**Universidade de São Paulo
Instituto de Física**

**Propriedades Eletrônicas de Nanofios
Semicondutores**

Cedric Rocha Leão

Orientador: Prof. Dr. Antônio José Roque da Silva

Tese de doutorado apresentada ao Ins-
tituto de Física para a obtenção do
título de Doutor em Ciências

Banca Examinadora

Prof. Dr. Antônio José Roque da Silva (IF-USP)
Prof. Dr. Euclydes Marega Jr. (IFSC-USP)
Profa. Dra. Marília Junqueira Caldas (IF-USP)
Profa. Dra. Mônica Alonso Cotta (IF-UNICAMP)
Prof. Dr. Pedro Paulo de Mello Venezuela (IF -UFF)

São Paulo
2008

À minha mãe, Dra. Regina e ao vô Elmar, que
me possibilitaram me tornar o que eu sou.

À Janina, que se juntou a mim no meio desse
caminho.

Agradecimentos

Agradeço à minha família, em especial minha Mãe, a valente Dra. Regina, e à minha querida esposa, Jana, pelo apoio, pela paciência e pela doce companhia.

Agradeço ao Professor Antônio José Roque, pela orientação segura e muito instrutiva e ao Professor Adalberto Fazzio, (inexplicavelmente) sempre presente nos momentos cruciais e cujas idéias e opiniões enriqueceram muito este trabalho. Agradeço aos dois sobretudo pela inestimável oportunidade de voltar à física em um grupo dinâmico, capaz e ambicioso.

Agradeço aos membros do grupo SAMPA pela convivência harmoniosa, profícua e de riquíssima colaboração. Em especial, à Ivana e ao Jeverson, além de amigos muitas vezes professores. Agradeço especialmente também ao Alexandre Rocha, pelas muitas discussões e pela valiosa colaboração.

Aos colegas da sala 103, os atuais Regina, Rodrigo, Marcos ... e os que passaram Garcia, Fred Ayres, Marcelo...

Agradeço aos amigos de copo e de bar, e de discussões físicas e metafísicas, Luciano, Alessandro, Amílcar, Brenno e Guilherme.

Agradeço à Fapesp pelo apoio financeiro e ao cenapad unicamp pelo tempo computacional.

“Só o que eu quis, todo o tempo, o que eu pelejei para achar, era uma só coisa - a inteira - cujo significado e vislumbrado dela eu vejo que sempre tive. A que era: que existe uma receita, a norma dum caminho certo, estreito, de cada uma pessoa viver - e essa pauta cada um tem - mas a gente mesmo, no comum, não sabe encontrar; como é que, sozinho, por si, alguém ia poder encontrar e saber? Mas, esse norteado, tem. Tem que ter. Se não, a vida de todos ficava sendo sempre o confuso dessa doideira que é. É que: para cada dia, e cada hora, só uma ação possível da gente é que consegue ser certa. Aquilo está no encoberto; mas, fora dessa consequência, tudo o que eu fizer, o que o senhor fizer, o que o beltrano fizer, o que o todo-o-mundo fizer ou deixar de fazer, fica sendo falso, e é o errado. Ah, porque aquela outra é a lei, escondida e vivível mas não achável, do verdadeiro viver: que para cada pessoa, sua continuação, já foi projetada, como o que se põe, em teatro, para cada representador - sua parte, que antes já foi inventada, num papel...”

Grande Sertão: Veredas
Guimarães Rosa

“Um homem que nunca foi contradito é um homem que nunca disse nada”

Miguel de Unamuno

Resumo

No presente trabalho, efetuamos um extensivo estudo das propriedades eletrônicas e estruturais de nanofios de silício (Si NWs) utilizando simulações computacionais totalmente *ab-initio* (método do DFT). Mostramos que nestes sistemas, diferentes facetas podem ser eletronicamente ativas ou inativas nos estados de borda dependendo apenas da maneira como os átomos de superfície se ligam aos átomos mais internos. Estes efeitos são causados pelo confinamento quântico nos fios, e por isso podem ser estendidas para outros tipos de fios semicondutores. Nossos resultados podem ser utilizados para guiar o processo de manufatura de sensores baseados em nanofios. Efetuamos cálculos *ab-initio* de transporte eletrônico nos nanofios com radicais de NH_2 adsorvidos em diferentes facetas. Estas análises indicam que há diferenças entre a resposta do sistema a perturbações em superfícies distintas que são eletronicamente ativas. Em certas circunstâncias que serão discutidas, o nível de impureza gera centros espalhadores que reduzem o transporte eletrônico de maneira mais uniforme, enquanto em outros casos as quedas na transmitância são extremamente agudas, com perfil lembrando ressonâncias de fano.

