

SBI-IFUSP



305M810T3882

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA

A Natureza de Defeitos em *bulk* e em Superfície de Semicondutores

Gustavo Martini Dalpian

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

Orientador:

Prof. Dr. Adalberto Fazzio

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Adalberto Fazzio (IF - USP)

Prof. Dr. Armando Corbani Ferraz (IF- USP)

Prof. Dr. Guennadii Michailovich Goussev (IF - USP)

Prof. Dr. Ricardo Wagner Nunes (UFMG)

Prof. Dr. Wagner Nunes Rodrigues (UFMG)

INSTITUTO DE FÍSICA

Serviço de Biblioteca e Informação

Tombo: 3882 ex.1

SÃO PAULO
AGOSTO - 2003

Prof. Armando Corbani Ferraz
Presidente da Comissão de Pós Graduação

53+.622
D149N
D
ex. 1

FICHA CATALOGRÁFICA

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

Dalpian, Gustavo Martini

A Natureza de Defeitos em *Bulk* e em Superfície de
Semicondutores. São Paulo, SP.

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 da Matéria Condensada

Unitermos: 1. Semicondutores;
2. Silício; 3. Germânio;
4. Defeitos; 5. Primeiros Princípios.

USP/IF/SBI-047/2003

*Dedico este trabalho àquilo de
mais importante que tenho: à
Laura Cristina e Patricia.*



Conteúdo

Prolegômenos	i
Resumo	v
Abstract	vii
1 Introdução	1
2 Método Computacional	5
2.1 Teoria do Funcional da Densidade	6
2.1.1 Aproximação da densidade local (LDA)	11
2.1.2 Aproximação do gradiente generalizado (GGA)	12
2.2 Pseudopotenciais de norma conservada	13
2.3 Pseudopotenciais ultrasuaves	14
3 A liga $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$	21
3.1 Propriedades estruturais	24
3.1.1 Método para gerar a liga aleatória	24
3.1.2 Parâmetro de rede	26
3.1.3 Distribuição de comprimentos de ligação	27
3.2 Vacâncias em $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$	30
3.2.1 Auto-difusão de Ge em $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$	39
4 Crescimento sobre Si(100)	43
4.1 Crescimento sobre Si(100)	45
4.1.1 Monômeros	48
4.1.2 Dímeros	56
5 Degraus na superfície de Si(100)	65

5.1	Energia de formação do degrau	68
5.2	Monômeros e dímeros adsorvidos perto de degraus	71
6	Impurezas de manganês em Si	77
6.1	Impurezas de Mn no cristal de silício	78
6.2	O átomo de Mn na superfície (100) do Si	81
6.3	A superfície hidrogenada	85
6.4	Discussão dos resultados	86
7	Conclusões	93
A	Pseudopotenciais para Si e Ge	97
B	Microscopia de Tunelamento por Varredura (STM)	105
	Publicações relacionadas com o trabalho de tese	109
	Bibliografia	111

Prolegômenos

Durante os quarenta meses que durou este trabalho muitas coisas ocorreram. Grande foi o aprendizado, muitas pessoas foram conhecidas, participei de diversas conferências, artigos, discussões científicas e não científicas. Tentei obter da Universidade e das pessoas o máximo que eu poderia auferir. Grande foi meu esforço também para dar o devido retorno a essas pessoas e também à Universidade.

O trabalho que apresento nas próximas páginas não representa tudo o que foi estudado e aprendido durante esse período. Alguns projetos muito interessantes e promissores foram deixados para depois, em função de outros trabalhos mais prioritários. Gostaria de citar dois exemplos: *(i)* os materiais amorfos, que foram estudados profundamente, e sobre os quais, inclusive, fizemos um código computacional gerador de estruturas amorfas, seguindo o modelo WWW; *(ii)* os cálculos de primeiros princípios, utilizando bases localizadas, que caracterizam uma metodologia diferente e que podem ser muito eficientes para diversos tipos de sistemas, não inclusos os sistemas tratados neste trabalho. Gostaria de agradecer ao Prof. Dr. Emilio Artacho, que me recebeu muito bem em Madri e que me passou o código de bases localizadas (SIESTA), mesmo que eu não o tenha utilizado aqui. Certamente o estudo desse tipo de metodologia significou muito para minha formação.

Quando saí de Santa Maria, tive a grande fortuna de iniciar meus estudos de pós-graduação no grupo de pesquisa liderado pelo Prof. Dr. Adalberto Fazzio. Por causa disso, agradeço ao Prof. Dr. Ronaldo Mota, que foi minha ponte entre Santa Maria/São Paulo. Em São Paulo tive a oportunidade de trabalhar em um grupo que faz pesquisa de ponta, competitiva internacionalmente e de maneira profissional. O mérito disso cabe a meu orientador, o Prof. Dr. Fazzio, que organizou um grupo muito bem entrosado. Meus votos são de que ele mantenha o grupo dessa maneira, e supere os eventuais problemas, para que o sucesso continue. Além de orientador, o Prof. Dr. Fazzio foi um grande amigo, ensinando

coisas que vão muito além da ciência, embasado em sua vivência e experiência. Nunca fui à sua sala sem deixar de ser recebido; claro que muitas vezes tive que dividi-lo com o telefone, que insistia em tocar. Mas, mesmo assim, as conversas sempre eram produtivas. Como já lhe disse outras vezes, somente tenho a agradecer pelas oportunidades que me proporcionou, pela confiança em mim depositada e por ter-me ensinado como se faz ciência. Gostaria de, ao sair do grupo, deixar uma porta aberta para, no futuro, poder continuar trabalhando e convivendo com o Prof. Dr. Fazzio.

Nenhum dos trabalhos apresentados aqui foi feito exclusivamente por mim e, por isso, gostaria de agradecer a todos os co-autores. Em especial agradeço ao Prof. Dr. Antônio José Roque da Silva, que foi co-autor em todos os trabalhos. Na realidade, o Prof. José Roque foi mais que um co-autor: apesar de não ter sido um co-orientador de direito, por motivos burocráticos, sem dúvida foi um co-orientador de fato. As discussões com ele sempre foram francas e muito produtivas. Torço para que seja sempre assim: acessível a todos e disposto a discutir a ciência. O Prof. Dr. Pedro Venezuela também foi um grande companheiro e, por isso, deixo o meu agradecimento a ele por todas as conversas (entre elas muitas sobre física) que tivemos.

Agradeço a todos os colegas do IFUSP pelos anos de convivência, pelas conversas, discussões, brincadeiras e festas. Sempre foram muito pacientes durante meus momentos de mau humor. Agradeço também a todos os funcionários do IFUSP, que deram o suporte para que os problemas operacionais fossem resolvidos prontamente. Também agradeço ao pessoal do CENAPAD-SP pelo suporte computacional sempre muito eficiente. Grande parte dos cálculos mostrados nesse trabalho foram feitos neste ambiente.

Os maiores incentivadores dos meus estudos sempre foram meus pais, Laurindo e Nair, que me deram todo o suporte durante meus longos anos de estudos. Seu objetivo sempre foi de me dar a melhor formação possível, para que eu pudesse me destacar no que faço. Espero que eu tenha atendido às suas expectativas. Tenham certeza que eu sempre me esforcei ao máximo para fazê-lo. Muito obrigado.

A vida de um pós-graduando, que se dedica integralmente ao estudo e à pesquisa, não é fácil, principalmente quando tem uma família. Os pós-graduandos não têm nenhum tipo de direito trabalhista e ultimamente a obtenção de um título de doutor não é mais sinônimo de emprego garantido. Os valores das bolsas de pós-graduação estão congelados

há quase uma década e não existem indicativos de mudança nesse quadro. Em pior situação estão os estudantes das agências federais, que recebem bolsas muito inferiores às aquelas da FAPESP. Como minha bolsa foi fomentada pela FAPESP, gostaria de deixar meu sincero agradecimento pela pontualidade e profissionalismo dessa agência de fomento. Também gostaria de deixar uma mensagem de preocupação às agências federais, pelo comprometimento cada vez maior da qualidade da ciência em nosso país. Acredito que grande parte da pesquisa nacional seja feita por intermédio dos estudantes e, por isso, é necessário que haja um esforço conjunto por parte de toda a comunidade, professores, pesquisadores e estudantes, no sentido de pressionar os órgãos competentes por uma mudança no quadro atual, no sentido de aumentar as bolsas em número e valor. Eu, como representante discente, sempre tentei fazê-lo. Muito importante também é criar oportunidades para os jovens doutores, em vista dos tempos difíceis de falta de emprego. Se todos se juntarem em busca de um objetivo único, esquecendo os benefícios próprios, tenho certeza de que o Brasil pode se tornar um expoente na exportação de ciência, e não somente na exportação de mão-de-obra como ocorre agora.

Resumo

Utilizando métodos de primeiros princípios, baseados na Teoria do Funcional da Densidade, investigamos, de forma sistemática, problemas de interesse na física de semicondutores:

(i) *A liga Si_xGe_{1-x}* : observa-se um pequeno desvio da linearidade, para o parâmetro de rede da liga, em função da concentração, sendo que as distâncias entre átomos de Ge são as que mais variam. O comportamento de vacâncias nessa liga se mostrou intermediário entre o Ge e o Si, e a energia de formação (E_F) das vacâncias variou entre 2,06eV e 2,90eV, dependendo da vizinhança dessa. Propusemos um modelo para a difusão de Ge nessa liga. O fato das vacâncias com mais átomos de Ge como vizinhos ter menor energia de formação, faz com que a difusão das vacâncias se dê por caminhos lembrando o Ge puro, ou seja, a tendência será de que os vizinhos dessa vacância sejam átomos de Ge, para ligas ricas em Ge;

(ii) *Superfícies*: estudamos a adsorção de monômeros e dímeros de Ge sobre Si(100). Verificamos que, para monômeros, podem existir diversos mínimos locais da superfície de energia potencial para a mesma posição (x, y) na superfície, cuja diferença está na inclinação dos dímeros da superfície perto deste átomo. Mostramos que isso pode ser identificado em imagens teóricas de STM (*Scanning Tunelling Microscopy*) e propomos que isso seja verificado experimentalmente. Este tipo de efeito também ocorre com dímeros, sendo que isso já foi observado experimentalmente, mas com uma interpretação errônea. Através do nosso estudo podemos propor uma estrutura mais condizente com as imagens experimentais. O comportamento de átomos e dímeros de Si e Ge perto de degraus também foi analisado. Devido à diferença no parâmetro de rede do Si e do Ge, mostramos que a adsorção se torna diferente quando somente dois átomos estão na superfície. Através desses resultados, propomos um modelo para explicar a reversão da rugosidade dos degraus durante

o crescimento de Ge sobre Si(100);

(iii) *Impurezas de Mn em Si*: analisamos o comportamento de impurezas de Mn no cristal de Si e sobre a superfície. No cristal, observamos que a E_F de sítios intersticiais é menor do que de sítios substitucionais. Sobre a superfície, existe um sítio substitucional que possui a mesma E_F de um sítio intersticial. Esse é um fato importante para o desenvolvimento de semicondutores ferromagnéticos à base de Si. Propomos um método para que esse fato seja verificado experimentalmente, através de imagens de STM.

Abstract

Using *ab initio* methods, based on Density Functional Theory, we have systematically investigated problems of interest for semiconductor physics:

(i) *The $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ alloy:* we observe a small bowing in the lattice parameter, as a function of concentration, and that a larger variation in interatomic distances occurs for Ge-Ge bonds. The behavior of vacancies in this alloy is intermediate between Si and Ge, with formation energies (E_F) varying from 2.06eV to 2.90eV, depending on the neighborhood of the vacancy. We propose a model for the diffusion of Ge in this alloy. As the vacancy with four Ge atoms as first neighbors has smaller formation energy, the diffusion of the vacancies will take place along paths that resemble pure Ge, for Ge-rich alloys;

(ii) *Surfaces:* we study the adsorption of Ge monomers and dimers on Si(100). For monomers, there are several local minima of the potential energy surface, for the same (x, y) position in the surface, depending on the buckling of the surface dimers near the adatom. We show that this can be identified in theoretical STM (Scanning Tunelling Microscopy) images. This kind of effect also occurs for dimers, and has already been observed experimentally, but with a wrong interpretation. Through our study, we propose a new structure for the experimental images. The behavior of Si and Ge atoms and dimers near steps is also analyzed. Due to the difference in the lattice parameter of Si and Ge, we show that the adsorption becomes different when only two atoms are in the surface. Through these results, we propose a model to explain the reversion of step roughness due to Ge deposition on Si(100);

(iii) *Mn impurities in Si:* we analyse the behavior of Mn impurities in bulk Si and on the surface. For the bulk, we observe that E_F is lower for interstitial than for substitutional sites. On the surface, there is a substitutional site that has the same E_F as a interstitial one. This fact may be important to the development of Si based ferromagnetic semiconductors. A method is proposed to verify this fact experimentally, through STM

viii

images.

Capítulo 1

Introdução

Esta tese se concentra no estudo de materiais semicondutores com base no silício e no germânio e defeitos nesses. Defeitos sempre estão presentes em qualquer material, sendo que muitas vezes são desejáveis, para que o material possua certa propriedade física. Os defeitos que são analisados neste trabalho são vacâncias e impurezas em cristais e a adsorção de átomos, para o caso de superfícies. Analisamos também degraus, que podem ser considerados defeitos extensos.

O Si é de longe o semicondutor mais utilizado pela indústria de dispositivos e também é um dos mais estudados do ponto de vista de ciência básica. O Ge possui uma estrutura muito semelhante ao Si, entretanto não é tão popular como o Si. Uma classe de materiais, que vêm tendo uma boa aceitação, é a liga composta pela mistura de Si e Ge, ou seja, $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$. A vantagem desse material é que, dependendo da concentração de Si x , podem ser feitos materiais com qualquer parâmetro de rede entre o do Si e do Ge, bem como com qualquer valor para o *gap* de energia, entre o *gap* do Si e do Ge [1, 2]. Esse tipo de procedimento, conhecido como *engenharia de gap*, vem sendo muito utilizado para dispositivos baseados em heteroestruturas [3].

O estudo de materiais semicondutores, através de métodos teóricos, consegue reproduzir, de maneira muito eficaz, uma grande quantidade de suas propriedades [4]. Os métodos teóricos aplicados neste trabalho são chamados “de primeiros princípios”, ou *ab initio*, visto que para aplicá-los a um sistema somente é necessário saber o tipo de átomo com o qual se quer trabalhar. No decorrer do trabalho ficará claro que isso é o que é esperado desse tipo de método. Entretanto, não é o que ocorre realmente; para torná-los factíveis é necessária uma série de outras aproximações. Quando estes métodos conseguem

descrever bem os sistemas a serem estudados, a sua aplicação mais interessante é no sentido de prever o que pode ocorrer na natureza. Esse tipo de informação pode ser útil para orientar experimentos, e inspirar novos experimentos. No Capítulo 2, descrevemos a Teoria do Funcional da Densidade, que é o método utilizado para realizar nossos cálculos.

No Capítulo 3 pesquisamos as propriedades estruturais da liga $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ intrínseca, propriedades de vacâncias nessa liga e também a difusão de Ge mediada por vacâncias. O SiGe é um material muito promissor para o desenvolvimento de novos dispositivos [1, 2]. Heteroestruturas compostas por SiGe podem ser utilizadas para aplicações em dispositivos optoeletrônicos e até para computação quântica [5]. Algumas das maiores empresas da indústria de dispositivos têm pesquisado muito esse tipo de material, sendo que a IBM noticiou, em novembro de 2002, o desenvolvimento de transistores baseados em SiGe, que podem ter velocidades de processamento da ordem de 350GHz. Uma cópia da notícia veiculada pela IBM pode ser vista na Figura 1.1. Entender as propriedades nanoscópicas desse material se torna importante no momento em que esse tipo de dispositivo passa a ter dimensões dessa ordem, como o que está ocorrendo nos dias atuais. Além disso, o conhecimento das propriedades em nível atômico pode dar subsídios para estudos, com a utilização de outros tipos de métodos, como os métodos contínuos, que descrevem muito bem as propriedades microscópicas desses sistemas.

No Capítulo 4 desse trabalho, é abordado o comportamento de átomos adsorvidos sobre a superfície do silício (100). O crescimento de filmes finos normalmente é feito através de MBE (*Molecular Beam Epitaxy*) ou CVD (*Chemical Vapor Deposition*) [6]. Nesses dois métodos o material é depositado sobre uma superfície previamente limpa e as estruturas resultantes podem ser observadas por uma variedade de métodos. Entre eles está o STM (*Scanning Tunneling Microscopy*), que viabiliza a observação da superfície no espaço real e em escala atômica.

Quando apenas uma pequena quantidade de material é depositada sobre a superfície, pode-se analisar nela o comportamento destes átomos, inclusive sua dinâmica. O conhecimento destes primeiros estágios de crescimento pode fornecer informações importantes para tornar este crescimento mais controlado. Num primeiro momento, abordamos a adsorção de até quatro átomos de germânio sobre essa superfície, e observaremos suas propriedades estruturais e eletrônicas. Esse é o primeiro passo para o crescimento de ligas SiGe

The screenshot shows the IBM website's news section. At the top, there is a navigation bar with the IBM logo, 'United States', a search box, and links for 'Home', 'Products & services', 'Support & downloads', and 'My account'. Below this is a 'Select a country' dropdown menu. The main content area is titled 'News' and features a prominent headline: 'IBM announces world's fastest silicon-based transistor'. To the right of the headline is a 'See also' box with a link to the 'Full press release'. The article text describes the transistor's performance, its use of SiGe technology, and quotes Bernard Meyerson, IBM fellow and chief technologist. A sidebar on the left contains links for 'Previous stories', 'Events', 'Publications', and 'Related links' such as 'IBM Press room', 'Announcement letters', 'IT analyst support center', and 'Webcasts'. At the bottom, there is a footer with links for 'About IBM', 'Privacy', 'Legal', and 'Contact'.

Figura 1.1: Notícia retirada da *home-page* da IBM, relatando o desenvolvimento do transistor mais rápido do mundo, baseado na tecnologia SiGe (em 04/11/2002). Disponível em: <http://www.ibm.com/news/us/2002/11/4.html>

ou ilhas desse tipo. Compararemos imagens de STM, geradas teoricamente com imagens experimentais, e mostramos que a interpretação experimental muitas vezes não pode ser feita, se não tiver um suporte teórico. Uma estrutura composta por dois átomos de Ge [7], que se supunha ser uma estrutura nova, através da imagem experimental, mostrou-se muito semelhante a qualquer outra, em cálculos teóricos. Nossa teoria é de que a diferença está somente na reconstrução da superfície, que é diferente nessa estrutura.

A pesquisa também versará sobre a adsorção de átomos de Si e Ge, perto de degraus nessa superfície, como mostrado no Capítulo 4. Degraus são defeitos muito comuns, dado que são os sítios preferenciais para a adsorção de átomos, durante o crescimento. Em função disso, o conhecimento de como ocorre o crescimento perto desses degraus é de fundamental importância. Além de monômeros de Si e Ge, estudaremos também dímeros

adsorvidos na proximidade desses degraus. Dímeros de Si ou Ge são as menores estruturas estáveis sobre Si(100) [8] e, em virtude disso, se tornam espécies muito importantes e as precursoras do crescimento de estruturas maiores.

No Capítulo 5, focamos a interação de átomos de Mn no cristal e na superfície de silício. Nos últimos anos, a dopagem de semicondutores com metais de transição tem tido um desenvolvimento muito grande, em virtude da possível aplicação desses materiais para a Spintrônica [9]. Apesar de ainda não existirem evidências de que o Si possa ser um semicondutor ferromagnético, seria muito interessante para a indústria de dispositivos se isso fosse possível. Hoje em dia, os estudos a esse respeito se concentram em semicondutores do tipo III-V, como o GaAs e os II-VI, como o CdTe. Esse tipo de efeito também foi observado para o Ge [10], que é um semicondutor do tipo IV, mas ainda não existem evidências experimentais de que isso possa vir a ocorrer com o Si. Nessa tese, propomos que, caso fosse possível crescer amostras onde o Mn estivesse em sítios substitucionais no Si, este poderia apresentar propriedades ferromagnéticas. Isso é possível através de um crescimento controlado, via MBE e a baixas temperaturas. Propomos também uma maneira de monitorar esses processos.

No Capítulo 6 apresentaremos as conclusões desse trabalho e, em seguida, uma lista dos artigos por nós publicados, relativos aos assuntos aqui descritos.

Capítulo 2

Método Computacional

Um dos objetivos dos pesquisadores da matéria condensada é saber as propriedades de materiais somente através do conhecimento de seus átomos constituintes. Existe atualmente um grande conjunto de métodos capazes de estudar a estrutura de sólidos, moléculas e átomos, em vários níveis de precisão e que, de certa forma, satisfazem a esse objetivo. Um ótimo livro, em português, que disserta sobre os métodos teóricos mais comuns para tratar átomos, moléculas e sólidos, pode ser encontrado na Ref. [4]. Os métodos mais precisos, utilizados em química quântica, como o CI (Interação de Configuração) ou *Coupled Cluster*, somente podem ser aplicados a sistemas contendo poucos átomos. O outro extremo seriam os métodos semi-empíricos, onde são introduzidos parâmetros que reproduzem algumas propriedades dos materiais. Esse tipo de método pode trabalhar com milhares de átomos.

Para as aplicações que estudaremos aqui, o ideal seria um método intermediário, que forneça resultados condizentes com dados experimentais, que permita a simulação de quantidades razoáveis de átomos (algumas centenas) e que contenha informações sobre a estrutura eletrônica do sistema. A Teoria do Funcional da Densidade (DFT) se encaixa muito bem nesse perfil e a utilizaremos em nosso trabalho.

Para realizar os cálculos, mostrados nesse trabalho, utilizamos códigos computacionais montados por outros grupos. Foram utilizados dois códigos em especial: um desenvolvido pelo grupo do *Fritz Habber Institut* [11] e outro desenvolvido pelo grupo de Viena [12–14]. Os dois códigos são muito semelhantes, sendo que a principal diferença entre eles é que o primeiro utiliza pseudopotenciais de norma conservada e o segundo utiliza pseudopotenciais ultrasuaves.

Apesar de a DFT ser uma teoria exata, algumas aproximações são necessárias para tornar cálculos desse tipo possíveis. Entre as mais importantes estão a aproximação para o termo de troca e correlação, e o método dos pseudopotenciais, embora esse último seja desnecessário em métodos tipo LAPW (*Linearized Augmented Plane Waves*). Como não utilizaremos este método, os pseudopotenciais são necessários. Este capítulo será destinado à DFT e às aproximações inerentes a ela.

2.1 Teoria do Funcional da Densidade

A Teoria do Funcional da Densidade (DFT) tem sua base nos artigos históricos de Hohenberg e Kohn [15] e Kohn e Sham [16]. No primeiro, Hohenberg e Kohn propõem a DFT, mostrando que todas as observáveis físicas de um sistema, constituído por elétrons sujeitos a um potencial externo, são funcionais da densidade de carga eletrônica. No segundo, é proposta uma forma para calcular a densidade eletrônica, com a idéia de transformar o problema em problemas de uma partícula. Por esses trabalhos e pela importância que a DFT tem atualmente, Walter Kohn recebeu o prêmio Nobel de Química em 1998. Muitos são os livros e artigos de revisão cuja ênfase é a DFT [4, 17–22], onde podem ser encontrados maiores detalhes.

Hohenberg e Kohn (HK) [15] propuseram uma teoria para calcular a energia total de um conjunto de elétrons sob a influência de um potencial externo. O Hamiltoniano de um sistema desse tipo é dado por

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} + \hat{U}, \quad (2.1)$$

onde \hat{T} é a energia cinética, \hat{V} é o potencial externo e \hat{U} é o potencial coulombiano.

A DFT se baseia em dois teoremas propostos por HK, que podem ser provados de uma maneira simples e elegante. O *primeiro teorema* diz que o potencial externo $v(\mathbf{r})$, sentido pelos elétrons, é um funcional único da densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$. É fácil mostrar também que a função de onda ψ e, portanto, qualquer observável, será um funcional único da densidade eletrônica. O *segundo teorema* diz que a energia do estado fundamental $E_0[\rho]$ obedece a um princípio variacional e é mínima para a densidade $\rho(\mathbf{r})$ correta.

Com o conhecimento desses dois teoremas, precisamos agora encontrar uma forma de descrever o Hamiltoniano (2.1) em função de ρ . A energia do estado fundamental do

sistema pode ser escrita como

$$E_0[\rho] = \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} | \psi \rangle. \quad (2.2)$$

Então

$$E_0[\rho] = T[\rho] + U[\rho] + V[\rho] \quad (2.3)$$

onde

$$V[\rho] = \int d^3r \rho(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}). \quad (2.4)$$

A forma usual de representar o termo de energia cinética $T[\rho]$ é decompô-lo em uma parte que representa a energia cinética de um sistema de partículas não interagentes $T_s[\rho]$ e em outra que contém o resto da energia cinética $T_c[\rho]$, responsável pela interação entre elétrons (os índices representam *single particle* e correlação respectivamente). Dessa forma

$$T[\rho] = T_s[\rho] + T_c[\rho]. \quad (2.5)$$

O termo $T_s[\rho]$ não é conhecido exatamente como um funcional da densidade mas é facilmente expresso em termos de orbitais de uma partícula, ou seja,

$$T_s[\rho] = - \sum_{i=1}^N \int d^3r \psi_i^*(\mathbf{r}) \nabla^2 \psi_i(\mathbf{r}). \quad (2.6)$$

O termo devido à interação eletrônica também pode ser separado como

$$U[\rho] = U_H[\rho] + U_{xc}[\rho], \quad (2.7)$$

onde

$$U_H[\rho] = \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r d^3r' \quad (2.8)$$

é a energia coulombiana (termo de Hartree) e $U_{xc}[\rho]$ contém a energia de troca e parte da correlação do sistema.

Para descrever os termos $T_c[\rho]$ e $U_{xc}[\rho]$, são necessárias algumas aproximações, que serão discutidas mais adiante. É conveniente, nesse momento, juntar esses dois termos em um só, de forma que $T_c[\rho] + U_{xc}[\rho] = E_{xc}[\rho]$.

Mostramos então que a energia total pode ser expressa em função de ρ , mas ainda não foi mostrado como obter seu valor mínimo. Considere-se então o funcional de energia

$$E[\rho] = \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d^3r + \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r d^3r' + T_s[\rho] + \int \rho(\mathbf{r})\epsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r}))d^3r, \quad (2.9)$$

onde $\varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r}))$ é a energia de troca e correlação por elétron de um gás eletrônico homogêneo.

Aplicando o princípio variacional à teoria do funcional da densidade, tomando a variação de $E[\rho]$, com o vínculo do número total de elétrons ser fixo,

$$\int \rho(\mathbf{r}) d^3r = N, \quad (2.10)$$

obtemos

$$\delta (E[\rho] - \mu [\rho(\mathbf{r}) d^3r - N]) = 0 \quad (2.11)$$

e

$$\int \delta\rho(\mathbf{r}) \left\{ \frac{\delta T_s}{\delta\rho} + v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r' + \mu_{xc}[\rho] - \mu \right\} d^3r = 0 \quad (2.12)$$

onde μ é um multiplicador de Lagrange e μ_{xc} é o potencial de *troca-correlação*,

$$\mu_{xc}[\rho] = \frac{\delta E_{xc}}{\delta\rho}. \quad (2.13)$$

Dado o potencial

$$v^{KS} = v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r' + \mu_{xc}(\rho), \quad (2.14)$$

podemos obter $\rho(\mathbf{r})$ que satisfaça (2.12), resolvendo a equação de Schrödinger de uma partícula

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v^{KS}[\rho] \right) \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (2.15)$$

$$\hat{h}^{KS} \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (2.16)$$

onde

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (2.17)$$

é a densidade de carga auxiliar, que, através de um cálculo autoconsistente, nos leva à verdadeira densidade de carga do estado fundamental do sistema. Observe-se que v^{KS} depende de ρ , e ρ depende de v^{KS} e, portanto, é necessário um processo autoconsistente para solucioná-lo. A equação (2.16) é conhecida como equação de Kohn-Sham. Denominaremos \hat{h}^{KS} de hamiltoniano de Kohn-Sham.

Essa formulação da DFT, baseada somente na densidade de carga $\rho(\mathbf{r})$, não é a mais utilizada atualmente, visto que ela falha ao descrever sistemas onde a polarização de spin é importante. A spin-DFT (SDFT) utiliza densidades de carga para cada componente

de spin, $\rho_{\uparrow}(\mathbf{r})$ e $\rho_{\downarrow}(\mathbf{r})$, ou seja, utiliza duas variáveis fundamentais. Dessa maneira, haverá dois hamiltonianos efetivos de Kohn-Sham, \hat{h}_{\uparrow}^{KS} e $\hat{h}_{\downarrow}^{KS}$. As densidades de carga de cada componente de spin podem ser utilizadas para obter a densidade de carga total $\rho(\mathbf{r})$ e a magnetização do sistema $m(\mathbf{r})$:

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho_{\uparrow}(\mathbf{r}) + \rho_{\downarrow}(\mathbf{r}) \quad (2.18)$$

$$m(\mathbf{r}) = \mu_B(\rho_{\uparrow}(\mathbf{r}) - \rho_{\downarrow}(\mathbf{r})) \quad (2.19)$$

onde μ_B é o magnéton de Bohr.

Para resolver as equações de Kohn-Sham, o método mais utilizado é expandir as funções de onda $\psi_i(\mathbf{r})$ em uma base de ondas planas e resolver a equação secular resultante para os coeficientes e autovalores dessa expansão. Seguindo esse procedimento, as funções de onda são escritas como

$$\psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} C_n(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \exp [i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}], \quad (2.20)$$

em que a soma em \mathbf{G} é truncada, para incluir somente ondas planas até um \mathbf{G}_{max} . Substituindo (2.20), na equação de Kohn-Sham (2.16), e multiplicando à esquerda por $(\exp - [i(\mathbf{k} + \mathbf{G}') \cdot \mathbf{r}])$ e integrando-se sobre a Zona de Brillouin obtém-se a equação

$$\sum_{\mathbf{G}'} H_{\mathbf{k}+\mathbf{G},\mathbf{G}'} C_n(\mathbf{k} + \mathbf{G}) = \varepsilon_n(\mathbf{k} + \mathbf{G}) C_n(\mathbf{k} + \mathbf{G}). \quad (2.21)$$

O procedimento imediato para resolver a equação (2.21), e obter os coeficientes e autovalores desta equação seria através da diagonalização de matriz. A desvantagem desse método é o seu custo computacional, que aumenta proporcionalmente ao cubo do número de ondas planas. Uma alternativa à diagonalização foi proposta por Car e Parrinello [23], e consiste em minimizar o funcional energia, com respeito às funções de onda $\{|\psi_{i,\mathbf{k}}\rangle\}$. Isso é feito escrevendo-se uma Lagrangeana fictícia para o sistema, que inclua o movimento dos orbitais. Dessa forma, obtém-se uma equação de movimento para $\{|\psi_{i,\mathbf{k}}\rangle\}$. Parte-se de um conjunto inicial $\{|\psi_{i,\mathbf{k}}^0\rangle\}$ e utiliza-se um sistema iterativo de minimização, para chegar ao estado fundamental do sistema. Hoje em dia existem métodos muito mais eficientes para minimizar esse funcional, como o *steepest descent* e o *conjugate gradient* [20]. Apesar disso, ambos utilizam a idéia proposta por Car e Parrinello, de promover uma dinâmica das funções de onda e é nisso que reside o mérito do método desenvolvido por eles.

O método *steepest descent* é mais simples que o *conjugate gradient*, mas o segundo possui uma convergência mais rápida. O grupo do FHI [11] e o grupo de Viena [12] implementaram em seus códigos esses dois métodos e, em virtude disso, faremos uma pequena explanação sobre cada método.

No método *steepest descent*, a minimização é feita através de uma equação de movimento para as funções de onda $\{|\psi_{i,\mathbf{k}}^t\rangle\}$

$$\frac{d^2}{dt^2}|\psi_{i,\mathbf{k}}^t\rangle + 2\gamma|\psi_{i,\mathbf{k}}^t\rangle = (\tilde{\epsilon}_{i,\mathbf{k}} - \hat{h}^{KS})|\psi_{i,\mathbf{k}}^t\rangle, \quad (2.22)$$

onde γ é um parâmetro de amortecimento. Essa equação é resolvida em conjunto com a condição de ortonormalização $\langle\psi_{i,\mathbf{k}}^t|\psi_{j,\mathbf{k}}^t\rangle = \delta_{ij}$ e $\tilde{\epsilon}_{i,\mathbf{k}}$ são multiplicadores de Lagrange. A equação de movimento é integrada para um passo de tempo δt pela aproximação de Joannopoulos [24], de forma a melhorar o chute inicial para a função de onda.

O problema do método *steepest descent* é que, depois do primeiro passo, a próxima iteração levará consigo erros inerentes à primeira. Na técnica do gradiente conjugado (*conjugate gradient*), cada passo é independente do primeiro, e dessa forma uma nova direção de minimização não levará consigo os erros da primeira, o que faz esse método mais eficiente do que o primeiro.

Uma vez que a parte eletrônica esteja convergida, pode-se proceder à otimização estrutural, baseado no teorema de Hellman-Feynman [25]. Esse teorema nos permite afirmar que, num cálculo autoconsistente, a força sobre o átomo ν , posicionado em \mathbf{R}_ν é dada por

$$\mathbf{F}_\nu = -\nabla_{\mathbf{R}_\nu} E_{tot} \quad (2.23)$$

que é o gradiente negativo do potencial devido a todos os outros átomos e à densidade de carga eletrônica. Assim, após cada minimização da parte eletrônica do sistema em questão, os átomos são movidos na direção da força, até atingir o critério desejado.

Outra aproximação utilizada nesse tipo de cálculos se refere à integração da densidade de carga no espaço recíproco. A densidade de carga é dada por

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{\Omega}{(2\pi^3)} \sum_{l,\mathbf{k}} \rho_l(\mathbf{k}) \quad (2.24)$$

onde l se refere à banda, \mathbf{k} é um vetor da primeira zona de Brillouin e Ω é o volume da célula unitária. Para calculá-la, é necessário fazer uma integração sobre toda a Zona

de Brillouin(ZB), entretanto isso é extremamente custoso. Isso, porém, pode ser evitado em sistemas de alta simetria, através de somatórios em somente uma parte da ZB, como descrito por Baldereschi [26]. Posteriormente, Chadi e Cohen [27] e Monkhorst e Pack [28], descreveram métodos sistemáticos para gerar conjuntos de pontos especiais representativos da ZB. Dessa forma, a expressão para a densidade será dada por

$$\rho(\mathbf{r}) \approx \sum_{i,l} w_i \rho_l(\mathbf{k}_i), \quad (2.25)$$

onde \mathbf{k}_i são os pontos especiais e w_i são os respectivos pesos. Dependendo do tamanho da supercélula no espaço real, o número de pontos especiais pode variar. Se a célula for grande, um ponto pode ser o suficiente para descrever o sistema. Caso a célula seja pequena, o número de pontos especiais deve ser maior. Essa aproximação tem-se mostrado bastante eficiente e é largamente utilizada na literatura.

