{II}; Imagem de estados vazios para TRO_{II}.

5

Estudo teórico de defeitos complexos em GaAs

Neste capítulo realizamos um estudo das propriedades eletrônicas e estruturais de defeitos complexos em GaAs, possivelmente criados durante o processo de irradiação de elétrons ou íons leves. Utilizando a Teoria do Funcional da Densidade juntamente com pseudopotenciais de primeiros princípios analisamos os seguintes defeitos: (1) o par de anti-estruturas, formado por dois antisítios que são primeiros vizinhos um do outro, $As_{Ga} + Ga_{As} - nn$; (2) o par de anti-estruturas, onde os antisítios são terceiros vizinhos um do outro $As_{Ga} + Ga_{As} - nnn$; (3) $V_{As} + As_{Ga} + Ga_i$ que é um defeito possível de ser criado durante a irradiação, onde supostamente a partícula do feixe incidente colide frontalmente na direção [111] com um átomo de As (*replacement colision*); (4) o defeito $V_{Ga} + Ga_{As} + As_i$. Para as anti-estruturas calculamos a energia de formação, e verificamos a existência de diferentes estados de carga no *gap*, $(-)$, (0) e $(+)$. Calculamos a energia de recombinação para a anti-estrutura $As_{Ga} + Ga_{As} - nn$ por um mecanismo de troca orquestrada (*concerted exchange*) sugerido por Pandey para a

autodifusão em Si, e comparando com a anti-estrutura $As_{Ga} + Ga_{As} - nnn$ sugerimos uma explicação do fato da primeira não ser observada experimentalmente, apesar de ser mais favorável energeticamente em relação à segunda. Também estudamos uma possível configuração metaestável do complexo $As_{Ga} + Ga_{As} - nn$ onde o As_{Ga} é deslocado ao longo da direção $[111]$ se afastando do Ga_{As} . Esta metaestabilidade é semelhante à do As_{Ga} isolado, com uma barreira de aproximadamente 1 eV. No caso do defeito complexo $V_{As} + As_{Ga} + Ga_i$ mostramos que este se apresenta numa configuração metaestável com uma barreira de recombinação de aproximadamente 0,6 eV. Para o defeito $V_{Ga} + Ga_{As} + As_i$ analisamos os casos em que o As_i situa-se no primeiro sítio intersticial vizinho do Ga_{As} , $V_{Ga} + Ga_{As} + As_i - ni$, e o caso em que o As_i situa-se no segundo sítio intersticial vizinho do Ga_{As} , $V_{Ga} + Ga_{As} + As_i - nni$. No primeiro caso, ni , verificamos que o defeito não é estável, ocorrendo uma recombinação espontânea, enquanto que, no segundo caso, nni , o defeito é estável e sua estrutura eletrônica final pode ser considerada como uma combinação de um As_i isolado mais o defeito $V_{Ga} + Ga_{As}$.

5.1 Defeitos em GaAs

Os semicondutores compostos III-V foram intensamente estudados, tanto teórico como experimentalmente, devido, principalmente, a suas propriedades eletrônicas[62]. Isto está associado a um grande interesse tecnológico na produção de dispositivos eletrônicos em circuitos integrados[62, 63, 64]. As características mais importantes destes materiais estão relacionadas com a presença de defeitos pontuais, que são as vacâncias, interstícios, antisítios e impurezas, bem como de defeitos complexos, que são uma combinação de defeitos pontuais. Pesquisas já realizadas se concentraram

principalmente na caracterização e propriedades de defeitos pontuais[65, 66]. Entretanto, devido ao avanço dos métodos teóricos e experimentais, começa a ser possível realizar um estudo detalhado dos defeitos complexos. Para o GaAs, em particular, devido a suas interessantes propriedades físicas, um grande esforço tem sido feito para identificar e entender esses defeitos[62], todavia, ainda estamos longe de conseguir uma descrição definitiva.

Entre as técnicas experimentais mais utilizadas no desenvolvimento e fabricação de dispositivos eletrônicos baseados em semicondutores do tipo III-V, a implantação iônica desempenha um papel importante na obtenção de regiões dopadas, tipo p ou tipo n , em um material inicialmente semi-isolante (si), como, por exemplo, a implantação de Si em GaAs. Além disso, o bombardeamento do material com íons leves ou elétrons é frequentemente utilizado para converter uma região dopada, e portanto com baixíssima resistividade, em uma região de alta resistividade, ou isolante[62, 67, 68]. A isolamento elétrica obtida desta maneira é de grande importância para o aumento da performance de dispositivos eletrônicos, reduzindo o efeito da interação entre os dispositivos de um circuito integrado.

A energia dos elétrons ou íons do feixe incidente, no processo de irradiação, pode induzir o aparecimento de uma variedade de defeitos, através de transferência de energia da partícula do feixe incidente para os átomos do cristal. Portanto, a isolamento elétrica resultante está diretamente relacionada com a captura dos portadores de carga pelos defeitos resultantes do processo de irradiação. Apesar de haver um uso frequente dessas técnicas de irradiação na indústria, um estudo teórico detalhado desses defeitos complexos ainda não foi apresentado. É claro que a variedade de defeitos resultantes torna esse estudo uma tarefa muito difícil de ser realizada[69, 70].

A fim de contribuímos para o entendimento desses defeitos complexos realizamos

Figura 5.1: supercélula cúbica de face centrada de 128 átomos utilizada nos cálculos de defeitos complexos em GaAs.

cálculos de energia total baseados na Teoria de Funcional da Densidade dentro da Aproximação da Densidade Local (DFT-LDA)[1, 2, 20] junto com os pseudopotenciais de norma conservada de Hamann[14] na forma separável de Kleinman-Bylander[16]. Utilizamos uma supercélula de 128 átomos, como representada na figura 5.1. A expansão em ondas planas foi feita até uma energia de corte de 10 Ry, e para representarmos a primeira zona de Brillouin consideramos o ponto Γ . Para todos casos estudados, todos os átomos foram relaxados, sem qualquer restrição de simetria, até que as forças fossem menores que 0,001 hartree/bohr.

5.2 O cristal de GaAs

Para verificarmos a transferibilidade dos pseudopotenciais do Ga e do As calculamos algumas propriedades eletrônicas e estruturais do cristal de GaAs. Calculamos o parâmetro de rede de equilíbrio do cristal perfeito de GaAs, utilizando uma célula unitária com dois átomos, uma energia de corte de 10 Ry e dez pontos especiais de Monkhorst-Pack[24] na primeira zona de Brillouin. Na figura 5.2 apresentamos o gráfico da energia total em função do parâmetro de rede, onde podemos observar um parâmetro de rede de equilíbrio $a_0 = 5,55 \text{ \AA}$, que quando comparado com o resultado experimental $a_0^{exp} = 5,65 \text{ \AA}$ [71], resulta em um desvio de 1,7%, típico de resultados de DFT-LDA.

Do gráfico da figura 5.2 também podemos extrair o *Bulk Modulus*, relacionado com a segunda derivada da energia total E_{tot} com respeito ao volume V através da expressão:

$$B = V \frac{d^2 E_{tot}}{dV^2} \quad (5.1)$$

O valor para o *Bulk Modulus* teórico é $B_M = 0,82 \text{ MBar}$ que pode ser comparado com o valor experimental de $B_M^{exp} = 0,77 \text{ MBar}$ [71]. Na figura 5.3 apresentamos a estrutura de bandas do GaAs, onde podemos observar um *gap* direto de 0,89 eV, 40% menor que o valor experimental que é de 1,52 eV[71].

5.3 A antiestrutura $As_{Ga} + Ga_{As}$

Um dos defeitos mais estudados em GaAs é o antisítio As_{Ga} [65, 66], onde um átomo de As passa a ocupar um sítio de Ga, que tem sido associado a um dos defeitos mais importantes em GaAs, o EL2, que apresenta uma variedade de propriedades físicas

Figura 5.2: Gráfico da energia total em função do parâmetro de rede para o cristal de GaAs, utilizando 2 átomos na célula unitária cúbica de face centrada, 10 Ry de energia de corte e 10 pontos especiais na zona de Brillouin. O parâmetro de rede de equilíbrio obtido é $a_0 = 5,55 \text{ \AA}$.

Figura 5.3: Estrutura de bandas do GaAs utilizando energia de corte de 10Ry. Podemos observar um gap direto de 0,89 eV.

interessantes. Além do As_{Ga} , o par de antiestruturas $As_{Ga}+Ga_{As}$ tem sido recentemente estudado. Foram propostas duas configurações para o par de antiestrutura: (1) os antisítios são primeiros vizinhos um do outro, $As_{Ga}+Ga_{As} - nn$; (2) os antisítios são terceiros vizinhos um do outro, $As_{Ga}+Ga_{As} - nnn$. Estas estruturas estão representadas na figura 5.4.

Krambrock e Spaeth [72] realizaram medidas de *optically detected electron-nuclear double resonance* (ODENDOR), em amostras de GaAs irradiadas por elétrons à temperatura ambiente, e identificaram um par de antiestruturas, sugerindo que o Ga_{As} está localizado na segunda camada de As vizinha do As_{Ga} , $As_{Ga}+Ga_{As} - nnn$. Mattila e Nieminen[70] realizaram simulações de dinâmica molecular com um potencial empírico tipo Tersoff parametrizado para o GaAs e mostraram que os defeitos complexos relacionados com antisítios são diretamente produzidos nas experiências de irradiação. Em particular, a probabilidade de formar antiestruturas através de irradiação é substancial, resultando em quantidades comparáveis de antiestruturas nas configurações nn e nnn . Apesar dessas simulações resultarem que estes dois defeitos devem estar presentes no GaAs irradiado, resultados experimentais indicam que somente a antiestrutura nnn é detectada. Esta situação nos levou a realizar cálculos de primeiros princípios para esses dois defeitos, procurando algum mecanismo de recombinação.

Como já se sabe, o cristal perfeito de GaAs apresenta um orbital tri-degenerado t_2 completamente ocupado no topo da banda de valência. A introdução do defeito complexo $As_{Ga}+Ga_{As} - nn$ reduz a simetria local de T_d para C_{3v} . Esta modificação no campo cristalino resulta na quebra do orbital t_2 em um orbital a_1 ressonante na banda de valência, um orbital e bi-degenerado ocupado, e um orbital a_1 não ocupado no *gap*. Nas figuras 5.5a e b apresentamos gráficos da densidade de carga total de

Figura 5.4: Estrutura atômica das antiestructuras $\text{As}_{\text{Ga}} + \text{Ga}_{\text{As}} - nn$ e nnn . No primeiro caso os dois antisítios estão no plano (110), e no segundo eles estão no plano (310).

valência do cristal perfeito de GaAs e da antiestrutura $As_{Ga}+Ga_{As} - nn$ no plano (110). Podemos notar uma ligação forte entre os átomos $As_{Ga}-As$, e uma ligação mais fraca entre os átomos $Ga_{As}-Ga$, que podem ser explicadas pela diferença de eletronegatividade entre os átomos de As e Ga. Nas figuras 5.5 *c* e *d* apresentamos a densidade de carga para o orbital completamente ocupado de mais alta energia e , localizado na ligação "errada" $Ga_{As}-Ga$, e o orbital não ocupado de mais baixa energia a_1 localizado no antisítio As_{Ga} , que estão envolvidos nas transições $(0/-)$ e $(+/0)$, respectivamente.