Investigamos ainda dopagem de Si NWs com boro e fósforo. Mostramos que estas impurezas se distribuem de maneira razoavelmente uniforme em sítios internos e superficiais dos fios. Embora o confinamento quântico tenda a tornar os níveis de impureza significativamente mais profundos nos fios que no cristal de Si, mostramos que rapidamente, para diâmetros acima de 30Å, dopagem com características de *bulk* é recuperada. Efeitos associados às diferentes superfícies nas quais as impurezas estão localizadas também foram identificados, e acordo com nossas constatações anteriores. Estudamos outra importante impureza em nanofios de Si, que é o ouro, que é utilizado como catalizador no crescimento destes fios. Nossas análises indicam que há uma forte tendência para estes átomos serem incorporados em sítios superficiais, onde eles não introduzem estados próximos ao gap de energia. Isso indica que ouro pode ser utilizado para catalizar estes fios sem afetar suas propriedades eletrônicas.

Por fim analisamos as propriedades eletrônicas de heteroestruturas filiformes de silício-germânio. Dispositivos eletrônicos baseados nestes materiais tem apresentado propriedades superiores a de equivalentes em arquitetura planar ou mesmo dispositivos baseados em outros nanofios. Nossas análises indicam que estes materiais podem apresentar tão variadas que os tornam candidatos à diversas implementações tecnológicas, desde detectores de alta sensibilidade e grande liberdade de manipulação até materiais de propriedades eletrônicas robustas e pouco sujeitas a indesejáveis perturbações.

Abstract

We have performed an extensive study on the electronic and structural properties of silicon nanowires (NWs) using parameter free computational simulations (DFT). We show that in Si NWs, surfaces whose atoms are connected to inner ones perpendicularly to the wires' axes become electronically inactive at the band edges. However, when these bonds are oriented along the growth axes the surface states contribute significantly to the formation of the HOMO and LUMO, even for relatively large wires (diameters $> 30 \text{ \AA}$). This is the dimension of the smallest experimental "as-grown" wires. These effects are caused by the fact that the electronic wave function is confined in the two directions perpendicular to the wires' axes but it is not along it. Therefore, these conclusions can be extended to other types of semiconductor NWs, grown along different directions, with different facets and even surface reconstructions. These results can be used to guide actual implementations of NW based chemical and biological sensors, in a fashion that is now being followed by experimentalists.

Following this work, we have investigated the electronic transport in these NWs with a NH_2 radical adsorbed on different types of facets. These investigations not only confirm our previous conclusions but also indicate different effects associated with impurities adsorbed on distinct active surfaces. In some cases, the impurity level induces scattering centres that reduce the transport in an uniform way, whereas on other types of facets the decrease in the electronic transport is sharp, suggesting the occurrence of fano resonance.

We have investigated doping of Si NWs with boron and phosphorus: respectively the most common p and n-type dopants of Si bulk. We found that these impurities will be rather uniformly distributed among inner and surface sites in the NWs. Although confinement tends to make impurity levels sensible deeper, our results indicate that for diameters starting at $30 \text{ \AA}$ the bulk-like behavior is recovered. Electronic effects associated to the different surfaces in which the impurities are embedded were also identified, in agreement with our previous findings. Another important impurity in Si and Ge NWs is gold, for it is used as a catalyst in the growth of these wires. Our analyses show that there is a strong tendency for these atoms to remain substitutional on surface sites of the wires, where they do not introduce states in their band-gaps. This means that gold can be safely used to catalyse the growth of these wires as it doesn't affect its electronic properties.