2.1.1 Aproximação da densidade local (LDA)

Entre as diversas aproximações existentes para o termo de troca e correlação, a Aproximação da Densidade Local (LDA) é a mais importante. Foi a primeira a ser proposta e até hoje é muito utilizada para diversos sistemas. Para entender o conceito de uma LDA, vamos tomar como exemplo a energia cinética de um sistema homogêneo não interagente $T_s[\rho]$, como proposto por Thomas-Fermi [4], ou seja,

$$T_s^{hom}(\rho) = \frac{3\hbar^2}{10m} (3\pi^2)^{2/3} \rho^{5/3} \quad (2.26)$$

onde ρ é constante. Num sistema inhomogêneo, onde $\rho = \rho(\mathbf{r})$, utiliza-se uma aproximação local

$$T_s^{LDA}(\mathbf{r}) \equiv T_s^{hom}[\rho(\mathbf{r})] = \frac{3\hbar^2}{10m} (3\pi^2)^{2/3} \rho(\mathbf{r})^{5/3} \quad (2.27)$$

e obtém-se a energia cinética total integrando sobre todo o espaço

$$T_s^{LDA}[\rho] = \int d^3r T_s^{hom}[\rho(\mathbf{r})] = \frac{3\hbar^2}{10m} (3\pi^2)^{2/3} \int d^3r \rho(\mathbf{r})^{5/3}. \quad (2.28)$$

Esta aproximação, entretanto, não é utilizada, em função de não fornecer resultados bons. Utiliza-se normalmente a Eq. (2.6) para descrever esta energia. A LDA porém, é muito eficiente para descrever a energia de troca e correlação, $E_{xc}[\rho]$. A energia de troca $E_x[\rho]$ é conhecida, e é dada por

$$E_x^{hom}(\rho) = -\frac{3q^2}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \rho^{4/3}, \quad (2.29)$$

e portanto a energia de troca total será obtida integrando-se sobre todo o espaço:

$$E_x^{LDA}[\rho] = -\frac{3q^2}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int d^3r \rho(\mathbf{r})^{4/3}. \quad (2.30)$$

O termo de correlação é muito mais complexo, visto que não existe uma expressão exata para ele. A melhor solução foi utilizar um método extremamente preciso para estudar um líquido eletrônico. Ceperley e Alder [29] o fizeram utilizando um método de Monte Carlo Quântico e, a partir disso, surgiram diversas parametrizações para o termo $E_c^{hom}(\rho)$, baseados nos resultados de Ceperley e Alder. Uma das aproximações mais utilizadas é a de Perdew e Zunger [30], sendo essa a que utilizaremos.

Assim, a energia de troca e correlação será dada por

$$E_{xc}[\rho] \equiv E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int d^3r [E_x^{hom}(\rho(\mathbf{r})) + E_c^{hom}(\rho(\mathbf{r}))]. \quad (2.31)$$

A Aproximação da Densidade Local tem se mostrado muito eficiente para cálculos de sólidos, com resultados muito bons para propriedades estruturais, como o parâmetro de rede, e eletrônicas, como no cálculo de estrutura de bandas. É sabido, entretanto, que a LDA superestima a energia de ligação entre átomos e, portanto, os valores para as distâncias de ligação são subestimados. Nos cálculos de estrutura de bandas, o valor do *gap* de energia normalmente tem um valor muito menor do que o experimental, sendo possíveis inclusive valores iguais a zero ou negativos. Apesar disso, a forma e a dispersão dos níveis tanto para a banda de valência como para a banda de condução se mostram muito parecidos com o experimental.

2.1.2 Aproximação do gradiente generalizado (GGA)

Apesar da LDA fornecer bons resultados das estruturas de sólidos, é evidente que essa aproximação é bastante simplificada. A primeira idéia no sentido de melhorar essa aproximação seria que, além da densidade local, fossem também dadas informações sobre a variação dessa densidade. Esse tipo de informação é dada em Aproximações de Gradiente Generalizado (GGA), onde a energia depende da densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$ e também de $\nabla\rho(\mathbf{r})$. Assim, esse tipo de funcional terá a forma

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int d^3r E(\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})). \quad (2.32)$$

A diferença entre os diferentes GGAs está basicamente na função $E(\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r}))$. Isso faz com que diferentes GGAs forneçam resultados muito mais diferentes do que as diferentes parametrizações para o LDA, visto que existe somente uma forma correta para $E_{xc}(\rho)$, que foi calculada por Ceperley e Alder. Existem muitas maneiras de escrever $E(\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r}))$ e, por isso, muitos são os possíveis GGAs. Esses funcionais normalmente são construídos de forma a descrever bem certas moléculas e sólidos, o que os torna bastante precisos. Os GGAs mais conhecidos são o PW91 [31] e PBE [32] na Física e o BLYP [33,34] na Química. Detalhes sobre esses funcionais e a forma explícita da maioria deles pode ser obtida na Ref. [35].

2.2 Pseudopotenciais de norma conservada

A interação dos elétrons com os núcleos atômicos é o assunto desta seção. Nos cálculos realizados aqui, as funções de onda são descritas por expansões em ondas planas. Entretanto, seria muito caro computacionalmente descrevê-las totalmente, em vista da existência de nodos na região nuclear. O método dos pseudopotenciais faz uma simplificação que torna os cálculos mais viáveis computacionalmente, sem perder as características dos átomos com os quais iremos trabalhar.

Esse método se baseia no método OPW, onde os átomos são divididos em duas partes: (i) os elétrons de valência, normalmente aqueles da última camada eletrônica (maior número quântico principal), que são responsáveis pelas ligações químicas; (ii) o caroço iônico, constituído pelo núcleo e pelos elétrons que não são de valência.

O Método dos Pseudopotenciais atua na região do caroço iônico, eliminando a necessidade de se introduzirem os estados do caroço. Dessa forma, a função de onda nessa região será substituída por uma função suave e sem nodos, que pode ser descrita por um conjunto de ondas planas muito menor.

Apesar de não descrever corretamente os potenciais na região do caroço, as funções de onda são corretamente descritas na região de valência. Esses pseudopotenciais são construídos de forma a seguirem as seguintes propriedades:

- (i) os autovalores ε_i obtidos para os estados de valência atômicos devem ser *por construção* idênticos aos autovalores ε_i^{ps} obtidos com o pseudopotencial;

- (ii) as autofunções relativas à “solução exata” e à solução obtida com o pseudopotencial devem ser iguais para $r > R_c$;
- (iii) as integrais de 0 a r , $r > R_c$ das densidades de carga da “solução exata” devem ser iguais às das soluções obtidas com o pseudopotencial;
- (iv) a derivada logarítmica da pseudofunção deve convergir para a da “função de onda exata”, para $r > R_c$.

Esse tipo de pseudopotencial é chamado de pseudopotencial de norma conservada, e foi descrito inicialmente por Haman, Schluter e Chiang [36] e posteriormente por Bachelet, Haman e Schluter [37], Hamann [38] e Troulier e Martins [39]. Existem bons artigos de revisão sobre o assunto [40] e inclusive um livro em português [4].

Maiores detalhes sobre a construção dos pseudopotenciais de norma conservada para o silício e para o germânio podem ser vistos no Apêndice A.

2.3 Pseudopotenciais ultrasuaves

O desenvolvimento dos pseudopotenciais (PP) *ab initio* de norma conservada deu um grande impulso ao estudo das propriedades eletrônicas de materiais, principalmente materiais que exibem ligações covalentes do tipo *sp*. Entretanto, quando o desejo é estudar outros elementos, como metais de transição ou elementos da segunda coluna da tabela periódica, ainda é necessário um grande esforço computacional, ou seja, uma grande expansão em ondas planas.

Para solucionar esse problema, Vanderbilt [41] propôs um novo método de geração de PP que permite descrever elementos *problemáticos* com uma expansão em ondas planas não muito grande. A novidade nesse tipo de pseudopotenciais reside em dois fatos: (i) a inclusão de mais de uma energia de referência para a pseudo-função de onda; isso foi proposto ao mesmo tempo por Vanderbilt e Blöchl [42] e (ii) a relaxação na condição de conservação da norma.

Um dos preceitos básicos para a construção de pseudopotenciais de norma conservada [39] é que as pseudofunções de onda precisam ser iguais às funções de onda *all electron*

para raios maiores do que o raio de corte (propriedade (ii)), ou

$$\phi_{\ell\epsilon}^{ps}(r)|_{r>R_c} = \phi_{\ell\epsilon}^{AE}(r)|_{r>R_c}, \quad (2.33)$$

onde $\phi_{\ell\epsilon}^{AE}(r)$ é a solução da equação radial de Schrödinger para uma energia específica ϵ

$$\left[\frac{\hbar^2}{2m} \left(-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} \right) + V(r) - \epsilon \right] \phi_{\ell\epsilon}^{AE} = 0 \quad (2.34)$$

e $\phi_{\ell m \epsilon}^{AE}(r) = Y_{\ell m}(r) \phi_{\ell\epsilon}^{AE}(r)/r$. Uma segunda condição diz que a carga dentro do raio de corte R_c deve ser a mesma para as pseudofunções de onda e para a função de onda *all electron* (propriedade (iii))

$$\int_0^{R_c} \phi_{\ell\epsilon}^{ps}(r)^2 dr = \int_0^{R_c} \phi_{\ell\epsilon}^{AE}(r)^2 dr. \quad (2.35)$$

A construção de um pseudopotencial ultrasuave pode ser descrito em dois passos. O primeiro é a inclusão de mais de uma energia de referência ϵ para cada estado ℓ , garantindo uma excelente transferibilidade inclusive para raios de corte grandes. Isso significa a inclusão de mais funções radiais para cada ℓ . Para tal, primeiro se constrói uma pseudofunção de onda satisfazendo (2.33) e (2.35) para cada energia ϵ e número quântico ℓ . Para cada pseudofunção de onda, define-se uma função χ_i , de forma que

$$|\chi_i\rangle = -(T + V_{loc} - \epsilon)|\phi_i^{ps}\rangle \quad (2.36)$$

onde o índice i se refere a $\{\ell m, \epsilon\}$. Essa é uma função local e se anula para $r > R_c$. Pode-se definir, então, um conjunto de funções de onda locais β_i , que sejam duais a ϕ_i^{ps} ,

$$\langle \beta_i | \phi_j^{ps} \rangle = \delta_{ij} \quad (2.37)$$

via

$$|\beta_i\rangle = \sum_j (B^{-1})_{ij} |\chi_j\rangle \quad (2.38)$$

e

$$B_{ij} = \langle \phi_j^{ps} | \chi_i \rangle. \quad (2.39)$$

Normalmente utiliza-se um conjunto de 1 a 3 funções β . A partir disto pode-se escrever a parte não local do pseudopotencial como

$$V^{NL} = \sum_i |\chi_i\rangle \langle \beta_i| = \sum_{i,j} B_{ij} |\beta_j\rangle \langle \beta_i|. \quad (2.40)$$

Pode ser mostrado [41] que B_{ij} e portanto o pseudopotencial V^{NL} são Hermiteanos se a pseudofunção de onda ϕ_i^{ps} satisfizer uma condição de conservação de norma generalizada

$$Q_{ij} = \langle \phi_j^{AE} | \phi_i^{AE} \rangle - \langle \phi_j^{ps} | \phi_i^{ps} \rangle = 0 \quad (2.41)$$

ou

$$Q_{\ell\epsilon, \ell'\epsilon'} = \int_0^{R_c} (\phi_{\ell\epsilon}^{AE}(r) \phi_{\ell'\epsilon'}^{AE}(r) - \phi_{\ell\epsilon}^{ps}(r) \phi_{\ell'\epsilon'}^{ps}(r)) dr = 0. \quad (2.42)$$

Como existe mais de uma referência para a energia e mais de uma função radial para cada ℓ , assegura-se que a derivada logarítmica da pseudofunção de onda se iguala à *all electron* para cada ϵ_i , garantindo a transferibilidade do pseudopotencial.

O segundo passo consiste em relaxar a condição de conservação de norma. Dessa forma o pseudopotencial ultrasuave somente precisa seguir a condição (2.33). Assim, o operador pseudopotencial não é mais Hermiteano, mas é possível transformar um problema de autovalores comum

$$(T + V_{loc} + V^{NL} - \epsilon)|\phi\rangle = 0 \quad (2.43)$$

em um problema de autovalores generalizado

$$(T + V_{loc} + V^{NL} - \epsilon S)|\phi\rangle = 0 \quad (2.44)$$

com um operador de *overlap* Hermiteano do tipo

$$S = 1 + \sum_{ij} Q_{ij} |\beta_j\rangle \langle \beta_i| \quad (2.45)$$

e um operador pseudopotencial Hermiteano

$$\bar{V}^{NL} = \sum_{i,j} D_{ij} |\beta_j\rangle \langle \beta_i| \quad (2.46)$$

onde

$$D_{ij} = B_{ij} + \epsilon_i Q_{ij}. \quad (2.47)$$

A relaxação da condição de conservação da norma significa que cada ϕ_i^{AE} pode ser transformado em uma pseudofunção de onda independentemente, com o único vínculo de ϕ^{AE} ser igual a ϕ^{ps} acima do raio de corte. Dessa maneira é possível escolher um raio de corte muito acima do máximo da função de onda radial. A consequência disso é que o problema de autovalores generalizado necessita ser resolvido no cálculo autoconsistente. Faremos uma

breve discussão de como esse problema é tratado no momento em que os pseudopotenciais ultrasuaves são implementados em cálculos de energia total [43–45].

A energia total de um sistema de N_v elétrons descritos por pseudo-funções de onda ϕ_i é dada por

$$E_{tot}[\{\phi_i\}, \{R_I\}] = \sum_i \langle \phi_i | -\nabla^2 + V^{NL} | \phi_i \rangle + \frac{1}{2} \int \int dr dr' \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} + E_{xc}[\rho] + \int dr V_{loc}(r)\rho(r) + U(\{R_I\}), \quad (2.48)$$

onde $\rho(r)$ é a densidade eletrônica, E_{xc} é a energia de troca e correlação e $U(\{R_I\})$ é a energia de interação entre os íons. O PP contém uma parte local $V_{loc}(r)$ e uma parte totalmente não local, dada por (2.46).

Como as pseudo-funções ϕ não respeitam a conservação da norma, alguns termos extra aparecem na densidade, a fim de que num cálculo auto-consistente o resultado final seja semelhante ao *all electron*. A densidade $\rho(r)$ que aparece na equação (2.48) é dada por

$$\rho(r) = \sum_i \left[|\phi_i(r)|^2 + \sum_{nm,I} Q_{nm}^I(r) \langle \phi_i | \beta_n^I \rangle \langle \beta_m^I | \phi_i \rangle \right] \quad (2.49)$$

onde as funções $Q_{nm}^I(r)$ são dadas por (2.41) e são localizadas na região do caroço. Como pode-se perceber, a densidade eletrônica é dada por uma parte deslocalizada suave, dada pelo quadrado da função de onda, e uma parte dura localizada no caroço. **Dessa forma o PP é totalmente determinado pelas quantidades V_{loc} , D_{ij} , $Q_{ij}(r)$ e $\beta_i(r)$.**

No momento em que passamos de um sistema atômico para um sistema envolvendo mais átomos, teremos que o operador de *overlap* será dado por

$$S = 1 + \sum_{nm,I} q_{nm} |\beta_n^I\rangle \langle \beta_m^I| \quad (2.50)$$

onde $q_{nm} = \int dr Q_{nm}(r)$. Considerando a condição de ortonormalidade generalizada

$$\langle \phi_i | S(\{R_I\}) | \phi_j \rangle = \delta_{ij} \quad (2.51)$$

chegamos à conservação da carga total $\int dr \rho(r) = N_v$.

Os orbitais ϕ_i do estado fundamental são aqueles que minimizam a equação (2.48) sob a condição (2.51),

$$\frac{\delta E_{tot}}{\delta \phi_i^*(r)} = \epsilon_i S \phi_i(r), \quad (2.52)$$

onde os ϵ_i são multiplicadores de Lagrange.

Como a densidade de carga da equação (2.49) possui um termo *duro* a mais do que no caso dos PP convencionais, aparecerão também alguns termos extra nas equações de Kohn-Sham. Como um exemplo, colocarei a energia de troca e correlação:

$$\frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \phi_i^*(r)} = \int dr' \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r')} \frac{\delta \rho(r')}{\delta \phi_i^*(r)} = \mu_{xc}(r) \phi_i(r) + \sum_{nm,I} \beta_n^I(r) \langle \beta_m^I | \phi_i \rangle \int dr' \mu_{xc}(r') Q_{nm}^I(r'), \quad (2.53)$$

onde $\mu_{xc}(r) = \delta E_{xc}[\rho]/\delta \rho(r)$. Os outros termos podem ser calculados de forma semelhante. Obtém-se então

$$H|\phi_i\rangle = \epsilon_i S|\phi_i\rangle, \quad (2.54)$$

onde

$$H = -\nabla^2 + V_{eff} + \sum_{nm,I} D_{nm}^I |\beta_n^I\rangle \langle \beta_m^I|. \quad (2.55)$$

Aqui V_{eff} é o potencial local blindado efetivo,

$$V_{eff}(r) = \frac{\delta E_{tot}}{\delta \rho(r)} = V_{loc}^{ion}(r) + \int dr' \frac{\rho(r')}{|r-r'|} + \mu_{xc}(r). \quad (2.56)$$

Todos os termos vindos da parte extra da densidade de carga foram agrupados na parte não local do PP, definido na equação 2.46, definindo-se novos coeficientes

$$D_{nm}^I = D_{nm} + \int dr V_{eff}(r) Q_{nm}^I(r). \quad (2.57)$$

Deve ser notado que D_{nm} são parâmetros que definem o PP, enquanto que D_{nm}^I depende do potencial efetivo.

O procedimento de pseudopotenciais ultrasuaves (US) é vantajoso se comparado aos potenciais de norma conservada (NC), se tivermos que $N_{pw}^{NC} > 2N_{pw}^{US}$, onde N_{pw} é o número de ondas planas, visto que nos pseudopotenciais ultrasuaves temos um número de funções β maior do que no caso de norma conservada. Em termos de energia de corte isso equivale a $E_c^{wf,NC} > 1.6E_c^{wf,US}$, onde E_c é a energia de corte.

Um outro fato interessante surge do fato de termos um termo *hard* na densidade de carga (2.49). Costuma-se utilizar duas energias de corte independentes: uma para a parte suave da densidade eletrônica e outra, geralmente maior, para a parte *hard* que contém as funções Q_{nm} .

Os PP ultrasuaves, ou Vanderbilt PP, são atualmente amplamente utilizados para cálculos de estrutura eletrônica, sendo que significaram um grande avanço para esse tipo de método. Este tipo de PP se encontra implementado em alguns dos principais códigos de cálculos *ab initio*. Vale lembrar que, pelo que foi mostrado acima, não é um processo trivial implementá-lo em códigos que utilizam os PP de norma conservada, visto que a mudança vai além do PP somente. Subrotinas que resolvem as equações de Kohn-Sham, que calculam a densidade total, entre outras, também devem ser atualizadas de forma a suportarem os PP ultrasuaves.

Capítulo 3

A liga $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$

O silício e o germânio são materiais semicondutores do grupo IV que se cristalizam na estrutura do diamante e possuem uma diferença de somente 4% no seu parâmetro de rede. Por serem tão parecidos, quando misturados, o Si e o Ge formam uma liga homogênea, $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$, sendo completamente miscíveis para qualquer concentração de Si. A liga formada é substitucionalmente randômica, ou seja, os átomos de Si e Ge estão distribuídos aleatoriamente na rede do diamante, para temperaturas acima de 100K.

Devido ao fato de o Si e o Ge serem miscíveis para qualquer concentração de Si, é possível projetar ligas com qualquer parâmetro de rede entre o parâmetro de rede do Si e do Ge, e com qualquer valor do *gap* entre o *gap* do Si e do Ge. Esse tipo de procedimento é muito utilizado no projeto de heteroestruturas.

A liga SiGe já vem sendo utilizada em uma ampla gama de aplicações tecnológicas, principalmente como transistores bipolares compostos por heteroestruturas [1,2]. Além disso, muitas possíveis aplicações tecnológicas têm sido propostas, como transistores para computação quântica [5].

Além das aplicações tecnológicas, o estudo dessa liga possui uma motivação no âmbito da ciência fundamental. Ela pode ser vista como um modelo para estudar os efeitos da desordem em sistemas cristalinos para propriedades como difusão, e outras propriedades eletrônicas.

Além da estrutura aleatória, foi observada experimentalmente uma fase ordenada para a liga $\text{Si}_{0,5}\text{Ge}_{0,5}$. LeGoues *et al.* [46] cresceram camadas de SiGe sobre a superfície (100) do Si, através de MBE (*Molecular Beam Epitaxy*), numa faixa de temperaturas entre

390°C e 475°C. Os filmes obtidos eram compostos por camadas duplas alternadas de Si e Ge na direção $\langle 111 \rangle$. Após essa descoberta, uma grande discussão ocorreu durante alguns anos para tentar explicar o porquê dessa estrutura ordenada e qual era o mecanismo para sua formação [47-49]. Um dos modelos mais aceitos é de que esse efeito ocorre devido à reconstrução da superfície do Si, que forma regiões comprimidas, onde os átomos de Si preferem ficar e regiões tensionadas, que são ocupadas por átomos de Ge. Dessa maneira, à medida em que o material é crescido, cada átomo ocupa o seu sítio preferencial. Apesar dos muitos estudos a respeito, ainda não existem evidências experimentais comprovando esses modelos e esse é um ponto ainda aberto para estudos. Neste trabalho, entretanto, não focaremos esta fase da liga SiGe, em virtude de ela não ser a mais estável.

Como a fase mais comum da liga SiGe é desordenada, cada sítio torna-se único. Isso significa que cada átomo poderá ter diferentes vizinhanças e, portanto, a estrutura de seus vizinhos será diferente da estrutura tetragonal habitual ao Si e ao Ge. O número de ligações Si-Si, Si-Ge, Ge-Ge existirá numa proporção de $x^2 : 2x(1-x) : (1-x^2)$. O conhecimento microscópico da estrutura dessas ligações já foi estudado experimentalmente e teoricamente, como mostraremos adiante, mas um estudo teórico de primeiros princípios ainda está faltando. Se considerarmos o sistema no equilíbrio, a determinação do comprimento e do ângulo das ligações pode se aproximar de dois limites: o de Vegard [50] e o de Pauling [51]. No limite de Vegard todas as ligações possuem o mesmo comprimento e variam linearmente com a concentração. Dessa maneira, a estrutura cristalina será sempre perfeita (na rede do diamante) e o ângulo entre as ligações se manterá constante para qualquer concentração da liga. No limite de Pauling, a quantidade que permanece constante para todas as concentrações é o comprimento da ligação, usualmente dada pela soma do raio atômico dos constituintes. Nesse modelo o ângulo entre as ligações varia em função da concentração x .

Talvez a forma mais simples de estudar teoricamente a liga seja utilizar uma rede tipo *zinc blende*, como foi feito por Martins e Zunger [52]. Esse trabalho foi um dos primeiros a utilizar métodos de primeiros princípios nessa liga, reportando propriedades estruturais como o parâmetro de rede, o *bulk modulus* e a energia de coesão. Essa aproximação, entretanto, é muito simples e deve ser analisada com cautela.

Uma outra forma muito difundida de simular ligas é através da aproximação do

crystal virtual (VCA) [53]. Nessa aproximação, os átomos constituintes são substituídos por um único tipo de átomo virtual, que interage com os outros através de um potencial médio entre os constituintes, que pode ser dado por

$$U^{VCA} = xU^{Si} + (1 - x)U^{Ge} \quad (3.1)$$

onde U^{Si} e U^{Ge} são os potenciais de interação entre átomos de Si e Ge, respectivamente, e U^{VCA} é o potencial médio do átomo virtual. A vantagem desse método é a possibilidade de transformar estruturas desordenadas em estruturas ordenadas. A desvantagem é que ele não é um método de primeiros princípios. Gironcoli *et al.* [53] estudaram propriedades estruturais da liga SiGe através desse método e observaram a distribuição de ligações e o parâmetro de rede em função da concentração da liga, observando um comportamento muito semelhante ao limite de Vegard.

Recentemente, dois grupos estudaram simultaneamente as propriedades microscópicas da liga SiGe, basicamente a distribuição de comprimentos de ligação para diversas concentrações da liga. Aubry *et al.* [54] usaram técnicas de estrutura fina de absorção de raios-x (XAFS) e obtiveram uma descrição bastante detalhada da variação do comprimento de ligação, em função da concentração para ligações do tipo Ge-Ge, Si-Ge e Si-Si. Observaram que as ligações entre átomos de Si quase não mudam de comprimento, enquanto que as ligações entre átomos de Ge mudam na ordem de 0,03Å. As ligações entre Si e Ge mostraram um comportamento intermediário. Observaram também que o parâmetro de rede possui um pequeno desvio do comportamento linear, como previsto por Vegard. Ridgway *et al.* [55] também estudaram a liga através da mesma técnica, entretanto eles observaram também a liga amorfa. Obtiveram um comportamento semelhante para as ligações Ge-Ge e para Si-Ge. Neste último trabalho não foram estudadas as ligações Si-Si. Esses dois trabalhos experimentais nos fornecem a possibilidade de uma direta comparação com cálculos teóricos, visto que eles reportam prioritariamente resultados geométricos e estruturais, que podem ser obtidos de maneira relativamente fácil e precisa, através de cálculos de primeiros princípios.

3.1 Propriedades estruturais

3.1.1 Método para gerar a liga aleatória

A fim de gerar uma estrutura aleatória que possa ser tratada computacionalmente, é necessário construir supercélulas periódicas, onde a distribuição dos vizinhos de um certo átomo sejam semelhantes àsquelas de uma liga randômica infinita. Para isso, a quantidade a ser observada é a função de correlação de pares, que para uma liga perfeitamente aleatória é dada por

$$\Pi_m^e = (2x - 1)^2, \quad (3.2)$$

onde m indica qual a vizinhança em questão¹ e x é a concentração da liga. Necessitamos construir uma liga que possua a função de correlação de pares de primeira, segunda, terceira, etc. ordem, igual à função de correlação de pares exata.

O procedimento foi distribuir aleatoriamente átomos de Si e Ge, de acordo com a concentração x . Foram geradas centenas de configurações diferentes e para saber se a configuração será aceita, utilizamos o método SQS (*Special Quasirandom Structures*), proposto por Wei, Ferreira, Bernard e Zunger [56]. Esse é um modelo semelhante ao Modelo de Ising, onde utilizamos uma função de correlação de pares definida por:

$$\Pi_m = \frac{1}{2D_m N} \sum_{i,j} \Delta_m(i,j) S_i S_j, \quad (3.3)$$

onde S_i e S_j são variáveis de spin nos sítios i e j respectivamente. Seus valores são -1 (se o sítio é ocupado por um átomo de Si) e 1 (se o sítio é ocupado por um átomo de Ge). $\Delta_m(i,j)$ é 1 , se os sítios i e j são m -ésimos vizinhos, e zero nos outros casos. D_m é o número de pares de ordem m por sítio ($D_m = Z_m/2$), onde Z_m é o número de vizinhos.

As configurações geradas são aceitas quando a diferença entre a função de correlação de pares calculada (3.3) e a exata (3.2) é zero para primeiros, segundos e terceiros vizinhos, e um valor muito pequeno para quartos e quintos vizinhos. Esse método de geração das estruturas se mostrou muito ineficiente, visto que, quando uma das funções de correlação de pares não se igualava à exata, esta estrutura era descartada. Dessa maneira o consumo de tempo computacional se mostrou muito grande e a distribuição de átomos numa rede muito grande se tornou inviável.

¹ 1 se refere à primeira, 2 à segunda vizinhança e assim por diante.

Para otimizar esse processo, foi feito um novo algoritmo para gerar essas ligas. Esse programa utiliza uma técnica semelhante a um método Monte Carlo Metropolis [57]. Como no método anterior, os átomos são distribuídos na liga de forma aleatória. Definimos uma função dada pelo somatório entre todos os vizinhos, do quadrado da diferença entre a função de correlação de pares, calculada pela Eq. (3.3), e as exatas, dadas pela Eq. (3.2):

$$H = (\Pi_1^e - \Pi_1)^2 + (\Pi_2^e - \Pi_2)^2 + (\Pi_3^e - \Pi_3)^2 + (\Pi_4^e - \Pi_4)^2 + (\Pi_5^e - \Pi_5)^2. \quad (3.4)$$

Uma vez que temos esse valor, mudamos a posição de dois átomos de tipos diferentes escolhidos aleatoriamente. Novamente calcula-se a função (3.4). Se o novo valor de (3.4) for menor que o anterior, aceita-se a troca. Se for maior, aceita-se a troca baseado num fator de Boltzman ($\exp \frac{-\Delta H}{T}$) onde $\Delta H = H^{n+1} - H^n$ e n e $n + 1$ se referem a H antes e depois da troca de átomos respectivamente. Como se pode observar, foi inserida no sistema uma *temperatura* fictícia T . Com essa temperatura podemos aumentar ou diminuir a aceitação da troca, caso ΔH seja maior do que zero. Dessa forma, começamos com uma temperatura alta, que foi sendo gradualmente diminuída, até satisfazer a condição de aleatoriedade, o que é semelhante a um *simulated annealing*. Com esse algoritmo, pode-se gerar configurações de maneira rápida e eficaz.

Neste trabalho, a liga $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ foi estudada através de métodos de primeiros princípios, baseados na Teoria do Funcional da Densidade e na Aproximação da Densidade Local. Utilizamos pseudopotenciais de norma conservada do tipo Hamann [38], uma expansão em ondas planas de 12Ry para as células com 128 átomos e de 20Ry para as células com 16 átomos. Uma descrição detalhada do processo de preparação dos pseudopotenciais, suas propriedades e sua convergência é feita no Apêndice A. Nas células maiores a Zona de Brillouin foi mapeada através de um ponto especial (Γ), enquanto que nas células menores utilizamos 10 pontos especiais.

Todos os cálculos começaram com os átomos nas posições ideais da rede do diamante. A energia total da célula foi minimizada e os átomos relaxados até que a força sobre eles, em todas as direções fosse menor do que $0,025 \text{ eV}/\text{\AA}$.

Como o nosso sistema é aleatório e pode possuir uma superfície de energia potencial muito complexa, com muitos mínimos locais, pode-se supor que os átomos fiquem aprisionados em algum desses mínimos e não no mínimo global. Para verificar esse fato, foram feitos alguns testes onde partia-se da liga relaxada e dava-se a cada átomo um

deslocamento aleatório de até 15% do comprimento médio de ligação. O sistema era então relaxado novamente e verificou-se que os átomos voltavam sempre para a posição original. Isso nos mostra que o método de minimização das forças que estamos utilizando é muito eficiente e que as estruturas calculadas estão descrevendo o mínimo global do sistema.

3.1.2 Parâmetro de rede

Já é um fato bem estabelecido que o parâmetro de rede da liga Si_xGe_{1-x} , em função da concentração de Si x , não possui um comportamento linear, como proposto por Vegard. Diz-se que existe uma pequena curvatura negativa nessa curva, ou seja, ao invés da equação para o parâmetro de rede, em função da concentração ser linear, ela é dada por um polinômio de ordem superior. Nosso objetivo é quantificar esse desvio da linearidade.

Para calcular o parâmetro de rede, utilizamos células com 16 átomos, a fim de agilizar os cálculos. Para minimizar o parâmetro de rede fizemos cálculos com diferentes volumes para a supercélula em torno do valor predito pelo limite de Vegard. O valor mínimo do parâmetro de rede ($a_0^{eq}(x)$) foi calculado através da equação de estado proposta por Murnaghan [58]. Os valores calculados são mostrados na Figura 3.1 e comparados com resultados experimentais. Fizemos cálculos para $x= 0,00, 0,25, 0,50, 0,75$ e $1,00$. A linha tracejada indica o limite de Vegard. Uma comparação direta entre os resultados teóricos e experimentais não é possível, visto que com LDA os valores de parâmetro de rede são sempre menores do que os experimentais. Para quantificar esta curvatura do parâmetro de rede e ter uma melhor comparação com os resultados experimentais, calculamos o desvio do parâmetro de rede de um comportamento linear, definido como

$$\Delta a_0(x) = [xa_0^{Si} + (1-x)a_0^{Ge}] - a_0^{eq}, \quad (3.5)$$

onde a_0^{Si} e a_0^{Ge} são os parâmetros de rede para o cristal de Si e de Ge, respectivamente. Note-se que esse valor será positivo quando o *bowing* for negativo. Na Fig. 3.2 comparamos nossos resultados para $\Delta a_0(x)$ com resultados experimentais [59] e com estudos realizados com aproximações empíricas [60]. Note-se que nossos resultados estão em muito boa concordância com os resultados experimentais e muito melhor do que os resultados calculados através de cálculos empíricos. Isso nos mostra que a modelagem da liga, através de cálculos de primeiros princípios e do método SQS, é uma boa aproximação, mesmo para células pequenas como as que utilizamos. Em virtude disso, quando necessitarmos de células maiores do que estas,

utilizaremos o parâmetro de rede calculado aqui.

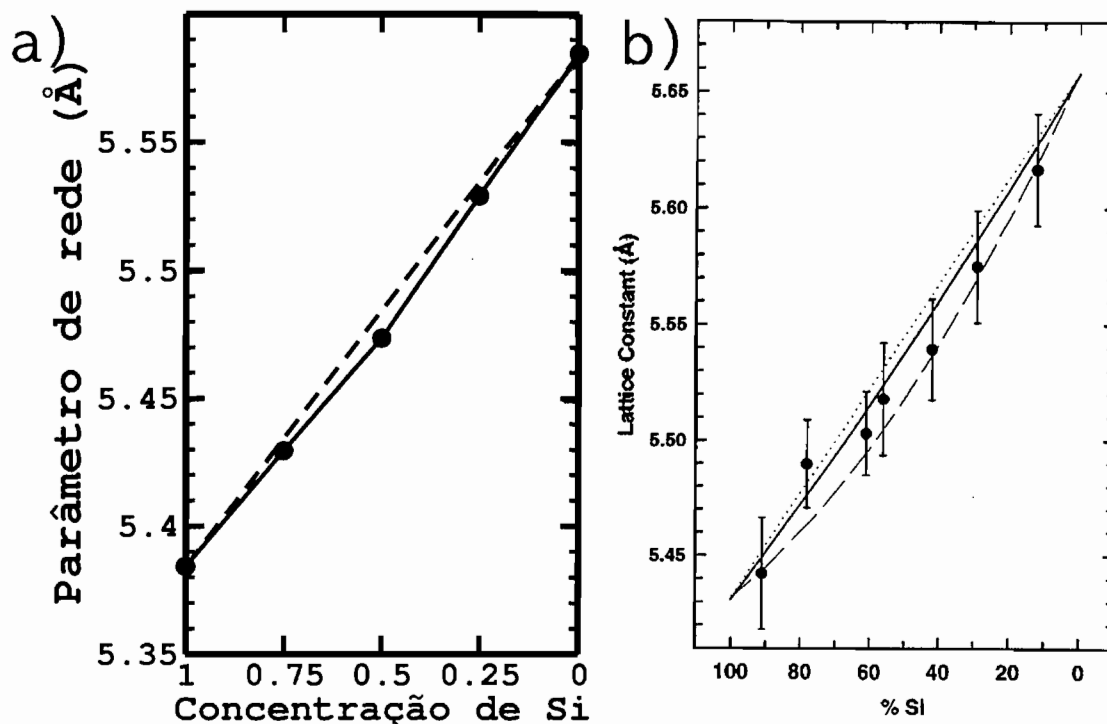


Figura 3.1: (a) Variação do parâmetro de rede em função da concentração de Si na liga. A linha pontilhada indica o limite de Vegard, onde o parâmetro de rede varia linearmente com a concentração. Os pontos indicam os resultados calculados por nós. (b) Gráfico retirado da Ref. [54], indicando a variação do parâmetro de rede com a concentração de Si. Os círculos representam os valores medidos. Não é possível comparar os valores diretamente, em virtude de estarmos utilizando a aproximação LDA.