Para determinarmos os níveis de transição envolvendo o orbital e ocupado e o a_1 não ocupado calculamos a antiestrutura nn nos estados de carga $(+)$, (0) , $(-)$ e $(--)$. O estado de carga $(+)$ é obtido retirando-se um elétron do orbital e no *gap*. Este orbital bi-degenerado parcialmente ocupado induz uma distorção Jahn-Teller, levando a uma quebra da degenerescência do orbital e . Nossos cálculos mostram que os dois orbitais resultantes, um duplamente ocupado e o outro ocupado por um elétron, são muito próximos em energia, e que a perturbação local da rede é desprezível. Para o estado de carga negativo, o elétron adicional ocupa o orbital a_1 no *gap*. Apesar deste orbital ser muito próximo em energia ao orbital e , eles estão espacialmente separados, resultando em uma fraca repulsão coulombiana entre eles. Para a antiestrutura nn , nossos cálculos de energia total revelam a existência dos níveis de transição $(+/0)$, $(0/-)$ $(-/-)$ localizados no *gap*, a 0,29 eV, 0,45 eV e 0,71 eV acima do topo da banda de valência, respectivamente. Baraff e Schlüter[73] obtiveram um valor de 0,30 eV para o nível de transição $(+/0)$, revelando uma boa concordância com os nossos resultados. Na figura 5.6 apresentamos um gráfico da energia total em função do nível de Fermi μ_e para os vários estados de carga calculados. A energia de formação em

Figura 5.5: Densidades de carga no plano (110): (a) densidade total de valência para o cristal perfeito; (b) densidade total de valência para a antiestrutura $\text{As}_{\text{Ga}} - \text{Ga}_{\text{As}} - nn$; (c) densidade dos orbitais e somados, e (d) densidade do orbital a_1 para a antiestrutura. Em (a) e (b) a unidade de carga é 0,01 elétrons/ bohr^3 , em (c) é de 0,002 elétrons/ bohr^3 , e em (d), 0,001 elétrons/ bohr^3 .

função do nível de Fermi μ_e , no estado carga q da antiestrutura é dada pela expressão

$$E_q^f(\mu_e) = E_t^{ant.} - E_t^{crist.} + q(E_{VBM} + \mu_e), \quad (5.2)$$

onde $E_t^{ant.}$ é a energia total da supercélula de 128 átomos contendo a antiestrutura, $E_t^{crist.}$ é a energia total do cristal perfeito de GaAs calculada com a supercélula de 128 átomos, e E_{VBM} é o autovalor do topo da banda de valência do cristal perfeito corrigido pela diferença entre o potencial médio nas regiões de *bulk* das supercélulas com e sem defeito[38]. É interessante notar que os estados (+), (0) e (−) resultam em um valor de U efetivo de Anderson[34], definido por $U = E_+(\mu_e = 0) + E_-(\mu_e = 0) - 2E_0(\mu_e = 0)$, de 0,16 eV, enquanto que os estados (0), (−) e (−−) resultam em um valor de U efetivo de 0,26 eV. O valor maior do U envolvendo os estados (0), (−) e (−−) é compatível com o fato de que o primeiro elétron adicional para formar o estado (−) ocupará o orbital a_1 espacialmente separado do orbital e completamente preenchido, com uma fraca repulsão coulombiana entre eles, enquanto que o segundo elétron adicional para formar o estado (−−) ocupará o estado a_1 já ocupado por um elétron.

Realizamos uma análise semelhante para a antiestrutura $As_{Ga} + Ga_{As} - nnn$, onde os antisítios são terceiros vizinhos um do outro. Os orbitais que aparecem no *gap* devido à introdução deste defeito são um orbital e bi-degenerado completamente ocupado, e um orbital a_1 não ocupado, como no caso da antiestrutura nn . Na figura 5.7 apresentamos os gráficos de densidade de carga para esses orbitais. Podemos notar que, apesar das distâncias diferentes entre os antisítios nos dois casos, os orbitais têm o mesmo caráter, com as distribuições de carga muito semelhantes. O orbital a_1 é localizado sobre o As_{Ga} , e o orbital e , sobre a ligação "errada" $Ga_{As}-Ga$.

Na figura 5.8 apresentamos um gráfico das energias totais dos vários estados de carga da antiestrutura nnn em função do nível de Fermi. Os níveis de transição (+/0) e (0/−) estão a 0,21 eV e 0,28 eV acima do topo da banda de valência, respectiva-

Figura 5.6: Energias de Formação da antiestrutura $As_{Ga} + Ga_{As} - nn$ para os estados de carga (+), (0), (-) e (--) em função do nível de Fermi medido em relação ao topo da banda de valência.

Figura 5.7: Densidade de carga eletrônica para: (a) e (b) orbital não ocupado a_1 de mais baixa energia; (c) e (d) orbitais ocupados e de mais alta energia, no plano (110). No caso dos orbitais e apresentamos a soma dos orbitais degenerados. A diferença entre as linhas de contorno é de $0,0016$ elétrons/bohr³. Note que no caso nnn os antisítios estão em planos paralelos.

Figura 5.8: Energias de Formação da antiestrutura $\text{As}_{\text{Ga}} + \text{Ga}_{\text{As}} - nnn$ para os estados de carga (+), (0), (-) e (--) em função do nível de Fermi medido em relação ao topo da banda de valência.

mente. O valor da energia de formação, no estado de carga neutro, da antiestrutura nnn é 3,7 eV, enquanto que para a antiestrutura nn é 2,6 eV, em concordância com os resultados de Pöykkö e colaboradores[74] utilizando uma supercélula de 64 átomos. Note que apesar da antiestrutura nn ser energeticamente mais favorável, experiências de ODENDOR[72] sugerem somente a presença de antiestruturas nnn em amostras de GaAs após a irradiação de elétrons. Isto nos levou a procurar um mecanismo de recombinação para estas estruturas.

Escolhemos alguns caminhos possíveis para a recombinação nos casos nn e nnn , que estão esquematicamente representados na figura 5.9. Para a antiestrutura nn

Figura 5.9: Representação esquemática das configurações que podem estar envolvidas na recombinação das antiestruturas: para o caso nn (a) através de um sítio intersticial; (b) pelo mecanismo de *concerted exchange*; para o caso nnn (c) através de sítios intersticiais; (d)-(e) através de 3 trocas de *concerted exchange*.

consideramos duas possibilidades: (1) um antisítio desloca-se na direção da posição de um interstício tetraédrico próximo do outro antisítio, gerando uma vacância. Esta é subsequentemente ocupada pelo outro antisítio também passando por um interstício tetraédrico; (2) os dois antisítios da antiestrutura nn sofrem um mecanismo de *concerted exchange*, como o proposto por Pandey[75] para a simulação de autodifusão em Si.

Para o caso (1) a energia necessária para ocorrer esta mudança estrutural é dada, em princípio, pela energia requerida para o antisítio As_{Ga} (ou o Ga_{As}) se deslocar para

a posição do interstício tetraédrico mais próximo do Ga_{As} (As_{Ga}) mais a energia para o Ga_{As} (As_{Ga}) recombinar-se com a vacância. A energia necessária para o antisítio As_{Ga} (Ga_{As}) deslocar-se para a posição intersticial é 3,5 eV (7,0 eV). O caminho (2) envolve o movimento simultâneo dos dois antisítios que pode ser descrito em termos de duas rotações: uma rotação até 60° dos átomos As_{Ga} e Ga_{As} em torno do centro da ligação (ângulo θ), em seguida uma rotação mantendo $\phi = \theta - 60^\circ$, onde ϕ é um ângulo descrevendo uma rotação independente em torno da ligação original, até $\phi = 60^\circ$, e finalmente uma rotação até $\theta = 180^\circ$ mantendo $\phi = 60^\circ$. Este caminho está representado na figura 5.10. Note que ao longo deste caminho, no máximo duas ligações são quebradas em cada passo.

Realizamos um conjunto extensivo de cálculos para 98 configurações para mostrar que o mecanismo de *concerted exchange* é o de mais baixa energia na superfície de energia potencial definida pelos ângulos θ e ϕ . Este sistema apresenta um estado metaestável na posição intermediária $\theta = 60^\circ$ e $\phi = 30^\circ$, e o ponto de mais alta energia neste caminho é dado por $\theta = 90^\circ$ e $\phi = 30^\circ$, como mostrado nas figuras 5.11 e 5.12. A energia necessária para a ocorrência do mecanismo de *concerted exchange* é 2,6 eV. É importante observar que neste processo não incluímos nenhum tipo de relaxação estrutural, exceto para os pontos inicial e final, sugerindo que o valor de 2,6 eV seja um limite máximo para a barreira de recombinação.

Os caminhos escolhidos para a recombinação da antiestrutura *nnn* podem ser divididos em duas classes: (1) aqueles que envolvem uma posição intersticial intermediária para os antisítios, figura 5.9c; (2) aqueles envolvendo somente mecanismos de *concerted exchange*, figura 5.9d e e. Recombinações através de posições intersticiais intermediárias requerem energias relativamente altas pois o número de ligações quebradas é grande. A energia necessária para o antisítio Ga_{As} deslocar-se da posição

Mecanismo de *concerted exchange*

Figura 5.10: Representação esquemática do mecanismo de concerted exchange. Este mecanismo pode ser descrito por um par de ângulos (θ, ϕ) , onde $0 \leq \theta \leq 180^\circ$ e $0 \leq \phi \leq 60^\circ$. O processo está descrito no texto.

Figura 5.11: Superfície de energia total, definida pelos ângulos θ e ϕ , representando o mecanismo de *concerted exchange*.

Figura 5.12: Barreira de energia para o mecanismo de *concerted exchange* para a antiestrutura $\text{As}_{Ga} + \text{Ga}_{As} - nn$.

substitucional para a posição do interstício tetraédrico mais próximo é 4,8 eV. O caminho envolvendo mecanismos de *concerted exchange* é obtido com uma primeira troca entre átomos de Ga e As que estão nos seus sítios próprios, e em seguida duas trocas envolvendo antiestruturas. A energia necessária para este processo acontecer é limitada pela energia necessária para formar o par de antiestrutura nn , que é 5,52 eV.

Assim, as antiestruturas $As_{Ga}+Ga_{As}-nn$ e nnn apresentam estrutura eletrônica similares, sendo a primeira a de mais baixa energia de formação. Contudo os resultados experimentais não comprovam a existência desta antiestrutura possivelmente por ela apresentar uma taxa de recombinação muito maior que a segunda, o que resultaria em uma concentração muito maior da antiestrutura nnn em relação a nn .

No estudo do defeito $As_{Ga}+Ga_{As}-nn$, encontramos uma configuração metaestável para esta quando o As_{Ga} é deslocado ao longo da direção $[111]$ afastando-se do Ga_{As} , resultando na estrutura $V_{As}+As_i+Ga_{As}$. Na figura 5.13 apresentamos a densidade de carga de valência no plano (110) para a antiestrutura nn nas configurações (a) estável e (b) metaestável. Na configuração estável podemos observar uma ligação forte entre os dois átomos de As. Na configuração metaestável a ligação da antiestrutura As–Ga é quebrada e a ligação As–As torna-se ainda mais forte. Na figura 5.14 apresentamos o gráfico da energia total relativa em função do deslocamento do As_{Ga} ao longo da direção $[111]$. É interessante observar que mesmo na presença do antisítio de Ga, a curva da figura 5.14 é muito semelhante à mesma curva para o antisítio isolado[66]. A existência desta metaestabilidade pode explicar os resultados de experiências de absorção óptica na região infravermelha realizadas por Kuisma e colaboradores[76]. Nesta experiência os autores sugerem que o antisítio As_{Ga} faz parte de um defeito complexo com o nível $(0/-)$ no *gap*. Neste complexo, o As_{Ga}

Figura 5.13: Densidade de carga de valência total para a antiestrutura $As_{Ga} + Ga_{As} - nn$ no plano (110) nas configurações: (a) estável; (b) metaestável ao longo da direção [111]. A diferença entre as linhas de contorno é de 0,01 elétrons/bohr³.

apresentaria uma metaestabilidade parecida com o As_{Ga} isolado.