Conteúdo

1	Introdução	9
1.1	Dispositivos Eletrônicos: o fim da era do silício	9
1.2	Nanofios Semicondutores	11
1.3	Propostas deste trabalho	16
2	Metodologia	18
2.1	“Complicada demais para ser resolvida”	19
2.2	Aproximação de Born-Oppenheimer	20
2.3	A teoria do Funcional da Densidade	20
2.4	Termo de Troca e Correlação	23
2.5	Combinação linear de orbitais atômicos	23
2.6	O método do Pseudopotencial	25
2.7	Aproximação de Supercélula	26
3	Propriedades Estruturais e Eletrônicas de Si NWs	28
3.1	Introdução	28
3.2	Metodologia	29
3.3	O Cristal de Si	29
3.4	Estruturas dos Si NWs estudados	31

CONTEÚDO

3.5	Energia de formação	35
3.6	Estrutura eletrônica	38
3.6.1	Sumário do capítulo	45
4	Efeitos de Superfície em Si NWs	46
4.1	Introdução	46
4.2	Superfícies: contribuições relativas para os estados de borda . . .	47
4.3	Impurezas adsorvidas: efeitos de superfície	53
4.4	Densidade Local de Estados - Pontos quânticos abertos	59
4.5	Transporte eletrônico	68
4.6	Sumário do capítulo	70
5	Efeitos de confinamento e superfície na dopagem tipo p e tipo n em Nanofios de Si	74
5.1	Motivação	74
5.2	Metodologia	76
5.3	Energias de formação e estruturas eletrônicas	78
5.4	Natureza dos níveis de impureza	83
5.5	Sumário do capítulo	89
6	Estudos <i>ab-initio</i> de impurezas de Au em Nanofios de Si	91
6.1	Motivação	91
6.2	Metodologia	92
6.3	Energias de formação	93
6.4	Estrutura eletrônica	96
6.5	Clusters Si-Au	105
6.6	Sumário do capítulo	117

7 Nanofios tipo casca-carço de Si-Ge	118
7.1 Introdução	118
7.2 Propriedades estruturais e eletrônicas	119
7.3 Potencial total e desnível de bandas	128
7.4 Efeitos de superfície em fios tipo casca-carço	132
7.4.1 Sumário do capítulo	134
8 Conclusões e Perspectivas	136
A Sistemas carregados e PBC	138

Capítulo 1

Introdução

1.1 Dispositivos Eletrônicos: o fim da era do silício

Há décadas tem se discutido o iminente esgotamento da tecnologia atual de dispositivos semicondutores [1]. Possivelmente o mais proeminente exemplo é o célebre artigo de 1965 de Gordon E. Moore [2], um dos fundadores da Intel. Moore é o autor de uma conjectura que até hoje tem se mostrado bastante precisa, segundo a qual a cada nova geração de “chips” de memória e unidades microprocessadoras no mercado, o tamanho dos dispositivos diminui em cerca de 33%, quadruplicando o número de transistores nos chips a cada três anos. A maior densidade de circuitos integrados por chip e sua conseqüente diminuição não apenas acarreta redução de custos, mas sobretudo implica em maior velocidade de processamento. Por outro lado, essa constante miniaturização de dispositivos eletrônicos gera também efeitos indesejados. Estes são causados principalmente por uma incompatibilidade entre a arquitetura dos transistores modernos com níveis extremos de miniaturização. Na figura 1.1 abaixo indicamos esquematicamente a arquitetura e funcionamento de um destes transistores, ou FETs (*field-effect transistor*), que foi adaptada da referência [1].

O funcionamento do circuito lógico esquematizado na figura 1.1 é relativamente simples: a camada de óxido isola o eletrodo que aplica diferença de voltagem no sistema do silício por onde flui corrente elétrica. Caso o isolamento fornecido pela camada de óxido não seja bom o bastante, haverá “vazamento de corrente” para a porta ou “gate” de polisilício, comprometendo o funcionamento do dispositivo. Ainda outros problemas surgem: o limiar de voltagem aplicada

Figura 1.1: Modelo esquemático descrevendo a constituição e funcionamento de um transistor moderno, ou FET. Aplicando-se voltagem através da porta (*gate*) de polissilício, gera-se acúmulo de carga entre a fonte e o dreno formando fluxo de corrente no transistor (adaptada da Ref. [1]).