3.1.3 Distribuição de comprimentos de ligação

Uma vez determinado o parâmetro de rede da liga em função da concentração, podemos utilizar este valor para realizar cálculos com supercélulas maiores. Para estudar a distribuição dos comprimentos dos vários tipos de ligações (Si-Si, Si-Ge e Ge-Ge) em função da concentração de Si, utilizamos supercélulas com 128 átomos. O motivo pelo qual nos valemos de supercélulas tão grandes foi a necessidade de termos uma boa estatística para cada tipo de ligação. Poderíamos ter utilizado várias células de 16 átomos, ou menores, e teríamos a mesma estatística. Tal metodologia não foi empregada pelo fato de posteriormente termos feito uso das células de 128 átomos para realizar cálculos de defeitos pontuais, as vacâncias, dado que para esse tipo de cálculo o tamanho da célula é um fator preponderante, evitando-

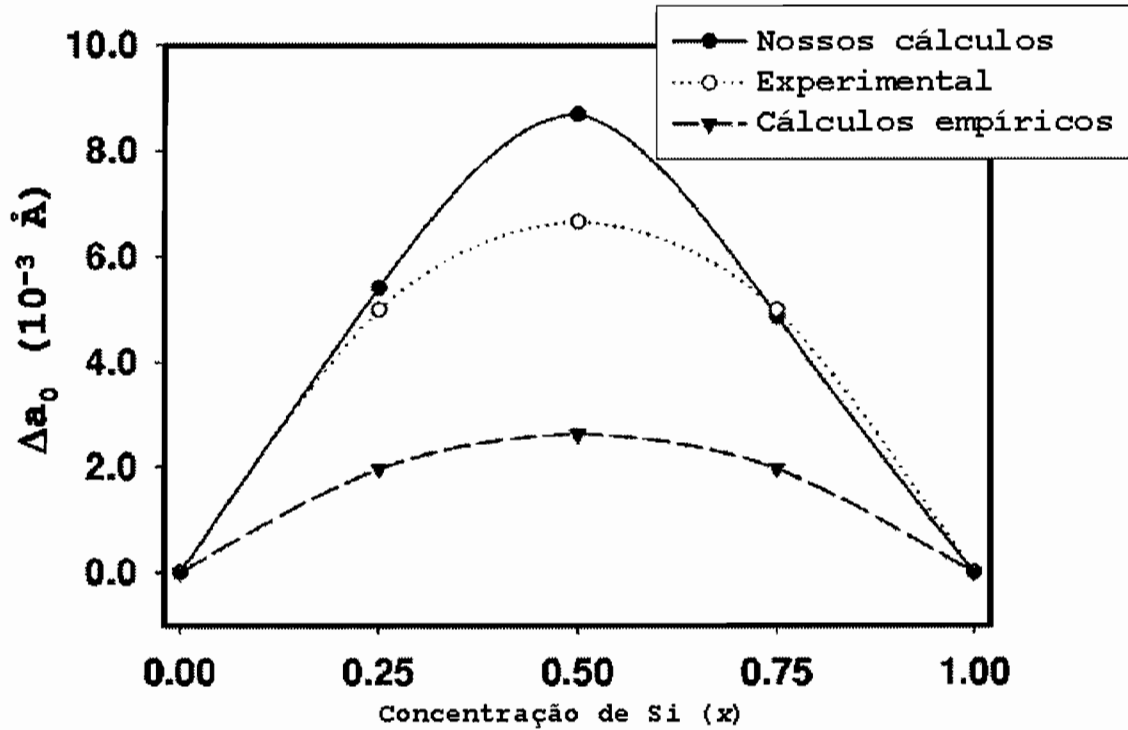


Figura 3.2: Desvio da linearidade do parâmetro de rede, como definido na Eq. (3.5). Os círculos cheios representam nossos cálculos; os círculos abertos, resultados experimentais [59], e os triângulos, os resultados obtidos através de cálculos empíricos [60].

se, assim, a interação entre um defeito e sua imagem.

Uma vez minimizadas as forças sobre os átomos para cada uma das concentrações, podemos plotar o valor médio das distâncias de ligação em função da concentração. A declividade da reta relativa aos elementos i e j (θ_{ij}) está relacionada à rigidez da rede. O parâmetro de rigidez topológica² da rede a_{ij}^{**} [61] é dado por

$$a_{ij}^{**} = 1 - \frac{\theta_{ij}}{(R_{Si}^0 - R_{Ge}^0)} \quad (3.6)$$

onde R_{Si}^0 e R_{Ge}^0 são as distâncias de ligação no Si e Ge cristalinos, respectivamente. Se $a_{ij}^{**} \rightarrow 1$, o sistema estará no limite de Pauling e se $a_{ij}^{**} \rightarrow 0$, o sistema alcançará o limite de Vegard.

A Figura 3.3 mostra o valor médio das distâncias de cada tipo de ligação. É um fato bem conhecido na literatura que a Aproximação da Densidade Local subestima as distâncias de ligação, e isso também ocorre neste caso. Em função disso, não podemos

²do inglês *Topological Rigidity Parameter*.

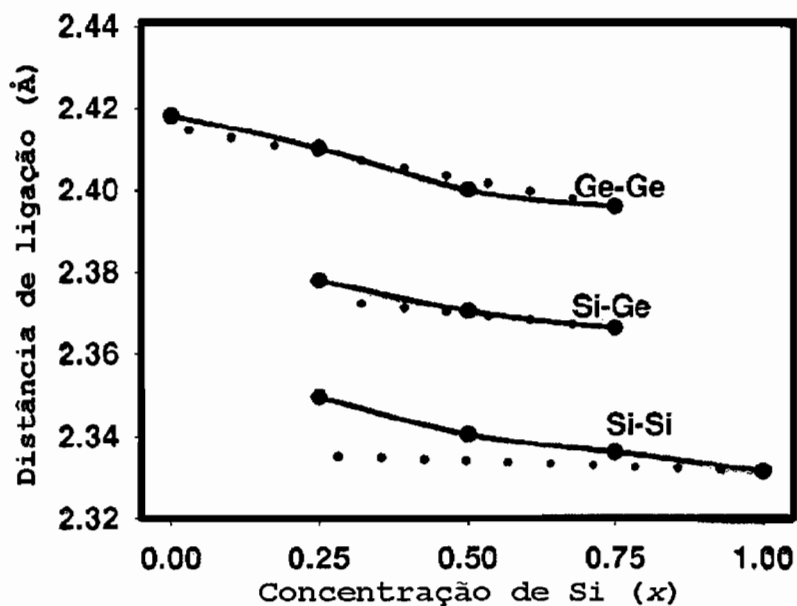


Figura 3.3: Variação do comprimento de ligação em função da concentração de Si para os três tipos de ligação. As linhas pontilhadas indicam a declividade da reta obtida em resultados experimentais.

comparar diretamente o valor das distâncias calculadas. Pode-se, entretanto, comparar a declividade dessas retas, ou seja, o parâmetro de rigidez topológica da rede a^{**} . Na Fig. 3.3 observa-se que, à medida em que se adiciona Si na liga, as distâncias de ligação de todos os tipos decresce. Nesta figura, a linha pontilhada mostra os resultados medidos por Aubry *et al.* [54]. O gráfico experimental, com as barras de erro, está reproduzido na Fig. 3.4.

Tabela 3.1: Parâmetro de rigidez topológica da rede (a^{**}).

Tipo de ligação	Nossos resultados	Aubry <i>et al.</i> [54]	Ridgway <i>et al.</i> [55]
Si-Si	0,73	0,94	–
Si-Ge	0,69	0,84	0,88
Ge-Ge	0,65	0,70	0,72

Na Tabela 3.1 observamos os valores de a^{**} , calculados por nós, para cada tipo de ligação, em comparação com os resultados de Aubry *et al.* [54] e Ridgway *et al.* [55]. Analisando-se esta tabela, em conjunto com a Figura 3.3, observamos que, diferentemente do caso de cálculos empíricos [53, 62], nossos cálculos mostraram que há uma variação de a^{**} com relação ao tipo de ligação. Nossos resultados são, entretanto, menores do que os resultados experimentais, particularmente para o caso das ligações do tipo Si-Si. Para esse

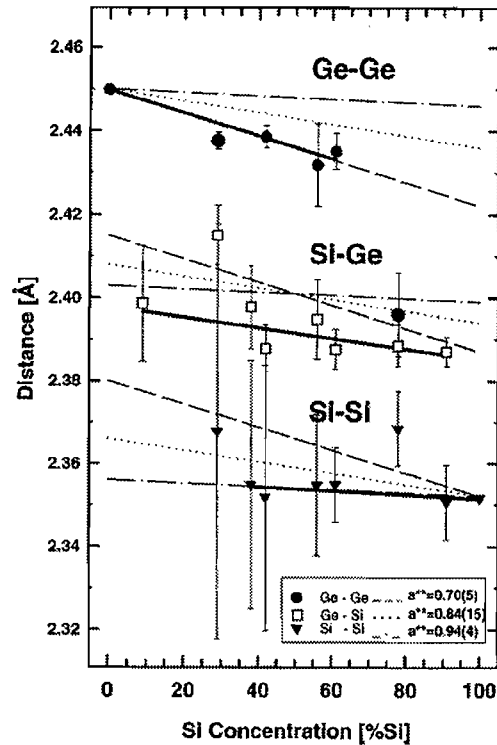


Figura 3.4: Variação do comprimento de ligação em função da concentração de Si para os três tipos de ligação. Este gráfico foi retirado da Ref. [54].

tipo de ligação, segundo os resultados experimentais [54], a distância de ligação quase não muda à medida em que se adiciona Ge à liga. No entanto, para a ligação Si-Si obtivemos uma mudança pequena mas significativa. Deve-se levar em conta que os resultados experimentais apresentam uma barra de erro relativamente grande, como pode ser visto na Fig. 3.4, e que os nossos resultados se apresentam dentro dessa barra de erro. Isso ocorre principalmente no caso das ligações Si-Si, onde o nosso resultado difere mais do resultado experimental e também onde o resultado experimental apresenta as maiores barras de erro.

3.2 Vacâncias em Si_xGe_{1-x}

O estudo de defeitos em semicondutores é um tema importante, visto que, para exibirem propriedades específicas para uso em dispositivos, esses precisam ser dopados através de impurezas, ou seja, através de defeitos. Um dos defeitos mais comuns e mais estudados são as vacâncias. Estas são importantes para a difusão de outros defeitos/dopantes, assim

como para a autodifusão (Si ou Ge). Em muitos modelos de difusão as vacâncias estão presentes [63].

Nas últimas décadas, muitos foram os artigos que focaram vacâncias em sólidos. O conhecimento das propriedades estruturais e eletrônicas desses defeitos em silício [64–67] e germânio [68] já está muito bem descrito. As vacâncias mostram um comportamento muito similar nesses dois semicondutores, sendo que a maior diferença talvez seja o fato de no Si as vacâncias apresentarem uma interação Coulombiana negativa ou, utilizando termos técnicos, formarem um sistema de U-negativo.

Apesar da importância da liga SiGe, muito pouco é conhecido sobre as características de defeitos pontuais nela. Boguslawski *et al.* [69] calcularam as energias de formação de vacâncias neutras em $Si_{0.5}Ge_{0.5}$ num trabalho em que o interesse era entender a segregação de átomos na superfície de SiGe e em $Al_xGa_{1-x}N$. Foram utilizados cálculos *ab initio* com supercélulas de 64 átomos. Observaram que a energia de formação das vacâncias varia linearmente com o número de átomos de Si na primeira vizinhança da vacância em cerca de 1 eV. Deve-se notar, entretanto, que este trabalho não evidencia como a desordem do sistema foi levada em conta nesses cálculos. Pelos resultados apresentados por eles, especula-se que eles tenham utilizado uma estrutura ordenada. Lento *et al.* [70] também estudaram vacâncias em $Si_{0.5}Ge_{0.5}$ através de cálculos com supercélulas de 64 átomos, mas todos os cálculos foram feitos em um cristal tipo *Zinc Blende* ordenado. Obtiveram que as vacâncias neutras de Si e Ge nesta liga possuem uma energia de formação de 2,26 e 3,03 eV respectivamente. Eles também encontraram que a vacância de Ge forma um sistema de U-negativo, sendo o estado ausente o (+). Para a vacância de Si, observou-se que o cálculo, onde a polarização de spin é levada em consideração, resulta numa energia 0,06 eV mais baixa do que no cálculo com spin zero.

Para estudar as vacâncias, utilizamos supercélulas com 128 átomos, sendo que os átomos foram distribuídos na rede pelo método SQS, e utilizamos o parâmetro de rede otimizado, conforme descrito anteriormente. Em supercélulas desse tamanho, a distância entre a impureza e sua imagem é de 15,5Å.

Em Si_xGe_{1-x} não se pode falar somente sobre um tipo de vacância, visto que cada átomo contém uma vizinhança diferente. Investigamos as propriedades das vacâncias para $x = 0,5$ com 12 diferentes vizinhanças. Em cada sítio, um átomo de Si foi retirado da

supercélula e o sistema foi totalmente relaxado. Estes sítios são identificados por um par de números $m(n)$, onde m e n são o número de átomos de Si na primeira e segunda vizinhanças respectivamente.

Quando um átomo é retirado de um cristal de Si ou Ge, quatro ligações livres se formam e, conseqüentemente, quatro níveis se formam, sendo três deles no *gap* de energia. Para o estado de carga ($++$), os três níveis do *gap* são degenerados e desocupados, e eles apresentam uma simetria t_2 . Quando um elétron é adicionado ao sistema, ocorre uma distorção ocasionada pelo efeito Jahn-Teller, quebrando a simetria, formando um estado b_2 com um elétron e um nível desocupado e , bidegenerado. O sistema agora apresenta uma simetria D_{2d} . Para o estado de carga neutro (0), o nível b_2 está ocupado, mantendo a simetria D_{2d} . Para o estado de carga (-), um elétron ocupa o nível bidegenerado e . Novamente o efeito Jahn-Teller ocorre e a simetria é reduzida para C_{2v} .

Um efeito muito interessante, que surge devido às relaxações da rede quando cargas são adicionadas ao sistema, é a possibilidade de se obter um centro U-negativo. Nesse contexto, U é a interação efetiva elétron-elétron, definido como

$$U(N + 1, N, N - 1) = E(N + 1) + E(N - 1) - 2E(N) \quad (3.7)$$

onde $E(N)$ se refere à energia do sistema com N elétrons. Se não ocorrer relaxação na rede, a variação da energia devido à adição de um elétron ao sistema será positiva, por causa da repulsão eletrônica. Caso ocorra uma relaxação da rede, a variação na energia total será um termo positivo U, mais um termo negativo devido à relaxação [71]. Caso o último termo seja maior do que o primeiro, teremos um U-efetivo negativo, que é o caso da vacância de Si [64]. Caso a repulsão coulombiana seja maior, teremos um U-efetivo positivo, que é o caso do Ge [68].

No caso da liga, observa-se também a presença de três níveis no *gap* quando a vacância é criada. Como a liga não possui uma simetria local, os níveis não são degenerados e não esperamos efeito Jahn-Teller. Para vacâncias com dois elétrons faltando ($++$), podemos observar uma imagem semelhante aos elementos puros: integrando a densidade eletrônica dos três níveis criados no *gap*, observa-se uma imagem que sugere uma simetria t_2 . Adicionando-se elétrons ao sistema, as relaxações nos átomos se tornam maiores e nenhuma simetria é observada.

A retirada de um átomo da rede para formar a vacância faz com que os seus

primeiros vizinhos se desloquem para dentro da vacância. A variação relativa do volume para a vacância $m(n)$, definida como $V_{rel}^{m(n)} = 100(V - V_0)/V_0$, onde V é o volume da vacância, calculado como o volume do tetraedro formado pelos quatro primeiros vizinhos da vacância relaxada, e V_0 o volume calculado sem relaxar os átomos, é apresentada na Tabela 3.2. Nessa tabela, observa-se que não existe uma tendência clara relacionando $V_{rel}^{m(n)}$ com m . É interessante observar que, para as vacâncias 2(3) e 2(11), a maior variação ocorre na 2(3), que é mais parecida com a vacância num cristal de Ge, se considerarmos a segunda vizinhança. Isso é exatamente o oposto do que poderia ser esperado, visto que no Ge $V_{rel}^{m(n)}$ é menor do que quando comparado com a vacância em Si. A vacância 2(11) possui uma variação que poderia ser comparada com a vacância em Ge, mas sua vizinhança é mais parecida com a vacância em Si. Para diferentes estados de carga, observa-se que $V_{rel}^{m(n)}$ é maior para o estado de carga (- -), em acordo com o que ocorre em Si e Ge. A vacância 4(6) no estado de carga (- -) não forma uma estrutura estável. Um dos primeiros vizinhos dessa vacância difunde cerca de 1,6Å na direção da vacância, formando outra vacância, a 2(8). A $V_{rel}^{m(n)}$ e a energia de formação dessa vacância concordam muito bem com os valores calculados para a vacância 2(6), o que confirma que o átomo difundiu e formou outra vacância. Isso mostra que a barreira para esse átomo difundir no estado de carga (- -) é zero e, conseqüentemente, a barreira de migração também é zero.

Tabela 3.2: Variação relativa de volume $V_{rel}^{m(n)}$ para as diferentes vacâncias $m(n)$ em diferentes estados de carga. Os valores para as vacâncias em Ge e Si foram retirados respectivamente das referências [68] e [67].

Estado de carga	++	+	0	-	--
Ge puro	-26,7	-30,3	-31,2	-40,4	-40,8
0(4)			-36,1		
0(6)			-35,3		
0(8)	-26,2	-33,7	-37,0	-38,7	-39,9
1(2)			-37,5		
1(6)			-34,8		
1(9)			-34,3		
2(3)			-41,1		
2(6)	-23,1	-34,1	-37,2	-40,4	-52,9
2(11)			-32,0		
3(6)			-37,5		
4(6)	-17,9	-35,1	-37,5	-41,5	*
Si puro	-26,1	-39,4	-42,4	-55,0	-51,9

Para saber qual das vacâncias possui maior população, ou, para saber qual das vacâncias necessita de menos energia para ser formada, calculamos a Energia de Formação de cada uma das vacâncias. A Energia de Formação de uma vacância é a energia necessária para retirar um átomo do meio do cristal e levá-lo para a superfície, e na aproximação da supercélula é dada por:

$$E_q^v(\mu_e) = E_q^{N-1} + q(\mu_e + E_v^q) - (E^N - \mu_{Si}) \quad (3.8)$$

onde E_q^{N-1} é a energia total da supercélula com a vacância no estado de carga q , E^N é a energia total da supercélula sem o defeito, μ_e é a posição do nível de Fermi em relação ao topo da banda de valência E_v^q e μ_{Si} é o potencial químico do silício, que é o átomo retirado em todas as nossas vacâncias.

O topo da banda de valência E_v^q deve ser corrigido para estados de carga diferentes do neutro, em virtude de estarmos trabalhando com uma supercélula, que é um sistema finito. Quando uma carga é inserida no sistema, ela é distribuída homogeneamente pela supercélula. Se o sistema fosse infinito e contivesse o mesmo defeito, talvez o autovalor do topo da banda de valência pudesse ser diferente do calculado por nós, visto que ele pode induzir uma distorção considerável na estrutura de bandas [72]. Dessa forma, para cada estado de carga calculado estimamos E_v^q , baseando-nos no 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 da supercélula longe do defeito e o mesmo potencial médio em uma região sem o defeito (\bar{V}_C),

$$E_v^q = E_v^C + (\bar{V}_D^q - \bar{V}_C) \quad (3.9)$$

O potencial químico para o elemento i (μ_i) depende das condições de crescimento do material. Para materiais ricos no elemento i , o potencial químico μ_i é igual ao potencial químico do elemento i no cristal de i . O potencial químico do outro elemento é igual a $\mu_{SiGe(cristal)} - \mu_i(cristal)$. Nós somente consideraremos materiais que sejam ricos em Si; entretanto, se considerássemos materiais ricos em Ge, as energias de formação aumentariam somente por 0,014 eV.

Na Tabela 3.3 apresentamos as energias de formação dessas vacâncias para diferentes estados de carga. Em todos os casos mostrados na Tabela 3.3 um átomo de Si foi retirado da célula para criar a vacância. Para investigar se existe algum efeito diferente retirando um átomo de Ge da liga ao invés de Si, introduzimos um átomo de Ge na vacância

2(6)a e deixamos o sistema relaxar. Como esse sítio estava anteriormente ocupado por um átomo de Si, obtivemos a liga $Si_{63}Ge_{65}$. Removemos, então, o átomo de Ge e calculamos a energia de formação com relação à liga $Si_{63}Ge_{65}$. Obtivemos $E_F = 2,42 \text{ eV}$, que é muito próximo ao valor obtido retirando-se um átomo de Si: $2,44 \text{ eV}$. Portanto, podemos dizer que não é importante o fato de retirarmos um ou outro tipo de átomo para formar a vacância.

Tabela 3.3: Energia de formação para diferentes vacâncias $m(n)$ em diferentes estados de carga. Os valores para as vacâncias em Ge e Si foram retiradas respectivamente das referências [68] e [67].

Estado de Carga	++	+	0	-	--
Ge puro	1,72	1,72	1,93	2,30	2,69
0(4)			2,06		
0(6)			2,10		
0(8)	1,65	1,81	1,97	2,37	2,84
1(2)			2,25		
1(6)			2,33		
1(9)			2,24		
2(3)			2,26		
2(6)a	1,96	2,21	2,44	2,86	3,06
2(6)b			2,44		
2(11)			2,47		
3(6)			2,73		
4(6)	2,52	2,74	2,90	3,28	*
Si puro	3,01	3,20	3,27	3,88	4,29

As vacâncias 2(6)a e 2(6)b possuem o mesmo número de átomos de Si na primeira e segunda vizinhanças; somente a terceira vizinhança e as demais são diferentes. Conclui-se que, para um dado parâmetro de rede, a única característica importante para determinar a energia de formação de uma vacância na liga é a sua primeira e a segunda vizinhanças.

Na Tabela 3.3 observamos que: (i) o fator mais importante para determinar a energia de formação de uma vacância é o número de átomos de Si e Ge na primeira vizinhança. Quando somente existem átomos de Ge ao redor da vacância, a energia de formação é um pouco maior do que a energia de formação da vacância em Ge puro; adicionando-se átomos de Si na primeira vizinhança, a energia de formação da vacância aumenta até chegar a um valor um pouco abaixo da energia de formação em Si puro. Essa tendência na energia de formação é devida à menor energia das ligações livres dos átomos de Ge em comparação ao Si; (ii) comparando sítios com mesma primeira vizinhança, observa-se que a energia de formação varia em cerca de $0,1$ a $0,2 \text{ eV}$ para diferentes segundas vizinhanças. Não

observamos nenhuma tendência relacionando o número de Si na segunda vizinhança com as energias de formação. Isso acontece porque agora o que determina as diferenças na energia de formação são as complexas relaxações que ocorrem na vizinhança das vacâncias.

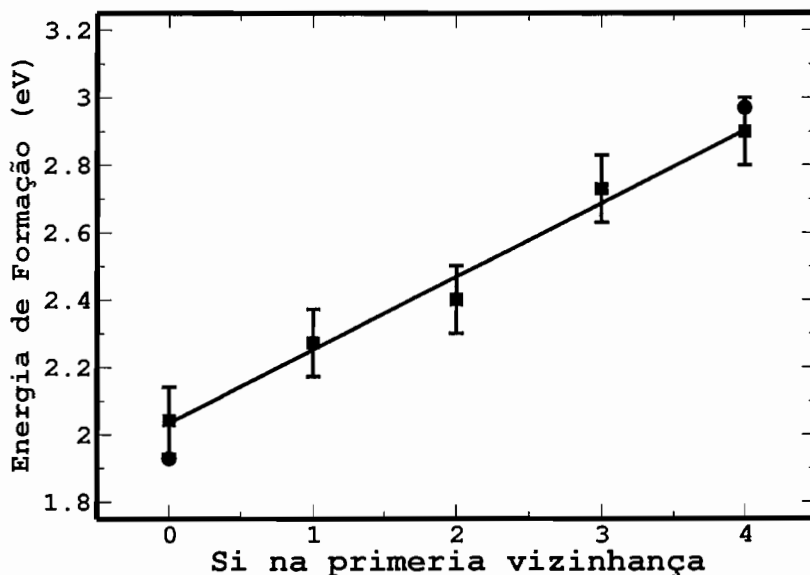


Figura 3.5: Energia de Formação das vacâncias em função do número de átomos de silício na primeira vizinhança. Os círculos representam os valores para Si e Ge puros calculados por nós.

A Figura 3.5 mostra a variação da energia de formação em função do número de átomos de Si na primeira vizinhança. Para obter um resultado mais geral, mostramos a média entre as energias de formação com mesma primeira vizinhança. As barras de erro representam esquematicamente a variação nas energias devido a diferentes segundas vizinhanças. Observa-se que a energia de formação cresce quase linearmente. Nossos resultados concordam muito bem com os resultados preliminares de Boguslawski *et al.* e Lento *et al.*, no sentido de que a energia de formação varia linearmente com o número de átomos de Si na primeira vizinhança e de que esta variação é cerca de 1 eV.

Como Lento *et al.* obtiveram que a vacância de Si neutra (cercada por átomos de Ge) era um sistema de alto spin, com $S=1/2$, fizemos alguns cálculos com polarização de spin para a vacância 0(8). Obtivemos que o sistema com $S=1/2$ é 0,15 eV mais alto em energia do que o sistema com $S=0$, o que mostra que os resultados de Lento *et al.* somente são válidos para uma liga Zinc Blende ordenada.

A energia de formação das vacâncias, em função do potencial químico eletrônico,

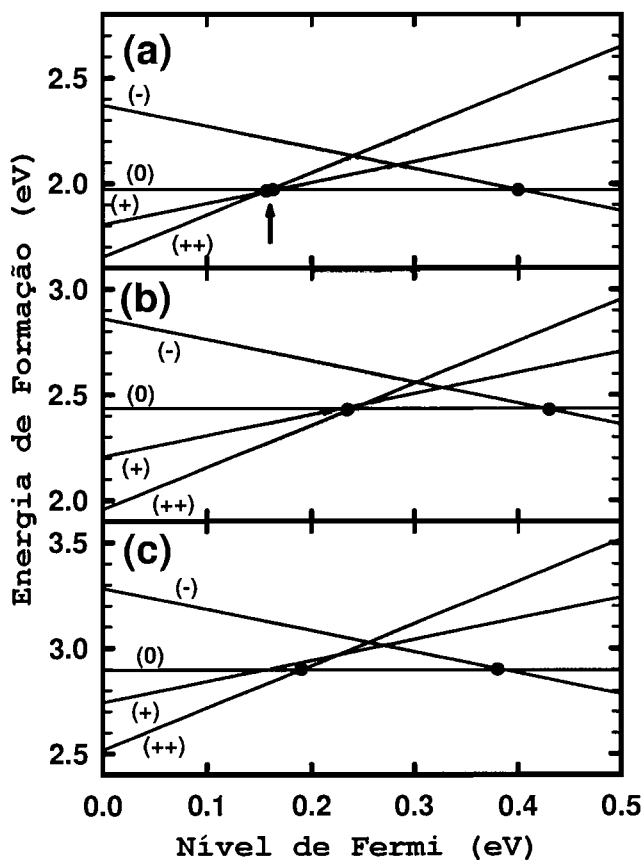


Figura 3.6: Energia de formação das vacâncias em função do potencial químico eletrônico para as vacâncias a) 0(8), b) 2(6) e c) 4(6). Os círculos indicam os estados de transição e a seta a região na qual o estado (+) é estável para a vacância 0(8).

foi investigada para três diferentes vacâncias: uma com quatro átomos de Ge como primeiros vizinhos 0(8), como pode ser visto na Figura 3.6a; outra com dois átomos de Ge e Si na primeira vizinhança, 2(6), como pode ser visto na Figura 3.6b, e a última somente com átomos de Si como primeiros vizinhos, 4(6), na Figura 3.6c. Quatro diferentes estados de carga foram estudados para cada vacância: (++) , (+) , (0) e (-). Em nossos cálculos, o *gap* para a liga $Si_{0,5}Ge_{0,5}$ é 0,53 eV. O zero do nível de Fermi corresponde ao topo da banda de valência.

A vacância 0(8) possui todos os estados de carga acessíveis. O estado de carga (+) será estável somente num pequeno intervalo de energia, que está indicado por uma seta na Fig. 3.6a. Nas outras vacâncias, com dois e quatro Si como primeiros vizinhos, o estado (+) será metaestável, ou seja, os estados (++) , (+) e (0) formarão um sistema com U-negativo.

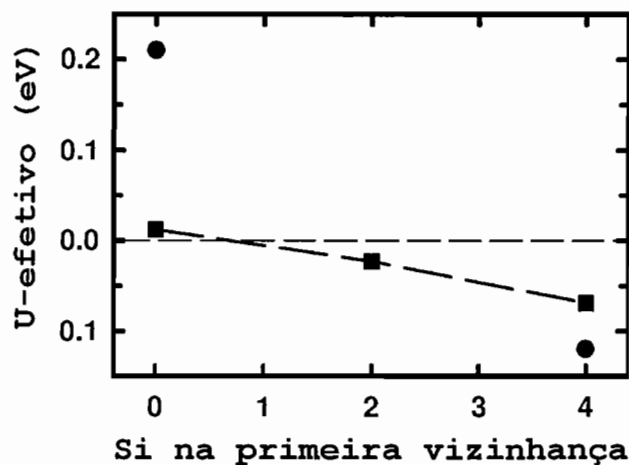


Figura 3.7: Interação Coulombiana efetiva (U efetivo) para o sistema composto pelos estados de carga $(++)$, $(+)$ e (0) , em função do número de átomos de Si na primeira vizinhança da vacância.

A Fig. 3.6 permite identificar qual estado de carga ocorrerá para diversas dopagens da liga. Caso a liga seja intrínseca, o nível de Fermi estará no meio do *gap* e conseqüentemente o estado mais estável será sempre o neutro. Já se a liga estiver dopada tipo *p*, ou seja, de forma a ter um nível aceitador próximo do topo da banda de valência e como o nível de Fermi estará próximo ao topo da banda de valência, o estado de carga mais estável será o $(++)$. Utilizando o mesmo raciocínio, caso a liga esteja dopada tipo *n*, o nível de Fermi estará próximo do fundo da banda de condução e o estado de carga mais estável será o $(-)$.

Na Figura 3.7 mostramos a variação do U -efetivo para o sistema formado pelos estados de carga $(++)$, $(+)$ e (0) [$U(++,+0)$], como definido em (3.7), em função do número de átomos de Si na primeira vizinhança da vacância. Os valores absolutos de $U(++,+0)$ se apresentam muito menores do que os valores em Ge e Si, que são respectivamente 0,21 e -0,12 eV. Na liga os valores são 0,01, -0,02 e -0,07 eV, para as vacâncias com zero, dois e quatro Si como primeiros vizinhos, respectivamente. Isso significa que o estado de carga $(+)$ na liga somente será estável, ou metaestável, numa pequena extensão do *gap* para todas as vacâncias.

Nas vacâncias que tiverem um maior número de átomos de Si na sua primeira vizinhança, será possível observar uma transição direta do estado de carga $(++)$ para o neutro, ou seja, o sistema tenderá a ganhar dois elétrons de uma só vez ao invés de um.

Esse resultado era esperado, pois os valores do U efetivo para os limites do Si e

Ge puros eram conhecidos. Na liga, entretanto, o valor do U efetivo se mostrou muito menor do que o esperado, o que talvez dificulte a sua observação experimental.

3.2.1 Auto-difusão de Ge em Si_xGe_{1-x}

Recentemente Zangenberg *et al.* [73] reportaram experimentos sobre a difusão de Ge em Si_xGe_{1-x} para $0,5 \leq x \leq 1$. A energia de ativação (E_a) para a difusão do Ge foi medida através de espectroscopia de massa, para a liga relaxada e tensionada, para temperaturas entre $850^\circ C$ a $1050^\circ C$. Observou-se que para valores de x entre 1 e 0,8, E_a permanece constante e para $x < 0,8$ ocorre um decréscimo nas energias de ativação. Um fato interessante observado foi que, para $x \geq 0,5$, E_a já é muito próximo do valor em Ge puro. Para explicar estes resultados, os autores especulam que para $x = 0,5$ os átomos de Ge se difundem por caminhos que lembram o Ge puro.

Acredita-se que a auto-difusão em Ge puro seja mediada somente por vacâncias, enquanto que em Si o Ge se difunde através de uma combinação de processos, envolvendo vacâncias e interstícios. Dessa forma, é razoável supor que a difusão de Ge em Si_xGe_{1-x} , para qualquer x , seja composta também por vacâncias e que a difusão por interstícios seja importante somente para ligas ricas em Si, tornando-se pouco importante para $x < 0,8$ [73].

Supondo que o sistema esteja em equilíbrio termodinâmico, a população de uma vacância σ em Si_xGe_{1-x} é dada por:

$$N^\sigma = N_S P^\sigma(x) \exp(-G_F^\sigma/k_B T), \quad (3.10)$$

onde N_S é o número total de sítios na rede, $P^\sigma(x)$ é a probabilidade configuracional da configuração σ existir na concentração x da liga, G_F^σ é a energia de formação Livre de Gibbs para a vacância σ a uma temperatura T .

Assumindo que, para uma dada temperatura e composição, a entropia vibracional da vacância e a correção devida à temperatura finita da energia interna são similares para todas as vizinhanças [74], podemos calcular a população relativa da vacância σ como

$$n^\sigma(x, T) = \frac{P^\sigma(x) \exp(-E_F^\sigma/k_B T)}{\sum_\sigma P^\sigma(x) \exp(-E_F^\sigma/k_B T)}, \quad (3.11)$$

Na Tabela 3.4 mostramos as populações relativas para cada tipo de vacância, utilizando a expressão 3.11. Essas populações foram calculadas assumindo que os resultados da

Tabela 3.4: População relativa das vacâncias em função do número de Ge na primeira vizinhança (N_{Ge}) com $T = 950^\circ C$.

N_{Ge}	Concentração de Si		
	95%	50%	5%
0	0,243	0	0
1	0,256	0,004	0
2	0,442	0,119	0
3	0,053	0,273	0,023
4	0,006	0,604	0,976

Figura 3.5, obtidos para a liga com $x = 0,5$, são válidos para todas as outras concentrações. As populações são mostradas para uma das temperaturas da Ref. [73], $T = 950^\circ C$. Observa-se, nesta tabela, que para a liga com $x = 0,5$ a maioria das vacâncias possuirá quatro ou três átomos de Ge como primeiros vizinhos. Para a liga rica em Ge, a população relativa de vacâncias rodeadas por átomos de Ge é dominante devido a uma predominância estatística desses sítios na liga. Para a liga rica em Si, existe uma competição entre dois fatores: menor energia de formação, que favorece vacâncias com mais Ge como primeiros vizinhos, e as probabilidades configuracionais, que favorecem uma vizinhança de Si. As vacâncias com 2 Si e 2 Ge como primeiros vizinhos são as predominantes, mas as outras configurações não são desprezíveis.

Na Figura 3.8, mostramos o número médio de átomos de Ge na primeira vizinhança (N_{Ge}) em função da concentração da liga. As três curvas correspondem a temperaturas de crescimento da Ref. [73]. É interessante notar que, para a liga $x = 0,5$, N_{Ge} já é muito próximo de 3,5. Para $x > 0,5$ ela decresce rapidamente para zero e para $x < 0,5$ ela cresce suavemente para quatro. Através desses resultados, fica claro que para $x \approx 0,5$ a difusão já será parecida com o Ge puro.