5.4 $V_{Ga} + Ga_{As} + As_i$ e $V_{As} + As_{Ga} + Ga_i$

Durante o processo de irradiação, a energia das partículas que compõe o feixe incidente é grande o suficiente para causar a criação de uma variedade de defeitos complexos, como os defeitos $V_{Ga} + Ga_{As} + As_i$ e $V_{As} + As_{Ga} + Ga_i$. Estes defeitos são supostamente criados quando uma partícula do feixe incidente da irradiação colide com um átomo do cristal e este é deslocado na direção do seu primeiro vizinho, tomando o lugar deste, criando uma vacância, um antisítio e um interstício, como representado nas figuras 5.16, 5.15 e 5.17.

Figura 5.14: Curva de energia total da antiestrutura $\text{As}_{\text{Ga}} + \text{Ga}_{\text{As}}$ — nn quando o As_{Ga} é deslocado na direção $[111]$ afastando-se do Ga_{As} .

Figura 5.15: Representação esquemática do defeito $V_{As} + As_{Ga} + Ga_i$.

No caso do defeito $V_{Ga} + Ga_{As} + As_i$, estudamos duas configurações possíveis: (1) na primeira configuração, $V_{Ga} + Ga_{As} + As_i - ni$, o interstício As_i é primeiro vizinho do Ga_{As} ; (2) na segunda, $V_{Ga} + Ga_{As} + As_i - nni$, o As_i ocupa o sítio intersticial que é segundo vizinho do Ga_{As} . A configuração (1), ni , se mostrou instável e houve uma recombinação espontânea resultando no cristal perfeito de GaAs:

Na configuração ni as forças nos átomos Ga_{As} e As_i são ambas na direção do deslocamento sofrido e no sentido oposto a este, em direção à vacância.

Já no caso da configuração nni as forças nos átomos Ga_{As} e As_i tendem a aproximá-los, estabilizando a vacância V_{Ga} . Os deslocamentos dos átomos Ga_{As} e As_i em relação à configuração ideal nni , são iguais a $0,14 \text{ \AA}$ na direção da ligação entre eles.

Figura 5.16: Representação esquemática do defeito $V_{Ga} + Ga_{As} + As_i - ni$. As flechas representam os deslocamentos sofridos pelos átomos após a relaxação. Neste caso houve uma recombinação espontânea.

Figura 5.17: Representação esquemática do defeito $V_{Ga} + Ga_{As} + As_i - nni$. As flechas representam os deslocamentos sofridos pelos átomos após a relaxação.

Figura 5.18: (a) e (b): densidade de carga eletrônica total de valência para o cristal perfeito de GaAs e para o defeito $V_{Ga} + Ga_{As} + As_i - nni$, ($0,01$ elétrons/ bohr^3); (c) orbitais e , completamente ocupados, de mais alta energia; (d) a_1 não ocupado de mais baixa energia; (e) orbitais e não ocupados, ($0,01$ elétrons/ bohr).

Figura 5.19: Energia de formação em função do nível de Fermi, a partir do topo da banda de valência, para o defeito $V_{Ga} + Ga_{As} + As_i - nmi$.

A configuração relaxada nni possui uma simetria C_{3v} , resultando em um orbital a_1 ocupado ressonante na banda de valência e um orbital e bi-degenerado completamente ocupado no *gap*. Também aparecem um orbital a_1 e um e não ocupados no *gap*. Na figura 5.18 apresentamos os gráficos da densidade de carga de valência para o cristal perfeito de GaAs e para o defeito $V_{Ga}+Ga_{As}+As_i - nni$, no plano (110). Também apresentamos nesta mesma figura a densidade de carga do orbital e ocupado e dos orbitais a_1 e e não-ocupados, localizados no *gap*. O orbital e ocupado é localizado principalmente na região da ligação quebrada do átomo de As vizinho do sítio da vacância V_{Ga} , com pequenas contribuições na região da ligação Ga–Ga e sobre o As_i . Os orbitais não ocupados a_1 e e são localizados principalmente sobre o átomo As_i , e possuem um forte caráter p do As. Na figura 5.19 apresentamos um gráfico da energia de formação em função do nível de Fermi para os estados de carga (+), (0) e (–) do complexo $V_{Ga}+Ga_{As}+As_i - nni$. Nossos cálculos resultam nos níveis de transição (+/0) e (0/–) a 0,39 eV e 0,50 eV acima do topo da banda de valência, respectivamente.

Outro defeito estudado foi o complexo $V_{As}+As_{Ga}+Ga_i$, onde o Ga_i ocupa o sítio intersticial primeiro vizinho do As_{Ga} , que corresponde à configuração ni . Ao contrário do defeito $V_{Ga}+Ga_{As}+As_i - ni$, o complexo $V_{As}+As_{Ga}+Ga_i$ não apresenta uma recombinação espontânea. Na figura 5.20 apresentamos a densidade de carga de valência do cristal perfeito de GaAs e do defeito $V_{As}+As_{Ga}+Ga_i$, no plano (110). Podemos observar uma forte ligação As-As. Na figura 5.20(c) apresentamos a densidade de carga do orbital a_1 ocupado de mais alta energia localizado na região Ga_i-As_{Ga} . Os átomos As_{Ga} e Ga_i relaxam com deslocamentos de $d_1 = 0,25 \text{ \AA}$ e $d_2 = 0,16 \text{ \AA}$, no sentido oposto ao deslocamento sofrido em relação ao cristal perfeito. Calculamos

uma energia de 0,6 eV para a recombinação

deslocando o átomo As_{Ga} em direção à vacância V_{As} ao longo da direção [111]. Esta barreira está representada na figura 5.20(d).

Na figura 5.21 apresentamos um gráfico da energia de formação em função do nível de Fermi para os estados de carga (+), (0) e (-) do complexo $V_{As}+As_{Ga}+Ga_i$. Nossos cálculos resultam nos níveis de transição (0/+) e (-/0) a 0,54 eV e 0,91 eV acima do topo da banda de valência, respectivamente.

Comparando os defeitos apresentados concluímos que há uma assimetria na formação dos defeitos $V_{Ga}+Ga_{As}+As_i - ni$ e $V_{As}+As_{Ga}+Ga_i$, sendo que o primeiro não é estável. Somente na configuração nni o defeito $V_{Ga}+Ga_{As}+As_i$, onde o interstício As_i é segundo vizinho do Ga_{As} , passa a ser estável. As energias de formação desses defeitos são altas (aproximadamente 6,0 eV), indicando que devem ser formados diretamente no processo de irradiação.

Figura 5.20: Densidade de carga de valência para (a) GaAs e (b) $V_{As} + As_{Ga} + Ga_i$ ($0,01$ elétrons/bohr³); (c) densidade de carga para o orbital mais alto ocupado a_1 ($0,002$ elétrons/bohr³); (d) Representação esquemática do deslocamento do $As_{Ga} \rightarrow As_{As}$ na direção $[111]$.

Figura 5.21: Energia de formação em função do nível de Fermi, a partir do topo da banda de valência, para o defeito $V_{As} + As_{Ga} + Ga_i$.

6

Aplicação do método de Monte Carlo Cinético na difusão de As em Si

Neste capítulo apresentamos um estudo da difusão de As em Si através do método de Monte Carlo Cinético (KMC), com um algoritmo por nós desenvolvido. Este método tem como virtude a possibilidade de obter propriedades macroscópicas de um sistema, como o coeficiente de difusão, através de dados atomísticos.. Ele permite estudar sistemas com um número de átomos da ordem de 10^6 , em uma escala de tempo de segundos, o que é proibitivo para os métodos de dinâmica molecular convencional e Monte Carlo contínuo (MC). Com 10^6 átomos e uma escala de tempo de segundos, torna-se possível estudar processos de difusão em *bulk* e superfície, permitindo uma comparação direta com resultados experimentais. Nossos resultados para o coeficiente de difusão de As em Si mostram uma concordância razoável com os resultados experimentais, o que nos motiva realizar trabalhos futuros envolvendo processos de

crescimento, difusão em superfície, formação de *dots*, etc.

6.1 A difusão de As em Si

O arsênio (As) é considerado um importante dopante de Si tipo-n utilizado largamente em circuitos integrados. Os átomos de As implantados ocupam quase exclusivamente os sítios substitucionais na rede do Si [77]. A difusão desses dopantes é assistida pelas interações com os átomos do hospedeiro e os defeitos nativos, como vacâncias e interstícios, em Si. À medida que o tamanho dos dispositivos eletrônicos baseados em Si diminui e se aproxima de comprimentos característicos da difusão de dopantes nas condições do processo de fabricação, torna-se cada vez mais importante compreender os detalhes da interação entre dopantes e defeitos nativos a fim de controlar a difusão de dopantes.

No início da década de 70 Fair e Weber[78] mostraram experimentalmente que a difusividade de As aumenta com a concentração de dopante, para baixas concentrações de As, e então diminui, para concentrações de As maiores que $3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ à temperatura de 1000°C . Ao contrário do resultado acima, posteriormente Nylandsted Larsen e colaboradores[79] mostraram um rápido aumento na difusividade de As para concentrações de dopante maiores que $2,0 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ à temperatura de 1050°C . Recentemente Solmi e Nobili[80] investigaram a dependência da difusividade de As e P com a concentração de As e P nas temperaturas de 900°C e 1050°C . Estes resultados mostram que a difusividade de As à 1050°C aumentou com a concentração de dopante até $3,5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, e então manteve-se constante para concentrações mais altas. Este resultado é diferente dos outros dois resultados anteriores. Por outro lado a difusividade de As à 900°C diminuiu para concentrações maiores que $2,0 \times 10^{20}$

cm^{-3} , contrariando os resultados de Nylandsted Larsen e colaboradores[79], porém concordando com as medidas de Fair e Weber[78]. Contudo nenhum esforço foi feito para entender essas discrepâncias.

Mathiot e Pfister[81, 82], com o objetivo de entender a difusão de dopante em Si altamente dopado, propuseram um modelo de percolação no qual um aglomerado "infinito" de átomos de As, localizados nos sítios que são quintos vizinhos um do outro, se forma na rede do Si, quando a concentração de As excede $2,0 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. Neste aglomerado o sítio terceiro vizinho de um dado átomo de As é também segundo vizinho de outro átomo de As, e conseqüentemente a vacância (V) pode se mover livremente de um átomo de As para outro devido a uma diminuição da barreira de migração. O modelo de percolação foi empregado para explicar o aumento da difusão de As e P em Si altamente dopado[79]. Entretanto, esta explicação para o aumento da difusão de As com a concentração supõe explicitamente o mecanismo de troca As-V sem considerar os detalhes da interação entre As e V. Posteriormente, Ramammoorthy e Pantelides[83] notaram que este modelo não era consistente com o fato do aumento na difusão causar a formação de aglomerados As_mV_n . A formação desses aglomerados quebraria a rede de percolação e inibiria o aumento na difusão. Eles, então, sugeriram que o complexo As_2V teria uma mobilidade alta o suficiente para explicar o aumento na difusão.

Simulações atomísticas também forneceram resultados divergentes. Dunham e Wu[84] realizaram simulações de Monte Carlo Cinético e obtiveram uma boa concordância com os resultados experimentais de Nylandsted Larsen e colaboradores[79], ou seja, a difusão de As aumenta em altas concentrações. Eles usaram como hipótese um potencial atrativo simples As-V que decresce linearmente com a separação entre As e V. List e Ryssel[85] recentemente, também utilizando método de Monte

Carlo Cinético, mostraram que o aumento da difusão de As observado não pode ser reproduzido empregando-se potenciais atrativos As-V. Eles atribuíram as discrepâncias entre seus resultados e os de Dunham e Wu[84] ao tempo pequeno de simulação utilizado por estes últimos autores. Uma boa concordância com os resultados experimentais poderia ser obtida, entretanto, com um modelo utilizando uma interação As-V não-ligante. Isto é claramente contrário a resultados de primeiros princípios que mostram a existência de uma atração As-V com uma energia de ligação de 1, 2 eV[86, 87, 88, 89].