para o qual há fluxo eletrônico também é reduzido, tornando difícil o controle que é imprescindível nestas portas lógicas. Outro exemplo é a maior dissipação de calor que ocorre em dispositivos com maior densidade de transistores. A impressionante inventividade dos pesquisadores tem possibilitado à indústria de semicondutores manter seus atuais paradigmas além do que se previa, com o uso de dielétricos cada vez mais eficientes, assim como técnicas de controle de temperatura e voltagem aplicada aos circuitos. Apesar disso, é evidente a necessidade de se encontrar novos materiais que possam ser utilizados nas futuras gerações de dispositivos eletrônicos. Neste contexto se justifica a investigação das propriedades de nanofios semicondutores (SC NWS), tema da presente tese.

De fato, já foram desenvolvidas técnicas experimentais bastante eficazes para a manipulação e montagem de SC NWs em redes, que é o primeiro passo para seu uso na manufatura de dispositivos eletrônicos funcionais [3]. Transistores de funcionamento semelhante ao explicado acima e de eficiência até mesmo superior a de dispositivos planares tradicionais de silício [4, 5] já foram implementados com nanofios. Outro exemplo de dispositivos baseados em Si NWs são diodos (junções p-n) [6, 7]. Recentemente, mostrou-se que as propriedades termo-elétricas de nanofios de silício são muito superiores às do material cristalino [8, 9], abrindo assim mais uma possível aplicação deste material. Por último, citamos o uso de Si NWs como sensores de alta-sensibilidade para espécies inorgânicas [10, 11] e orgânicas [11, 12]. Na verdade, o uso de nano-estruturas em sensores - não apenas nanofios, mas também nanotubos [13] e outras - tem se mostrado uma

das mais promissoras aplicações de nanotecnologia. Propriedades eletônicas de nanofios de Si para este tipo de aplicação, em particular efeitos de superfície, são um dos principais alvos de estudo do trabalho que efetuamos.

1.2 Nanofios Semicondutores

Dentre as nanoestruturas que surgem como possíveis constituintes de futuras gerações de dispositivos eletrônicos, nanofios semicondutores (SC NWs) ocupam uma posição de destaque [14, 15]. Isso se deve em primeiro lugar à maior facilidade que se espera haver na integração destes nanofios à porções mesoscópicas de cristais semicondutores do que outras nanoestruturas, como nanotubos de carbono ou o grafeno. Talvez ainda mais importante que isso seja a existência de técnicas de síntese de nanofios que permitem controle quase em escala atômica de suas propriedades estruturais. Dadas as reduzidas dimensões de nanossistemas, flutuações relativamente pequenas nas suas propriedades estruturais, como diâmetro ou eixo de crescimento, acabam resultando em variações significativas em suas propriedades eletrônicas. Naturalmente um dos pré-requisitos de materiais candidatos a constituintes de dispositivos eletrônicos é robustez de suas características eletrônicas, ou seja, que estas propriedades não sejam muito sensíveis a pequenas variações estruturais dos materiais. A conexão entre propriedades estruturais e eletrônicas implica na necessidade de técnicas altamente precisas de síntese e manipulação de nanossistemas. Neste aspecto também SC NWs levam vantagem sobre sistemas como nanotubos ou folhas de grafeno, que apresentam respostas muito mais dramáticas à variações no arranjo atômico que os compõe. Podem-se dividir as técnicas de produção e manipulação de nanoestruturas em dois âmbitos de abordagens distintas, conhecidas como *bottom-up* e seu oposto, *top-down*. Métodos como nano-litografia, por exemplo, se encaixam no último grupo, cujo conceito principal é criar estruturas menores através da modificação de estruturas maiores. Contudo, métodos tipo *bottom-up*, que como a grande maioria dos sistemas biológicos seguem o sentido oposto de formação, têm se mostrado muito mais eficientes. Técnicas de crescimento, dopagem e integração de nanoestruturas por vias *bottom-up* permitem excelente controle de propriedades físicas dos sistemas gerados, além de apresentarem quantidades muito menores de defeitos e imperfeições estruturais [16].