Baseados nos resultados mostrados aqui, podemos propor um modelo para a difusão de Ge em Si_xGe_{1-x} mediado por vacâncias, o que explica os resultados obtidos na Ref. [73]. De acordo com a Fig. 3.8, podemos notar que existem dois regimes distintos em que a difusão pode ocorrer. No primeiro, para x menor ou igual a 0,5, a difusão será muito semelhante à difusão no Ge puro. Na Fig. 3.9 mostramos um desenho esquemático da vizinhança de uma vacância na liga. A difusão ocorre quando um dos átomos numerados vai para o lugar da vacância.

Quando um desses saltos ocorre, a vacância passa de um sítio com energia de

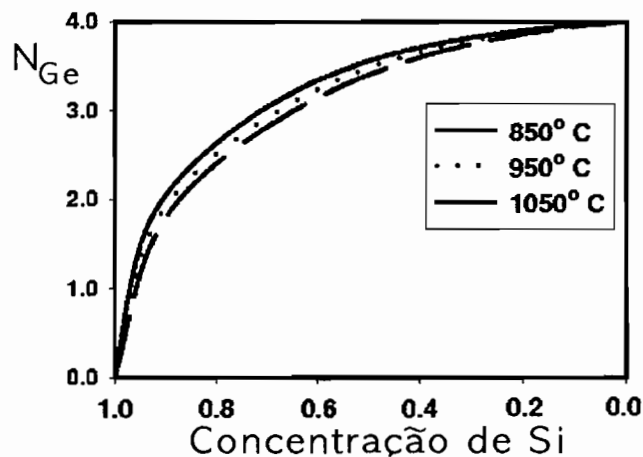


Figura 3.8: Número médio de primeiros vizinhos de uma vacância que são Ge em função da concentração.

formação E_F^i para um sítio com energia de formação E_F^f . A barreira para essa mudança ocorrer pode ser escrita como $E_m^* + \delta E_F$, onde δE_F é zero, quando a mudança cria uma vacância com energia de formação igual ou menor ou, então, ela é dada por $\delta E_F = E_F^f - E_F^i$, quando $E_F^f > E_F^i$. O termo E_m^* é a energia de migração e não varia muito em função de qual dos quatro átomos estiver difundindo. Nós calculamos a energia de migração para a difusão de Ge em Si e Ge puros, e encontramos 0,15 e 0,25 eV respectivamente. Portanto, é bastante razoável acreditar que todas as outras possibilidades estarão nesse intervalo. O processo que irá ocorrer preferencialmente é, portanto, aquele com o menor δE_F , que em geral é $\delta E_F = 0$. Nesse caso a vacância formada será sempre a mesma anterior ou uma com energia de formação menor do que a inicial. Na Fig. 3.9, por exemplo, o átomo com maior probabilidade de mudar de posição é o átomo 1, visto que nesse caso a vacância formada também terá quatro átomos de Ge na primeira vizinhança. Esse resultado, em conjunto com o resultado da Fig. 3.8, mostra que um átomo de Ge, enquanto está difundindo, terá predominantemente outros átomos de Ge na sua vizinhança. Isso explica porque, mesmo para $x = 0,5$, onde existe a mesma quantidade de Si e Ge, a energia de ativação de um átomo de Ge será muito parecida com a energia de ativação no Ge puro.

O outro regime de difusão se aplica para ligas ricas em Si. Nesse caso, o número médio de átomos de Ge na primeira vizinhança de uma vacância diminui rapidamente. Dessa forma, a difusão de Ge será muito mais complexa em função da quantidade de caminhos possíveis para ele percorrer. Além disso, espera-se que a difusão comece a ser mediada

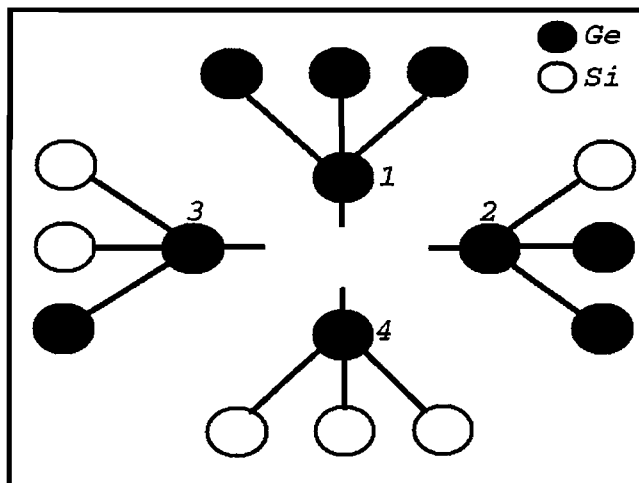


Figura 3.9: Modelo esquemático da vizinhança de uma vacância na liga

também por interstícios, adicionando um complicador a mais para o sistema.

Um estudo detalhado sobre a difusão de Si e Ge na liga foi feito por F. C. Poderoso [75]. Foram feitas simulações computacionais, utilizando o método Monte Carlo Cinético (KMC), com o qual foi possível obter valores para as energias de ativação em função da concentração de Si e da temperatura. Neste trabalho foram utilizadas as energias de formação calculadas por nós e os resultados se mostraram bastante semelhantes aos resultados experimentais da literatura [73, 76, 77], mostrando que a junção do método KMC com métodos *ab initio* pode ser muito valiosa para o estudo da difusão em sólidos. As simulações computacionais são vantajosas no sentido de podermos estudar o tipo de mecanismo microscópico que dá origem à difusão de forma isolada, o que possibilita uma comparação direta com resultados experimentais.

Capítulo 4

Crescimento sobre Si(100)

Uma superfície é obtida truncando-se um cristal em um plano perpendicular a uma certa direção definida. No caso do Si, as direções para cortes das superfícies mais conhecidas são a (100) [6], a (111) [78] e a (110) [79]. Uma vez truncada, os átomos da superfície apresentarão ligações livres, que a tornam altamente desfavorável energeticamente. Para atingir uma configuração mais estável, a superfície reconstrói, sendo que estas reconstruções podem ser simples como a (2×1) na superfície Si(100) ou bastante complexas como o modelo DAS (*Dimer-Adatom-Stacking Fault*) na superfície Si(111).

Quando um cristal é cortado de forma a expor a superfície (100) do Si, os átomos da superfície apresentarão duas ligações livres cada um. Nesse plano, a distância entre cada átomo da superfície é de cerca de $3,8\text{\AA}$. Durante o processo de reconstrução dessa superfície, o primeiro passo é a formação de dímeros. Cada átomo que anteriormente possuía duas ligações livres, passará a se ligar com outro átomo e assim o número de ligações livres cairá pela metade. Com uma menor densidade de ligações livres na superfície, o sistema ganha muita energia, da ordem de 2 eV por dímero formado [80]. A tendência é de que esses dímeros se ordenem em colunas paralelas. Para diminuir ainda mais a energia do sistema, ocorre uma transferência de carga de um dos átomos do dímero para o outro. O dímero ficará então inclinado, sendo que o átomo que recebe carga ficará numa posição superior ao outro átomo.

Existiu, e ainda existe, uma grande discussão na literatura sobre o fato de esses dímeros serem simétricos ou não. Cálculos de primeiros princípios [80], baseados na Teoria do Funcional da Densidade, e cálculos de Monte Carlo Quântico [81] dizem que a configuração mais estável é a de dímeros não simétricos. Imagens de STM reportam dímeros simétricos. Presume-se que os dímeros pareçam simétricos em imagens de STM pelo fato de eles se

moverem entre duas posições assimétricas [82]. A frequência de vibração deles seria maior do que a resolução do aparelho, o que faria com que esse movimento não fosse percebido. Aceita-se hoje que a reconstrução mais estável para a superfície Si(100) seja a $c(4 \times 2)$, apesar de recentes estudos, através de STM e STS, sugerirem que a reconstrução mais estável seja a $p(2 \times 2)$ [83]. Como pode-se ver, esse é um assunto muito atual, mesmo que já discutido há mais de uma década. Maiores detalhes podem ser encontrados na referência [84].

A superfície Si(100) é a mais estudada na literatura e também a mais utilizada para o crescimento de dispositivos. Os materiais usualmente crescidos sobre esta superfície são o óxido de silício, para dispositivos do tipo MOSFET, o próprio silício, com o intuito principal de formar superfícies mais uniformes, ou de dopagem diferente do substrato, e o Ge, para formar dispositivos baseados em heteroestruturas SiGe, como descrito no capítulo anterior. Como o Si e o Ge possuem uma diferença de cerca de 4% no seu parâmetro de rede, as camadas de Ge crescidas sobre Si(100) estarão tensionadas. Para evitar este tipo de efeito, costuma-se crescer ligas SiGe com concentrações intermediárias e portanto com uma menor diferença de parâmetro de rede. Caso seja depositado Ge puro, as três primeiras camadas crescerão de maneira uniforme, mas após isso, começarão a se formar ilhas sobre a superfície [85]. Este tipo de crescimento é conhecido como Stranki-Krastanov. Na próxima seção, fazemos um estudo detalhado dos estágios iniciais do crescimento de Ge sobre Si(100). Em temperaturas suficientemente baixas, o modo de crescimento dominante para Si e Ge sobre Si(100) é a nucleação, onde o crescimento é iniciado nos terraços [86]. O conhecimento detalhado de como ocorrem os primeiros processos de crescimento, quando poucos átomos de Ge estão na superfície, pode ser importante para a melhor descrição de como este ocorre, e assim torná-lo mais controlado.

Usualmente o crescimento de camadas de Si/Ge ocorre sobre superfícies com ângulos de corte diferentes de 90° . Desta forma, haverá sobre a superfície um conjunto de degraus regularmente espaçados. O objetivo disso é promover um crescimento mais constante, camada a camada, também conhecido como *step flow* [86]. Isso também evita que ocorra a nucleação nos terraços, visto que essa pode acarretar na formação de defeitos, como discordâncias e *anti phase boundaries*. Degraus serão discutidos no próximo capítulo.

4.1 Crescimento sobre Si(100)

O crescimento epitaxial de filmes de Si ou Ge normalmente é feito de duas formas. A técnica mais precisa, utilizada prioritariamente para pesquisa, é o MBE (*Molecular Beam Epitaxy*) ou Epitaxia por Feixe Molecular. Nesse tipo de técnica o Si e o Ge são evaporados de uma fonte e direcionados para o substrato onde será crescido o material. Esse procedimento é feito em ultra alto vácuo, o que permite um controle atômico do crescimento. Outra técnica, muito utilizada em linhas de montagem dos dispositivos comerciais, é o CVD (*Chemical Vapor Deposition*), onde o material a ser depositado é proveniente de gases de hidretos(SiH_4) ou cloretos(SiH_2Cl_2). O hidrogênio e o cloro passivam a superfície, ajudando a mantê-la limpa e tornando o ultra alto vacuo dispensável.

Como nosso enfoque é o crescimento de frações de monocamadas sobre a superfície, todos os trabalhos citados aqui envolverão o crescimento via MBE.

O crescimento homo ou heteroepitaxial sobre Si(100) nos permite o casamento perfeito entre teoria e experiência. Através da utilização de microscópios de tunelamento por varredura (STM), é possível estudar os estágios iniciais do crescimento de Si (Ge) sobre Si(100). As imagens geradas por esse tipo de técnica possuem uma resolução fantástica, sendo possível identificar um único átomo sobre essa superfície. Técnicas de primeiros princípios, como as que foram discutidas no Capítulo 2, permitem o estudo preciso dos sítios mais estáveis para a adsorção de monômeros, dímeros e estruturas maiores. Também é possível estudar a dinâmica dessas estruturas, e ver quanta energia é necessária para que uma estrutura se transforme em outra.

O primeiro estudo teórico sistemático da adsorção de um átomo sobre Si(100) foi feita por Brocks, Kelly e Car [87], em 1991. Nesse trabalho, eles mapearam a superfície de energia potencial (PES - *Potential Energy Surface*) para um átomo de Si e obtiveram que o sítio mais estável para a adsorção de um átomo é o sítio M, conforme mostrado na Figura 4.1. O segundo sítio mais estável seria o H. Após isso, muitos foram os trabalhos focando a PES de Si sobre Si(100) [88–91], além de outros tipos de átomos, como germânio [92], fósforo e alumínio [93], níquel e titânio [94], telúrio [95], entre outros.

De agora em diante utilizaremos uma notação simplificada para ilustrar a superfície: a superfície Si(100) será ilustrada como $\Xi \Xi$, onde os traços horizontais represen-

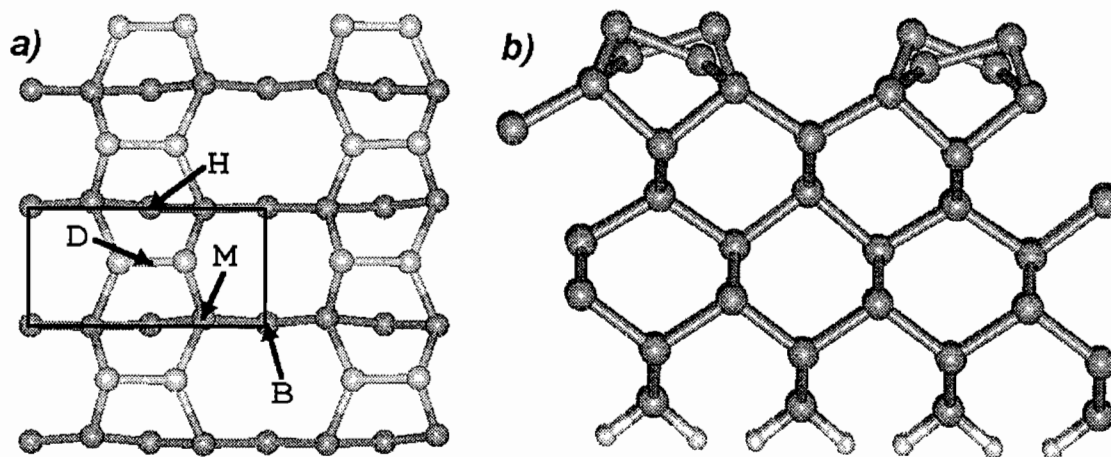


Figura 4.1: (a) Esquema tipo *ball and stick* da superfície (100) do Si, numa vista superior. Os átomos mais claros são os dímeros da superfície. A caixa indica a célula unitária da superfície, supondo uma reconstrução (2×1) . As letras indicam os sítios estáveis para adsorção de um átomo de Si, segundo Brocks *et al.*. (b) Vista lateral da superfície, mostrando também camadas mais internas. Existem átomos de H na última camada para saturar a superfície, conforme descrito no texto.

tam os dímeros da superfície e os conjuntos verticais de traços representam as colunas de dímeros. Para representar a inclinação dos dímeros da superfície, utilizaremos círculos, $\begin{array}{c} \circ \\ \text{---} \\ \circ \end{array}$. Os círculos representam os átomos superiores do dímero. Átomos adsorvidos serão representados como círculos fechados. Este tipo de esquema pode ser comparado diretamente com os átomos mais claros da Fig. 4.1a.

Apesar do grande número de trabalhos teóricos sobre a adsorção de átomos de Si sobre Si(100), poucos são os trabalhos experimentais focando esse assunto. A dificuldade vem do fato de monômeros serem muito móveis à temperatura ambiente sobre Si(100). Em virtude disso, se torna difícil a obtenção de imagens dessas estruturas. Para tentar detectar monômeros via STM, a deposição do material e a varredura para obter a imagem devem ser feitos em baixa temperatura. Imagens desse tipo foram feitas a 160K [96], e observou-se que os monômeros ficam adsorvidos no sítio M, como obtido em cálculos de primeiros princípios.

Apesar da alta mobilidade dos monômeros, Lagally e colaboradores [97–99] conseguiram determinar o coeficiente de difusão de átomos de Si sobre Si(100) utilizando STM. Foi mostrado que essa difusão é altamente anisotrópica, sendo a difusão ao longo das colunas de dímeros muito mais rápida do que na direção perpendicular.

Os primeiros estudos sistemáticos de dímeros sobre Si(100) foram feitos simul-

taneamente por Brocks e Kelly [100] e por Yamasaki, Uda e Terakura [88]. Pode-se definir quatro tipos diferentes de dímeros sobre Si(100). Os dímeros podem estar sobre uma coluna de dímeros da superfície ou entre duas colunas de dímeros. Quando o dímero adsorvido estiver sobre a coluna de dímeros da superfície, com sua ligação paralela às ligações dos dímeros da superfície, ele será chamado de dímero **A** ($\equiv \bar{\equiv}$). Caso ele esteja com sua ligação perpendicular às ligações dos dímeros da superfície, ele será chamado de dímero **B** ($\equiv \bar{\equiv}$). Os dímeros adsorvidos entre duas colunas de dímeros serão chamados de **C** ($\equiv \bar{\equiv}$) e **D** ($\equiv \bar{\equiv}$), se suas ligações estiverem, respectivamente, paralelas ou perpendiculares às ligações dos dímeros da superfície.

Existem divergências sobre qual desses dímeros é o mais estável. O problema vem do fato dos dímeros A e B serem quase degenerados, o que torna a sua diferenciação muito difícil. Existem divergências também com relação à diferença de energia entre os dímeros mais estáveis (A e B) e os menos estáveis (C e D). Em função dos dímeros serem estruturas menos móveis à temperatura ambiente, muitos são os trabalhos experimentais, visando a estabilidade e a dinâmica de dímeros de Si sobre Si(100) [101–106], e teóricos também [88, 100, 107, 108]. Também existem trabalhos experimentais de dímeros mistos, de SiGe [109, 110], e de dímeros somente de Ge [7, 111].

Para simular a superfície, utilizamos a mesma metodologia que foi aplicada à liga SiGe, no capítulo anterior. Utilizamos a aproximação da densidade local e os mesmos pseudopotenciais, como descrito no Apêndice A. A energia de corte foi de 12 Ry. Para simular uma superfície com o método da supercélula, é necessário retirar a sua periodicidade na direção de crescimento. Assim, coloca-se uma camada de vácuo em uma das direções, o que torna o cristal finito. Nas outras direções teremos um cristal infinito, que é o nosso objetivo. A supercélula utilizada por nós contém oito camadas de Si, sendo que cada camada contém 16 átomos. Utilizamos um vácuo igual a 8\AA . Uma das superfícies formadas foi saturada com átomos de hidrogênio, com o objetivo de esta região representar o cristal de Si. A outra superfície foi relaxada de tal maneira a produzir uma reconstrução $c(4 \times 2)$. Essa supercélula pode ser observada na Figura 4.1. Durante o processo autoconsistente, foi permitido que todos os átomos relaxassem, com exceção dos átomos de H e das duas últimas camadas de Si. Os átomos de H foram relaxados previamente, sendo que durante esse processo todos os outros átomos de Si foram mantidos nas suas posições cristalinas. O sistema foi considerado relaxado quando todas as forças sobre todos os átomos eram menores do que $0,025\text{ eV/\AA}$.

Para gerar as imagens de STM teóricas, utilizamos a metodologia proposta por Tersoff e Hamann [112], conforme discutido no Apêndice B.

4.1.1 Monômeros

Como já foi dito anteriormente, o mapeamento da PES é um dos maiores objetivos dos estudos teóricos sobre a adsorção de átomos sobre superfícies. Através disso, pode-se obter informações sobre os sítios mais estáveis e também sobre a dinâmica desses átomos. A maneira mais comum de se fazer isso é aplicar algum vínculo ao sistema, permitindo que os átomos adsorvidos somente se movam em algumas direções. Consideremos que a superfície em questão esteja no plano xy . Para mapear a PES deve-se fixar a posição (x, y) do átomo e deixar que as forças na direção z tendam a zero. Assim teremos o mínimo valor de energia para a posição (x, y) . Utiliza-se uma variação pequena de x e y e assim podemos obter a PES desejada. Esse é o método mais utilizado para mapear superfícies e é conhecido como *drag method*.

Esse tipo de método pode ser muito eficiente para superfícies de metais, que não reconstróem, mas para superfícies como a Si(100), isso não é necessariamente verdade. Como já foi dito anteriormente, a superfície Si(100) possui muitas reconstruções possíveis. A diferença de energia entre a reconstrução $c(2 \times 1)$ e a $c(4 \times 2)$ não é muito grande: da ordem de $0,01 \text{ eV}$ por dímero [80], o que faz com que as duas possam ocorrer. Poucos trabalhos [89–91] levaram em consideração este fato na hora de mapear a PES de um átomo sobre Si(100), mas nenhum de uma forma sistemática. Observa-se também que diferentes trabalhos reportam diferentes geometrias para os dímeros da superfície próximos ao local onde o átomo está adsorvido. Brocks e Kelly [87], por exemplo, utilizaram uma célula (2×1) , e por causa disso os dois dímeros, aos quais o átomo está adsorvido, precisam estar necessariamente em fase. Segundo seus cálculos, o adátomo¹ estava ligado aos átomos superiores dos dímeros. Apesar de Yamasaki *et al.* [88] não reportarem exatamente a configuração dos dímeros da superfície, podemos concluir, analisando cuidadosamente a figura mostrada, que os dímeros mais próximos ao átomo adsorvido estavam com sua inclinação alternada. Milman *et al.*, estudaram a adsorção de Ge sobre Si(100), e observaram que o átomo estava ligado aos átomos inferiores dos dímeros da superfície, sendo que ambos estavam em fase.

¹Utilizaremos *adátomo* para nos referirmos a um átomo adsorvido sobre uma superfície.

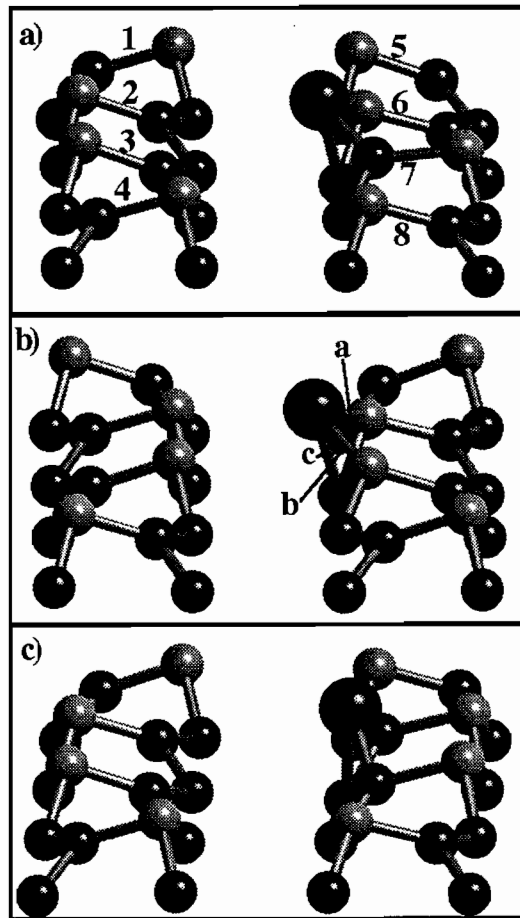


Figura 4.2: Diferentes configurações para monômeros no sítio M sobre Si(100): (a) M_{alt} , (b) M_{up} e (c) M_{down} . O átomo de Ge é mostrado como o maior círculo escuro; os outros átomos são átomos de Si da superfície. Os átomos mais claros indicam o átomo superior de um dímero de Si.

Neste trabalho, estudamos a adsorção de átomos de Ge sobre a superfície Si(100). O sítio mais estável observado foi o sítio M, o que está de acordo com resultados preliminares [6]. Além do sítio M, estudamos também o sítio H. Para o sítio M, observamos que podem existir diversas configurações para a inclinação dos dímeros da superfície. A figura 4.2 mostra as diferentes configurações para os dímeros da superfície, no caso do sítio M. Como pode ser visto, existem três situações distintas para os dímeros mais próximos ao átomo de Ge: (a) ambos fora de fase, ou alternados, semelhante à configuração da superfície pura; chamaremos esse caso de M_{alt} ($\begin{smallmatrix} \text{Ge} & \text{Si} \\ \text{Si} & \text{Ge} \end{smallmatrix}$); (b) os dois dímeros em fase para cima, próximos ao átomo de Ge; chamaremos essa configuração de M_{up} ($\begin{smallmatrix} \text{Si} & \text{Si} \\ \text{Ge} & \text{Ge} \end{smallmatrix}$); (c) os dois dímeros em fase para baixo próximos ao átomo de Ge; chamaremos essa configuração de M_{down} ($\begin{smallmatrix} \text{Ge} & \text{Ge} \\ \text{Si} & \text{Si} \end{smallmatrix}$). Para obter essas diferentes configurações, as geometrias iniciais foram cuidadosamente preparadas antes do processo

autoconsistente. As três simulações começaram com a inclinação dos dímeros parecida com o resultado final. Os resultados mostrados aqui são a estrutura final totalmente relaxada. Na Tabela 4.1 mostramos as distâncias entre os átomos indicadas na Figura 4.2.

Tabela 4.1: Distâncias interatômicas para as estruturas de monômeros, seguindo a indicação das letras na Figura 4.2. Todas as distâncias estão em Å.

Distâncias dos dímeros da superfície								
	1	2	3	4	5	6	7	8
M_{alt}	2,30	2,30	2,30	2,29	2,28	2,34	2,38	2,26
M_{up}	2,29	2,31	2,31	2,29	2,31	2,31	2,31	2,31
M_{down}	2,29	2,29	2,29	2,29	2,27	2,38	2,38	2,27
Distâncias entre o adátomo e a superfície								
		a	b	c				
	M_{alt}	2,44	2,43	2,50				
	M_{up}	2,44	2,44	2,50				
	M_{down}	2,44	2,44	2,59				

Dentre essas estruturas, a mais estável é a M_{alt} , seguida pela M_{up} e M_{down} . A tabela 4.2 reporta a diferença de energia entre essas estruturas, inclusive para o sítio H.

Tabela 4.2: Estrutura e energias relativas para os monômeros estudados. Os nomes de referência para cada estrutura são dados na primeira linha.

Nome	M_{alt}	M_{up}	H	M_{down}
Estrutura				
Energia(eV)	0,00	0,15	0,28	0,47

Fizemos um estudo bastante detalhado no intuito de identificar os fatores que fazem com que estruturas tão semelhantes tenham diferenças de energia tão significativas quanto as encontradas para as diferentes reconstruções do sítio M. Da Tabela 4.1, observamos que as distâncias de ligações dos dímeros da superfície, na coluna de dímeros à qual o adátomo não está ligado (ligações 1 a 4 na Fig. 4.2 e Tabela 4.1), possuem quase todas o mesmo comprimento de ligação, para as três configurações, com valores muito parecidos com os reportados por Milman *et al.* [92]. Portanto, espera-se que essas ligações não estejam contribuindo para as diferenças de energia. Pode-se também observar que os comprimentos de ligação dos dímeros da coluna, à qual o adátomo está ligado (ligações 5 a 8, na Fig. 4.2 e Tabela 4.1), não são exatamente iguais. Entretanto, se compararmos as distâncias para as configurações M_{alt} e M_{down} , observaremos que elas são bastante parecidas, indicando que as distâncias de ligação entre os dímeros da superfície não são um fator fundamental para

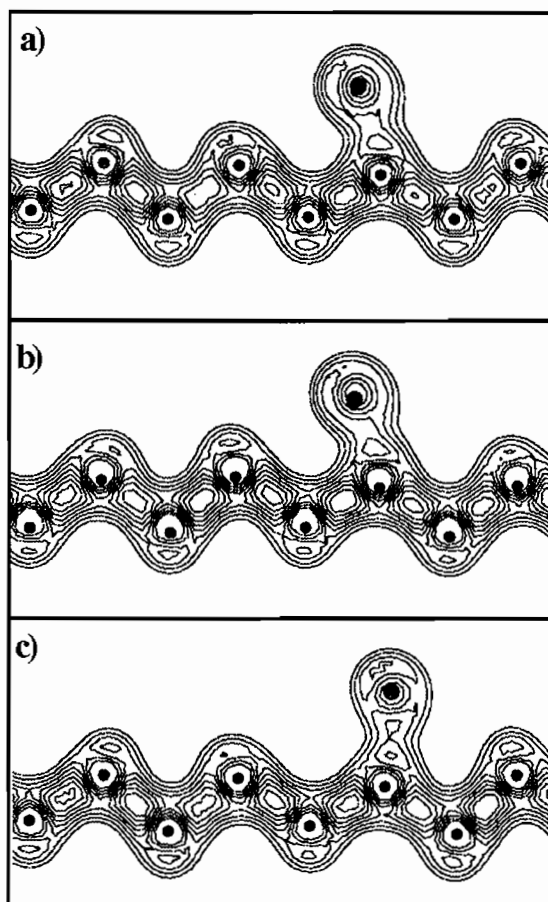


Figura 4.3: Gráfico de curvas de nível da densidade de carga total, em um plano que passa sobre o átomo de Ge para (a) M_{alt} , (b) M_{up} e (c) M_{down} . A esfera maior indica o átomo de Ge e as esferas menores, os átomos de Si da superfície. O plano indicado não contém nenhum dímero, sendo que somente aparecem a segunda e a terceira camadas da superfície. O valor da ligação mais intensa é de $0,55e/\text{Å}^3$, que decresce em passos de $0,05e/\text{Å}^3$, sendo a linha mais externa correspondente a $0,20e/\text{Å}^3$.

determinar qual a configuração mais estável.

Outra possibilidade seria o fato de a configuração da inclinação dos dímeros, próximo ao átomo de Ge no caso M_{alt} , ser alternado, o que é muito semelhante à reconstrução da superfície pura. Entretanto, o ângulo de inclinação é bastante reduzido, com valores da ordem de $8,6^\circ$ e $15,1^\circ$ ². Portanto, não esperamos que esse seja um fator preponderante para a diferença de energia entre as estruturas. Se observarmos a diferença do comprimento de ligação entre o átomo de Ge e a superfície (ligações a, b e c, na Fig. 4.2 e Tabela 4.1), veremos que elas são muito semelhantes em todas as configurações, à exceção da distância c,

²No caso da reconstrução $c(4 \times 2)$, obtemos ângulos iguais a $17,7^\circ$.

entre o adátomo e um átomo de Si da segunda camada da superfície. Nas configurações M_{alt} e M_{up} a distância c é igual; entretanto, na configuração M_{down} , ela é $0,1\text{\AA}$ maior. Como pode ser visto na Fig. 4.2, o átomo de Ge pode mudar o ângulo entre suas ligações sem mudar as distâncias a e b . O átomo de Ge se desloca para a direita, em direção à coluna de dímeros, ficando numa posição mais alta em relação às outras configurações. A consequência disso é que o átomo irá formar uma ligação mais fraca com o átomo de Si da segunda camada.

Para confirmar essa possibilidade, apresentamos, na Figura 4.3, curvas de nível da densidade de carga para as configurações M_{alt} , M_{up} e M_{down} . O plano mostrado nessa figura passa pelo átomo de Ge. Uma análise detalhada mostra que existe, entre o átomo de Ge e o átomo da segunda camada, uma densidade de carga que é maior para as estruturas M_{alt} e M_{up} , sendo isso o fator preponderante para a diferença de energia entre as estruturas estudadas. Milman *et al.* reportaram que não existia ligação entre o átomo de Ge e o átomo da segunda camada. Como eles estavam considerando somente a configuração M_{down} , isso está em acordo com o que obtivemos. Fica provado assim que a diferença de energia entre as estruturas é proveniente de uma diferente interação entre o adátomo e átomos da segunda camada da superfície.

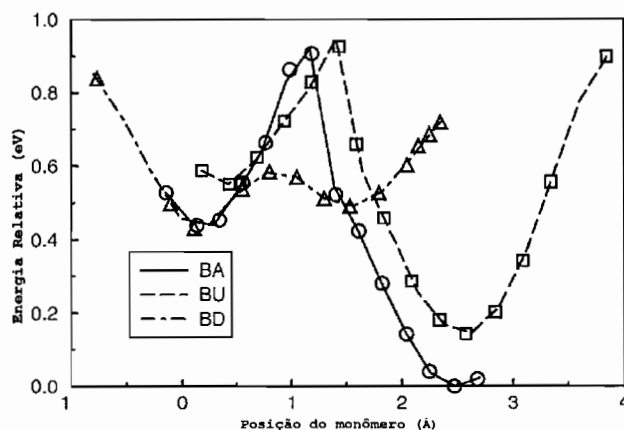


Figura 4.4: Variação da energia total, em função da posição do monômero para as configurações do sítio M: M_{alt} (BA), M_{up} (BU) e M_{down} (BD). O zero da posição corresponde ao centro de uma coluna de dímeros, na superfície pura, com uma reconstrução (4×2) .

Existem evidências [89–91] de que as diferentes reconstruções da superfície também influenciam nas barreiras de difusão das espécies adsorvidas. Para investigar isso, fizemos um estudo bastante simplificado da superfície de energia potencial para um átomo

de Ge migrar de um sítio M a um sítio H. Analisamos somente o caso da difusão em linha reta, ou seja, não estamos mostrando aqui o valor mínimo para a barreira de difusão. Nosso objetivo é somente mostrar que existe um efeito relativo à configuração dos dímeros para as barreiras de difusão.

Na Figura 4.4 mostramos três curvas, indicando a variação na energia total em função da posição do átomo. Cada curva se refere a uma configuração diferente para a inclinação dos dímeros da superfície. Esses valores foram obtidos fixando-se a posição (x, y) do átomo e deixando que todo o resto relaxasse, inclusive o adátomo, na direção z . Iniciamos o procedimento com o átomo adsorvido nas três configurações para o sítio M, conforme indicado na Fig. 4.2. O átomo então foi deslocado de sua posição original e foi deixado que o sistema relaxasse novamente. Dessa maneira, as curvas foram traçadas. O zero da abscissa indica o centro de uma coluna de dímeros na reconstrução (4×2) . Deve ser notado que nenhum dos sítios H, indicados nesta figura, correspondem ao sítio H indicado na Tabela 4.2. O sítio H, de mais baixa energia, se encontra $0,3\text{\AA}$, deslocado em direção a um dos dímeros, e não exatamente no meio deles, que é o caso da Figura 4.4.

A primeira característica que podemos observar da Figura 4.4 é que todas as curvas possuem a mesma estrutura, com dois mínimos, sendo um próximo ao sítio M e outro próximo ao sítio H e uma barreira entre eles. Entretanto, como já foi mencionado anteriormente, a diferença de energia entre as configurações do sítio M são bastante significativas, enquanto que para o sítio H essa diferença não é tão grande. Isso vem do fato de os dímeros da superfície, no sítio H, serem quase simétricos. As barreiras de difusão também se mostram bastante diferentes. No caso da difusão através do sítio M mais estável, ou seja, o sítio M_{alt} , seguimos a curva BA. Se o átomo se difundisse segundo essa curva, ele encontraria uma barreira de $0,91\text{ eV}$, enquanto que, para a curva BU, a barreira é de $0,78\text{ eV}$. Esses valores concordam muito bem com os valores calculados por Zhang *et al.* [91], que obtiveram uma barreira de $0,7\text{ eV}$ para que essa difusão ocorresse. Se o caminho de difusão fosse a curva BD, a barreira seria somente $0,09\text{ eV}$, o que está em desacordo com qualquer outro resultado da literatura.

É importante mencionar novamente que as barreiras calculadas aqui não são as barreiras de difusão reais. Os dados apresentados somente servem para mostrar a importância de levar em consideração os graus de liberdade da superfície, para encontrar os

caminhos de mínima energia. Para achar a barreira de difusão real, um grande esforço computacional seria necessário, visto que podem ocorrer cruzamentos entre duas das curvas mostradas na Figura 4.4. Segundo estimativas de Zi *et al.* [89], são necessários 0,24 eV para que um dímero da superfície mude a orientação da sua inclinação, quando um átomo está adsorvido próximo a ele. Esse valor é menor do que os valores das barreiras calculadas por nós, o que mostra que a mudança na configuração da inclinação do dímero seria perfeitamente possível. Além disso, existem métodos mais precisos e mais complexos para encontrar o estado de transição [113], como o *Nudged Elastic Band Method*, que acha o estado de transição partindo de dois mínimos locais.