Recentemente Xie e Chen[89], utilizando cálculos de primeiros princípios, estudaram a interação As-V com o objetivo de explicar a difusão de As em Si altamente dopado. Eles mostraram que a interação As-V é afetada por outros átomos de As localizados em sítios que podem ir até nonos vizinhos do par As-V. A redistribuição de As é rapidamente acelerada quando dois átomos de As se posicionam em sítios que são quintos ou sextos vizinhos um do outro, confirmando e estendendo o modelo de percolação. Eles sugerem que o aumento da difusão em Si altamente dopado ocorre em um período curto de tempo, seguido pela formação de complexos As_2V . Contrário ao resultado de Ramammoorthy e Pantelides[83], Xie e Chen[89] mostram que o complexo As_2V é pouco móvel devido a alta barreira de migração. E ainda, eles sugerem que a difusão e a formação de aglomerados de As em Si altamente dopado são processos dependentes do tempo. Concentrações altas de dopantes aumentam a difusividade no estágio inicial de *annealing*, mas também aumentam a possibilidade de formar aglomerados menos móveis, como por exemplo o As_2V . Portanto, a duração de tempo da medida resulta em diferentes dependências da difusividade com a concentração de dopante.

Nosso objetivo consiste em estudar a dependência do coeficiente de difusão de

As em Si com a concentração de As, através de simulações de Monte Carlo Cinético utilizando barreiras de migração calculadas através de métodos de primeiros princípios por Xie e Chen[88, 89]. Analisamos esta dependência em duas aproximações: (1) em que a interação As-V é restrita ao anel formado por seis sítios substitucionais na rede do Si, não sendo afetada por átomos de As fora do anel; (2) em que as interações As-V e As-As se estendem até os sextos vizinhos. A seguir faremos uma exposição do método de Monte Carlo Cinético e do algoritmo utilizado na implementação do método.

6.2 O método de Monte Carlo Cinético

O método de Monte Carlo (MC) é utilizado como uma ferramenta computacional em muitas áreas da física. Na investigação das propriedades de equilíbrio, as simulações de MC podem ser utilizadas para gerar as configurações estruturais mais importantes estatisticamente. O algoritmo frequentemente utilizado é o de Metrópolis que pode ser descrito como: a partir de uma configuração inicial, gera-se uma nova configuração, por exemplo, dando um pequeno deslocamento a um átomo em uma simulação atomística. A nova configuração é aceita se sua energia for menor que a energia da configuração original. Se sua energia for maior que a energia da configuração original, a nova configuração é aceita com probabilidade $\exp[-(E_f - E_i)/k_B T]$, onde E_f e E_i são as energias da nova configuração e da original, respectivamente. No estudo de propriedades de equilíbrio, a sequência de configurações geradas não precisa corresponder à evolução real do sistema na direção do estado de mais baixa energia, e o problema de converter o passo de Monte Carlo em tempo real t_r não é possível. Para estudarmos a evolução temporal de um sistema de muitas partículas interagentes

poderíamos lançar mão do método de dinâmica molecular (MD). Contudo, nos processos de difusão envolvendo um número muito grande de átomos, a escala de tempo é muito longa para as simulações de MD. Além disso as barreiras de migração de um sítio para outro vizinho são da ordem de 1 eV, e seria praticamente impossível, do ponto de vista computacional, uma simulação de MD tradicional onde ocorresse um número muito grande dessas migrações. Contudo o método de Monte Carlo Cinético (KMC) implementado por Kang e Weinberg[90] e depois Fichthorn e Weinberg[91] tem sido utilizado para descrever a difusão de átomos adsorvidos em superfícies, e tem fornecido bons resultados. No estudo do comportamento dinâmico de um sistema de muitas partículas interagentes, a sequência de configurações geradas pelo método de KMC deve corresponder estatisticamente à evolução temporal do sistema, e é importante saber como converter o passo de KMC em t_r neste caso.

Em uma interpretação dinâmica, o método de MC fornece uma solução numérica para a equação Mestra

$$\frac{\partial P(c_i, t)}{\partial t} = \sum_{c_f} w(c_f \rightarrow c_i) P(c_f, t) - \sum_{c_i} w(c_i \rightarrow c_f) P(c_i, t), \quad (6.1)$$

onde c_i e c_f são estados sucessivos do sistema, $P(c, t)$ é a probabilidade do sistema estar no estado c no instante t , e $w(c_f \rightarrow c_i)$ é a probabilidade por unidade de tempo de ocorrer uma transição do estado c_f para o estado c_i . A solução da equação Mestra é alcançada computacionalmente escolhendo-se aleatoriamente uma entre as várias transições possíveis para o sistema, e aceitando a transição escolhida com uma probabilidade apropriada. A cada transição aceita o tempo é incrementado por um valor τ . No estado estacionário, a derivada temporal da equação 6.1 é igual a zero e a soma sobre todas as transições para um estado c particular é igual a soma de todas

as transições partindo de um estado c . Além disso, o critério de Balanço Detalhado

$$w(c_f \rightarrow c_i) P(c_f, eq) = w(c_i \rightarrow c_f) P(c_i, eq), \quad (6.2)$$

onde

$$P(c, eq) = Z^{-1} \exp\left[\frac{-H(c)}{k_B T}\right] \quad (6.3)$$

deve ser satisfeito para cada par de trocas, de forma que as probabilidades de transição possam ser construídas garantindo que o sistema atingirá o equilíbrio térmico consistente com a hamiltoniana do sistema. Na equação 6.3 Z é a função de partição do sistema e H a hamiltoniana. Entretanto o critério de Balanço Detalhado não especifica unicamente essas probabilidades. Para o estudo de propriedades estáticas de um sistema utilizam-se usualmente as equações 6.2 e 6.3 junto com a necessidade do procedimento de amostragem ser suficientemente aleatório para evitar tendências estatísticas. Propriedades dinâmicas requerem o estabelecimento de uma relação bem definida entre o passo de KMC e as probabilidades de transição. Essa relação pode ser estabelecida e implementada uma vez que as probabilidades de transição sejam formuladas como taxas com significado físico, através da teoria dos processos de Poisson.

Em uma interpretação dinâmica do método de MC, podemos supor que a resolução temporal é numa escala tal que nunca ocorrem dois eventos simultaneamente. Uma vez que fazemos essa suposição, a tarefa do algoritmo de MC é criar uma sequência cronológica de eventos distintos separados por determinados intervalos de tempo inter-eventos. Sendo que a dinâmica microscópica, que fornece os tempos exatos dos vários eventos não é modelada nesta abordagem, a cadeia de eventos e intervalos de tempo inter-eventos correspondentes deve ser construída a partir de distribuições

de probabilidade, pesando-se apropriadamente todas as possíveis transições. As distribuições que governam as transições e os tempos inter-eventos permitidos para o sistema em um dado instante t podem ser extraídos de considerações completamente consistentes com um modelo mesoscópico. Em um nível mesoscópico, supõe-se que a totalidade de influências microcópicas por detrás das várias transições possíveis do sistema resulta em certos eventos $E \equiv \{e_1, e_2, \dots, e_n\}$ que podem ser caracterizados pelas taxas de transições $R \equiv \{\Gamma^1, \Gamma^2, \dots, \Gamma^n\}$. Na falta de detalhes microscópicos, pode-se supor que uma transição particular possível no instante t pode potencialmente ocorrer a qualquer instante $t + \Delta t$ com uma probabilidade uniforme que é baseada na respectiva taxa de transição, e é independente dos eventos que ocorreram antes do instante t . Considere, como exemplo, o processo com dois estados representando transições de "ida" e "volta". Adotando a definição de probabilidade como uma frequência, a taxa média Γ da transição de "ida" (que torna-se intermitentemente possível pela transição de "volta") pode ser interpretada como uma densidade temporal de eventos. Escolhendo-se pequenos intervalos de tempo idênticos δ de um incremento de tempo grande, $\Delta t = n\delta$, a taxa média é a razão entre o número de intervalos de tempo contendo eventos n_δ e o número de intervalos escolhidos n por unidade de tempo δ no limite $\delta \rightarrow 0$ e $n \rightarrow \infty$,

$$\Gamma = \lim_{\delta \rightarrow 0, n \rightarrow \infty} \frac{n_\delta}{\Delta t}. \quad (6.4)$$

No limite $\delta \rightarrow 0$, cada intervalo conterá no máximo um evento. Além disso, cada intervalo de tempo possui uma probabilidade $\Gamma\delta$ de conter um evento. Seja $N_{e,\Delta t}$ a variável que representa o número de eventos que devem ocorrer dentro de um intervalo de tempo Δt . Então, a probabilidade de que n_e eventos ocorrerão no intervalo de

tempo Δt é

$$P(N_{e,\Delta t} = n_e) = \binom{n}{n_e} (\Gamma\delta)^{n_e} (1 - \Gamma\delta)^{n-n_e} \quad (6.5)$$

e, no limite $\delta \rightarrow 0$,

$$P(N_{e,\Delta t} = n_e) = \frac{(\Gamma\Delta t)^{n_e}}{n_e!} \exp(-\Gamma\Delta t). \quad (6.6)$$

Da equação 6.6, o número esperado de eventos que ocorrem em um intervalo de tempo Δt é

$$\langle N_{e,t} \rangle = \Gamma\Delta t \quad (6.7)$$

As equações 6.4-6.6 caracterizam um processo de Poisson. Pode-se demonstrar que processos de Poisson são consistentes com a equação Mestra. A consequência mais significativa do fato de estarmos tratando com um processo de Poisson é a caracterização da densidade de probabilidade de tempo t_e entre eventos sucessivos,

$$f_{t_e}(t) = \Gamma \exp(-\Gamma t). \quad (6.8)$$

A partir da densidade de probabilidade, o intervalo de tempo médio entre eventos sucessivos é calculado com

$$\langle t_e \rangle = \frac{1}{\Gamma}. \quad (6.9)$$

Uma característica importante dos processos de Poisson é que um *ensemble* de processos de Poisson independentes pode ser considerado como um único processo de Poisson, tal que as propriedades estatísticas do *ensemble* podem ser formuladas em termos de uma dinâmica de processos individuais. Considerando N processos de Poisson independentes de "ida" e "volta", cada um com uma taxa finita Γ^i , seja $N_{eo,\Delta t}$

a variável que representa todos os eventos possíveis no *ensemble* que ocorreram dentro de um intervalo de tempo Δt . A quantidade $N_{eo,\Delta t}$ é então a soma das variáveis que representam o número de eventos que ocorreram em cada processo individual,

$$N_{eo,\Delta t} = \sum_{i=1}^N N_{ei,\Delta t}. \quad (6.10)$$

A probabilidade de ocorrer $N_{eo,\Delta t}$ eventos no intervalo de tempo Δt é dado pelo produto das probabilidades características dos processos individuais,

$$P(N_{eo,\Delta t}) = P(N_{e1,\Delta t}) \times P(N_{e2,\Delta t}) \times \dots \times P(N_{eN,\Delta t}), \quad (6.11)$$

e a probabilidade de ocorrer n_e eventos caracterizando toda a distribuição de eventos é dada pela equação:

$$P(N_{eo,\Delta t} = n_e) = \frac{(R\Delta t)^{n_e}}{n_e!} \exp(-R\Delta t), \quad (6.12)$$

onde

$$R = \sum_{i=1}^N \Gamma^i. \quad (6.13)$$

A densidade de probabilidade de tempo t_e entre eventos sucessivos,

$$f_{t_e}(\tau) = R \exp(-R\tau). \quad (6.14)$$

6.3 Implementação do método de KMC

Considere um sistema de muitas partículas interagentes, e todas as k possíveis transições e suas respectivas taxas $R \equiv \{\Gamma^1, \Gamma^2, \dots, \Gamma^k\}$ que são formuladas de forma consistente com a dinâmica de migração da partículas em uma dada superfície de energia potencial. A idéia central do método de KMC é descrever processos estocásticos