Para a síntese de nanofios semicondutores, o método conhecido como crescimento vapor-líquido-sólido (VLS) tem sido amplamente preponderante. No processo VLS, gotículas de metal catalisador são aspergidas sobre superfícies de materiais semicondutores. Utilizam-se então precursores gasosos em ambientes de baixa pressão, que se dissociam em contato com as gotículas catalisadoras,

1.2. NANOFIOS SEMICONDUTORES

depositando material na interface sólido-líquido formada entre estas e a superfície semicondutora. Há diversos métodos para se formar os precursores gasosos que fornecem material para a nucleação dos fios: epitaxia de feixe molecular (MBE), bombardeamento de alvos do material desejado com laser (*laser-ablation*), ou deposição de vapor químico (CVD), sendo esta última técnica é a mais empregada [15]. Como as gotículas limitam que o material difundido através delas se espalhe lateralmente, tem-se um processo de crescimento unidimensional que dá origem aos fios. Como seria de se esperar, o diâmetro das gotas do metal catalisador está intimamente relacionado ao diâmetro final dos fios. Muito menos óbvio, contudo, é que o diâmetro dos NWs está intimamente relacionados à direção de seu eixo de crescimento [18, 19, 20]. No lado esquerdo da figura 1.2, mostramos imagens de TEM de Si NWs crescidos por este método (Ref. [17]). À direita na mesma figura mostramos a correlação observada entre o eixo de crescimento e o diâmetro dos fios (adaptada de [18]).

Da mesma forma como se demonstrou uma correlação entre o diâmetro das gotículas catalisadoras e o diâmetro final dos fios e entre estes últimos e o eixo preferencial de crescimento dos NWs, evidências experimentais [21] e teóricas [22, 23] comprovaram a dependência das propriedades eletrônicas de nanofios semicondutores com relação aos seus diâmetros e eixos de crescimento. Desta forma, vê-se a grande importância em se ter um excelente nível de controle sobre

Figura 1.2: À esquerda, imagens de TEM de Si NWs durante o processo de crescimento VLS (Ref. [17]). Sobre as pontas de alguns fios observam-se gotículas de Au. A barra de escala é de 500 nm. À direita, correlação entre o diâmetro dos fios e a frequência observada para seus eixos de crescimento (Ref. [18]).

Figura 1.3: a) Imagem de HRTEM da interface catalisador/fio de um Si NW crescidos ao longo do eixo (111) (escala 20 nm) e b) analogamente para um NW crescido ao longo do eixo (110) (escala 5 nm). c) HRTEM da seção transversal do fio mostrado em b). d) imagem correspondentes a estrutura prevista pela construção de Wulff para o Si NW (retirado da Ref. [18]).

o crescimento dos fios, o que explica o grande sucesso do método de crescimento VLS.

Ainda com relação às estruturas dos nanofios crescidos experimentalmente, imagens de TEM de alta definição indicam que estes apresentam seção transversal hexagonal [18], mostradas na figura 1.2. No caso de fios crescidos ao longo da direção $\langle 110 \rangle$, que correspondem à ampla maioria - cerca de 95% - dos fios com diâmetros entre 3 e 10 nm, observa-se que a seção transversal é composta pelos cruzamentos de duas superfícies (001) e quatro superfícies (111). Em geral, estes fios após seu processo de crescimento apresentam camadas de SiO_2 amorfo. Demonstrou-se contudo que estas camadas formam uma interface abrupta com o centro dos fios, que são altamente cristalinos e livres de defeitos [18]. Mais que isso, o óxido pode ser removido da superfície dos fios após um tratamento com ácido fluorídrico, HF, em um processo conhecido como *etching*. As ligações pendentes assim geradas nos átomos de silício nas superfícies dos fios são automaticamente passivadas com átomos de hidrogênio [24].

As estruturas passivadas com hidrogênio na Ref. [24] não apresentaram sinais de oxidação mesmo após exposição à atmosfera por diversos dias. Este resultado

Figura 1.4: A) Imagem de STM da superfície (111) de um Si NW tratado com HF para remoção da camada de óxido. Os átomos de H se alinham formando pequenos losangos. Em B) apresentamos o arranjo dos átomos de Si e H nesta superfície. Adaptada da Ref. [24]. C) Imagem equivalente da superfície de um dos nossos nanofios simulados, NW1 (ver capítulo 2).