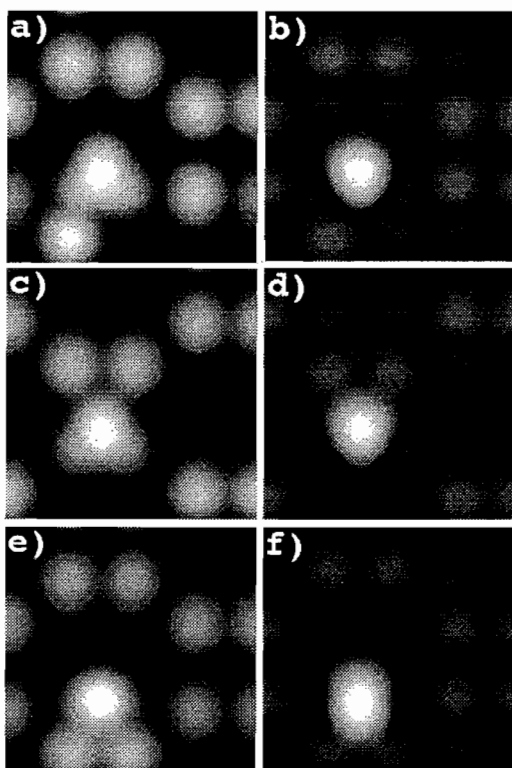


Figura 4.5: Imagens teóricas de STM, para as diferentes configurações dos sítios M. As imagens a) e b) representam estados ocupados e desocupados, para a estrutura M_{alt} ; c) e d) representam imagens de estados ocupados e desocupados, para a estrutura M_{up} , e as imagens e) e f) representam estados ocupados e desocupados, da estrutura M_{down} . Para estados ocupados, a integração (tensão) foi de -2V e para estados desocupados, 1,5V. A diferença entre a parte mais clara e a parte mais escura corresponde a 2\AA . O monômero aparece sempre como a mancha mais clara, no centro da figura. As colunas de dímeros estão alinhadas horizontalmente.

Para dar um indicativo sobre a possibilidade de observar as diferentes configurações para o sítio M através de STM, fizemos imagens teóricas dessas estruturas, como

mostrado na Figura 4.5. A metodologia de geração das imagens de STM se encontra no Apêndice B. As imagens da esquerda (*a*, *c* e *e*) representam imagens de estados ocupados, com uma diferença de potencial de -2 V , enquanto que as da direita (*b*, *d* e *f*) representam estados desocupados com uma tensão de $1,5\text{ V}$.

Observa-se que, para imagens de estados desocupados, os monômeros são facilmente visíveis, sendo o contraste deles, para com os dímeros da superfície, muito acentuado. Apesar de os monômeros serem bastante visíveis, em imagens de estados desocupados não é possível distinguir as diferenças na inclinação dos dímeros da superfície. Em imagens de estados ocupados, o contraste entre os monômeros e os dímeros da superfície não é tão forte, mas a imagem do monômero ainda é mais forte do que a da superfície. Essa característica somente aparece para diferenças de potencial da ordem de 2 V . Diminuindo a tensão, observamos que o contraste entre o monômero e a superfície fica mais fraco, tornando a observação do monômero muito difícil. Para voltagens muito pequenas, os monômeros serão invisíveis. Isso indica que os monômeros inserem níveis vazios na proximidade do fundo da banda de condução e níveis ocupados na banda de valência, localizados em torno de 2 eV abaixo do nível de Fermi.

Nas imagens de estados ocupados, podemos claramente diferenciar a inclinação dos dímeros da superfície. Na Figura 4.5a, pode-se observar uma mancha faltando perto do adátomo. Na figura 4.5b, observa-se que a mancha relativa ao monômero se mistura com o sinal relativo aos dímeros da outra coluna. Essa imagem se assemelha muito à imagem de um dímero do tipo D de Si sobre Ge(100), como reportado por Khare *et al.* [114]. A Figura 4.5c é a menos estável e é vista como uma mancha branca, cercada por pequenas manchas relativas aos átomos da superfície.

Utilizando as características descritas aqui, a princípio seria fácil diferenciar as diferentes estruturas dos monômeros, caso a imagen pudesse ser feita experimentalmente. Essa medição deveria ser realizada fazendo-se crescer uma pequena quantidade de Ge a baixa temperatura e fazendo-se a imagem também a baixas temperaturas. Propomos que as imagens 4.5a e 4.5b sejam observadas em virtude da pequena diferença de energia entre essas duas configurações.

Este tipo de comportamento também pode ser esperado para o crescimento de materiais similares, como monômeros de Si sobre Si(100), além de átomos de Ge ou Si sobre







Ge(100), visto que a superfície do Si e do Ge são semelhantes.

4.1.2 Dímeros

Dímeros de Si ou Ge são tidos como as menores estruturas estáveis sobre Si(100). Em função disso, acredita-se que eles sejam os precursores do futuro crescimento de estruturas maiores [8, 115] e, portanto, muito importantes. Uma vez formado, um dímero não se dissocia mais e pode difundir-se sobre a superfície, a fim de formar estruturas maiores.

Como já foi mencionado anteriormente, existem controvérsias sobre quais são os dímeros mais estáveis para Si sobre Si(100). Brocks e Kelly [100] obtiveram que o dímero A é o mais estável (ver tabela 4.3), seguido de B, C e D. Em outro trabalho, Yamasaki *et al.* [88] obtiveram outro ordenamento, sendo o dímero B mais estável, seguido de A, C e D. Além disso, as diferenças de energia entre diferentes estruturas é significativamente diferente nos dois trabalhos. Fizemos um estudo detalhado de diversas estruturas para dímeros de Ge sobre Si(100) e, com os resultados mostrados aqui, pretendemos explicar também as divergências encontradas para dímeros de Si sobre Si(100).

Tabela 4.3: Estrutura e diferenças de energia para dímeros de Ge adsorvidos sobre Si(100). A distância entre átomos de Ge é dada em Å. Δz se refere à diferença em altura entre os dois átomos do dímero. Com isso é possível obter informações sobre o ângulo da inclinação dos dímeros.

Nome	A	B	C1	C2	D	C3
Estrutura						
Energia(eV)	0,00	0,08	0,15	0,25	0,94	1,05
distância Ge-Ge	2,47	2,50	2,63	2,63	2,36	2,86
Δz	0,01	0,41	0,00	0,02	0,05	0,03

De acordo com a Tabela 4.3, o dímero A é o mais estável, seguido pelo dímero B, com uma diferença de energia de 0,08 eV. O dímero A é simétrico, enquanto que o B possui uma pequena inclinação de cerca de 9°. É importante notar que essa diferença de energia está próxima da precisão dos nossos cálculos, mas está de acordo com resultados anteriores. Para esses dímeros não é possível obter diferentes configurações para a inclinação dos dímeros da superfície, em função, de eles serem simétricos perto do dímero.

Para o dímero C, obtivemos três estruturas metaestáveis diferentes, que chamamos, na Tabela 4.3, como C1, C2 e C3. Cada um desses dímeros é ligado a quatro dímeros da superfície. O dímero mais estável, C1, é ligado a dois dímeros simétricos

de um lado e a dois dímeros assimétricos de outro; o dímero C2 é ligado a dois dímeros assimétricos nos dois lados e o dímero C3 é ligado a dois dímeros simétricos dos dois lados.

O dímero C1 possui uma diferença de energia de 0,15 eV com relação à estrutura mais estável. Essa diferença de energia é comparável à diferença de energia entre o dímero C e o dímero mais estável de Si sobre Si(100), como calculado por Yamasaky *et al.* [88]. O dímero C2 é 0,25 eV mais alto, em energia, do que o dímero A. Esse valor é comparável à diferença entre o dímero C e o dímero mais estável, calculados por Brocks *et al.* [100]. Esse fato mostra que possivelmente as Refs. [88] e [100] estavam reportando dímeros do tipo C, com diferentes configurações para a inclinação dos dímeros da superfície, o que explica a discordância entre os dois trabalhos.

Um recente trabalho teórico, a respeito da adsorção de dímeros de Ge sobre Ge(100) e Si(100) [111], mostrou que o dímero de Ge mais estável sobre Si(100) seria do tipo C. Deve-se levar em conta, entretanto, que o critério para convergência das forças, utilizado por eles, é duas vezes maior do que o nosso. Segundo testes realizados, estruturas instáveis se mostraram estáveis, quando se utilizaram forças dessa magnitude. Isso nos leva a crer que os resultados apresentados pelos autores não estão totalmente convergidos.

Como já mencionamos anteriormente, muitos são os trabalhos que estudam dímeros de Si ou Ge sobre Si(100). Para a adsorção de Ge sobre Si(100), Qin e Lagally [7] fizeram estudos utilizando STM de alta resolução, para observar os estágios iniciais do crescimento a temperatura ambiente, sendo que esse trabalho foi a maior motivação para o nosso estudo. Foram observados dímeros do tipo A e C. Além disso, foram observadas outras estruturas compostas de dois átomos, localizadas entre duas colunas de dímeros, que se mostravam diferentes, eletronicamente e estruturalmente, dos dímeros conhecidos. Essas estruturas foram chamadas de “pares de átomos”³. As principais diferenças entre eles e os dímeros corriqueiros são: (i) os dímeros aparecem muito mais claros em imagens de estados ocupados do que os pares de átomos e (ii) o contraste dos pares de átomos muda consideravelmente com o sentido da corrente (polaridade), o que não acontece com os dímeros, que se mostram semelhantes em imagens de estados ocupados e desocupados. Essa mudança na imagem, em função da polaridade, para os pares de átomos, é muito semelhante ao que ocorre com adátomos no final de colunas de dímeros [116]. Isso motivou os autores a pro-

³Do inglês, *adatom pairs*.

por que a ligação entre os átomos de um “par de átomos” é muito fraca e que a interação entre eles é mediada somente pela superfície. Qin e Lagally também observaram estruturas compostas por quatro átomos, que podiam ser compostas tanto por dois dímeros do tipo C como por um dímero do tipo C e um par de átomos. A conclusão desse trabalho é de que existem dois tipos de estruturas compostas por dois átomos entre colunas de dímeros, e de que essas estruturas seriam importantes para entender o crescimento de estruturas maiores.

Em função dos resultados obtidos por Qin e Lagally, resolvemos fazer um estudo mais detalhado sobre as estruturas reportadas por eles, ou seja, os dímeros A e C. O dímero A foi o dímero mais estável que obtivemos. O dímero C, por sua vez, pode ter uma diferença de energia de até 0,25 eV. Como essa diferença de energia não é muito grande, é esperado que eles também sejam observados durante o crescimento.

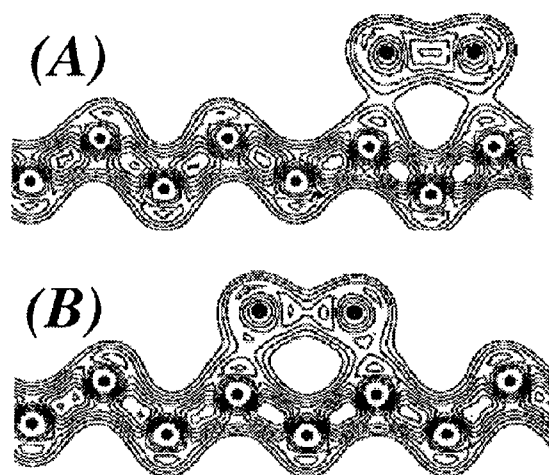


Figura 4.6: Gráfico de curvas de nível da densidade de carga total, em um plano que passa sobre o dímero de Ge para (a) o dímero A e (b) o dímero C1. A esfera maior indica o átomo de Ge e, as esferas menores, os átomos de Si da superfície. O valor da ligação mais intensa é de $0,55e/\text{Å}^3$, e decresce em passos de $0,05e/\text{Å}^3$, sendo a linha mais externa correspondente a $0,20e/\text{Å}^3$.

Para verificar a possibilidade de existência dos pares de átomos propostos por Qin e Lagally, realizamos alguns testes com o dímero C. A distância de ligação normal entre os átomos de Ge é da ordem de $2,6\text{Å}$. Pela proposta experimental, os dois átomos estariam situados em dois sítios M adjacentes. A distância entre esses dois sítios é da ordem de $3,9\text{Å}$.

Para verificar a possibilidade da existência dos pares de átomos, colocamos dois átomos de Ge em sítios M adjacentes e os mantivemos fixos, enquanto o resto dos átomos era relaxado. Quando a força sobre os outros átomos estava pequena, os átomos de Ge foram soltos e o sistema inteiro pôde relaxar até o critério de convergência. Em todas as tentativas o sistema voltou a uma das estruturas já conhecidas e reportadas como um dímero C, conforme mostra a Tabela 4.3. Dessa forma, verificamos que é impossível obter uma estrutura composta por dois átomos de Ge e localizada entre duas colunas de dímeros, onde a distância entre os átomos de Ge seja muito maior do que a distância interatômica normal entre átomos de Ge.

Isso sugere que os dois átomos de Ge na estrutura C estão formando um dímero verdadeiro. Para confirmar essa hipótese, analisamos a densidade de carga total para os dímeros A e C. A Figura 4.6 mostra curvas de nível, representando a densidade de carga total em planos que passam pelos dímeros de Ge. Como pode ser visto, ambos são qualitativamente iguais, com uma fração significativa de carga entre os átomos de Ge, o que caracteriza uma ligação.

Para obter uma comparação mais direta de nossos resultados com os resultados experimentais, geramos imagens teóricas de STM para todos os dímeros estudados. As imagens obtidas são mostradas na Figura 4.7. Como pode ser visto nessas imagens, observa-se um contraste muito grande entre imagens de estados ocupados e desocupados, para os dímeros do tipo C (Figuras 4.7d, 4.7e e 4.7f). Para estados ocupados existem sinais fortes, relativos aos dímeros e também relativos aos átomos superiores dos dímeros da superfície. Em imagens de estados desocupados, o sinal é dominado pelos dímeros de Ge. Esse tipo de resultado concorda qualitativamente com os resultados de Qin e Lagally, que também observaram um sinal dominado pelo dímero de Ge, em estados desocupados, e um sinal dominado pelos dímeros da superfície, em estados ocupados. Deve-se notar que uma concordância quantitativa é muito difícil nesses casos, em virtude das aproximações que utilizamos para gerar nossas imagens. Um ponto falho, em nossa comparação, é o fato de a imagem experimental mostrar seis manchas ao redor do dímero C, em estados ocupados, enquanto observamos somente cinco no caso da Figura 4.7d. A estrutura ideal, para obter melhor concordância com os resultados experimentais, seria com os quatro dímeros da superfície próximos ao dímero de Ge, em fase para baixo ($\begin{smallmatrix} \ominus & \ominus \\ \oplus & \oplus \end{smallmatrix}$). Realizamos várias tentativas para obter tal estrutura, mas ela se mostrou instável. Em testes preliminares, com uma supercélula menor e com critérios de convergência das forças maiores, essa estrutura se mostrou estável. Isso vem comprovar

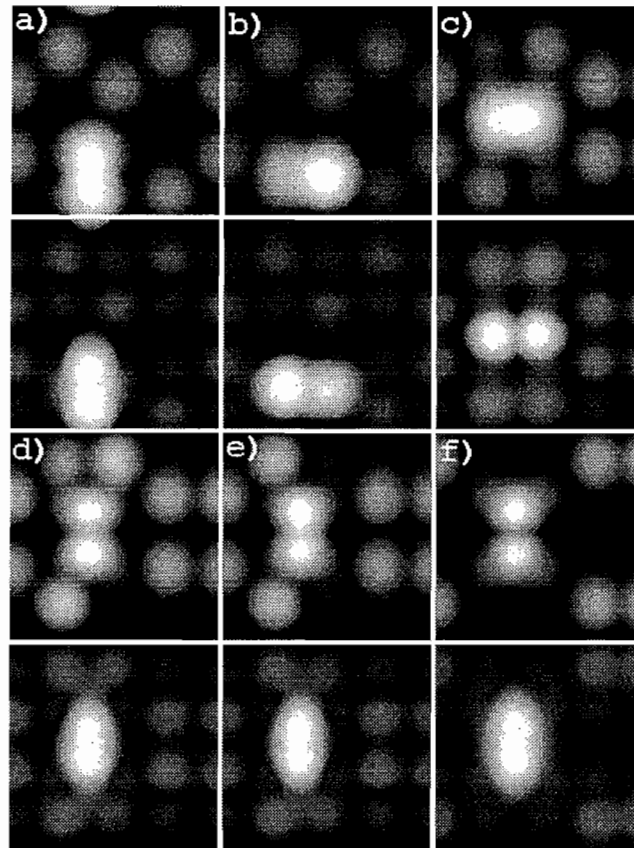


Figura 4.7: Imagens teóricas de STM, para os dímeros indicados na Tabela 4.3. A Figura a) e a imagem abaixo dela representam, respectivamente, os estados ocupados e desocupados do dímero A; o mesmo para o dímero B na Figura b), para o dímero D na Figura c) e os dímeros C1, C2 e C3 nas Figuras d), e) e f), respectivamente. As imagens de estados ocupados foram geradas com uma integração de $-2V$ e as de estados desocupados, com uma integração de $1,5V$.

a importância de utilizar critérios bem convergidos, para diferenciar corretamente essas estruturas metaestáveis. Deve-se notar também que, na imagem mostrada por Qin e Lagally, existe um defeito próximo a esse dímero, provavelmente uma vacância. Tal defeito pode estar ajudando a estabilizar essa estrutura.

Ao contrário do dímero C, os dímeros A e B apresentam um sinal dominante, tanto em imagens de estados ocupados como em imagens de estados desocupados, e um sinal mais fraco sobre as colunas de dímeros. Isso está de acordo com o que foi observado experimentalmente. A imagem obtida também é muito semelhante.

Apesar de as evidências mostrarem que na realidade as estruturas observadas são dímeros reais, existem ainda as estruturas compostas por dois dímeros, que podem dar

ênfase à teoria dos pares de átomos. Essas estruturas possuem um comportamento duplo: são observadas tanto estruturas, que parecem ser compostas por dois dímeros, como também estruturas, que se assemelham a um dímero e a um par de átomos. Tais imagens podem ser vistas na Figura 4.8.

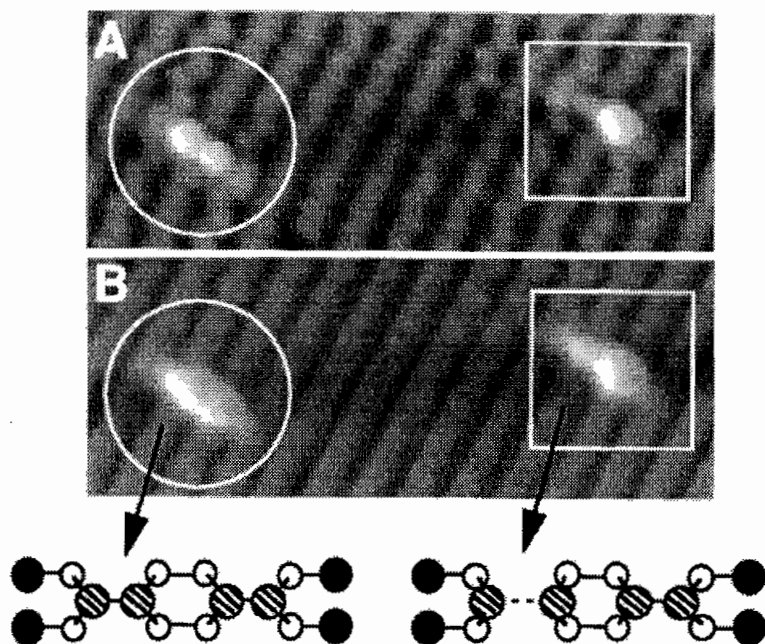


Figura 4.8: Imagem obtida, através de STM, por Qin e Lagally [7]. Estados: (a) ocupados e (b) desocupados, para dois dímeros “C”. Segundo Qin e Lagally, o tetrâmero da esquerda é composto por dois dímeros e o da direita, por um dímero e um par de átomos, conforme mostrado no diagrama indicado pelas setas.

Para estudar essas estruturas, montamos uma supercélula maior, com vinte e quatro átomos em cada camada e que pode simular dois dímeros do tipo C ao mesmo tempo, formando um segmento de linha na direção [110]. Essa tendência dos átomos se agregarem em linhas, na direção [110], já é muito bem conhecida na literatura [104, 117], e se deve à anisotropia existente na superfície para a difusão de átomos. Fizemos testes com diferentes configurações para essas estruturas e, assim, como no caso dos monômeros e dímeros, a diferença estava na inclinação dos dímeros da superfície, próximo aos átomos de Ge. As estruturas estudadas podem ser vistas na Tabela 4.4. Através dessa tabela, nota-se que existem dois tipos distintos de tetrâmeros⁴: (i) aqueles em que ambos os dímeros adsorvidos são simétricos ou possuem uma inclinação muito pequena (estas estruturas (T1

⁴A partir de agora, chamaremos as estruturas compostas por dois dímeros C de tetrâmeros, mesmo não existindo ligação entre eles.

e T2) são as mais estáveis); (ii) aqueles em que um dos dímeros possui uma inclinação mais significativa, ou seja, as estruturas T3 e T4. A diferença de energia, entre esses tetrâmeros e os mais estáveis, é da ordem de 0,25 eV.

Tabela 4.4: Estruturas e energia relativas para dois dímeros (tetrâmeros) adsorvidos sobre Si(100). A distância entre átomos de Ge e a diferença de altura entre eles também são apresentadas.

Nome	T1	T2	T3	T4
Estrutura				
Energia(eV)	0,00	0,16	0,25	0,26
distância Ge-Ge	2,73;2,62	2,72;2,64	2,69;2,67	2,64;2,64
Δz	0,22;0,08	0,06;0,18	0,43;0,02	0,51;0,13

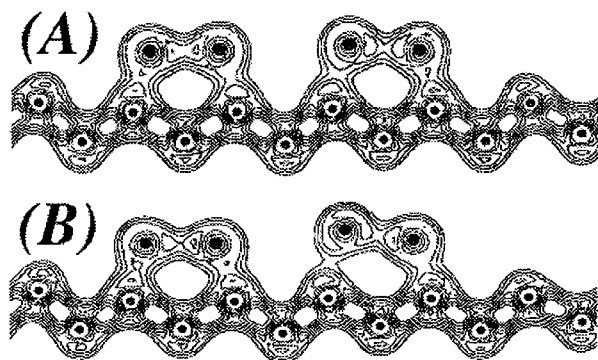


Figura 4.9: Gráfico de curvas de nível da densidade de carga total, em um plano que passa sobre os dímeros de Ge para: (a) o tetrâmero T1 e (b) T3. As esferas maiores indicam os átomos de Ge e as esferas menores, os átomos de Si da superfície. O valor da ligação mais intensa é de $0,55e/\text{\AA}^3$, e decresce em passos de $0,05e/\text{\AA}^3$, sendo a linha mais externa correspondente a $0,20e/\text{\AA}^3$.

Assim como foi feito para os dímeros, analisamos também a densidade de carga total de duas dessas estruturas, os tetrâmeros T1 e T3. A Figura 4.9 mostra um gráfico de curvas de nível, em um plano que passa pelos átomos de Ge, adsorvidos nas estruturas T1 e T3. Como pode ser observado, em ambos os casos, a característica dessas curvas é semelhante com a de um dímero C isolado, o que indica que existe carga entre os átomos e, portanto, existe ligação entre eles. A conclusão é de que todas as estruturas estudadas são formadas por dímeros.

A Figura 4.10 mostra imagens teóricas de STM, para as estruturas indicadas na Tabela 4.4. Observa-se que, para os tetrâmeros T1 e T2, que são tidos como simétricos, a imagem dos dois dímeros aparece forte, tanto em estados ocupados como em estados desocu-

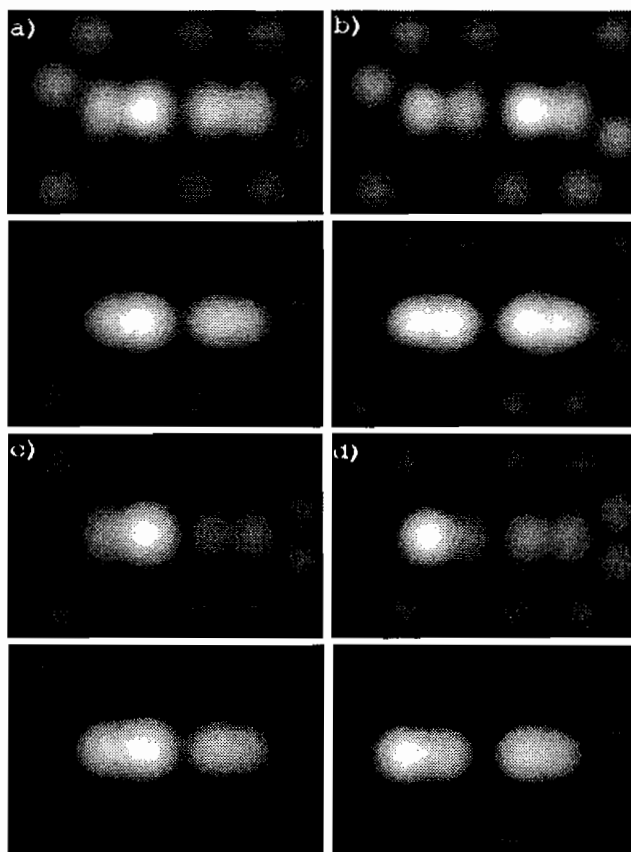


Figura 4.10: Imagens teóricas de STM para tetrâmeros, como indicado na Tabela 4.4. A Figura a) e a imagem abaixo dela se referem, respectivamente, a imagens de estados ocupados e desocupados para o tetrâmetro T1. O mesmo para os tetrâmeros T2, T3 e T4, respectivamente, nas imagens b), c) e d). As imagens de estados ocupados foram obtidas com uma integração de $-2V$ e as de estados desocupados, com $1V$.

pados. Já nas imagens dos dímeros de Ge, que possuem uma certa inclinação, em estados ocupados, um dímero aparece mais intenso do que o outro, sendo o simétrico menos visível. Em imagens de estados desocupados, esse efeito desaparece e os dois dímeros são vistos com intensidades semelhantes. Esse efeito é o mesmo que foi observado por Qin e Lagally, conforme a Figura 4.8: a princípio são observadas estruturas semelhantes, compostas por dois dímeros (em imagens de estados desocupados), mas, revertendo a polaridade, observa-se que um desses dímeros possui sinal diferente do outro. Segundo nossos cálculos, esse efeito se deve simplesmente a diferentes configurações para a inclinação dos dímeros da superfície, que produzem uma inclinação nos dímeros adsorvidos. Juntando esses fatos com as imagens da Figura 4.9, que mostram a existência de ligação entre os átomos dos dímeros, comprovamos

que a proposta dos pares de átomos de Qin e Lagally não é verdadeira.

Como as imagens de STM de dímeros do tipo C, observadas por Wingerden *et al.* [104] e Borovski *et al.* [105] para o crescimento de Si sobre Si(100), de Zandvliet *et al.* [118] e de Galea *et al.* [119] para Ge sobre Ge(100) e de Wulfhekel *et al.* [120] para Si sobre Ge(100) são muito semelhantes às imagens de Qin e Lagally [7] para Ge sobre Si(100), esperamos que nossas conclusões sejam também válidas para todos esses sistemas.

Capítulo 5

Degraus na superfície de Si(100)

É muito difícil, se não impossível, limpar a superfície Si(100) sem que nela fique nenhum tipo de defeito. Entre os defeitos mais comuns estão as vacâncias, as impurezas, os adátomos ou estruturas maiores adsorvidas e os degraus [121]. Os degraus surgem quando o ângulo de corte da superfície não é de exatamente 90° com a direção da superfície ((100) no nosso caso). Na superfície Si(100), quando o erro nesse ângulo é de até 2° , serão formados degraus monoatômicos. Uma mistura entre degraus monoatômicos e biatômicos é formada quando esse ângulo varia entre 2° e 6° , e assim por diante.

Um modelo bastante simples, porém bastante interessante, é o modelo *terrace-ledge-kink* (TLK), que relaciona a energia relativa de átomos nos terraços, nos degraus ou em *kinks* [122].

Vamos supor uma estrutura cúbica simples, com parâmetro de rede a , onde a superfície está inclinada um ângulo θ em relação à direção (100). Nesse modelo, os átomos do cristal têm seis ligações de intensidade ϕ . A energia de sublimação (L), por unidade de volume, do cristal é $(6\phi/2)(1/a^3)$. Um átomo na superfície (terraço) terá uma energia adicional e_t por unidade de área, com relação aos átomos do cristal, devido ao fato de estes átomos terem cinco ligações ao invés de seis. Então, haverá uma ligação a menos a cada a^2 . Portanto,

$$e_t = \frac{(6 - 5)\phi}{2a^2} = \frac{\phi}{2a^2} = \frac{La}{6} \quad (5.1)$$

por unidade de área. Os átomos do degrau terão uma energia extra e_t , por unidade de comprimento, em relação aos átomos do terraço. Teremos quatro ligações ao invés de cinco,

a cada unidade de comprimento a . Então

$$e_l = \frac{(5 - 4)\phi}{2a} = \frac{La^2}{6} \quad (5.2)$$

por unidade de comprimento. Finalmente os átomos no *kink* terão uma energia e_k relativa aos átomos no degrau, e usando o mesmo argumento anterior, teremos

$$e_k = \frac{(4 - 3)\phi}{2} = \frac{La^3}{6} \quad (5.3)$$

por átomo.

Esse modelo nos fornece uma visão bastante simples de quais serão os sítios mais estáveis para um adátomo. Com certeza, um átomo estará mais estável quando adsorvido em um *kink* do que perto de um degrau e, da mesma forma, um sítio perto de um degrau será mais estável do que um sítio sobre a superfície livre.

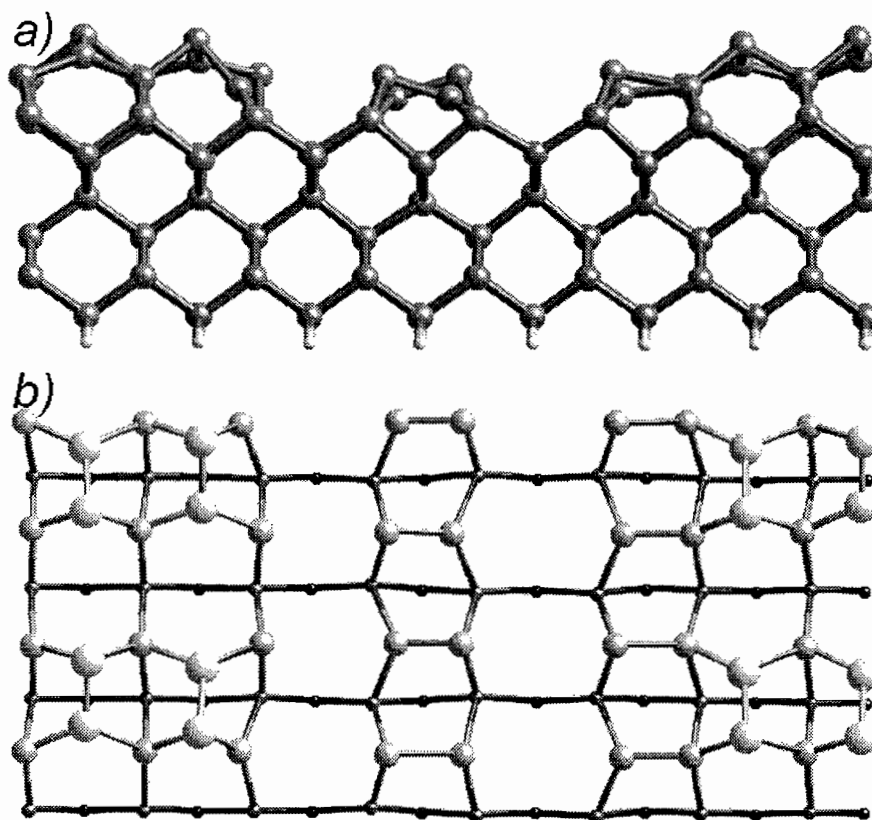


Figura 5.1: Supercélula utilizada para simular o degrau; (a) vista lateral; o degrau da esquerda é o não ligado e o da direita o ligado; (b) vista superior do degrau. Átomos maiores e mais claros indicam átomos mais altos.

Dependendo da temperatura, podemos identificar diversos modos diferentes para

o crescimento homo ou heteroepitaxial sobre Si(100) [86]. Em temperaturas baixas, o modo de crescimento dominante é através da nucleação, onde se observa a formação de ilhas em terraços. Foi pensando neste regime que fizemos nossos estudos sobre adsorção de átomos na superfície pura. Para temperaturas mais altas, o modo dominante é o *step flow*, onde o crescimento ocorre a partir dos degraus [86].

O estudo dos degraus e da sua dinâmica normalmente é feita através de métodos chamados contínuos [123], onde é definida uma Hamiltoniana fenomenológica para o sistema, construída através de parâmetros de ordem e suas derivadas espaciais, seguindo então uma dinâmica clássica. Esses resultados normalmente concordam muito bem com propriedades mensuráveis como a rugosidade dos degraus. Os estudos que realizamos aqui também podem servir como métodos auxiliares no momento de descrever os processos microscópicos que ocorrem, quais são os mais prováveis e, portanto, fornecer mais parâmetros para as Hamiltonianas de modelos contínuos.

Existem dois tipos de degraus monoatômicos (tipo S, ou *single*) em Si(100). A diferença entre eles está relacionada à direção do degrau referente à direção das colunas de dímeros do terraço inferior. Se as colunas de dímeros do terraço inferior forem perpendiculares à direção do degrau, esse será chamado do tipo A, ou S_A [124]. Os degraus que são paralelos às colunas de dímeros do degrau inferior são chamados do tipo B, ou S_B . Estudamos basicamente átomos e dímeros de Si e Ge, perto de degraus S_B .

Os degraus do tipo B podem ser divididos em duas classes: podem terminar sobre uma coluna de dímeros, sendo então chamados de não ligados (S_B^n), ou então podem terminar entre duas colunas de dímeros, sendo então chamados de ligados (S_B^l). A figura 5 mostra a supercélula utilizada em nossas simulações onde podemos ver os dois tipos de degraus S_B (ligado e não ligado).

Estudos utilizando STM [125, 126] mostraram que os degraus S_B são mais favoráveis para adsorção de átomos, enquanto que os degraus S_A são praticamente inertes à adsorção de átomos. Os degraus do tipo B se mostram muito mais rugosos do que aqueles do tipo A. Por causa disso, somente estudaremos a adsorção de átomos e dímeros em degraus S_B . Os dois tipos de degraus S_B são observados experimentalmente [127], apesar dos degraus S_B^l ocorrerem mais freqüentemente do que os S_B^n .

Durante a deposição de Ge sobre a superfície, para temperaturas suficientemente

altas, onde o modo de crescimento *step flow* é esperado, observou-se um comportamento diferenciado para a dinâmica desses degraus. Observou-se que, para recobrimentos da ordem de uma monocamada, ocorre uma inversão da rugosidade dos degraus: os degraus do tipo A se tornam rugosos e os degraus do tipo B se tornam lisos [128–130]. Especula-se que este efeito seja devido à formação de uma reconstrução ($2 \times N$), bem como devido à mistura de Ge/Si (interdifusão) e devido à inclinação dos dímeros. Não existe, entretanto, uma explicação clara sobre qual o efeito responsável por esta inversão na rugosidade dos degraus.