(tal como a difusão de impurezas em uma rede cristalina) a partir de processos atômicos que ocorrem em escalas de tempo microscópicas, descritos por taxas usualmente dadas por

$$\Gamma^j = \Gamma_0^j \exp \left(-\frac{E_b^j}{k_B T} \right), \quad (6.15)$$

onde Γ_0^j é a frequência efetiva de tentativa do evento j , e E_b^j é a barreira de energia que precisa ser vencida para que o evento j ocorra. A Teoria do Estado de Transição (TST)[92] permite o cálculo da frequência de tentativa efetiva Γ_0^j dentro da aproximação harmônica através da relação:

$$\Gamma_0^j = \frac{\prod_{i=1}^{3N} \nu_i}{\prod_{i=1}^{3N-1} \nu_i^*}, \quad (6.16)$$

onde ν_i e ν_i^* são as frequências dos modos normais do sistema com o átomo que está migrando no sítio de equilíbrio e com o átomo no ponto de sela. O denominador da equação 6.16 contém o produto de $3N-1$ frequências normais, pois para um átomo no ponto de sela um dos modos descreve o movimento do átomo em direção do sítio final e possui uma frequência imaginária. Deve-se notar que neste procedimento evita-se o cálculo explícito de tentativas sem sucesso, e as simulações de KMC podem descrever, portanto, fenômenos de escalas de tempo de segundos. Além disso, podemos tratar sistemas muito grandes (10^6 átomos) sem muitas dificuldades. O algoritmo básico da simulação de KMC pode ser esquematizado nos seguintes passos:

(1) determinação de todos os processos j possíveis de ocorrer na atual configuração do sistema;

(2) cálculo da taxa total

$$R = \sum_j \Gamma^j, \quad (6.17)$$

onde a soma é sobre todos os processos possíveis;

(3) sorteio de um número ρ no intervalo $(0, 1]$;

(4) procura pelo número l para o qual

$$\sum_{j=1}^{l-1} \Gamma^j \leq \rho R < \sum_{j=1}^l \Gamma^j; \quad (6.18)$$

(5) realização do processo l ;

(6) atualização do tempo real $t_n = t_{n-1} + \Delta t$, onde t_n é o tempo atualizado, t_{n-1} é tempo anterior decorrido até a ocorrência do processo l , e

$$\Delta t = -\frac{\ln(\rho)}{R}; \quad (6.19)$$

(7) volta ao passo 1.

Note que de acordo com o algoritmo descrito acima, estatisticamente, os eventos selecionados são os de maior taxa de transição.

Simulações de KMC foram realizadas para estudar crescimento de semicondutores[93, 94, 95] e metais[96, 97]. Entretanto, geralmente esses estudos são baseados em severas aproximações. Por exemplo, as barreiras de migração são determinadas indiretamente por ajustes de resultados experimentais. Assim, a ligação entre esses parâmetros e a natureza microscópica dos processos é duvidosa. Frequentemente, mesmo a estrutura é tratada incorretamente, ou seja, as simulações são feitas em redes quadradas simples enquanto que os sistemas de interesse têm estruturas *fcc* ou *bcc*. Apesar dessas aproximações, estes estudos têm fornecido bons resultados qualitativos. A próxima abordagem seria utilizar métodos semi-empíricos para obter as barreiras de migração para as simulações de KMC. Melhor ainda seria obter as barreiras de migração por métodos de primeiros princípios. E esta é a nossa abordagem. A partir dos cálculos de primeiros princípios de Xie e Chen[88, 89], implementamos o método de KMC para

o estudo da difusão de As em Si. A seguir descreveremos os processos envolvidos na migração de As na rede do Si assistida por vacância e as barreiras obtidas por Xie e Chen[88, 89].

6.4 Barreiras de migração de As em Si

É conhecido que a difusão de As em Si é mediada por vacâncias [77]. Considere uma vacância se movendo próxima a um átomo de As na rede do Si. Xie e Chen[88] calcularam a energia potencial do par As-V em função da distância As-V ao longo do anel formado por seis sítios substitucionais na rede do Si, como mostrado na figura 6.1. Para o As se mover na rede do Si uma vacância deve sair do sítio 1 e passar para o sítio 2 (0,92 eV), passar de 2 para 3 (0,35 eV), voltar para o sítio 2 (0,23 eV) e depois 1 (0,08 eV) pelo outro lado do anel, e assim por diante. A energia de troca $\text{As} \leftrightarrow \text{V}$ é 0,55 eV, e a energia de migração da vacância em Si é de 0,31 eV. Neste caso Xie e Chen[88] consideraram somente a interação As-V no anel.

Em um trabalho posterior Xie e Chen[89] estendem o estudo da interação As-V até os sextos vizinhos e calculam o efeito da presença de um outro átomo de As, na quinta e na sexta vizinhança, na migração da vacância. Estes resultados estão representados nas figuras 6.2 e 6.3. Podemos observar a diminuição da barreira para a vacância ir do sítio 1 para o sítio 2 (0,10 eV) quando dois átomos de As são quintos vizinhos um do outro e a vacância é primeiro e segundo vizinho dos átomos de As. Note, porém, que a barreira de troca $\text{As} \leftrightarrow \text{V}$ diminui para 0,45 eV e 0,50 eV quando os átomos de As são quintos e sextos vizinhos um do outro respectivamente. Xie e Chen[89] também fornecem resultados para a migração do complexo As_2V , apresentados na figura 6.4, porém não fazem referência às barreiras relativas ao processo de formação do complexo

Figura 6.1: Na parte superior da figura representamos várias separações As-V ao longo do anel formado por seis sítios substitucionais. Os sítios são projetados no plano (111). Os círculos cheios e vazios representam sítios em camadas diferentes. Os números 1, 2 e 3 correspondem aos primeiros vizinhos, segundos vizinhos e terceiros vizinhos do As, respectivamente. Na parte inferior da figura apresentamos a curva de energia potencial do complexo As-V em função da distância As-V.

As₂V. Deve-se observar, também, que o número de processos possíveis é muito maior que o número de processos para os quais Xie e Chen realizaram os cálculos. Isto implica na perda de informação de processos que podem ser importantes na difusão de As em Si, como por exemplo a formação do complexo As₂V.

Dessa forma estudaremos a difusão de As em Si em dois casos: (1) utilizando um conjunto menor de barreiras, onde somente a interação As-V no anel é levada em conta; (2) utilizando um conjunto maior de barreiras, onde são consideradas as interações As-V e As-As até os sextos vizinhos. Para todos os processos de migração da vacância utilizamos os pré-fatores todos iguais a $\Gamma_0 = 10^{13}\text{s}^{-1}$, que é aproximadamente a frequência de Debye, característica das vibrações da rede do Si.

6.5 Resultados para a difusão de As em Si

Primeiramente iremos descrever o comportamento do coeficiente de difusão do As, obtido através do nosso método de KMC, com a concentração de V, para baixas concentrações de As. Isto porque, apesar de estarmos tratando com sistemas de 1 milhão de átomos, a concentração de V é artificialmente grande, mesmo se tivermos uma única vacância no sistema. A concentração de vacância nas condições das experiências realizadas de difusão de As em Si chega a ser no máximo 10^{13} cm^{-3} à uma temperatura de 1200°C [85, 98], que implicaria em uma vacância para cada 10^9 átomos de Si.

Utilizamos uma supercélula cúbica de 512000 átomos, com condições periódicas de contorno, para 2, 4 e 8 vacâncias e 50, 100 e 200 átomos de As, e nas temperaturas de 900K, 1100K e 1300K. Esses números de As correspondem a concentrações de $4,88 \times 10^{18}\text{ cm}^{-3}$, $9,77 \times 10^{18}\text{ cm}^{-3}$ e $1,95 \times 10^{19}\text{ cm}^{-3}$, respectivamente, já que para o

Figura 6.2: Na parte superior da figura são representados os sítios atômicos ao redor da vacância nos anéis formados por seis sítios. Os primeiros vizinhos são representados por 1, os segundos por 2, e assim por diante. Na parte inferior da figura apresentamos a curva de energia potencial do complexo As-V em função da separação As-V com (curva inferior) e sem (curva superior) situado em 5 (quinto vizinho).

Figura 6.3: Na parte superior da figura são representados os sítios atômicos ao redor da vacância nos anéis formados por seis sítios. Os primeiros vizinhos são representados por 1, os segundos por 2, e assim por diante. Na parte inferior da figura apresentamos a curva de energia potencial do complexo As-V em função da separação As-V com (curva inferior) e sem (curva superior) situado em 6 (sexto vizinho).

Figura 6.4: Curva de energia do complexo As_2V para a migração da vacância no anel.

Si cristalino temos 5×10^{22} átomos/ cm^{-3} . A inicialização das posições das vacâncias e dos átomos de As é feita de modo aleatório mas tomando-se o cuidado para evitar que uma vacância esteja na primeira, na segunda ou na terceira camada de vizinhos de outra vacância, representando uma repulsão V-V. Isto também é feito com o As, porém nenhuma restrição é feita à distância As-V. O cálculo do coeficiente de difusão do As é feito tomando a relação

$$D = \frac{1}{6t} \sum_{i=1}^N \langle (\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0))^2 \rangle, \quad (6.20)$$

onde $\mathbf{r}_i(t)$ é a posição do i -ésimo átomo de As no instante t , a soma é feita sobre todos os átomos de As, e $\langle \dots \rangle$ representa uma média em um *ensemble*. No nosso caso, para calcular esta média realizamos 5 simulações nas mesmas condições e checamos se a magnitude do desvio padrão não era superior a 5% do valor do coeficiente de difusão médio. No cálculo de $\mathbf{r}_i(t)$ tomamos o cuidado de levar em conta os casos em que um átomo sai da supercélula por um lado e entra do lado oposto. Nas figuras 6.5, 6.6 e

6.7 apresentamos os gráficos de $\langle R^2 \rangle = \sum \langle (\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0))^2 \rangle$ em função do tempo para diferentes concentrações de V e As nas temperaturas de 900K, 1100K e 1300K.

Em cada gráfico, fixamos o número de As e a temperatura para número de vacâncias igual a 2, 4 8. Se em um gráfico, tomarmos um valor fixo de $\langle R^2 \rangle = \sum \langle (\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0))^2 \rangle$, temos as seguintes igualdades:

$$\begin{aligned} D_4 t_4 &= D_2 t_2; \\ D_8 t_8 &= D_4 t_4; \\ D_8 t_8 &= D_2 t_2, \end{aligned} \quad (6.21)$$

ou ainda,

$$\begin{aligned} D_4 &= \frac{t_2}{t_4} D_2; \\ D_8 &= \frac{t_4}{t_8} D_4; \\ D_8 &= \frac{t_2}{t_8} D_2, \end{aligned} \quad (6.22)$$

onde D_n e t_n é o valor do coeficiente de difusão e do tempo de simulação para n vacâncias, e para um dado $\langle R^2 \rangle$ fixo. Se o coeficiente de difusão obtido pelas simulações de KMC for diretamente proporcional ao número de vacâncias n utilizado, temos que:

$$\begin{aligned} \frac{t_2}{t_4} &\rightarrow 2; \\ \frac{t_4}{t_8} &\rightarrow 2; \\ \frac{t_2}{t_8} &\rightarrow 4. \end{aligned} \quad (6.23)$$

Na figura 6.8 apresentamos o gráfico de $\frac{t_2}{t_4}$, $\frac{t_4}{t_8}$, $\frac{t_2}{t_8}$ em função da temperatura e da concentração de As. Os valores médios $\left\langle \frac{t_2}{t_4} \right\rangle$, $\left\langle \frac{t_4}{t_8} \right\rangle$ e $\left\langle \frac{t_2}{t_8} \right\rangle$ obtidos são 1,97, 1,98 e 3,98, respectivamente. Ou seja, este resultado nos mostra que a concentração

Figura 6.5: Gráfico de $\langle R^2 \rangle = \sum \langle (\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0))^2 \rangle$ em função do tempo de simulação t_s na temperatura de 900K para o caso da interação As-V somente no anel.

Figura 6.6: Gráfico de $\langle R^2 \rangle = \sum \langle (\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0))^2 \rangle$ em função do tempo de simulação t_s na temperatura de 1100K para o caso da interação As-V somente no anel.

Figura 6.7: Gráfico de $\langle R^2 \rangle = \sum \langle (\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0))^2 \rangle$ em função do tempo de simulação t_s na temperatura de 1300K para o caso da interação As-V somente no anel.

artificialmente grande de vacâncias faz com que os átomos de As percorram uma distância maior, em um dado intervalo de tempo, do que ele realmente percorreria se tivéssemos uma concentração próxima a das condições experimentais. Isto nos permite reescalar o tempo nas simulações de KMC e relacionar o tempo real t_r com o tempo de simulação t_s pela seguinte expressão:

$$t_r = \frac{n_{v,s}}{n_v} t_s, \quad (6.24)$$

onde $n_{v,s}$ é a concentração artificial de vacâncias, que no nosso caso é da ordem de 10^{17} cm^{-3} , e n_v é a concentração de equilíbrio de vacâncias nas condições experimentais e depende da energia de formação da vacância E_f e da temperatura através da relação:

$$\frac{n_v}{N} = \exp\left(\frac{S_f}{k_B}\right) \exp\left(-\frac{E_f}{k_B T}\right) \quad (6.25)$$

onde $N = 5 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ e S_f é a entropia devido à vibração da rede.

Assim, podemos obter o coeficiente de difusão real D_r a partir das seguintes expressões:

$$D_r = \frac{n_v}{n_{v,s}} \frac{1}{6t_s} \sum_{i=1}^N \langle (\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0))^2 \rangle, \quad (6.26)$$

ou

$$D_r = \frac{1}{6t_r} \sum_{i=1}^N \langle (\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0))^2 \rangle. \quad (6.27)$$

Para o conjunto maior de barreiras, em que consideramos interações As-As e As-V até a sexta vizinhança, realizamos o mesmo procedimento de verificar se o coeficiente de difusão obtido na simulação é diretamente proporcional à concentração de vacância. Assim, nas figuras 6.9, 6.10 e 6.11 apresentamos os gráficos de $\langle R^2 \rangle = \sum \langle (\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0))^2 \rangle$ em função do tempo para diferentes concentrações de V e As

Figura 6.8: $\frac{t_2}{t_4}$, $\frac{t_4}{t_8}$, $\frac{t_2}{t_8}$ em função da temperatura e da concentração de As para o caso da interação As-V ser restrita a um anel.

nas temperaturas de 900K, 1100K e 1300K, para o caso em que consideramos o conjunto maior de barreiras. Podemos notar que não há uma mudança visível em relação ao caso em que consideramos a interação As-V restrita a um anel.

Na figura 6.12 apresentamos o gráfico de $\frac{t_2}{t_4}$, $\frac{t_4}{t_8}$, $\frac{t_2}{t_8}$ em função da temperatura e da concentração de As. Os valores médios $\left\langle \frac{t_2}{t_4} \right\rangle$, $\left\langle \frac{t_4}{t_8} \right\rangle$ e $\left\langle \frac{t_2}{t_8} \right\rangle$ obtidos são 1,97, 1,94 e 3,81, respectivamente. A diferença entre esses valores e os valores esperados é no máximo 5%. Este resultado também nos permite reescalar o tempo nas simulações de KMC e relacionar o tempo real t_r com o tempo de simulação t_s pela seguinte expressão:

$$t_r = \frac{n_{v,s}}{n_v} t_s, \quad (6.28)$$

para o caso do conjunto maior de barreiras.

É importante ressaltar que no momento em que reescalamos o tempo de simulação t_s para obtermos o tempo real t_r já estamos embutindo na simulação a energia de formação da vacância, pois ela está diretamente relacionada com a concentração de equilíbrio pela equação 6.25. Deve-se observar que a concentração de vacâncias depende da temperatura. Assim, para cada temperatura teremos uma concentração de vacâncias n_v diferente. Resultados experimentais[85, 98] mostram que a concentração de equilíbrio de vacâncias n_v à temperatura de 1200°C (1473K) é $5 \times 10^{12} \text{cm}^{-3}$. Utilizando a equação 6.25 e o valor da energia de formação da vacância $E_f = 3,6$ eV obtido através de cálculos de primeiros princípios [88], obtemos, para a entropia devido à vibração da rede, o valor $S_f = 6,30k_B$. Assim, podemos obter a concentração de equilíbrio de vacâncias n_v para cada temperatura T .

A partir daí, sabendo como relacionar o coeficiente de difusão obtido da simulação D_s com o coeficiente de difusão real D_r , passamos a estudar o comportamento do coeficiente de difusão D_r com a temperatura e com a concentração de As para uma

Figura 6.9: Gráfico de $\langle R^2 \rangle = \sum \langle (\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0))^2 \rangle$ em função do tempo de simulação t_s na temperatura de 900K para o caso da interação As-As até a sexta vizinhança.

Figura 6.10: Gráfico de $\langle R^2 \rangle = \sum \langle (\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0))^2 \rangle$ em função do tempo de simulação t_s na temperatura de 1100K para o caso da interação As-As até a sexta vizinhança.

Figura 6.11: Gráfico de $\langle R^2 \rangle = \sum \langle (\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0))^2 \rangle$ em função do tempo de simulação t_s na temperatura de 1300K para o caso da interação As-As até a sexta vizinhança.

Figura 6.12: $\frac{t_2}{t_4}$, $\frac{t_4}{t_8}$, $\frac{t_2}{t_8}$ em função da temperatura e da concentração de As para o caso em que consideramos a interação As-As e As-V até a sexta vizinhança.

comparação com os resultados experimentais. Para isso utilizamos uma supercélula cúbica de 10^6 átomos, fixando o número de vacâncias em 10, e variando a concentração de As para temperaturas entre 1000K e 1400K. Note que apesar do número de vacâncias ser fixo, o fator que relaciona o tempo real t_r com o tempo de simulação t_s (equação 6.28) depende da temperatura através da concentração de equilíbrio n_v . Na figura 6.13 apresentamos gráficos de D_r em função de t_r para concentrações de As de $2,5 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ e $2,0 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$, para os dois casos: em (a) e (b) a interação As-V se restringe a um anel; em (c) e (d) as interações As-As e As-V se estendem até os sextos vizinhos. Podemos observar nos gráficos que a escala de tempo vai até valores da ordem de 10^2s .

Para o estudo do coeficiente difusão D_r do As em função da concentração de As realizamos simulações de KMC com 200, 500, 1000, 2000, 3000 e 4000 átomos de As que correspondem a concentrações de $1,0 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$, $2,5 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$, $5,0 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$, $1,0 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$, $2,0 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ e $2,5 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$, respectivamente, nas temperaturas de 1173K (900°C) e 1323K (1050°C). Os resultados estão representados na figura 6.14 junto com os resultados experimentais extraídos dos trabalhos de Solmi e colaboradores[80] e Nylandsted Larsen e colaboradores[79]. Nossos resultados indicam uma variação desprezível do coeficiente de difusão D_r com a concentração de As, ao contrário dos resultados experimentais. Porém, a diferença entre os coeficientes de difusão D_r por nós obtidos através do método de KMC e os coeficientes de difusão obtidos experimentalmente é relativamente pequena, se considerarmos a quantidade de informações utilizadas como entrada no método de KMC. Além disso, a diferença em estendermos a interação As-V e incluirmos uma interação As-As até os sextos vizinhos é desprezível.

Na figura 6.15 apresentamos um gráfico da dependência de D_r com a temperatura

Figura 6.13: Gráficos de D_r em função de t_r utilizando uma supercélula cúbica de 1 milhão de átomos para concentrações de As de $2,5 \times 10^{19}\text{cm}^{-3}$ e $2,0 \times 10^{20}\text{cm}^{-3}$, para os dois casos: em (a) e (b) a interação As-V se restringe a um anel; em (c) e (d) as interações As-As e As-V se estendem até os sextos vizinhos.

Figura 6.14: Gráfico do coeficiente de difusão D_r em função da concentração de As para as temperaturas de 1173K (900°C) e 1323K (1050°C). Também estão representados os resultados experimentais extraídos dos trabalhos de Solmi[80] e colaboradores e Nylandsted Larsen e colaboradores[79]. As-V and corresponde ao caso em que a interação As-V se restringe a um anel, e As-As corresponde ao caso em que as interações As-As e As-V se estendem até os sextos vizinhos.

para concentrações de As de $2,5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ e $2,0 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, junto com o resultado de Fahey e colaboradores[77] para baixas concentrações de dopantes. Esta curva pode ser ajustada por uma função do tipo

$$D = D_0 \exp \left(-\frac{Q}{k_B T} \right), \quad (6.29)$$

onde Q é a energia de ativação efetiva, composta da energia de formação da vacância e da energia de migração efetiva, e o fator pré-exponencial D_0 está relacionado com os termos de entropia. Os valores obtidos para Q e D_0 através do método de KMC são 4,72 eV e $4,4 \times 10^5 \text{ cm}^2/\text{s}$, respectivamente. Se subtrairmos a energia de formação da vacância de Q , que é de 3,6 eV[88], obtemos uma energia de migração efetiva de 1,12 eV.

Concluindo, implementamos o método de KMC baseado em barreiras de migração obtidas de cálculos de primeiros princípios para estudar a difusão de As em Si. Apesar do modelo simples utilizado e de um conjunto relativamente pequeno de informações disponíveis para a realização das simulações de KMC, os valores dos coeficientes de difusão de As obtidos através das simulações de KMC são da mesma ordem de grandeza que os valores experimentais. O fato de não observarmos uma variação do coeficiente de difusão com a concentração de dopante ao incluirmos as interações As-V e As-As até os sextos vizinhos pode ser explicado pelo fato das barreiras de troca As-V serem aproximadamente as mesmas se tomarmos a interação restrita ao anel. As barreiras obtidas pelos cálculos de primeiros princípios são de sistemas neutros, não levando em conta estados de carga dos defeitos. Assim, nosso modelo não inclui nenhum efeito de variação das barreiras com o nível de Fermi, já que para concentrações muito altas de dopantes este efeito pode ser observado.

Figura 6.15: Dependência de D_r com a temperatura, para concentrações de As de $2,5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ e $2,0 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, obtida através do método de KMC para o caso em que a interação AS-V se restringe a um anel e para o caso em que as interações As-V e As-As se estendem até os sextos vizinhos. Também apresentamos os resultados de Fahey e colaboradores.