Alguns trabalhos teóricos, utilizando métodos de primeiros princípios [91], estudaram a adsorção de átomos de Si em degraus na superfície Si(100) e sua dinâmica. Eles, entretanto, utilizaram uma célula pequena e somente estudaram a adsorção de monômeros e não dímeros. Muita atenção é dada nesse trabalho para a difusão desses átomos, com o intuito de prever o crescimento. Neste trabalho iremos um passo além do que foi feito na Ref. [91], ou seja, estudaremos a interação de átomos e dímeros perto dos degraus, e tentaremos explicar a dinâmica de seu crescimento.

Utilizaremos uma metodologia de símbolos para identificar os degraus e as estruturas adsorvidas sobre eles. Os degraus S_B^n (*nonbonded*) serão descritos como $\begin{array}{c} \text{---} \\ \text{---} \\ \text{---} \end{array}$. As linhas mais grossas indicam o degrau superior. Os degraus S_B^l (*rebonded*) serão descritos como $\begin{array}{c} \text{---} \\ \text{---} \\ \text{---} \\ \text{---} \end{array}$.

Como pode ser visto na Figura 5a, utilizamos uma supercélula contendo oito camadas (relativo ao terraço superior), sendo que cada camada contém trinta e dois átomos. Os átomos de Si da última camada inferior são saturados com átomos de H, como é usual. O terraço superior contém 16 átomos. A grande vantagem dessa configuração de supercélula é que ela nos permite simular os dois degraus do tipo B ao mesmo tempo. Isso nos permite uma direta comparação entre as energias para átomos adsorvidos nos dois degraus. Utilizamos para essas simulações pseudopotenciais ultrasuaves, a aproximação LDA e um ponto especial na ZB, centrado em $(1/2, 1/2, 1/2)$.

5.1 Energia de formação do degrau

Se imaginarmos uma superfície a temperatura zero, os degraus presentes nela serão retos, sem muitas rugosidades. Os únicos *kinks* que aparecerão serão aqueles forçados, a fim de manter o desalinhamento da superfície.

À medida em que a temperatura aumenta, começam a se formar *kinks*, principalmente nos degraus do tipo B. Isso se deve ao fato de os degraus do tipo A terem uma energia de formação menor do que os S_B . Na realidade, os *kinks* em degraus do tipo B não são nada mais do que a formação de segmentos de degraus do tipo A. Dessa maneira observa-se uma diminuição da energia desse degrau, através da formação de *kinks*. Este tipo de efeito é utilizado, juntamente com o modelo TLK, para calcular experimentalmente a energia de formação do degrau. Utiliza-se imagens de STM para contar o número e o comprimento dos *kinks* nos degraus e através disto estima-se a energia de formação desses [121, 131]. Os modelos para a superfície Si(100) também levam em consideração a anisotropia da superfície e portanto são mais complexos que o modelo TLK.

Para calcular a energia de formação do degrau através do método de supercélulas, utilizamos três energias, obtidas relaxando três configurações diferentes para as supercélulas. Uma contém um degrau do tipo ligado e um degrau do tipo não ligado, outra contém dois degraus ligados e a última contém dois degraus do tipo não ligado.

A energia de formação de um defeito neutro, utilizando uma supercélula, é dada por

$$E_F = E_{sup}^{def} - \sum_i N_i \mu_i \quad (5.4)$$

onde E_{sup}^{def} é a energia da supercélula com o defeito (degrau), N_i é o número de átomos do tipo i e μ_i é o potencial químico do elemento i . Essa fórmula pode ser usada para supercélulas representando cristais; entretanto, para supercélulas representando superfícies, devemos levar em consideração a energia de formação das superfícies mais a energia de formação dos degraus. Portanto, utilizando a Equação (5.4) para uma supercélula como a da figura 5, contendo um degrau do tipo ligado, um degrau do tipo não ligado, uma superfície saturada com átomos de hidrogênio (inferior) e a superfície da direção do crescimento, teremos:

$$E_F^H + E_F^{sup} + E_F^{S_B^l} + E_F^{S_B^n} = E_{sup}^{def} - N_H \mu_H - N_{Si} \mu_{Si} \quad (5.5)$$

onde E_F^H é a energia de formação da superfície saturada com átomos de hidrogênio, E_F^{sup} é a energia de formação da superfície (100) do Si, $E_F^{S_B^l}$ é a energia de formação do degrau ligado e $E_F^{S_B^n}$ é a energia de formação do degrau não ligado. N_H e N_{Si} são o número de átomos de H e o número de átomos de Si e μ_H e μ_{Si} são os potenciais químicos do H e do Si respectivamente. Como utilizamos uma supercélula de tamanho (4×8) , devemos normalizar

a equação (5.5), de forma que

$$E_F^H(1 \times 1) + E_F^{sup}(1 \times 1) + E_F^{S_B^l} + E_F^{S_B^n} = \frac{1}{4 \times 8} (E_{sup}^{def} - N_H \mu_H - N_{Si} \mu_{Si}). \quad (5.6)$$

Os termos do lado esquerdo da equação (5.6) são incógnitas e precisamos obtê-los. Os valores das energias de formação da superfície de Si na reconstrução mais estável e da superfície saturada podem ser obtidos na literatura [132]. Fizemos alguns testes para observar se estes valores estavam de acordo com os nossos parâmetros de cálculo e obtivemos ótima concordância. Temos então que $E_F^H(1 \times 1) = -4,853 \text{ eV}$ e $E_F^{sup}(1 \times 1) = 1,285 \text{ eV}$. Para o potencial químico do H, utilizamos a molécula de H_2 , sendo $\mu_H = -0,886 \text{ eV}$; para o potencial químico do Si, utilizamos o cristal de Si, sendo $\mu_{Si} = -5,954 \text{ eV}$.

Desta maneira, utilizando as supercélulas que contém dois degraus de tipos diferentes, a uma distância de $4a$, como na Fig. 5, sendo a o parâmetro de rede da célula unitária (1×1) da superfície ($a = 3,81 \text{ \AA}$); obtivemos que

$$E_F^{S_B^l} + E_F^{S_B^n} = 0,144 \frac{eV}{2a}. \quad (5.7)$$

Da mesma maneira, podemos utilizar as supercélulas onde existem dois degraus do mesmo tipo, uma distância de $3a$. Isso pode ser feito adicionando-se quatro átomos à supercélula da Fig. 5, junto a um dos degraus. Desta forma, obtivemos que

$$E_F^{S_B^l} = 0,068 \frac{eV}{2a} \quad (5.8)$$

$$E_F^{S_B^n} = 0,078 \frac{eV}{2a}. \quad (5.9)$$

Isto nos mostra que, com o aumento da distância entre os degraus por uma unidade de parâmetro de rede (a), a energia de formação deste diminuiu por $0,001 \text{ eV}/2a$. Além disto, observamos que os degraus ligado e não ligado possuem energias de formação muito parecidas, sendo o ligado um pouco mais estável.

A Tabela 5.1 compara valores da energia de formação de degraus do tipo B obtidos experimentalmente com valores calculados por métodos teóricos. Os valores das energia de formação de degraus do tipo A e degraus biatômicos podem ser encontrados na Ref. [121]. Os resultados de Chadi [124] são obtidos através de cálculos Tight Binding, os de Bowler *et al.* [137] são obtidos através de potenciais empíricos e os de Oshiyama [138] através de DFT. Como pode ser observado nesta tabela, nossos resultados são menores do que os resultados

Tabela 5.1: Valores da energia de formação medidos e calculados para degraus do tipo B. As energias são dadas em $eV/2a$, onde $a = 3,81\text{\AA}$. Nos nossos resultados, os valores são para o degrau $S_B^l(S_B^n)$.

medido/calculado	autor (ano) [ref]	E_F
medido	Swartzentruber (1990) [133]	0,18
medido	Bartelt (1996) [134]	0,14
medido	Laracuenta (2001) [135]	0,12
medido	Zandvliet (1992) [136]	0,12
calculado	Chadi (1987) [124]	0,30
calculado	Bowler (1998) [137]	0,16
calculado	Oshiyama (1995) [138]	0,24
calculado	este trabalho	0,068(0,078)

teóricos anteriores. O método utilizado por nós (DFT) é mais preciso do que os anteriores; Oshiyama também utilizou métodos de primeiros princípios, mas com supercélulas menores, o que limita seus resultados.

5.2 Monômeros e dímeros adsorvidos perto de degraus

À temperatura ambiente, a adesão de átomos a degraus é um processo irreversível, ou seja, uma vez que um átomo se liga a um degrau, ou a uma ilha, esse não voltará a se difundir para a superfície [8]. Em temperaturas da ordem de 650°C , isso não ocorre mais e os adátomos podem se desligar do degrau [139].

Sabe-se que dímeros também podem se difundir à temperatura ambiente ou maiores [8]. Também existem evidências de que a adesão e o desprendimento de átomos em degraus não ocorre através de um átomo, e sim através de estruturas maiores [140]. Isso faz com que o entendimento do comportamento de dímeros seja fundamental para o entendimento detalhado do crescimento. Nesta seção mostraremos resultados da adsorção de monômeros e dímeros de Si e de Ge perto de degraus do tipo B.

Na Tabela 5.2 mostramos o esquema das estruturas e dos sítios mais estáveis para monômeros. As energias apresentadas, para Ge e Si, são relativas à estrutura mais estável para cada tipo de átomo adsorvido. O sítio mais estável, em ambos os casos, é um sítio no degrau inferior, perto de um degrau S_B^l e no final de uma coluna de dímeros do terraço superior. O segundo sítio mais estável é muito semelhante ao primeiro; entretanto, ele está localizado no final de uma trincheira ao invés de no final de uma coluna de dímeros. O

ordenamento dos sítios mais estáveis é muito parecido para o Si e o Ge, sendo que monômeros preferem ficar ligados a degraus S_B^l , quando comparados a degraus S_B^n . Nesse último, a diferença de energia pode chegar a 1 eV.








Segundo o modelo TLK mostrado anteriormente, adátomos preferem ligar-se mais a degraus do que em terraços. Se compararmos a energia de um átomo de Si(Ge) no sítio mais estável do degrau e no sítio mais estável da superfície, veremos que a diferença de energia será 0,53 eV(0,52 eV), mostrando que o Si e o Ge têm um comportamento semelhante no limite de um terraço e no degrau. Esses valores mostram também que, para átomos de Si, que estejam ligados à primeira coluna de dímeros não ligada ao degrau, a energia relativa ao sítio mais estável será muito próxima à energia de um átomo no terraço, distante do degrau. Isso pode ser visto comparando a estrutura ($\begin{array}{c} \text{Si} \\ \text{Si} \\ \text{Si} \end{array}$), com o átomo no terraço. A primeira tem uma diferença de energia de 0,5 eV com relação ao sítio mais estável, enquanto que no terraço essa diferença é de 0,53 eV. O átomo somente sentirá a presença do degrau quando esse estiver a menos de 7Å (2a) de distância, que é a distância entre colunas de dímeros. O Ge sentirá a presença do degrau a distâncias maiores, mas não podemos estimá-las em função da nossa supercélula não ser grande o suficiente.



Tabela 5.2: Estruturas e energias relativas de átomos de Ge e Si adsorvidos perto de degraus.


Estrutura	Ge	Si
$\begin{array}{c} \text{Si} \\ \text{Si} \\ \text{Si} \end{array}$	0.00	0.00
$\begin{array}{c} \text{Si} \\ \text{Si} \\ \text{Si} \end{array}$	0.08	0.09
$\begin{array}{c} \text{Si} \\ \text{Si} \\ \text{Si} \end{array}$	0.36	0.36
$\begin{array}{c} \text{Si} \\ \text{Si} \\ \text{Si} \end{array}$	0.38	0.50
$\begin{array}{c} \text{Si} \\ \text{Si} \\ \text{Si} \end{array}$	0.40	0.48
$\begin{array}{c} \text{Si} \\ \text{Si} \\ \text{Si} \end{array}$	0.55	0.48
$\begin{array}{c} \text{Si} \\ \text{Si} \\ \text{Si} \end{array}$	0.65	0.81
$\begin{array}{c} \text{Si} \\ \text{Si} \\ \text{Si} \end{array}$	1.01	0.96

Para podermos fazer um modelo de como o crescimento perto de degraus ocorre, também estudamos os dímeros, ou seja, quando um átomo é adsorvido perto de outro átomo preexistente. O sítio mais estável para a adsorção de um dímero é junto ao degrau S_B^n , formando um segmento de degrau ligado. Isso ocorre para Si e para Ge. O caso oposto a esse, a adsorção de um dímero fazer um segmento de um degrau ligado se tornar um degrau não ligado, não é vantajoso energeticamente, sendo que essa configuração é mais alta em energia por cerca de 0,5 eV para o Si e para o Ge.

Tabela 5.3: Estruturas e energias relativas de dímeros de Ge e Si adsorvidos perto de degraus.

Estrutura	Ge	Si
	0.00	0.00
	0.16	0.24
	0.26	0.58
	0.41	0.75
	0.51	0.52
	1.11	1.20
	1.13	1.22

Quando um dímero é adsorvido perto de um degrau não ligado () ou ao degrau ligado (), ele formará ligações com quatro átomos de Si da segunda camada. No caso do degrau não ligado, esses quatro átomos são tricoordenados antes da adsorção do dímero e ficam tetracoordenados após. No caso do degrau ligado, dois desses átomos da segunda camada são tetracoordenados e os outros dois tricoordenados, sendo que eles estão ligados dois a dois. Após a adsorção do dímero, a coordenação desses átomos fica a mesma, visto que ocorre a quebra da ligação entre os átomos da segunda camada. É esse mecanismo que faz com que a adsorção de um dímero junto ao degrau não ligado seja mais favorável energeticamente, visto que não ocorre nenhuma quebra de ligação nesse caso. Isso também explica porque o degrau S_B^l é mais comum do que o S_B^n .

Para dímeros de Ge, outra configuração bastante estável é a similar a um dímero C, perto de um degrau ligado (). Essa configuração não é vantajosa para o Si, por causa da distância de ligação do dímero de Si, que é menor do que o Ge.

Se fizermos para dímeros o mesmo exercício que foi feito para monômeros, comparando a energia relativa de um dímero num terraço, longe de um degrau, e no degrau, veremos que, para um dímero de Si(Ge), essa diferença é de 0,77 eV(0,52 eV). A partir desses resultados, e fazendo algumas suposições, podemos propor alguns modelos simplificados de como ocorreriam os primeiros estágios do crescimento de Si e Ge na proximidade de degraus e de como é o processo de formação de *kinks*. Note-se que, uma vez formado um *kink*, esse será o sítio mais estável para a adesão de átomos ou dímeros; portanto, os processos discutidos aqui são importantes na formação do *kink* ou para a adsorção de átomos longe dos degraus. Como experimentalmente observa-se um comportamento diferenciado para o crescimento de Si e Ge, ou seja, para o Si o crescimento é tipo *step flow* ($T \approx 800K$), onde a rugosidade dos degraus é sempre a mesma, e para o Ge observa-se uma reversão na rugosidade dos degraus,

longo das colunas de dímeros é mais rápida do que a difusão perpendicular a estas, o fluxo de átomos de Ge chegando aos degraus do tipo A será maior, o que fará com que o crescimento neste seja preferido. Este modelo simplificado, junto com as argumentações propostas anteriormente, pode explicar a reversão da rugosidade dos degraus, durante o crescimento de Ge sobre Si(100), juntamente com as propostas já mencionadas anteriormente.

Estudos de degraus, através de STM [141], mostraram que existe uma estrutura de degraus muito frequente, que se convencionou chamar de S_B -dv. Ela parece ser composta por um degrau do tipo B ligado, sendo que no final dele existe uma vacância e mais um dímero do tipo D [6]. Por causa disso ele é chamado de *dv - dimer-vacancy*. Apesar de o modelo proposto parecer muito consistente, nossos cálculos mostram que estruturas desse tipo são as mais desfavoráveis energeticamente, com uma diferença de mais de 1 eV com relação à estrutura mais estável para o Si e para o Ge. Propomos que essa estrutura, na verdade, é composta por uma reconstrução mais complexa na região do degrau, apesar de não podermos, no momento, propor um modelo mais adequado para tal reconstrução.

Capítulo 6

Impurezas de manganês em Si

O recente desenvolvimento de semicondutores ferromagnéticos diluídos [9, 142] possibilitou o desenvolvimento de compostos com possíveis aplicações em sensores, memória, bem como para computação baseados nos graus de liberdade de spin destes sistemas. Atualmente os semicondutores mais estudados são os III-V, como o GaAs e o GaN e os II-VI, como o CdTe e ZnSe. Mais recentemente, observou-se que semicondutores do tipo IV, como o germânio [10] também poderiam exibir características ferromagnéticas, quando dopados com Mn. Especula-se que um material que poderia ser um potencial candidato a um semicondutor ferromagnético seria a liga $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$. Caso isso se concretizasse, poder-se-ia utilizar todas as características da liga, como fixação de gap e de parâmetro de rede, de acordo com a concentração, para construir materiais que tivessem propriedades específicas.

Recentemente foram crescidos filmes finos de Si dopados com Mn, com níveis de dopagem da ordem de 5 a 10% [143]. Especula-se que semicondutores magnéticos diluídos à base de Si poderiam ser promissores para dispositivos de *spin-fotônica*. Mas não existem evidências de que isso venha a funcionar. O ponto positivo é que seria extremamente interessante, para a indústria de dispositivos, manter o silício como base para futuros dispositivos de spin. Aparentemente, a única diferença entre impurezas de Mn em Si e Ge é o fato de no Ge o sítio mais estável ser o substitucional, enquanto que no Si é um sítio intersticial. Desta forma, podemos propor duas hipóteses para explicar porquê o Si não foi crescido como um semicondutor ferromagnético: (i) a interação entre as impurezas não ser de natureza ferromagnética; (ii) existir uma tendência das impurezas difundirem no Si, de forma a se agruparem e formarem aglomerados que não apresentem um ordenamento ferromagnético. Como existem evidências de que a interação entre átomos de Mn no Si seja

ferromagnética [144], a hipótese (ii) se torna a principal suspeita. A dúvida que persiste é: caso fosse possível crescer, de forma controlada e em baixas temperaturas, filmes de Si com átomos de Mn em sítios substitucionais, será que este material apresentaria propriedades ferromagnéticas? Em função disso, faremos um estudo detalhado de impurezas de Mn em silício, tanto no cristal quanto na superfície.

6.1 Impurezas de Mn no cristal de silício

O problema de impurezas de metais de transição no silício foi inicialmente estudado por Ludwig e Woodbury [145], em 1960, através de ressonância paramagnética. Posteriormente, em 1962, os mesmos autores redigiram um artigo de revisão [146] referente ao mesmo assunto. Nesse último trabalho, foram estudadas impurezas de V, Cr, Mn, Fe e Ni em silício e em outros semicondutores como germânio, diamante e carvão de silício.

O modelo proposto para impurezas do tipo $3d$ em Si, diz que os orbitais $3d$ das impurezas, que são dez vezes degenerados, quando colocadas num campo cristalino de um interstício tetraédrico do Si, com simetria T_d , se desdobram em um orbital t_2 , seis vezes degenerado, e em um orbital e , quatro vezes degenerado. A separação entre esses níveis é dada pelo campo cristalino de um interstício tetraédrico do Si. Os níveis e e t_2 são ainda desdobrados, por uma interação de *exchange*, em duas componentes de spin, ou seja, spin-up (t_\uparrow e e_\uparrow) e spin-down (t_\downarrow e e_\downarrow). Ludwig e Woodbury postularam que os N elétrons de valência da impureza ($3d^m 4s^n$, com $m + n = N$) seriam distribuídos nos níveis e e t_2 de maneira a produzir o máximo spin possível, seguindo as regras de Hund. Isso significa que os elétrons do orbital $4s$ foram promovidos a elétrons do tipo $3d$. A configuração de alto spin implica que a interação de *exchange* é maior do que a interação relativa ao campo cristalino, provocando um ordenamento dos níveis do tipo $t_\uparrow < e_\uparrow < t_\downarrow < e_\downarrow$. Uma outra configuração possível seria aquela onde o campo cristalino fosse maior que a interação de *exchange*, produzindo um sistema de baixo spin e um ordenamento dos níveis do tipo $t_\uparrow < t_\downarrow < e_\uparrow < e_\downarrow$.

Muitos foram também os trabalhos teóricos, focalizando impurezas de metais de transição em semicondutores [147, 148]. No caso particular de impurezas de Mn em Si, podemos citar os trabalhos de Katayama-Yoshida e Zunger [149] e de Beeler *et al* [150]. Katayama-Yoshida e Zunger utilizaram métodos de primeiros princípios com funções de Green e observaram que, para a impureza de Mn neutra em Si, o ordenamento dos níveis

era $t_{\uparrow}, t_{\downarrow}, e_{\uparrow}, e_{\downarrow}$, com ocupações 3, 2, 2 e 0 respectivamente. Dessa forma foi encontrado um estado de alto spin, com $S = 3/2$. Beeler *et al* realizaram cálculos utilizando um método do tipo LMTO (*Linear Muffin-Tin-Orbital*) e encontraram um ordenamento do tipo $t_{\uparrow}, e_{\uparrow}, t_{\downarrow}, e_{\downarrow}$, com ocupações 3, 2, 2 e 0 respectivamente. Note-se que a ocupação dos níveis no trabalho de Katayama-Yoshida está incorreta, provavelmente em razão de uma dificuldade computacional em convergir suas contas. O sistema pode ter sido forçado a ficar com spin $S = 3/2$. Em virtude disso, consideraremos os resultados de Beeler para referências futuras.

Não existem referências recentes que utilizem métodos de primeiros princípios, baseados na Teoria do Funcional da Densidade, para estudar esse tipo de defeito em Si, à exceção de um cálculo [151], utilizando o método LAPW, mas cuja ênfase são as barreiras de difusão de metais de transição em Si. Apesar de o problema estar aparentemente resolvido, faremos um estudo dessa impureza no cristal de Si, como um exercício didático, a fim de obter resultados para a estabilidade dessa impureza nos diversos sítios cristalinos.

Os cálculos para a impureza de Mn em Si foram feitos utilizando a Aproximação da Densidade Local e a Aproximação do Gradiente Generalizado, ambas com polarização de spin, sendo que foi feita uma comparação entre as duas, a fim de ver qual representa melhor o sistema. Para esta parte do trabalho, foram utilizados pseudopotenciais ultrasuaves, visto que estes necessitam de uma menor expansão em ondas planas para representar o Mn. Utilizamos uma expansão em ondas planas de 230eV e um *sampling* na Zona de Brillouin do tipo Monkhorst-Pack de $3 \times 3 \times 3$. Utilizamos uma supercélula com 64 átomos e foram testados vários sítios possíveis para essa impureza ficar, como o interstício tetraédrico, o hexagonal e o sítio substitucional. O sítio mais estável foi o interstício tetraédrico, em concordância com os resultados anteriores.

A Figura 6.1 mostra a projeção da densidade de estados local sobre os orbitais d ($\ell = 2$) do átomo de Mn. Esses gráficos corroboram os resultados obtidos anteriormente na Ref. [150], onde se observa um ordenamento dos níveis do tipo $t_{\uparrow}, e_{\uparrow}, t_{\downarrow}, e_{\downarrow}$. Além disso, pode-se observar que o modelo do campo cristalino, proposto por Ludwig e Woodbury, está de acordo com nossos resultados. Como pode ser visto nos gráficos, onde o spin do sistema é fixado em $1/2$, a distância entre os picos da mesma componente de spin, que se refere à interação devida ao campo cristalino, é maior do que a interação de troca, enquanto que, para o caso do spin do sistema ser fixado em $3/2$, a interação de troca, que é a distância

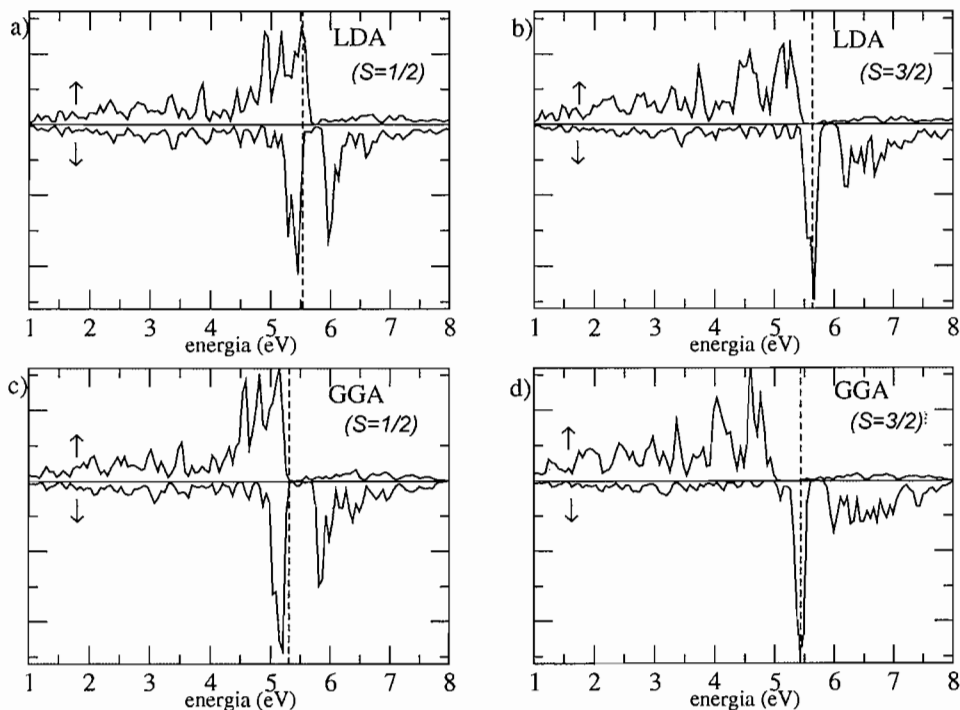


Figura 6.1: Densidade de estados local, projetada sobre os orbitais d do átomo de Mn, (a) com LDA e forçando o spin igual a meio ($S=1/2$), (b) com LDA e $S=3/2$, (c) com GGA e $S=1/2$ e (d) com GGA e $S=3/2$. As linhas pontilhadas indicam o nível de Fermi.

entre dois picos de spins diferentes, é maior do que a interação devida ao campo cristalino.

A densidade de estados local é obtida projetando-se as funções de onda em harmônicos esféricos nas posições dos íons ($P_{N\ell m n k} \equiv \langle Y_{\ell m}^N | \psi_{nk} \rangle$). Dessa forma, integrando-se a densidade de estados é possível obter as ocupações de cada orbital de cada átomo e, portanto, o momento magnético sobre cada átomo.

Apesar de os gráficos para LDA e GGA serem muito parecidos, observamos que o GGA fornece melhores resultados para o momento magnético sobre o átomo de Mn, quando comparado com o modelo de Ludwig e Woodbury. O momento magnético para o LDA, no caso de baixo e alto spin, foi respectivamente $m = 0,84\mu_B$ e $m = 2,08\mu_B$, enquanto que o GGA nos forneceu $m = 1,04\mu_B$ e $m = 2,46\mu_B$. Os valores esperados seriam $m = 1\mu_B$ para o caso de baixo spin e $m = 3\mu_B$ para o caso de alto spin. É aceitável, entretanto, que os vizinhos mais próximos da impureza carreguem uma pequena parcela dessa magnetização, o que faz com que nossos valores não coincidam exatamente com o previsto. Conclui-se, portanto, que o GGA fornece resultados mais próximos do esperado, de acordo com a literatura. A

configuração de baixo spin se mostrou 0,53eV mais alta em energia do que a configuração de alto spin, para o caso GGA.

Para calcular a energia de formação de uma impureza de Mn em Si, utilizamos como fonte de Mn a liga MnSi [152], resultando em um valor igual a -9,80eV para o potencial químico do Mn. A energia de formação para um sítio intersticial é dada por

$$E_F = E_{sup}^{def} - E_{sup} - \mu_{Mn} \quad (6.1)$$

onde E_{sup}^{def} é a energia da supercélula com o defeito, E_{sup} é a energia da supercélula sem o defeito e μ_{Mn} é o potencial químico do Mn. Para um sítio substitucional, calculamos a energia de formação como

$$E_F = (E_{sup}^{def} + \mu_{Si}) - E_{sup} - \mu_{Mn} \quad (6.2)$$

onde μ_{Si} é o potencial químico do Si.

A energia de formação da impureza, no interstício tetraédrico, é 2,47eV. A impureza substitucional tem uma energia de formação de 2,90eV e aquela num interstício hexagonal tem energia de formação de 3,00eV. O momento magnético sobre o átomo de Mn, no sítio substitucional, é maior do que no interstício, sendo de $3,14\mu_B$ no primeiro e de $2,46\mu_B$ no segundo. No sítio hexagonal esse valor é de $2,37\mu_B$.

6.2 O átomo de Mn na superfície (100) do Si

A adsorção de átomos sobre superfícies é um tema muito estudado atualmente, e também compõe grande parte desse trabalho, com o caso da adsorção de germânio e silício sobre Si(100). Os mais diversos tipos de átomos já tiveram sua superfície de energia potencial mapeada através de métodos de primeiros princípios, inclusive alguns metais de transição, como o Ni e o Ti [94] e o Co [153]. Deve-se notar, entretanto, que esses cálculos foram todos realizados sem polarização de spin.

O procedimento usual para estudar a adsorção de átomos sobre superfícies é colocar esses átomos em diversos sítios e minimizar as forças sobre os átomos, a fim de observar qual a sua posição mais estável. Além desse procedimento, realizamos cálculos com o átomo de Mn abaixo da superfície. Dessa forma, pode-se obter informações sobre a sua estabilidade em camadas mais profundas.

Para realizar esses estudos, utilizamos a Aproximação do Gradiente Generalizado para o termo de troca e correlação, seguindo o proposto por Perdew e Wang [31], visto que essas se mostraram mais coerentes, com os modelos propostos para a impureza no *bulk*. Utilizamos somente um ponto especial para o *sampling* da zona de Brillouin (L). Foram realizados testes com mais pontos especiais e os resultados se mostraram muito bem convergidos com os critérios atuais. Os outros detalhes de cálculo seguem o mesmo procedimento utilizado para o cálculo em *bulk*. Para simular a superfície, utilizamos uma supercélula com 8 camadas de Si, cada uma contendo 16 átomos. A reconstrução de uma das superfícies resultantes é $c(4 \times 2)$, enquanto que os átomos da outra superfície são saturados com hidrogênio. Durante a relaxação, as duas últimas camadas de Si são mantidas fixas na posição cristalina, bem como os átomos de H, e os outros átomos podem mover-se até que a força em cada uma de suas componentes cartesianas seja menor do que $0,02eV/\text{Å}$.

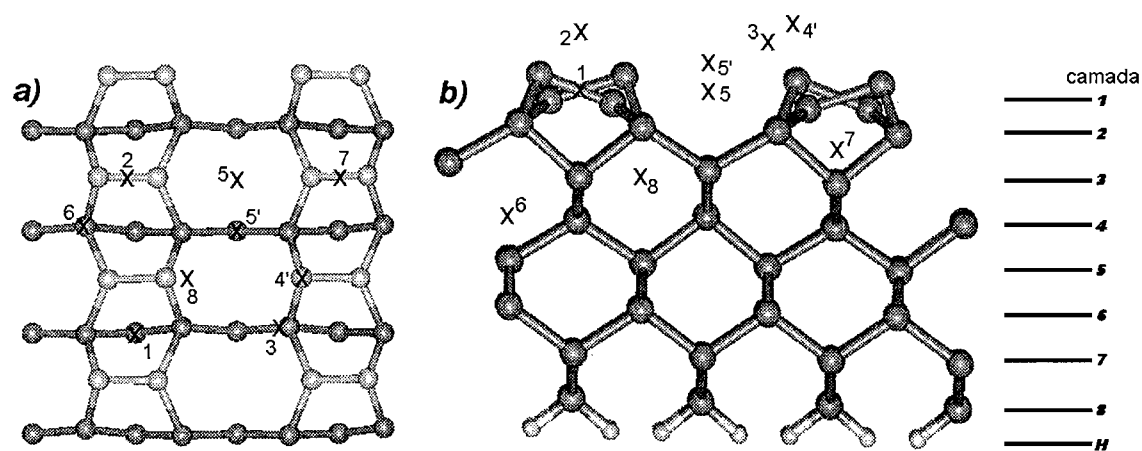


Figura 6.2: (a) Vista superior da supercélula utilizada indicando os sítios que foram estudados; (b) vista lateral indicando a posição onde os átomos de Mn são colocados. Os traços ao lado indicam a camada da superfície. O “x” indica qualitativamente a posição dos átomos estudados.

A Figura 6.2 mostra qualitativamente as posições onde os átomos de Mn foram colocados. O “x” indica a posição de adsorção e o número a seu lado será utilizado para indicar cada sítio. Os números indicados com um sinal (') não são mínimos da superfície de energia potencial. Se fizermos uma análise através da simetria da superfície, podemos dizer que esses sítios se tratam de máximos da superfície de energia potencial. O sítio 4', que está localizado sobre o átomo superior de um dímero da superfície, relaxou para uma posição semelhante ao sítio 1, que é o mínimo global para adsorção *sobre* a superfície. Quando um átomo foi colocado no sítio 5', esse relaxou para a posição 5 mais próxima.

Como já foi dito, o sítio mais estável¹ para adsorção de um átomo de Mn sobre a superfície é o sítio 1, seguido pelo sítio 5, que é 0,23eV mais alto em energia. Note-se que estamos fazendo uma diferenciação entre sítios adsorvidos *sobre* a superfície e sítios *abaixo* da superfície. Todos os outros sítios sobre a superfície são no mínimo 1,3eV mais altos em energia do que o sítio 1 e, portanto, não entraremos aqui em detalhes sobre eles, pois não são fundamentais para o entendimento do problema. Isso nos dá um indicativo de que as barreiras para difusão do Mn sobre a superfície são altas.

Foram estudadas três posições *internas* para a adsorção de um átomo de Mn: o sítio 6, que está próximo à quarta camada da superfície; o sítio 7, que está na segunda camada, e o sítio 8, que está na terceira camada, conforme mostrado na Figura 6.2.

Na Figura 6.3 mostramos a variação da energia de formação em função da camada na qual o átomo está. Os valores para a superfície pura são dados por quadrados. Como pode ser visto nessa figura, o sítio mais estável é aquele localizado próximo à segunda camada da superfície, ou seja, o sítio 7. A diferença em energia entre o sítio 7 e o sítio 1 é de 0,67eV. No sítio 7, o átomo fica abaixo de um dímero da superfície, sendo que esse é deslocado para cima em cerca de 1Å e perde a sua inclinação. Esse sítio é o mais estável, pois o átomo fica próximo a vários átomos de Si. Aparentemente, a coordenação da impureza neste sítio é oito ou nove, dependendo da definição de primeiros vizinhos. As distâncias da impureza aos átomos de Si variam de 2,22Å a 2,62Å.

Pela Figura 6.3, observamos que, depois de passar da primeira camada de Si, o átomo de Mn encontrará a sua posição mais estável. Estimamos que a barreira para o átomo de Mn difundir do sítio 1 para o sítio 7 seja cerca de 0,96eV, que é menor do que o valor estimado para um átomo de Mn difundir no Si cristalino (1,17eV) [151]. À medida que ele estiver em camadas mais internas, encontrará sítios com energias de formação maiores, tendendo para o limite do cristal. Na quarta camada, a diferença na energia de formação, com respeito à impureza no cristal é de 0,28eV. Para o sítio 1, calculamos uma energia de formação igual a 1,61eV, enquanto que, para o sítio 7, encontramos uma energia de formação de 0,94eV.