7

Conclusões

7.1 Vacância em Ge

Realizamos cálculos de primeiros princípios para a vacância em Ge para estudar suas propriedades eletrônicas e estruturais. Nossos resultados mostram que a vacância em Ge possui diferentes estados de carga $(++)$, $(+)$, (0) e $(-)$; $(--)$, com os níveis de transição $(++/+)$, $(+/0)$, $(0/-)$ e $(-/-)$ localizados a 0,03 eV, 0,23 eV, 0,35 eV e 0,41 eV, respectivamente, em relação ao topo da banda de valência. A simetria local depende do estado de carga, sendo T_d no estado de carga $(++)$, D_{2d} nos estados de carga $(+)$ e (0) , e C_{2v} nos estados de carga $(-)$ e $(--)$. Sua estrutura eletrônica é muito semelhante a da vacância em Si, porém, ao contrário do Si, a vacância em Ge não é um sistema de U-efetivo negativo. Nossos cálculos de primeiros princípios resultam em um valor de +0,2 eV para o U-efetivo, que é confirmado por um modelo simples envolvendo uma expansão da energia total em coordenadas simetrizadas. Baseados neste modelo podemos estimar as contribuições de cada modo de distorção para o U-efetivo. No caso do Ge temos $U_v = 0,4$ eV, $U_{A_1} = -0,2$ eV e

$U_E = -0,01$ eV, resultando em um valor de $+0,19$ para o U-efetivo, enquanto que para o Si temos $U_v = 0,4$ eV, $U_{A_1} = -0,3$ e $U_E = -0,2$ eV, resultando em um valor de $-0,10$ eV para o U-efetivo. Isto nos mostra que a principal diferença entre o Ge e o Si é que a contribuição do modo de distorção E é bem menor no Ge do que no Si.

7.2 Superfície Si(001)

Para a superfície Si(001), nossas simulações para a superfície mostram que as imagens de STM de estados vazios dependem sensivelmente da diferença de potencial (ddp) aplicada entre a amostra e a ponta de prova do STM, sendo que a imagem para valores de ddp típicos (1,5 V a 2,0 V) têm sido erroneamente interpretada como resultantes dos orbitais π^* . Nossos resultados mostram que esses orbitais são observados para ddp de até 0,8 eV em acordo com os resultados experimentais recentes, e que acima de 1,0 eV a imagem pode sofrer influência de outros estados de superfície além dos orbitais π^* . Além disso, a imagem de STM de estados vazios para ddp maiores que 1,0 eV diferem qualitativamente das imagens obtidas com ddp menores que 0,8 eV. Nas primeiras aparece um sinal muito fraco, correspondente a um mínimo na corrente de tunelamento, no topo das colunas de dímeros, enquanto que para ddp menores que 0,8 eV um sinal forte aparece no topo das colunas de dímeros, que está associado a uma média temporal da distribuição de carga devido aos orbitais π^* , à medida que o dímero oscila entre duas configurações assimétricas complementares. No caso dos dímeros de Ge sobre a superfície Si(001), nossos resultados sugerem que a configuração energeticamente mais favorável ($\Delta E = 0,0$ eV) é a configuração em que o dímero de Ge situa-se no topo da coluna de dímeros do substrato com sua ligação paralela à ligação dos dímeros do substrato, TOP_{||}. Esta configuração é seguida pela configu-

ração em que a ligação do dímero é perpendicular à ligação dos dímeros do substrato, $TOP_{\perp}$ ($\Delta E = 0,16$ eV). Em seguida, vem a configuração em que o dímero de Ge situa-se entre duas colunas de dímeros com sua ligação paralela à ligação dos dímeros do substrato, $TRO_{\parallel}$ ($\Delta E = 0,29$ eV). E por último, com uma energia relativa bem mais alta ($\Delta E = 1,01$ eV) aparece a configuração em que o dímero de Ge situa-se entre duas colunas de dímeros do substrato, com sua ligação perpendicular à ligação dos dímeros do substrato. Essas diferenças de energia podem estar relacionadas ao fato das configurações em que os dímeros de Ge estão entre duas colunas de dímeros do substrato serem aquelas em que os dímeros de Si ligados ao dímero de Ge são mais perturbados em relação às suas configurações na superfície Si(001), como pode ser observado pelas distâncias de ligação. As imagens de STM de estados cheios e estados vazios para as estruturas $TOP_{\parallel}$ e $TRO_{\parallel}$ obtidas teoricamente concordam qualitativamente bem com as imagens obtidas através de medidas de STM., revelando uma diferença qualitativa entre esses dois dímeros. Para o caso $TOP_{\parallel}$, tanto nas imagens de estados cheios como as de estados vazios, a maior corrente de tunelamento ocorre sobre dímero de Ge, e não se observa diferença muito grande com a polaridade da ddp entre a amostra e a ponta de prova. Já na configuração $TRO_{\parallel}$, a imagem de estados cheios se localiza principalmente nos átomos de Si dos dímeros ligados ao dímero de Ge, formando aproximadamente um anel em torno do dímero de Ge, e a imagem de estados vazios se localiza na região sobre o dímero de Ge como no caso da configuração $TOP_{\parallel}$. Apesar da estrutura $TRO_{\parallel}$ possuir uma energia de 0,29 eV mais alta que a estrutura $TOP_{\parallel}$, ela pode ser a responsável pelo estágio inicial de crescimento de Ge em Si, pois possui um número maior de ligações quebradas na superfície, o que facilitaria a adsorção de um terceiro átomo de Ge nas suas proximidades.

7.3 Defeitos complexos em GaAs

Nossos resultados para os defeitos complexos em GaAs mostram que o par de antiestructuras $\text{As}_{\text{Ga}} + \text{Ga}_{\text{As}} - nn$, em que os antisítios são primeiros vizinhos um do outro é mais energeticamente favorável e apresenta uma estrutura eletrônica muito semelhante à da antiestructura $\text{As}_{\text{Ga}} + \text{Ga}_{\text{As}} - nnn$, onde os antisítios são terceiros vizinhos um do outro. Contudo, a energia de recombinação da antiestructura nn (2,6 eV) é muito menor que a da antiestructura nnn ($\simeq 5,2$ eV), sugerindo que a primeira exista em uma concentração muito menor que a segunda, concordando com os resultados experimentais, que só observam a segunda estrutura. Também analisamos um possível estado metaestável da antiestructura $\text{As}_{\text{Ga}} + \text{Ga}_{\text{As}} - nn$ ao deslocarmos o As_{Ga} na direção [111] afastando-se do Ga_{As} . A curva de energia total em função do deslocamento é muito semelhante ao caso do As_{Ga} isolado. Para os defeitos $\text{V}_{\text{Ga}} + \text{Ga}_{\text{As}} + \text{As}_i$ e $\text{V}_{\text{As}} + \text{As}_{\text{Ga}} + \text{Ga}_i$, nossos resultados mostram que o defeito $\text{V}_{\text{Ga}} + \text{Ga}_{\text{As}} + \text{As}_i - ni$, onde o interstício As_i é primeiro vizinho do Ga_{As} , é instável e se recombina espontaneamente. Já o defeito $\text{V}_{\text{Ga}} + \text{Ga}_{\text{As}} + \text{As}_i - nni$, onde o interstício As_i ocupa o segundo interstício tetraédrico longe do Ga_{As} é estável e pode existir em diferentes estados de carga. O defeito $\text{V}_{\text{As}} + \text{As}_{\text{Ga}} + \text{Ga}_i$ é estável na configuração ni e apresenta uma barreira de recombinação de aproximadamente 0,6 eV. A principal característica desses defeitos é a elevada energia de formação indicando que só podem ser formados diretamente nos processos de irradiação, mas não devem sobreviver ao subsequente processo de *annealing* a altas temperaturas.

7.4 Difusão de As em Si através do método de KMC

Finalmente no capítulo 7 apresentamos resultados de simulações de Monte Carlo Cinético (KMC) para a difusão de As em Si, a partir de resultados de primeiros princípios para as barreiras de migração de um vacância próxima de um ou dois átomos de As na rede do Si. Apesar de nossos resultados não apresentarem uma variação do coeficiente de difusão em função da temperatura, como observada experimentalmente, os valores são muito próximos dos valores experimentais para o coeficiente de difusão. A diferença entre os resultados das simulações e os resultados experimentais pode ser explicada pelo fato de não possuírmos a informação da variação das alturas das barreiras com o nível de Fermi que é dado pela concentração de dopantes. Os resultados utilizados para as barreiras de migração são de cálculos de sistemas neutros, não se levando em conta possíveis estados de carga dos defeitos envolvidos. Contudo, nossos resultados sugerem a viabilidade de se estudar processos dinâmicos, como é o caso da difusão, que envolvem escalas de tempo da ordem de segundos, a partir de informações sobre as barreiras de migração obtidas através de cálculos de primeiros princípios.

7.5 Considerações Gerais

Neste trabalho realizamos estudos teóricos de propriedades eletrônicas e estruturais de defeitos em *bulk* e superfície de semicondutores através de métodos de primeiros princípios. Nossos resultados teóricos permitiram uma comparação direta com resultados experimentais, como no caso das imagens de STM simuladas a partir da

densidade local de estados, e a existência de diferentes estados de carga de defeitos e suas simetrias locais. E ainda, nossos resultados das simulações de KMC utilizando barreiras de migração, obtidas através de cálculos de primeiros princípios, para o estudo de propriedades de sistemas de escalas macroscópicas, revelam a potencialidade desses métodos de primeiros princípios para descrever processos atomísticos que são a base dos fenômenos que ocorrem em sistemas de grande escala. Dessa forma, o estudo de processos de difusão em *bulk*, de crescimento e formação de estruturas maiores como ilhas e *quantum dots* em superfícies começa a ser possível.

Publicações Relacionadas com o Trabalho de Tese

1. **A. Janotti**, A. Fazzio, P. Piquini and R. Mota, Defect complexes in GaAs: First-principles calculations, *Phys. Rev. B*, **56** 13076 (1997).
2. **A. Janotti**, A. Fazzio, P. Piquini and R. Mota, Theoretical Study of Antistructure Defects in GaAs, *Mat. Sci. Forum*, 258-264 975 (1997).
3. **A. Janotti**, A. Fazzio, P. Piquini and R. Mota, Electronic and Structural Properties of Complex Defects in GaAs, *Braz. J. Phys.* **27/A** 110 (1997).
4. **A. Janotti**, A. Fazzio, R. Mota and P. Piquini, Teoretical Study of Defect Complexes Related with Antisites in GaAs, *Rad. Effects & Deffects Sol.*, **146** 65 (1998).
5. **A. Janotti**, A. Fazzio, P. Piquini and R. Mota, Concerted-Exchange Mechanism for Antistructure pair Defects in GaAs, *Sol. Stat. Comm.*, **110** 457 (1999).
6. **A. Janotti**, R. Baierle, Antônio J. R. da Silva, R. Mota and A. Fazzio, Electronic and structural properties of vacancy and self-interstitial defects in germanium, *Physica B* (1999).
7. G. M. Dalpian, **A. Janotti**, A. Fazzio and Antônio J. R. da Silva, Initial Stages of Ge Growth on Si(001): Ad-atoms, Ad-Dimers, and Ad-trimers, *Physica B* (1999).

8. A. Fazzio, **A. Janotti**, Antônio J. R. da Silva and R. Mota, Microscopic Picture of the Single Vacancy in Germanium, (Rapid Comm.) Phys. Rev. B (1999).
9. **A. Janotti**, Antônio J. R. da Silva, , and A. Fazzio, *Ab Initio* Study of Ge Ad-dimers on the Si(001) Surface, Submetido para publicação.

Bibliografia

- [1] P. Hohenberg and W. Kohn. *Phys. Rev. B*, **136**, 864 (1964).
- [2] W. Kohn and L. J. Sham. *Phys. Rev. A*, **140**, 1133 (1965).
- [3] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias, and J. D. Joannopoulos. *Rev. Mod. Phys.*, **64**, 1045 (1992).
- [4] J. Ihm. *Rep. Prog. Phys.*, **51**, 105 (1988).
- [5] D. M. Ceperley and B. J. Alder. *Phys. Rev. Lett.*, **45**, 566 (1980).
- [6] J. P. Perdew and A. Zunger. *Phys. Rev. B*, **23**, 5048 (1981).
- [7] B. J. Austin, V. Heine, and L. J. Sham. *Phys. Rev.*, **127**, 276 (1962).
- [8] W. E. Pickett. *Comp. Phys. Rep.*, **9**, 115 (1988).
- [9] J. C. Phillips and L. Kleinman. *Phys. Rev.*, **116**, 287 (1959).
- [10] C. Herring. *Phys. Rev.*, **57**, 1169 (1940).
- [11] D. R. Hamann, M. Schlüter, and C. Chiang. *Phys. Rev. Lett.*, **43**, 1494 (1979).
- [12] G. P. Kerker. *J. Phys. C*, **13**, 189 (1980).

- [13] N. Troullier and J. L. Martins. *Phys. Rev. B*, **32**, 8412 (1985).
- [14] D. R. Hamann. *Phys. Rev. B*, **40**, 2980 (1979).
- [15] N. Troullier and J. L. Martins. *Phys. Rev. B*, **43**, 1993 (1991).
- [16] L. Kleinman and D. M. Bylander. *Phys. Rev. Lett.*, **48**, 1425 (1982).
- [17] J. Ihm, A. Zunger, and M. L. Cohen. *J. Phys. C*, **12**, 4409 (1979).
- [18] R. Car and M. Parrinello. *Phys. Rev. Lett.*, **55**, 2471 (1985).
- [19] M. C. Payne, J. D. Joannopoulos, D. C. Allan, M. P. Teter, and D. H. Vanderbilt. *Phys. Rev. Lett.*, **56**, 2656 (1986).
- [20] M. Bockstedte, A. Kley, J. Neugebauer, and M. Scheffler. *Comput. Phys. Commun.*, **107**, 187 (1997).
- [21] R. P. Feynman. *Phys. Rev.*, **56**, 340 (1939).
- [22] A. Baldereschi. *Phys. Rev. B*, **7**, 5212 (1973).
- [23] D. J. Chadi and M. L. Cohen. *Phys. Rev. B*, **8**, 5747 (1973).
- [24] H. J. Monkhorst and J. D. Pack. *Phys. Rev. B*, **13**, 5188 (1973).
- [25] G. Makov, R. Shah, and M. C. Payne. *Phys. Rev. B*, **53**, 15513 (1966).
- [26] M. J. Puska, S. Pöykkö, M. Pesola, and R. M. Nieminen. *Phys. Rev. B*, **58**, 1318 (1998).
- [27] G. D. Watkins and J. R. Troxell. *Phys. Rev. Lett.*, **7**, 593 (1980).

- [28] G. D. Watkins. In B. Henderson and A. E. Hughes, editors, *Defects and Their Structure in Non-metallic Solids*, page 203. Plenum, New York, (1976).
- [29] G. D. Watkins. Vacancy in silicon. In S. T. Pantelides, editor, *Deep Centers in Semiconductors*, page 147. Gordon and Breach, New York, (1986).
- [30] G. A. Baraff and M. Schlüter. *Phys. Rev. Lett.*, **41**, 8922 (1978).
- [31] G. A. Baraff, E. O. Kane, and M. Schlüter. *Phys. Rev. Lett.*, **43**, 956 (1979).
- [32] G. A. Baraff, E. O. Kane, and M. Schlüter. *Phys. Rev. B*, **21**, 3563 (1980).
- [33] G. A. Baraff, E. O. Kane, and M. Schlüter. *Phys. Rev. B*, **21**, 5662 (1980).
- [34] P. W. Anderson. *Phys. Rev. Lett.*, **34**, 953 (1975).
- [35] W. G. Wyckoff. *Crystal structures*. New York, 2nd ed. edition.
- [36] C. Kittel. *Introduction to Solid State Physics*. New York, 7th ed. edition.
- [37] I. N. Remediakis and E. Kaxiras. *Phys. Rev. B*, **59**, 5536 (1999).
- [38] D. B. Laks, C. G. Van de Walle, G. F. Newmark, P. E. Blochl, and S. T. Pantelides. *Phys. Rev. B*, **45**, 10965 (1992).
- [39] M. Lannoo and J. Bourgoin. In M. Cardona, P. Fulde, and H. J. Quiesser, editors, *Point Defects in Semiconductors I*. Springer-Verlag, New York, (1981).
- [40] M. Lannoo and J. Bourgoin. In M. Cardona, P. Fulde, and H. J. Quiesser, editors, *Point Defects in Semiconductors II*. Springer-Verlag, New York, (1983).
- [41] M. Lannoo and A. M. Stoneham. *J. Phys. Chem. Solids*, **29**, 1987 (1968).

- [42] F. P. Larkins and A. M. Stoneham. *J. Phys. C*, **4**, 143 (1971).
- [43] S. Ögüt, H. Kim, and J. R. Chelikowsky. *Phys. Rev. B*, **56**, R11353 (1997).
- [44] H. Hässlein, R. Sielemann, and C. Zistl. *Mat. Sci. Forum*, **258-263**, 59 (1997).
- [45] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin. *Solid State Physics*. Saunders College Publishers, (1976).
- [46] K. Hata, S. Yasuda, and H. Shigekawa. *Phys. Rev. B*, **60**, 1 (1999).
- [47] X. R. Qin and M. g. Lagally. *Phys. Rev. B*, **59**, 7293 (1999).
- [48] J. Pollmann, P. Kruger, and A. Mazur. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **5**, 945 (1987).
- [49] P. Kruger, A. Mazur, and J. Pollmann. *Phys. Rev. Lett.*, **57**, 1468 (1986).
- [50] Z. Zhang and M. G. Lagally. *Science*, **276**, 377 (1997).
- [51] D. Srivastava and B. J. Garrison. *J. Vac. Sci. Technol. A*, **8**, 3506 (1990).
- [52] Z. Zhang, F. Wu, H. J. W. Zandvliet, B. Poeselma, H. Metiu, and M. G. Lagally. *Phys. Rev. Lett.*, **74**, 3644 (1995).
- [53] P. J. Bedrossian. *Phys. Rev. Lett.*, **74**, 3648 (1995).
- [54] R. A. Wolkow. *Phys. Rev. Lett.*, **74**, 4448 (1995).
- [55] J. A. Kubby and J. J. Boland. *Surf. Sci. Rep.*, **26**, 61 (1996).
- [56] J. van Wingerden, A. van Dam, M. J. Heye, P. M. L. O. Scholte, and F. Tuinstra. *Phys. Rev. B*, **55**, 4723 (1997).
- [57] G. Brocks and P. J. Kelly. *Phys. Rev. Lett.*, **76**, 2362 (1996).

- [58] T. Yamasaki, T. Uda, and K. Terakura. *Phys. Rev. Lett.*, **76**, 2949 (1996).
- [59] X. R. Qin and M. G. Lagally. *Science*, **278**, 1444 (1997).
- [60] J. Fritsch and P. Pavone. *surf. Sci.*, **344**, 159 (1995).
- [61] J. Tersoff and D. R. Hamann. *Phys. Rev. B*, **31**, 805 (1985).
- [62] S. J. Pearton. *Mater. Sci. Rep.*, **4**, 313 (1990).
- [63] I. Muritani, T. Shimanoe, and T. Mitsui. *J. Cryst. Growth*, **45**, 302 (1978).
- [64] F. W. Smith, A. R. Calaway, C. L. Chen, M. J. Manfra, and L. J. Mahoney. *IEEE Electron Device Lett.*, **9**, 77 (1988).
- [65] D. J. Chadi and K. J. Chang. *Phys. Rev. Lett.*, **61**, 2187 (1988).
- [66] J. Dabrowski and M. Scheffler. *Phys. Rev. Lett.*, **60**, 2183 (1988).
- [67] J. P. de Souza, I. Danilov, and H. Boudinov. *Appl. Phys. Lett.*, **68**, 535 (1996).
- [68] J. P. de Souza, I. Danilov, and H. Boudinov. *J. Appl. Phys.*, **81**, 650 (1997).
- [69] H. Hausmann, A. Pillukat, and P. Ehrhart. *Phys. Rev. B*, **54**, 8527 (1996).
- [70] T. Mattila and R. M. Nieminen. *Phys. Rev. Lett.*, **74**, 2721 (1995).
- [71] Landolt-Börnstein. *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology - Semiconductors*. New York, vol. 17 edition.
- [72] K. Krambrock and J. M. Spaeh. *Phys. Rev. B*, **47**, 3987 (1993).
- [73] G. A. Baraff and M. Schlüter. *Phys. Rev. B*, **33**, 7346 (1986).

- [74] S. Pöykkö, M. J. Puska, and R. M. Nieminen. *Phys. Rev. B*, **55**, 6914 (1997).
- [75] K. C. Pandey. *Phys. Rev. Lett.*, **57**, 2287 (1986).
- [76] S. Kuisma, K. Saarinen, P. Hautojärvi, and C. Corbel. *Phys. Rev. B*, **53**, 7588 (1996).
- [77] P. M. Fahey, P. B. Griffin, and J. D. Plummer. *Rev. Mod. Phys.*, **61**, 289 (1989).
- [78] R. B. Fair and G. R. Weber. *J. Appl. Phys.*, **44**, 273 (1973).
- [79] A. Nylandsted Larsen, K. Kyllsbech Larsen, and P. E. Andersen. *J. Appl. Phys.*, **73**, 691 (1993).
- [80] S. Solmi and D. Nobili. *J. Appl. Phys.*, **83**, 2484 (1998).
- [81] D. Mathiot and J. C. Pfister. *J. Phys. (Paris), Lett.*, **43**, L-453 (1982).
- [82] D. Mathiot and J. C. Pfister. *J. Appl. Phys.*, **66**, 970 (1989).
- [83] M. Ramammoorthy and S. T. Pantelides. *Phys. Rev. Lett.*, **76**, 4753 (1996).
- [84] S. T. Dunham and C. D. Wu. *J. Appl. Phys.*, **78**, 2362 (1995).
- [85] S. List and H. Ryssel. *J. Appl. Phys.*, **83**, 7595 (1998).
- [86] C. S. Nichols, C. G. Van de Walle, and S. T. Pantelides. *Phys. Rev. B*, **40**, 5484 (1989).
- [87] O. Pankratov et al. *Phys. Rev. B*, **56**, 13172 (1997).
- [88] J. Xie and S. P. Chen. *J. Phys. D*, **32**, 1252 (1999).
- [89] J. Xie and S. P. Chen. *Phys. Rev. Lett.*, **83**, 1795 (1999).

- [90] H. C. Kang and W. H. Weinberg. *J. Chem. Phys.*, **90**, 2824 (1989).
- [91] Kristen A. Fichthorn and W. H. Weinberg. *J. Chem. Phys.*, **95**, 1090 (1991).
- [92] G. H. Vineyard. *J. Phys. Chem. Solids*, **3**, 121 (1957).
- [93] A. Madhukar. *Surf. Sci.*, **132**, 344 (1983).
- [94] S. Clarke and D. D. Vvdensky. *Phys. Rev. Lett.*, **58**, 2235 (1987).
- [95] H. Metiu, Y. T. Lu, and Z. Zhang. *Science*, **255**, 1088 (1992).
- [96] M. C. Barlet and J. W. Evans. *Phys. Rev. Lett.*, **75**, 4250 (1995).
- [97] Z. Zhang, X. Chen, and M. Lagally. *Phys. Rev. Lett.*, **73**, 1829 (1994).
- [98] M. Jacob, P. Pichler, H. Ryssel, D. Gambaro, and R. Falster. *Proceedings of the 25th European Solid State Device Research Conference*, p.203 (1995).