Para todos os sítios estudados, foram feitos vários testes, variando o spin do sistema. Muitas vezes, se deixarmos o spin do sistema livre, ele pode ficar aprisionado a

¹Estamos considerando a configuração de spin que nos forneça a energia mais baixa.

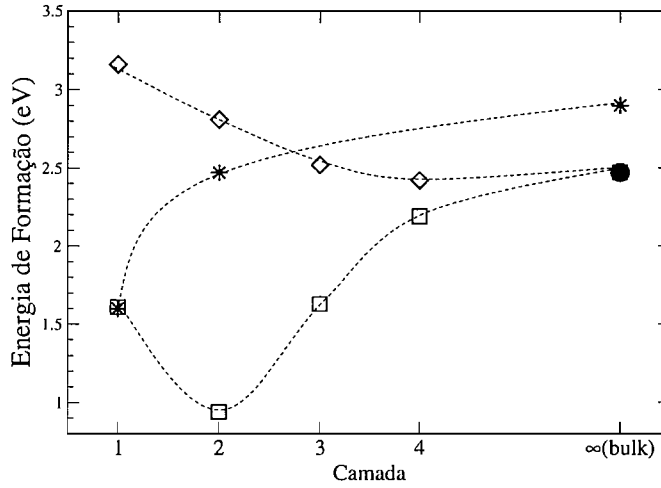


Figura 6.3: Variação da energia de formação em função da camada na qual o átomo de Mn está localizado. Os quadrados e os losangos representam sítios intersticiais na superfície pura e hidrogenada, respectivamente. As estrelas (*) representam sítios substitucionais na superfície pura. No limite do cristal (*bulk*), os sítios intersticiais são representados pelo círculo e os substitucionais pela estrela. As linhas pontilhadas servem somente como guias para cada curva.

Tabela 6.1: Descrição de alguns dos sítios mais estáveis estudados para uma impureza de Mn na superfície pura: S se refere ao spin total na supercélula; μ_B é o momento magnético sobre o átomo de Mn e ΔE é a diferença de energia com relação ao sítio mais estável.

sítio	1	1	1	5	5	6	6	6	7	7	8
S	1/2	3/2	5/2	3/2	5/2	1/2	3/2	5/2	1/2	3/2	5/2
μ_B (Mn)	2,14	2,26	3,78	3,67	3,78	2,32	2,95	3,04	0,88	0,92	3,00
ΔE	0,97	0,92	0,67	0,93	0,90	1,32	1,25	1,29	0,00	0,02	0,67

configurações que não sejam a de mínima energia. Em função disso, sempre fixamos o spin total da supercélula na configuração que queremos. Além disso, o cálculo é inicializado fazendo com que o momento magnético em todos os átomos seja zero, exceto sobre o átomo de Mn, onde é localizada toda a magnetização inicial da supercélula.

Na Tabela 6.1 podemos ver uma descrição detalhada da diferença de energia, entre cada estrutura e a configuração mais estável (ΔE), do spin total imposto à supercélula inteira (S) e do momento magnético final, localizado sobre o átomo de Mn (μ_B).

Os sítios 6 e 8, que estão dentro da superfície e apresentam uma configuração geométrica semelhante a um interstício tetraédrico, possuem um momento magnético muito semelhante a esse. O momento magnético sobre o átomo de Mn nos sítios 6 e 8 são, respectivamente $3,04\mu_B$ e $3,00\mu_B$. Os sítios na superfície, 1 e 5, possuem todos um momento

magnético sobre o átomo de Mn maior do que o caso intersticial, sendo $3,78\mu_B$ para ambos.

Também estudamos alguns sítios substitucionais na superfície. Consideramos posições na primeira camada, no lugar de um átomo do dímero de Si, e na segunda camada. Quando o átomo está na primeira camada, substituindo o átomo superior do dímero de Si, temos uma energia de formação de 1,60eV; caso a impureza esteja no átomo inferior do dímero, a energia de formação será 1,98eV. Na segunda camada, esse valor aumenta para 2,47eV. O momento magnético sobre o átomo de Mn é de $3,87\mu_B$ e $2,65\mu_B$ para a primeira e segunda camadas, respectivamente.

6.3 A superfície hidrogenada

Quando a superfície do Si é hidrogenada, ela exhibe características diferentes das que são observadas na superfície pura. Nesse caso, cada átomo de Si da superfície receberá um átomo de H. Espera-se que essa superfície fique menos reativa, visto que as ligações livres da superfície estarão saturadas.

Estudos semelhantes para a adsorção de Ni e Ti [94] indicam que a hidrogenação da superfície faz com que a difusão desses átomos para dentro dela se torne mais difícil. Apesar de não termos feito um estudo das barreiras de difusão, observamos que a diferença de energia entre diferentes sítios é menor do que no caso da superfície pura.

O sítio mais estável na superfície hidrogenada está situado na trincheira, entre duas colunas de dímeros. Este é muito semelhante ao sítio 5, entretanto um pouco mais profundo, entre a segunda e a terceira camada. Na superfície limpa, o adátomo estava ligado aos dímeros da superfície, mas, como na superfície hidrogenada esses átomos estão saturados, a impureza se aproximará de átomos mais profundos. O sítio 1 é 0,5eV mais alto em energia, sendo o momento magnético sobre o átomo de Mn igual a $3,25\mu_B$ e $2,26\mu_B$ para os sítios 5 e 1, respectivamente. A energia de formação no sítio 1 é 3,16eV.

Como pode ser observado na Figura 6.3, a energia de formação diminuirá monotonicamente em direção ao valor da energia de formação do interstício tetraédrico, à medida em que o átomo estiver em camadas mais profundas. Os resultados referentes à superfície hidrogenada são representados pelos losangos nesta figura. Na quarta camada a energia de formação apresenta um valor menor do que o limite do cristal. Esse efeito pode ser devido

a estarmos utilizando supercélulas diferentes neste caso. Deve ser levado em consideração, entretanto, que esta diferença é muito pequena e não influencia na nossa discussão.

Estudamos um sítio substitucional, posicionado na segunda camada de Si. Encontramos uma energia de formação de 3,30eV e um momento magnético sobre o átomo de Mn de $3,17\mu_B$. Essa energia de formação é maior do que no caso da superfície limpa; a inserção de átomos substitucionais também é, portanto, dificultada na superfície hidrogenada.

6.4 Discussão dos resultados

Como pode ser observado nos resultados apresentados anteriormente, átomos de Mn sobre a superfície hidrogenada são bastante desfavoráveis energeticamente. Para tentar entender qual o efeito responsável por isso, mostramos na Figura 6.4 a densidade de carga total sobre um plano que passa sobre o átomo de Mn em um sítio intersticial na primeira camada. Como o átomo de Mn, no sítio 1, está na mesma altura que os dímeros da superfície, estes também podem ser observados nesta figura. Na Figura 6.4a, mostramos a densidade de carga para o caso da superfície pura. Observa-se que o átomo de Mn interage com todos os seus primeiros vizinhos, ou seja, interage com quatro átomos de Si. Já no caso da superfície hidrogenada, vista na Figura 6.4b, o átomo de Mn interage efetivamente com dois átomos da superfície, devido à saturação pelos átomos de hidrogênio. Portanto, na superfície pura, a impureza terá duas ligações a mais do que na superfície hidrogenada, sendo este o fator responsável pela diferença de energia entre essas duas configurações.

Na figura 6.5, fazemos a mesma análise que no caso anterior, mas para o sítio 7, que está localizado na segunda camada de Si. Desta vez, o plano analisado é perpendicular à superfície. No caso da superfície pura, mostrado na Fig. 6.5a, é possível observar que o átomo de Mn interage fortemente com o átomo de Si abaixo dele (quarta camada de Si) e quase não interage com os átomos do dímero acima dele. Observa-se também a ejeção deste dímero para fora da superfície, e que este perde sua inclinação. Na Figura 6.5b, observa-se que o átomo de Mn interage tanto com o átomo abaixo dele, como com os átomos da primeira camada da superfície. Pode-se notar também que não existe mais ligação entre estes átomos da superfície, ou seja, o dímero da superfície acima do átomo de Mn não existe mais. Com a quebra desta ligação, o sítio onde o átomo de Mn se encontra lembrará um sítio tetraédrico, e por isso a energia nessa camada não será um mínimo, como é o caso da superfície livre.

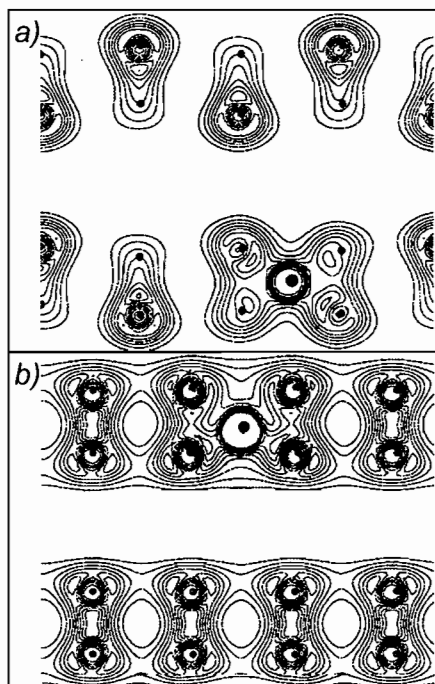


Figura 6.4: Curvas de nível da densidade de carga total em um plano paralelo à superfície e que passa pelo átomo de Mn para (a) a superfície pura e (b) para a superfície hydrogenada. O átomo de Mn está no sítio 1. O círculo maior indica o átomo de Mn e os menores os átomos de Si.

O fato do momento magnético sobre o átomo de Mn ser grande para os átomos na superfície (sítio 1) pode ser explicado utilizando o mesmo modelo proposto por Ludwig e Woodbury de campo cristalino e desdobramento de *exchange*. Na figura 6.6 apresentamos a densidade de estados projetada sobre os orbitais *d* do átomo de Mn para o sítio 1 (a) e para o sítio 7 (b) na superfície pura. No caso do sítio 1, onde o átomo de Mn está em contato com o vácuo, o campo cristalino é menor do que o desdobramento devido ao *exchange*. Isso fica evidenciado na figura 6.6a. O desdobramento devido ao campo cristalino é dado pela dispersão dos níveis de uma mesma componente de spin. Para elétrons com *spin up*, essa dispersão é cerca de 2eV, enquanto que para *spin down* esse valor é cerca de 1eV. Já no caso do desdobramento por *exchange*, essa dispersão é cerca de 4eV. Isso explica o fato de nesse sítio o átomo de Mn estar numa configuração de alto spin. Para o sítio 7, mostrado na Figura 6.6b, ocorre o oposto. Devido ao fato do átomo ter um grande número de vizinhos, o desdobramento devido ao campo cristalino será maior do que o desdobramento devido ao *exchange* e, portanto, a configuração final será de baixo spin.

Ao iniciar este trabalho, nossa premissa foi de que o principal fator responsável

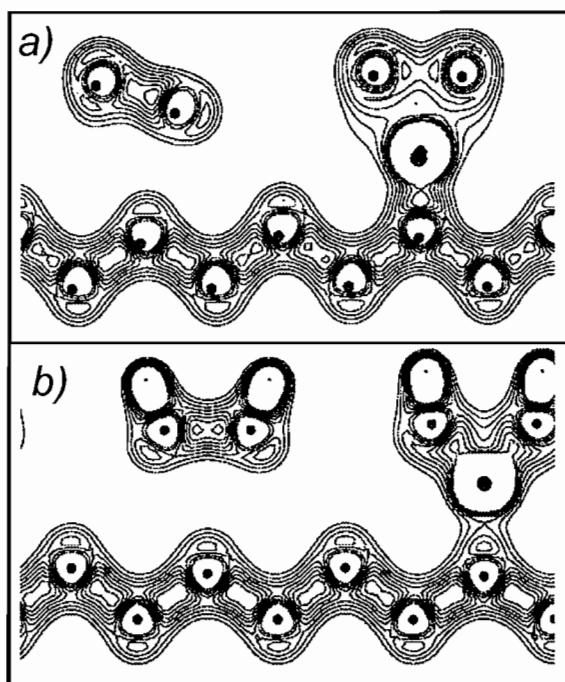


Figura 6.5: Curvas de nível da densidade de carga total em um plano perpendicular a superfície e que passa pelo átomo de Mn para (a) a superfície pura e (b) para a superfície hidrogenada. O átomo de Mn está no sítio 7. O círculo maior indica o átomo de Mn e os menores os átomos de Si.

pelo fato do Si não poder ter ainda sido identificado como um semicondutor ferromagnético diluído é o fato das impurezas de metais de transição, particularmente o Mn, difundirem muito rapidamente quando estão nos sítios intersticiais, formando assim aglomerados inativos magneticamente. Caso fosse possível crescer filmes com átomos de Mn substitucionais, propomos que estes seriam mais estáveis. O fato do Mn ter uma baixa solubilidade em Si poderia ser contornado através de um crescimento via MBE a baixas temperaturas, ou seja, um crescimento fora do equilíbrio.

A diferença de energia de formação entre o sítio intersticial e o substitucional no cristal de Si é pequena (0,43eV). No caso de Mn em Ge, o sítio substitucional é 0,7eV mais estável do que o intersticial [10]. Como essa é a única diferença aparente entre a dopagem de Si e Ge através de Mn, especula-se que esse efeito seja o responsável pelo fato de o Ge já ter sido crescido como um semicondutor ferromagnético. A barreira de difusão do Mn no Si não é muito alta (1,3eV) [145, 151], o que faz com que essa impureza difunda, com relativa facilidade, e forme aglomerados, como já foi observado experimentalmente. Já no caso do Ge, o átomo está aprisionado num sítio substitucional, o que faz com que seja mais

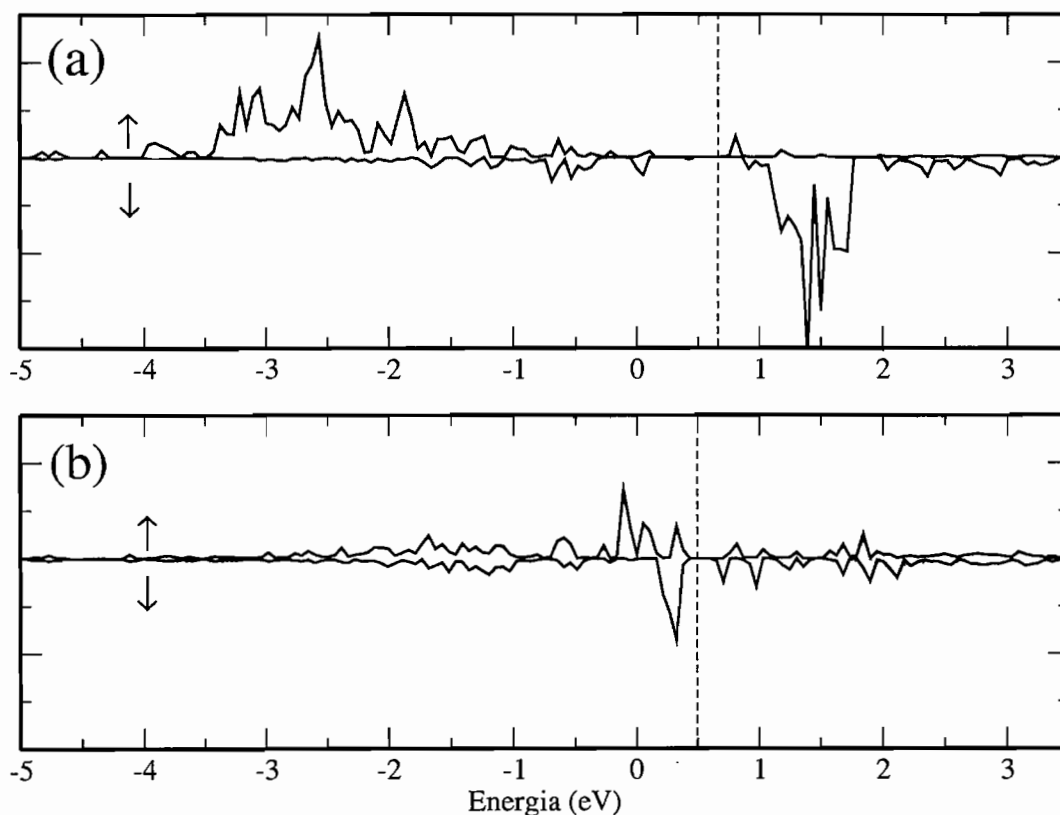


Figura 6.6: Densidade de estados projetada sobre os orbitais d do átomo de Mn para o sítio (a) 1 e (b) 7 na superfície pura. A linha tracejada indica o nível de Fermi. As setas indicam as componentes de *spin up* e *spin down*.

difícil de ele difundir. Como nossos cálculos mostram que a diferença de energia de formação entre o sítio substitucional e o intersticial é pequena, isso nos fornece um indicativo de que o crescimento desse maneira seria possível.

Nossos cálculos na superfície pura mostram que é possível obter um sítio substitucional que tenha energia de formação igual à energia de formação de um sítio intersticial. Isso é desejável a partir do momento em que o objetivo seja crescer amostras com impurezas substitucionais e ocorre quando o átomo de Mn está sobre a superfície de Si(100), na primeira camada. O problema é que, à medida em que o átomo de Mn estiver em camadas mais internas, a diferença entre a energia de formação dos sítios substitucionais e intersticiais será maior, sendo 1,5eV para a segunda camada. O processo de crescimento deveria então ser realizado de forma suficientemente controlada para impedir que o átomo de Mn fosse para um sítio intersticial, à medida que mais material fosse depositado. Para comprovar essa

hipótese, um estudo teórico mais detalhado seria necessário visando as barreiras de difusão para um átomo de Mn migrar de um sítio substitucional para um sítio intersticial e para identificar qual o mecanismo responsável por tal mudança. Também poderia ser feito um estudo experimental, utilizando STM e tentando visualizar os átomos de Mn sobre a superfície a fim de identificar quais os sítios preferenciais para sua adsorção. Para dar um indicativo sobre as diferenças nas imagens de STM que poderiam vir a ser observadas, fizemos imagens teóricas de STM para os sítios mais representativos na superfície pura. A figura 6.7 mostra imagens de estados desocupados e ocupados para os sítios 1 (*a e b*), 7 (*c e d*) e para um sítio substitucional na primeira camada (*e e f*). Observa-se que, para estados desocupados, existe sempre um sinal bastante forte sobre os átomos de Mn, tornando difícil uma comparação entre os diferentes sítios mas, para imagens de estados ocupados, observa-se que as imagens são diferentes. O sítio 1 apresenta um sinal semelhante para imagens de estados ocupados e desocupados. Nos estados desocupados, entretanto, observa-se que o sinal sobre o átomo de Mn é muito mais forte do que o sinal sobre o resto da superfície. Para o sítio 7, que está abaixo da superfície, observa-se um sinal mais homogêneo com relação aos outros dímeros da superfície, para os estados desocupados. Na imagem de estados ocupados, observa-se que os dímeros vizinhos ao dímero sob o qual está o átomo de Mn, se tornam invisíveis. Para o sítio substitucional, observa-se um sinal forte sobre o átomo de Mn para estados desocupados e a ausência de sinal sobre o átomo de Mn para estados ocupados.

Como pode ser observado, cada sítio possui uma característica diferenciada, o que permitiria que eles fossem observados. Caso isso fosse possível, poderia ser feita uma contagem do número de átomos de Mn em cada sítio e, através desta informação, poderia ser feita uma estimativa da população de cada impureza para posterior comparação com nossos resultados.

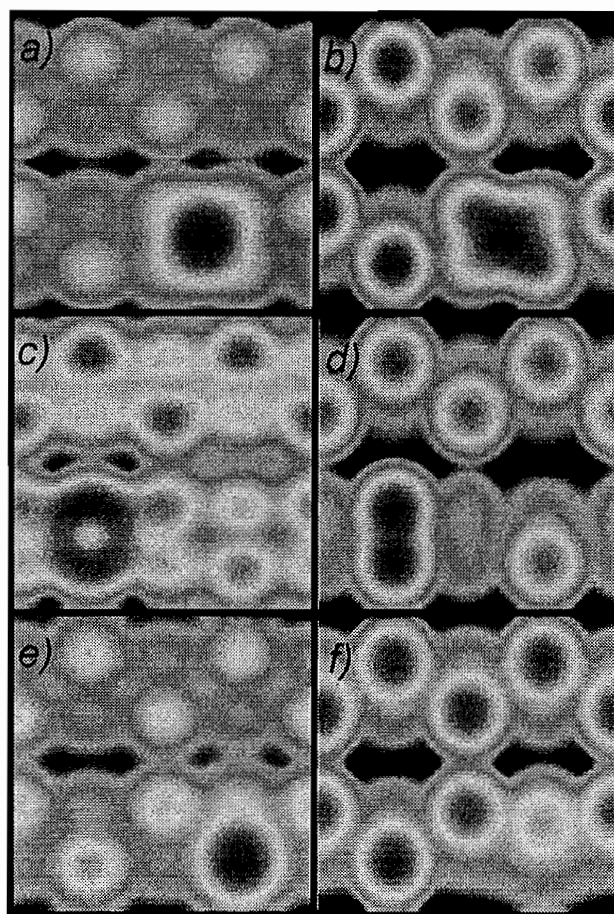


Figura 6.7: Imagens de STM teóricas para impurezas de Mn sobre a superfície pura. a) e b) se referem a estados desocupados e ocupados para o sítio 1; c) e d) para o sítio 7; e) e f) para o sítio substitucional na primeira camada. As imagens de estados desocupados foram feitas com uma integração de 2eV e as de estados ocupados com -2eV. A distância entre a ponta e a superfície é de 3Å ; a diferença de altura entre as cores vermelho e azul é de 2Å.

Capítulo 7

Conclusões

Neste trabalho, realizamos estudos extensivos e detalhados, através de métodos de primeiros princípios, das propriedades eletrônicas e estruturais da liga $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ e de vacâncias nesta; estudamos a adsorção de monômeros e dímeros de Ge sobre a superfície $\text{Si}(100)$ e também monômeros e dímeros de Si e Ge perto de degraus monoatômicos em $\text{Si}(100)$. Para finalizar, estudamos as propriedades de átomos de Mn no Si, cristal e superfície.

No caso da liga $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$, observamos um pequeno desvio da linearidade no parâmetro de rede da liga em função da concentração de Si, o que coincide com resultados experimentais. Observamos que as distâncias de ligação diminuem com a concentração, sendo que as do tipo Ge-Ge possuem uma variação maior. Todos os tipos de ligação apresentaram parâmetros de rigidez topológica entre 0,6 e 0,7, o que não está de acordo com resultados experimentais. Deve ser frisado, entretanto, que as barras de erro dos trabalhos experimentais são expressivas, e que os nossos resultados se encontram nesta faixa. Quando vacâncias são criadas nessa liga, observamos que a energia de formação dessas varia de 2,06eV a 2,90eV, sendo a menor para o caso da vacância com quatro átomos de Ge como primeiros vizinhos e a maior com quatro átomos de Si na primeira vizinhança. A energia de formação varia linearmente com o número de átomos de Si na primeira vizinhança. Observamos que a segunda vizinhança não tem um papel fundamental na determinação da energia de formação. Analisando diferentes estados de carga para este defeito, observou-se que o sistema formado pelos estados $(++)$, $(+)$ e (0) possuem um U-efetivo muito pequeno, sendo que este também varia linearmente com o número de átomos de Si na primeira vizinhança. O U-efetivo é positivo para vacâncias com quatro átomos de Ge na primeira vizinhança e negativo para as outras vacâncias.

Para a adsorção de átomos de Ge sobre Si(100), mostramos que as energias de adsorção são muito sensíveis à configuração da superfície, sendo possível a existência de vários mínimos para a superfície de energia potencial, na mesma posição (x, y) , dependendo da inclinação dos dímeros da superfície. Mostramos também que este efeito influencia nas barreiras de difusão para monômeros e que isso pode ser identificado através de imagens de STM de alta resolução. Para dímeros, mostramos que a estrutura mais estável é o dímero A, seguido por B, C e D. O dímero C pode exibir diferentes configurações, que se diferenciam pela inclinação dos dímeros da superfície, como no caso de monômeros. Estas diferentes estruturas podem ser identificadas através de imagens de STM, sendo que as geradas teoricamente por nós concordam muito bem com os resultados experimentais. Estudamos detalhadamente estruturas que poderiam explicar os *pares de átomos* propostos por Qin e Lagally [7]; mostramos que essas estruturas são na verdade dímeros comuns. Mostramos que as diferentes imagens obtidas no experimento ocorrem devido a diferentes configurações para a inclinação dos dímeros da superfície. Propomos que este tipo de efeito, tanto para monômeros como para dímeros, também deva ser observado em sistemas diferentes, como Si sobre Si(100), Si sobre Ge(100) e Ge sobre Ge(100), visto que esses materiais apresentam imagens de STM semelhantes para essas estruturas, além de serem materiais com estruturas semelhantes.

Quando existirem degraus na superfície, os átomos depositados nela tenderão a ser adsorvidos nestes, para altas temperaturas. Obtivemos que degraus monoatômicos do tipo B, ligados S_B^l e não ligados S_B^n , possuem energia de formação de $0,078eV/2a$ e $0,068eV/2a$, onde $a = 3,81\text{Å}$. Estes valores são menores do que os valores medidos experimentalmente, mas estão em melhor acordo do que cálculos anteriores. Quando um átomo de Si(Ge) é colocado sobre a superfície, ele tenderá a ficar junto a um degrau S_B^l . A diferença da energia de adsorção entre um átomo no degrau e na superfície limpa é de cerca de $0,5eV$ para o Si e o Ge. Dímeros de Si e Ge preferem ligar a degraus do tipo S_B^n . Quando os dímeros estiverem nas proximidades de degraus S_B^l , o Si e o Ge terão comportamentos diferenciados, sendo que o Si tenderá a adsorver diretamente junto ao degrau, enquanto no Ge isso não ocorre a fim de aliviar o stress causado pela diferença de parâmetro de rede deles. Assim, mostramos que os efeitos do stress já estarão presentes desde os primeiros estágios do crescimento de Ge sobre Si(100), o que explica a diferença no crescimento de Ge e Si em Si(100).

Nossos resultados para a dopagem de Si através de Mn mostra que seria possível

crescer, através de MBE a baixas temperaturas, amostras de MnSi com uma concentração razoável de átomos substitucionais de forma a fazer com que esse composto apresentasse propriedades magnéticas semelhantes ao MnGe. Isso é possível pois a energia de formação de átomos de Mn substitucionais na superfície pura é a mesma que átomos intersticiais. Propomos que é possível diferenciar os sítios substitucionais e intersticiais, através de STM, e sugerimos que isso seja feito para que seja possível um monitoramento dos sítios preferenciais para a adsorção.

Apêndice A

Pseudopotenciais para Si e Ge

A geração de pseudopotenciais que representem de forma eficaz as propriedades do elemento, é o primeiro passo para o posterior cálculo das propriedades de um dado sistema. Neste Apêndice, mostraremos como foram gerados os pseudopotenciais para o Si e para o Ge, que foram utilizados nos cálculos da liga $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ e também nos cálculos da adsorção de átomos de Ge sobre a superfície de Si. Em ambos os casos, foram criados pseudopotenciais, utilizando o método proposto por Hamann [38] e utilizando o código criado pelo grupo do *Fritz-Haber-Institut* [11].

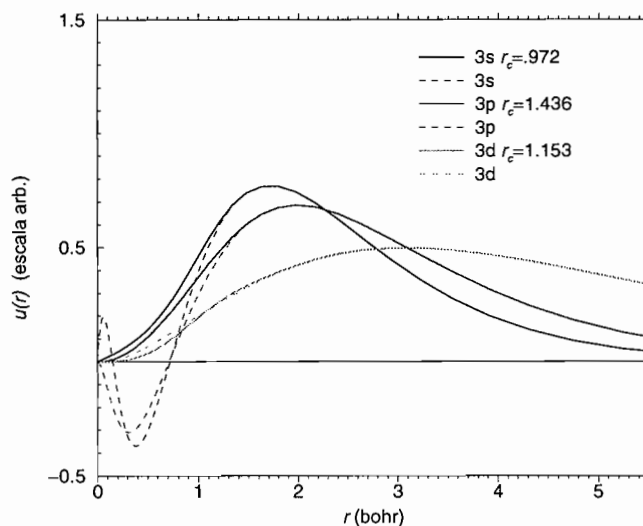


Figura A.1: Função de onda radial *all electron* (linhas pontilhadas) e pseudofunções de onda (linhas cheias) para cada orbital de valência para o Si.

Uma vez escolhido o tipo de pseudopotencial que irá ser utilizado, os parâmetros

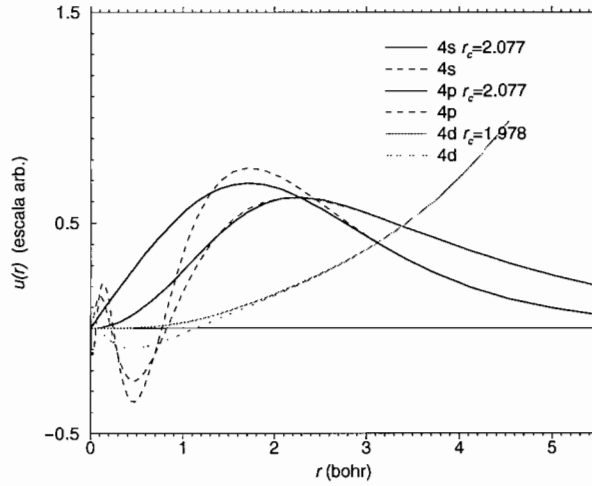


Figura A.2: Função de onda radial *all electron* (linhas pontilhadas) e pseudofunções de onda (linhas cheias) para cada orbital de valência para o Ge.

que devem ser ajustados são os raios de corte (r_c) para cada orbital de valência do elemento em questão. Os r_c podem ser escolhidos de acordo com a aplicação que vai ser dada a este elemento. Tomemos o caso do Si: se o objetivo for o cálculo de um cristal de Si puro, o ideal é escolher um valor relativamente grande para os r_c . Quanto maior r_c , menor será a expansão em ondas planas para o cálculo autoconsistente posterior. Caso o objetivo seja a utilização do Si com um outro tipo de átomo, como o Oxigênio, por exemplo, formando o SiO_2 , pode-se utilizar um pseudopotencial mais *duro*, ou seja, com um r_c menor. Dessa maneira o pseudopotencial criado se aproximará mais do potencial real. O fato de ser necessária uma maior expansão em ondas planas não se tornará um problema, visto que isso já é necessário pela presença do átomo de Oxigênio, que usualmente necessita de grandes expansões em ondas planas.

Como nossa aplicação somente envolve átomos de Si, Ge e H, geramos pseudopotenciais relativamente suaves, com r_c grandes. Normalmente r_c é escolhido de forma a estar entre o último nó e o último pico da função de onda real (*all electron*). Para o Si, que possui uma configuração de valência do tipo $3s^2, 3p^2$, utilizamos raios de corte iguais a 0,77 u.a. para $\ell = 0$, 1,47 u.a. para $\ell = 1$ e 1,18 u.a. para $\ell = 2$. Para garantir uma melhor transferibilidade ao sistema, utilizamos ocupações fracionárias para os orbitais, sendo que a configuração final ficou $3s^1 3p^{1,75} 3d^{0,25}$, conforme proposto por Bachelet, Hamann e

Schlüter [37]. As funções de onda *all electron* e as pseudofunções de onda para o Si podem ser observadas na Figura A.1. Para o Ge, utilizamos raios de corte iguais a 2,1 u.a. para $\ell = 0$, 2,1 u.a. para $\ell = 1$ e 2,0 u.a. para $\ell = 2$. A comparação entre as funções de onda *all electron* e as pseudofunções de onda podem ser vistas na Figura A.2.

O primeiro teste feito em um pseudopotencial é a comparação entre a derivada logarítmica da função *all electron* com a derivada logarítmica da pseudofunção de onda. Elas devem ser semelhantes na região dos estados de referência, ou seja, para valores de energia em torno dos autovalores de cada orbital. Nas Figuras A.3 e A.4, mostraremos as derivadas logarítmicas para o Si e o Ge respectivamente. Como se pode observar, o pseudopotencial gerado para o Si se mostra mais transferível do que o do Ge, ou seja, as linhas coincidem mais para o Si do que para o Ge. Isso se deve ao fato de termos escolhido raios de corte menores para o Si, o que o torna melhor no momento de utilizá-lo em outros sistemas.

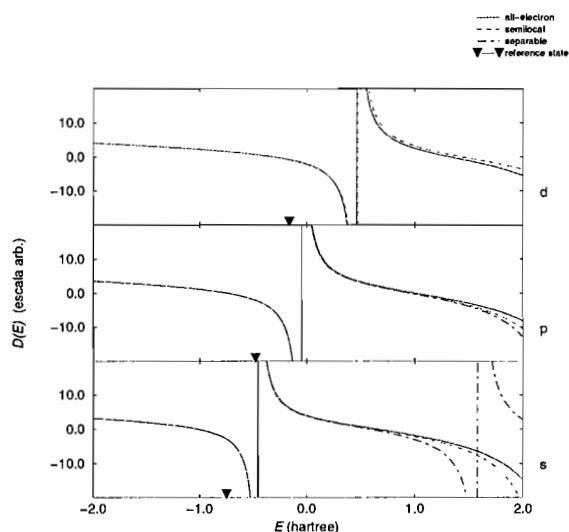
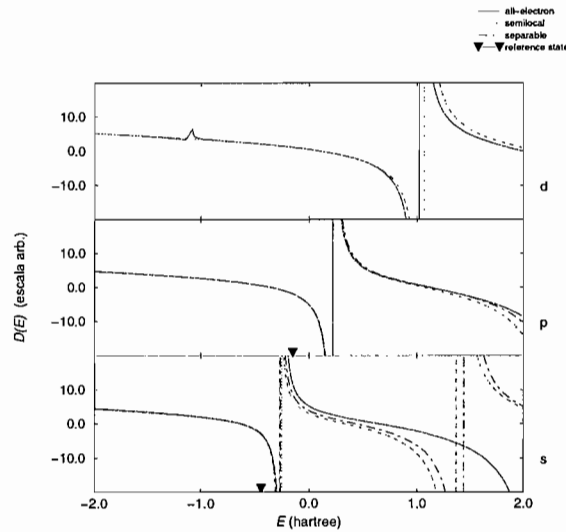


Figura A.3: Derivada logarítmica para orbitais *s*, *p* e *d* do Si.

Uma vez que o pseudopotencial foi gerado e testado, é necessário que sejam feitos testes com sistemas reais, como moléculas ou sólidos, e que se compare os valores obtidos para propriedades estruturais, óticas e eletrônicas com valores obtidos experimentalmente. Fizemos testes com o cristal de Ge e Si, comparando valores calculados do parâmetro de rede, *bulk modulus* e da estrutura de bandas com resultados experimentais.

O parâmetro de rede é obtido calculando-se a energia total de um sistema de


 Figura A.4: Derivada logarítmica para orbitais s , p e d do Ge.

Si(Ge) cristalino¹ para vários parâmetros de rede. Dessa maneira, o valor que der a menor energia será o parâmetro de rede do material em questão. Gráficos desse tipo para o Si e Ge são apresentados na Figura A.5. Os valores calculados para o parâmetro de rede são mostrados na Tabela A. O valor mínimo dessas curvas foi calculado fazendo um ajuste dos dados utilizando uma equação de estado como a descrita por Murnaghan [58]. O *bulk modulus* de cada material, calculado como a derivada segunda da energia em relação ao volume também foi calculado através dessa equação de estado e os resultados são apresentados na Tabela A. Como estamos utilizando a aproximação da densidade local (LDA) para o termo de troca e correlação, obtemos valores menores do que o experimental para o parâmetro de rede. Esse é um resultado que sempre é observado em cálculos desse tipo.

 Tabela A.1: Valores medidos e calculados para o Parâmetro de rede, o *bulk modulus*, e para o *gap* de energia para o Si e Ge.

	Par. de rede (Angstrom)		<i>Bulk Modulus</i> (GPa)		<i>gap</i> de energia (eV)	
	exp	teo	exp	teo	exp	teo
Si	5,430	5,371	98,8	95,5	1,17	0,49
Ge	5,658	5,525	77,2	79,3	0,74	0,13

Além do Parâmetro de rede e do *bulk modulus*, pode-se comparar a estrutura de bandas calculada utilizando os autovalores de Kohn-Sham com valores medidos. Apesar de não haver um significado físico explícito para os autovalores de Kohn-Sham, esses normal-

¹O Si e o Ge possuem estrutura cúbica de face centrada com dois átomos na base.

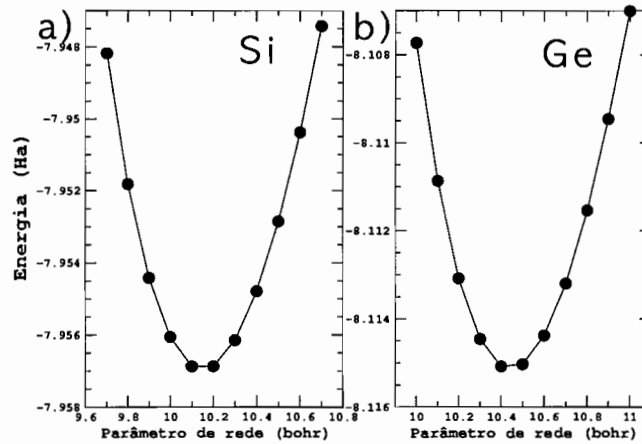


Figura A.5: Variação da energia em função do Parâmetro de rede para o (a) Si e (b) Ge.

mente se mostram muito coerentes com valores obtidos utilizando outras técnicas, no que se refere à dispersão de cada nível. O maior erro normalmente ocorre com o valor do *gap*, que fica muito menor do que o valor experimental. Isso pode ser corrigido utilizando métodos mais complexos, como o GW [154]. A estrutura de bandas, calculada utilizando estes pseudopotenciais, é mostrada para o Si e para o Ge nas Figuras A.6 e A.7 respectivamente.

Não existe uma fórmula que diga quando um pseudopotencial está bom ou ruim. Normalmente aceitam-se erros no parâmetro de rede da ordem de 5% e no *bulk modulus* da ordem de 10%. Também não existe uma maneira única de gerar tal pseudopotencial. Deve-se sempre gerar o melhor pseudopotencial para um dado problema e observar se ele reproduz as quantidades físicas mensuráveis conhecidas desse material.

Quando o pseudopotencial é levado a um cálculo autoconsistente, alguns parâmetros devem ser otimizados para esse pseudopotencial nesse tipo de cálculo. Os principais parâmetros são a energia de corte e o *mesh* de pontos-*k* na Zona de Brillouin. A fim de observar a convergência do pseudopotencial com relação a esses parâmetros, realizamos cálculos comparando a energia total com relação a várias energias de corte e vários números de pontos-*k*. Na Figura A mostramos esses gráficos. Observa-se que, para o Ge, obtemos a convergência com 16Ry de energia de corte e com cerca de 20 pontos-*k* na Zona de Brillouin. Deve-se notar que diferenças de energia convergem mais rapidamente do que a energia total. Como em nossos cálculos reportamos principalmente diferenças de energia, podemos utilizar valores menores do que os reportados aqui. Na curva referente ao número de pontos-*k*, utilizamos um *mesh* centrado no ponto $\Gamma(0,0,0)$. Essa convergência pode ser acelerada

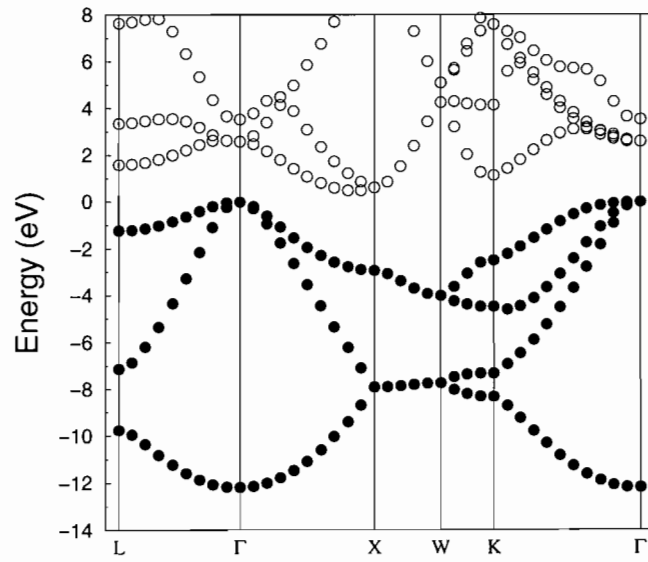


Figura A.6: Estrutura de bandas para o Si. Círculos cheios representam estados ocupados e círculos vazios estados desocupados.

utilizando um *mesh* centrado em outro ponto, como o L $(1/2,1/2,1/2)$, por exemplo.

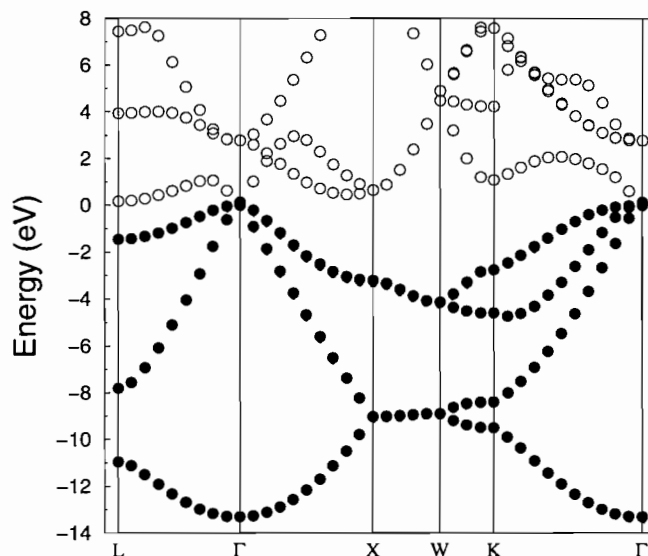


Figura A.7: Estrutura de bandas para o Ge. Círculos cheios representam estados ocupados e círculos vazios estados desocupados.

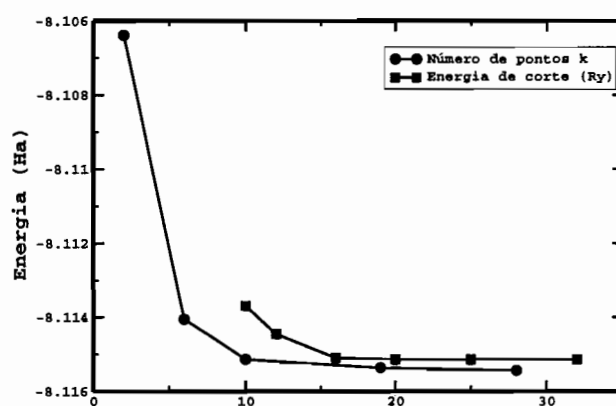


Figura A.8: Convergência da energia com relação à energia de corte e ao *sampling* de pontos-*k* na Zona de Brillouin. Na curva relativa à energia de corte, utilizamos um *sampling* tipo Monkhorst-Pack de $4 \times 4 \times 4$. Na curva relativa ao *sampling* de pontos-*k*, utilizamos uma energia de corte de 20Ry.

Apêndice B

Microscopia de Tunelamento por Varredura (STM)

A Microscopia de Tunelamento por Varredura, ou *Scanning Tunelling Microscopy* (STM), foi desenvolvida por Binnig e Rohrer em 1982 [155]. A invenção do STM lhes rendeu o Prêmio Nobel de Física de 1986. A análise de superfícies, através de STM, pode fornecer informações sobre detalhes locais dessa superfície no espaço real.

Um STM consiste de uma ponta extremamente fina, terminando em cerca de um átomo, ligada a um aparato de controle de corrente e posição. Essa ponta é colocada a poucos Å da superfície a ser analisada, de forma que haja superposição entre as funções de onda da superfície e da ponta. A ponta e a superfície são submetidas a uma diferença de potencial que faz com que haja tunelamento de elétrons, dos estados ocupados da ponta para os estados desocupados da superfície; a imagem obtida é, portanto, referente aos estados desocupados da superfície. Invertendo a polaridade, a corrente de elétrons irá dos estados ocupados da superfície para os estados desocupados da ponta, obtendo então informações sobre os estados desocupados da superfície. A ponta é também ligada a um dispositivo que pode mudar sua posição (x, y) , de forma a varrer toda a superfície.

Em superfícies metálicas a diferença de potencial aplicada é normalmente da ordem de alguns mV. Já em semicondutores [156], a tensão normalmente é da ordem de 1V ou mais, dependendo do *gap* do material.

Os dois tipos mais comuns de imagens, produzidas por STM, são imagens em corrente constante e imagens em altura constante. As imagens em corrente constante são as mais utilizadas, e também as que analisamos em nosso trabalho. Nesse tipo de imagem, a

corrente elétrica é mantida constante durante o experimento. Para isso, a ponta muda a sua altura z , com relação à superfície, à medida em que varre a superfície. O valor de z para cada (x, y) é guardado e é essa quantidade que é reportada, normalmente em tons de cinza, gerando assim a imagem.

Dentre as muitas teorias para modelar o tunelamento nessa técnica, uma das mais aceitas é a proposta por Tersoff e Hamann [112]. Em seu trabalho, Tersoff e Hamann lançaram mão de algumas aproximações para viabilizar imagens teóricas de STM. Eles propuseram que o sistema fosse composto por uma superfície real e uma ponta esférica muito fina. A corrente de tunelamento de primeira ordem é dada, segundo o formalismo de Bardeen [157], por:

$$I = \frac{2\pi e}{\hbar} \sum_{\mu, \nu} f(E_\mu) [1 - f(E_\nu + eV)] |M_{\mu\nu}|^2 \delta(E_\mu - E_\nu) \quad (\text{B.1})$$

onde $f(E)$ é a função de Fermi, eV é a tensão aplicada, $M_{\mu\nu}$ é o elemento da matriz de tunelamento entre os estados ψ_μ da ponta e ψ_ν da superfície, e E_μ é a energia do estado ψ_μ antes de ocorrer o tunelamento.

Supondo um limite de pequenas tensões e pequenas temperaturas, temos que

$$I = \frac{2\pi e^2}{\hbar} V \sum_{\mu, \nu} |M_{\mu\nu}|^2 \delta(E_\mu - E_F) \delta(E_\nu - E_F). \quad (\text{B.2})$$

Imaginando, agora, que a ponta seja extremamente fina, de forma que somente exista um orbital esférico interagindo com a superfície, o elemento de matriz $M_{\mu\nu}$ será simplesmente proporcional à amplitude da função de onda da superfície ψ_ν , na posição r_0 da ponta. Nesse limite, podemos reescrever a equação (B.2) como

$$I \equiv \sum_{\nu} |\psi_\nu(r_0)|^2 \delta(E_\nu - E_F) = \rho(r_0, E_F). \quad (\text{B.3})$$

A quantidade $\rho(r_0, E_F)$ é a densidade de estados local (LDOS) em E_F na posição da ponta. Portanto, a imagem do microscópio mostra uma superfície de LDOS constante, isto é, a densidade de carga da amostra no nível de Fermi.

Para gerar as imagens de STM teóricas utilizamos essa metodologia. Apesar de não haver uma comprovação de que isso funcione para gerar imagens de semicondutores, onde as diferenças de potencial devem ser maiores, a prática mostra que ela também é válida.

Existem exemplos muito bem sucedidos de imagens de superfícies semicondutoras analisadas através desse método, que se comparam muito bem com resultados experimentais [158,159].

Quando mencionarmos uma imagem de estados ocupados com uma diferença de potencial de $-2V$, significa que essa é uma imagem de uma isosuperfície da densidade de carga, gerada pelo somatório de todos os estados ocupados que estão entre E_F e $E_F - 2eV$. Através da escolha da isosuperfície, é possível fazer uma estimativa da distância entre a ponta e a superfície. Normalmente utilizamos distâncias entre $2,5\text{\AA}$ e $3,5\text{\AA}$.

Publicações relacionadas com o trabalho de tese

1. **G. M. Dalpian**, Antônio J.R. da Silva, and A. Fazzio *Adsorption of Mn atoms on the Si(100) surface* Submetido para publicação Surface Science (2003).
2. **G. M. Dalpian**, Antônio J.R. da Silva, and A. Fazzio *Can there be a Mn_xSi_{1-x} ferromagnetic semiconductor?* Aceito para publicação Phys. Rev. B (2003).
3. **G. M. Dalpian**, P. Venezuela, Antônio J.R. da Silva, and A. Fazzio, *Ab Initio calculations of vacancies in $Si_{1-x}Ge_x$* . Applied Physics Letters, **81**, 3383 (2002).
4. P. Venezuela, **G. M. Dalpian**, Antônio J.R. da Silva, and A. Fazzio, *Vacancy-mediated diffusion in disordered alloys: Ge self-diffusion in $Si_{1-x}Ge_x$* . Physical Review B **65**,198806 (2002).
5. P. Venezuela, Antônio J.R. da Silva, Cesar da Silva, **G. M. Dalpian** and A. Fazzio, *Ab initio studies of the $Si_{1-x}Ge_x$ alloy and its intrinsic defects*, Computational Materials Science **22**, 62 (2001).
6. **G. M. Dalpian**, A. Fazzio and Antônio J.R. da Silva , *Influence of surface degrees of freedom on the adsorption of Ge ad-atoms on Si(100)*, Computational Materials Science **22**, 19 (2001).
7. P. Venezuela, **G. M. Dalpian**, Antônio J.R. da Silva and A. Fazzio, *Ab Initio determination of the atomistic structure of $Si_{1-x}Ge_x$* , Physical Review B **64**, 193202 (2001).
8. Antônio J.R. da Silva, **G. M. Dalpian**, A. Janotti and A. Fazzio, *Two-Atom structures of Ge on Si(100): Dimers versus Adatom Pairs*, Physical Review Letters **87**, 036104 (2001).

9. **G. M. Dalpian**, A. Fazzio and Antônio J.R. da Silva, *Theoretical STM images of Ge monomers and trimers on Si(100)*, Surface Science **482-485**, 507-511 (2001).
10. **G. M. Dalpian**, A. Fazzio and Antônio J.R. da Silva, *Adsorption of monomers on semiconductors and the importance of surface degrees of freedom*, Physical Review B **63**, 205303 (2001).
11. **G. M. Dalpian**, A. Janotti, A. Fazzio and Antônio J. R. da Silva, *Initial stages of Ge growth on Si(100): ad-atom, ad-dimers and ad-trimers* Physica B **273-274**, 589-592 (1999).

Bibliografia

- [1] P. M. Mooney e J. O. Chu. *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 30:335, 2000.
- [2] D. Paul. *Phys. World*, 13:27, 2000.
- [3] H. von Hoegen. *Surf. Sci.*, 537:1, 2003.
- [4] J. D. M. Vianna, A. Fazzio, e S. Canuto. *Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos*. Ed. Livraria da Física, São Paulo, 2003.
- [5] R. Vrijen, E. Yablonovitch, K. Wang, H. W. Jiang, A. Balandin, V. Roychowdhury, T. Mor, e D. DiVincenzo. *Phys. Rev. A*, 62:012306, 2000.
- [6] J. Dabrowski e H.-S. Mussig. *Silicon Surfaces e Formation of Interfaces: Basic Science in the Industrial World*. World Scientific, Singapura, 2000.
- [7] X. R. Qin e M. G. Lagally. *Science*, 278:1444, 1997.
- [8] R. M. Tromp e J. B. Hannon. *Surf. Rev. Lett.*, 9:1565, 2002.
- [9] H. Ohno. *J. Magn. Magn. Mater.*, 200:110, 1999.
- [10] Y. D. Park, A. T. Hanbiki, S. C. Erwin, C. S. Hellberg, J. M. Sullivan, J. E. Mattson, T. F. Ambrose, A. Wilson, G. Spanos, e B. T. Jonker. *Science*, 295:651, 2002.
- [11] M. Bockstedte, A. Kley, J. Neugebauer, e M. Scheffler. *Comp. Phys. Comm.*, 107:187, 1997.
- [12] G. Kresse e J. Hafner. *Phys. Rev. B*, 47:R558, 1993.
- [13] G. Kresse e J. Furthmuller. *Comput. Mat. Sci.*, 6:15, 1996.
- [14] G. Kresse e J. Furthmuller. *Phys. Rev. B*, 54:11169, 1996.
- [15] P. Hohenberg e W. Kohn. *Phys. Rev.*, 136:B864, 1964.
- [16] W. Kohn e L. J. Sham. *Phys. Rev.*, 140:A1133, 1965.
- [17] W. Kohn. *Rev. Mod. Phys.*, 71:1253, 1999.
- [18] R. G. Parr e W. Yang. *Density Functional Theory of Atoms e Molecules*. Oxford University Press, New York, 1989.

- [19] E. K. U. Gross, editor. *Density Functional Theory*. Plenum, New York, 1995.
- [20] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias, e J. D. Joannopoulos. *Rev. Mod. Phys.*, 64:1045, 1992.
- [21] A. Nagy. *Phys. Rep.*, 298:1, 1998.
- [22] K. Capelle. A birds-eye view of density-functional theory. a ser publicado no Livro da VIII Escola Brasileira de Estrutura Eletronica, 2003. [disponível como cond-mat/0211443].
- [23] R. Car e M. Parrinello. *Phys. Rev. Lett.*, 55:2471, 1985.
- [24] M. C. Payne, J. D. Joannopoulos, D. C. Allan, M. P. Teter, e D. H. Vanderbilt. *Phys. Rev. Lett.*, 56:2656, 1986.
- [25] R. P. Feynman. *Phys. Rev.*, 56:340, 1939.
- [26] A. Baldereschi. *Phys. Rev. B*, 7:5212, 1973.
- [27] D. J. Chadi e M. L. Cohen. *Phys. Rev. B*, 8:5747, 1973.
- [28] H. J. Monkhorst e J. D. Pack. *Phys. Rev. B*, 13:5188, 1973.
- [29] D. M. Ceperley e B. J. Alder. *Phys. Rev. Lett.*, 45:566, 1980.
- [30] J. P. Perdew e A. Zunger. *Phys. Rev. B*, 23:5048, 1981.
- [31] J. P. Perdew e Y. Wang. *Phys. Rev. B*, 45:13244, 1992.
- [32] J. P. Perdew, K. Burke, e M. Ernzerhof. *Phys. Rev. Lett.*, 77:3865, 1996.
- [33] A. D. Becke. *Phys. Rev. A*, 38:3098, 1988.
- [34] C. Lee, W. Yang, e R. G. Parr. *Phys. Rev. B*, 37:785, 1988.
- [35] C. Filippi, C. J. Umrigar, e M. Taut. *J. Chem. Phys.*, 100:1290, 1994.
- [36] D. R. Hamann, M. Schluter, e C. Chiang. *Phys. Rev. Lett.*, 43:1494, 1979.
- [37] G. B. Bachelet, D. R. Hamann, e M. Schluter. *Phys. Rev. B*, 26:4199, 1982.
- [38] D. R. Hamann. *Phys. Rev. B*, 40:2980, 1989.
- [39] N. Troullier e J. L. Martins. *Phys. Rev. B*, 43:1993, 1991.
- [40] W. E. Pickett. *Comp. Phys. Rep.*, 9:115, 1988.
- [41] D. Vanderbilt. *Phys. Rev. B*, 41:7892, 1990.
- [42] P. E. Blochl. *Phys. Rev. B*, 41:5414, 1990.
- [43] K. Laasonen, R. Car, C. Lee, e D. Vanderbilt. *Phys. Rev. B*, 43:6796, 1991.

- [44] K. Laasonen, A. Pasquarello, R. Car, C. Lee, e D. Vanderbilt. *Phys. Rev. B*, 47:10142, 1993.
- [45] G. Kresse e J. Hafner. *J. Phys.: Condens. Matter*, 6:8245, 1994.
- [46] F. K. LeGoues, V. P. Kesan, e S. S. Iyer. *Phys. Rev. Lett.*, 64:40, 1990.
- [47] D. E. Jesson, S. J. Pennycook, J.-M. Baribeau, e D. C. Houghton. *Phys. Rev. Lett.*, 68:2062, 1992.
- [48] F. K. LeGoues, J. Tersoff, e R. M. Tromp. *Phys. Rev. Lett.*, 71:3736, 1993.
- [49] N. Ikarashi, K. Akimoto, T. Tatsumi, e K. Ishida. *Phys. Rev. Lett.*, 72:3198, 1994.
- [50] L. Vegard. *Z. Phys.*, 5:17, 1921.
- [51] L. Pauling. *The Nature of the Chemical Bond*. Cornell University Press, New York, 1967.
- [52] J. L. Martins e A. Zunger. *Phys. Rev. Lett.*, 56:1400, 1986.
- [53] S. de Gironcoli, P. Giannozzi, e S. Baroni. *Phys. Rev. Lett.*, 66:2116, 1991.
- [54] J. C. Aubry, T. Tylliszczak, A. P. Hitchcock, J.-M. Baribeau, e T. E. Jackman. *Phys. Rev. B*, 59:12872, 1999.
- [55] M. C. Ridgway, K. M. Yu, C. J. Glover, G. J. Foran, C. Clerc, J. L. Hansen, and A. N. Larsen. *Phys. Rev. B*, 60:10831, 1999.
- [56] S.-H. Wei, L. G. Ferreira, J. E. Bernard, e A. Zunger. *Phys. Rev. B*, 42:9622, 1990.
- [57] M. E. J. Newman e G. T. Barkema. *Monte Carlo Methods in Statistical Physics*. Oxford University Press, New York, 1999.
- [58] F. D. Murnaghan. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 30:244, 1944.
- [59] J. P. Dismukes, L. Ekstrom, e R. J. Paff. *J. Phys. Chem.*, 68:3021, 1964.
- [60] G. Theodorou, P. C. Kelires, e C. Tserbak. *Phys. Rev. B*, 50:18355, 1994.
- [61] Y. Cai e M. F. Thorpe. *Phys. Rev. B*, 46:15872, 1992.
- [62] C. Tzoumanekas e P. C. Kelires. *Phys. Rev. B*, 66:195209, 2002.
- [63] R. J. Borg e G. J. Dienes. *An Introduction to Solid State Diffusion*. Academic Press, San Diego, 1988.
- [64] G. A. Baraff, E. O. Kane, e M. Schluter. *Phys. Rev. Lett.*, 43:956, 1979.
- [65] G. D. Watkins e J. R. Troxell. *Phys. Rev. Lett.*, 44:593, 1980.
- [66] G. A. Baraff, E. O. Kane, e M. Schluter. *Phys. Rev. B*, 21:5662, 1980.
- [67] M. J. Puska, S. Poykko, M. Pesola, e R. M. Nieminen. *Phys. Rev. B*, 58:1318, 1998.

- [68] A. Fazzio, A. Janotti, Antônio J. R. da Silva, e R. Mota. *Phys. Rev. B*, 64:2401, 2000.
- [69] P. Boguslawski e J. Bernholc. *Phys. Rev. B*, 59:1567, 1999.
- [70] J. Lento, M. Pesola, J.-L. Mozos, e R. M. Nieminen. *Appl. Phys. Lett.*, 77:232, 2000.
- [71] P. W. Anderson. *Phys. Rev. Lett.*, 34:953, 1975.
- [72] D. B. Laks, C. G. Van de Walle, G. F. Newmark, P. E. Blochl, e S. T. Pantelides. *Phys. Rev. B*, 45:10965, 1992.
- [73] N. R. Zangenberg, J. L. Hansen, J. Fage-Pedersen, e A. N. Larsen. *Phys. Rev. Lett.*, 87:125901, 2001.
- [74] A. F. Kohan, G. Ceder, D. Morgan, e C. G. Van de Walle. *Phys. Rev. B*, 61:15019, 2000.
- [75] F. C. Poderoso. Estudo teórico da autodifusão de si e ge na liga desordenada de $si_{1-x}ge_x$. Master's thesis, Instituto de Física, Universidade de São Paulo, 2002.
- [76] P. Laitinen, A. Strohm, J. Huikari, A. Nieminen, T. Voss, C. Grodon, I. Riihimki, M. Kummer, J. Aysto, P. Dendooven, J. Raisanen, e W. Frank. *Phys. Rev. Lett.*, 89:085902, 2002.
- [77] A. Strohm, T. Voss, W. Frank, P. Laitinen, e J. Raisanen. *Z. Metallkd.*, 93:737, 2002.
- [78] K. Takayanagi, Y. Tanishiro, M. Takahashi, e S. Takahashi. *Surf. Sci.*, 164:367, 1985.
- [79] Y. Yamamoto. *Surf. Sci.*, 313:155, 1994.
- [80] A. Ramstad, G. Brocks, e P. J. Kelly. *Phys. Rev. B*, 51:14504, 1995.
- [81] S. B. Healy, C. Filippi, P. Kratzer, E. Penev, e M. Scheffler. *Phys. Rev. Lett.*, 87:016105, 2001.
- [82] K. Hata, T. Kimura, O. Takeuchi, e H. Shigekawa. *Jpn. J. appl. Phys.*, 39:3811, 2000.
- [83] K. Hata, S. Yoshida, e H. Shigekawa. *Phys. Rev. Lett.*, 89:286104, 2002.
- [84] G. M. Dalpian. Estudo dos estágios iniciais do crescimento de ge sobre si(100). Master's thesis, Instituto de Física, Universidade de São Paulo, 2000.
- [85] G. Medeiros-Ribeiro, A. M. Bratovski, T. I. Kamins, D. A. A. Olberg, e R. S. Williams. *Science*, 279:353, 1998.
- [86] B. Voigtlander. *Surf. Sci. Rep.*, 43:127, 2001.
- [87] G. Brocks, P. J. Kelly, e R. Car. *Phys. Rev. Lett.*, 66:1729, 1991.
- [88] T. Yamasaki, T. Uda, e K. Terakura. *Phys. Rev. Lett.*, 76:2949, 1996.
- [89] J. Zi, B. J. Min, Y. Lu, C. Z. Wang, e K. M. Ho. *Appl. Phys. Lett.*, 77:4184, 2000.

- [90] A. P. Smith, J. K. Wiggs, H. Jónsson, H. Yan, L. R. Corrales, P. Nachtigall, e K. D. Jordan. *J. Chem. Phys.*, 102:1044, 1995.
- [91] Q.-M. Zhang, C. M. Roland, P. Boguslawski, e J. Bernholc. *Phys. Rev. Lett.*, 75:101, 1995.
- [92] V. Milman, D. E. Jesson, S. J. Pennycook, M. C. Payne, M. H. Lee, e I. Stich. *Phys. Rev. B*, 50:2663, 1994.
- [93] G. Brocks, P. J. Kelly, e R. Car. *Surf. Sci.*, 269-270:860, 1992.
- [94] S. Higai e T. Ohno. *Phys. Rev. B*, 62:R7711, 2000.
- [95] R. H. Miwa e A. C. Ferraz. *Surf. Sci.*, 449:180, 2000.
- [96] R. A. Wolkow. *Phys. Rev. Lett.*, 74:4448, 1995.
- [97] Y. W. Mo e M. G. Lagally. *Surf. Sci.*, 248:313, 1991.
- [98] Y. W. Mo, J. Kleiner, M. B. Webb, e M. G. Lagally. *Phys. Rev. Lett.*, 66:1998, 1991.
- [99] Y. W. Mo, J. Kleiner, M. B. Webb, e M. G. Lagally. *Surf. Sci.*, 268:275, 1992.
- [100] G. Brocks e P. J. Kelly. *Phys. Rev. Lett.*, 76:2362, 1996.
- [101] Z. Zhang, F. Wu, H. J. W. Zandvliet, B. Poelsema, H. Metiu, e M. G. Lagally. *Phys. Rev. Lett.*, 74:3644, 1995.
- [102] B. S. Swartzentruber. *Phys. Rev. Lett.*, 76:459, 1996.
- [103] B. S. Swartzentruber, A. P. Smith, e H. Jónsson. *Phys. Rev. Lett.*, 77:2518, 1996.
- [104] J. van Wingerden, A. van Dam, M. J. Haye, P. M. L. O. Scholte, e F. Tuinstra. *Phys. Rev. B*, 55:4723, 1997.
- [105] B. Borovsky, M. Krueger, e E. Ganz. *Phys. Rev. Lett.*, 78:4229, 1997.
- [106] B. Borovsky, M. Krueger, e E. Ganz. *Phys. Rev. B*, 59:1598, 1999.
- [107] G. D. Lee, C. Z. Wang, Z. Y. Lu, e K. M. Ho. *Phys. Rev. Lett.*, 81:5872, 1998.
- [108] G. D. Lee, C. Z. Wang, Z. Y. Lu, e K. M. Ho. *Surf. Sci.*, 426:L427, 1999.
- [109] X. R. Qin, B. S. Swartzentruber, e M. G. Lagally. *Phys. Rev. Lett.*, 85:3660, 2000.
- [110] Z. Y. Lu, F. Liu, C. Z. Wang, X. R. Qin, B. S. Swartzentruber, M. G. Lagally, e K. M. Ho. *Phys. Rev. Lett.*, 85:5603, 2000.
- [111] Q. M. Zhang, S. Y. Wu, e Z. Zhang. *Comp. Mat. Sci.*, 23:48, 2002.
- [112] J. Tersoff e D. R. Hamann. *Phys. Rev. B*, 31:805, 1985.
- [113] G. Mills, H. Jonsson, e G. K. Schenter. *Surf. Sci.*, 324:305, 1995.

- [114] S. V. Khare, R. V. Kulkarni, D. Stroud, e J. W. Wilkins. *Phys. Rev. B*, 60:4458, 1999.
- [115] Z. Zhang e M. G. Lagally. *Science*, 276:377, 1997.
- [116] P. J. Bedrossian. *Phys. Rev. Lett.*, 74:3648, 1995.
- [117] X. R. Qin, F. Liu, B. S. Swartzentruber, e M. G. Lagally. *Phys. Rev. Lett.*, 81:2288, 1998.
- [118] H. J. W. Zandvliet, T. M. Galea, E. Zoethout, e B. Poelsema. *Phys. Rev. Lett.*, 84:1523, 2000.
- [119] T. M. Galea, C. Ordas, E. Zoethout, H. J. W. Zandvliet, e B. Poelsema. *Phys. Rev. B*, 62:7206, 2000.
- [120] W. Wulfhekel, B. J. Hattink, H. J. W. Zandvliet, G. Rosenfeld, e B. Poelsema. *Phys. Rev. Lett.*, 79:2494, 1997.
- [121] H. J. W. Zandvliet. *Rev. Mod. Phys.*, 72:593, 2000.
- [122] J. A. Venables. *Introduction to Surface e Thin Film Processes*. Cambridge, 2000.
- [123] H.-C. Jeong e E. D. Williams. *Surf. Sci. Rep.*, 34:171, 1999.
- [124] J. Chadi. *Phys. Rev. Lett.*, 59:1691, 1987.
- [125] Y. W. Mo e M. G. Lagally. *Surf. Sci.*, 248:313, 1991.
- [126] C. Pearson, M. Krueger, e E. Ganz. *Phys. Rev. Lett.*, 76:2306, 1996.
- [127] R. M. Tromp, R. J. Hamers, e J. E. Demuth. *Phys. Rev. Lett.*, 55:1303, 1985.
- [128] F. Wu, X. Chen, Z. Zhang, e M. G. Lagally. *Phys. Rev. Lett.*, 74:574, 1995.
- [129] F. Wu e M. G. Lagally. *Phys. Rev. Lett.*, 75:2534, 1995.
- [130] F. Liu e M. G. Lagally. *Phys. Rev. Lett.*, 76:3156, 1996.
- [131] W. K. Burton, N. Cabrera, e F. C. Frank. *Philos. Trans. R. Soc. London*, 243:299, 1951.
- [132] A. A. Stekolnikov, J. Furthmuller, e F. Bechstedt. *Phys. Rev. B*, 65:115318, 2002.
- [133] B. S. Swartzentruber, Y.-W. Mo, R. Kariotis, M. G. Lagally, e M. B. Webb. *Phys. Rev. Lett.*, 65:1913, 1990.
- [134] N. C. Bartelt e R. M. Tromp. *Phys. Rev. B*, 54:11731, 1996.
- [135] A. Laracuente e L. J. Whitman. *Surf. Sci.*, 476:L247, 2001.
- [136] H. J. W. Zandvliet, H. B. Elswijk, E. J. van Loenen, e D. Dijkkamp. *Phys. Rev. B*, 45:5965, 1992.
- [137] D. R. Bowler e M. G. Bowler. *Phys. Rev. B*, 57:15385, 1998.

- [138] A. Oshiyama. *Phys. Rev. Lett.*, 74:130, 1995.
- [139] N. C. Bartelt, R. M. Tromp, e E. D. Williams. *Phys. Rev. Lett.*, 73:1656, 1994.
- [140] C. Pearson, B. Borovsky, M. Krueger, R. Curtis, e E. Ganz. *Phys. Rev. Lett.*, 74:2710, 1995.
- [141] T. Komura, M. Yoshimura, e T. Yao. *J. Vac. Sci Technol. B*, 14:906, 1996.
- [142] T. Dietl. *Semic. Sci. e Tech.*, 17:377, 2002.
- [143] H. Nakayama, H. Ohta, e E. Kulatov. *Physica B*, 302-303:419, 2001.
- [144] A. J. R. da Silva. comunicação privada.
- [145] H. H. Woodbury e G. W. Ludwig. *Phys. Rev.*, 117:102, 1960.
- [146] G. W. Ludwig e H. H. Woodbury. *Solid State Phys.*, 13:223, 1962.
- [147] A. Fazzio, M. J. Caldas, e A. Zunger. *Phys. Rev. B*, 30:3034, 1984.
- [148] A. Zunger. *Solid State Phys.*, 39:275, 1986.
- [149] H. Katayama-Yoshida e A. Zunger. *Phys. Rev. B*, 31:8317, 1985.
- [150] F. Beeler, O. K. Andersen, e M. Scheffler. *Phys. Rev. B*, 41:1603, 1990.
- [151] Y. Kamon, H. Harima, A. Yanase, e H. Katayama-Yoshida. *Physica B*, 308-310:391, 2001.
- [152] B. Roessli, P. Boni, W. E. Fisher, e Y. Endoh. *Phys. Rev. Lett.*, 88:237204, 2002.
- [153] A. P. Horsfield, S. D. Kenny, e H. Fujitani. *Phys. Rev. B*, 64:245332, 2001.
- [154] F. Aryasetiawan e O. Gunnarsson. *Rep. Prog. Phys.*, 61:237, 1988.
- [155] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, e E. Weibel. *Phys. Rev. Lett.*, 49:57, 1982.
- [156] J. A. Kubby e J. J. Boland. *Surf. Sci. Rep.*, 26:61, 1996.
- [157] J. Bardeen. *Phys. Rev. Lett.*, 6:57, 1961.
- [158] J.-L. Li, J.-F. Jia, X.-J. Liang, X. Liu, J.-Z. Wang, Q.-K. Xue, Z.-Q. Li, J. S. Tse, Z. Zhang, e S. B. Zhang. *Phys. Rev. Lett.*, 88:066101, 2002.
- [159] S. B. Zhang, W. E. McMahon, J. M. Olson, e S.-H. Wei. *Phys. Rev. Lett.*, 87:166104, 2001.