é surpreendente, uma vez que superfícies de filmes, ou *wafers* de Si nas mesmas condições oxidam-se após alguns minutos. Mais do que isso, as terminações das facetas (001) e (111) dos fios observados em [24] se mostraram bastante distintas das terminações encontradas em geral em superfícies de cristais de silício. Superfícies cristalinas seguem os preceitos da lei de Wulf [25] segundo a qual os planos de clivagem devem ser tais a romper o menor número possível de ligações. Ou seja, a clivagem gera apenas uma ligação pendente no caso de superfícies (111) em cristais de Si, e não três como observado nos fios. Os autores da Ref. [24] especulam que a causa para esta discrepância é a grande tensão de curvatura que as junções entre as facetas dos fios gera no sistema. Desta forma, ligações entre átomos de Si alinhadas radialmente, ou seja, perpendicularmente em relação ao eixo dos fios, estariam sujeitas a grande tensão por causa das junções entre diferentes superfícies dos fios. Esta tensão resulta em quebra das ligações radiais e na ocorrência de átomos de Si com três ligações pendentes nas facetas (111), ao invés de apenas uma como observado em superfícies macroscópicas de Si. Na figura 1.2 mostramos o arranjo dos átomos de H nesta superfícies segundo as observações de [24] e um dos fios simulados que será descrito no capítulo seguinte. A superfície (001) hidrogenada observada nos fios também diverge da-

Figura 1.5: A) Imagem de STM da superfície (001) de um Si NW tratado com HF para remoção da camada de óxido. Os átomos de H se arranjam formando retângulos. Em B) apresentamos o arranjo dos átomos de Si e H nas superfícies. Adaptada da Ref. [24]. C) Imagem de um dos nossos nanofios simulados, NW1 (ver capítulo 2).

quela comumente observada em cristais de Si. Neste último caso os átomos de H passivando as duas ligações pendentes em cada silício superficial alinham-se em uma configuração enviesada, na qual uma das ligações Si-H fica perpendicular ao plano da superfície enquanto a segunda ligação Si-H inclina-se ficando paralela ou “deitada” em relação ao plano da superfície. Esta conformação será denominada “enviesada” no restante da tese, sendo mais conhecida pelo termo em inglês *canted*. Nos fios de silício, a superfície (001) observada também apresenta duas ligações pendentes, mas estas se mantêm na configuração simétrica, com todas as ligações Si-H perpendiculares em relação ao eixo dos fios. Na figura 1.2 mostramos o arranjo dos átomos de H nestas superfícies segundo as observações de [24] e um dos fios simulados que será descrito no capítulo seguinte, onde discutiremos estas distinções novamente. Apresentaremos dois modelos de fios. Em um grupo, NW1, as superfícies seguem os padrões observados na Ref. [24], enquanto nos fios NW2 as conformações usuais de superfícies macroscópicas de Si são empregadas.

1.3 Propostas deste trabalho

No presente trabalho, pretendemos fazer um estudo extensivo de propriedades estruturais e eletrônicas de nanofios de Si utilizando simulações computacionais não parametrizadas, ou *ab-initio*. No próximo capítulo, descreveremos de maneira breve os principais aspectos desta metodologia de simulações. No terceiro capítulo apresentaremos os modelos de nanofios de Si que utilizaremos neste trabalho. Uma vez que a vasta maioria dos sistemas dentro das dimensões que alcançamos em nossa abordagem (cerca de 250 átomos ou 35 Å) experimentalmente se mostraram orientados ao longo da direção $\langle 110 \rangle$, utilizamos apenas fios com este eixo de crescimento para nossas análises. Faremos em seguida uma discussão geral das propriedades estruturais e eletrônicas de nanofios, identificando a ocorrência de padrões nas diferenças observadas entre os diversos modelos que investigamos. Mostraremos indícios de que estas diferenças se devem sobretudo a diferentes manifestações de efeitos de superfície nestes fios.

No quarto capítulo, passaremos a investigar efeitos de diferentes tipos de terminações das superfícies de nossos fios. Assim como observado experimentalmente, simulamos fios $\langle 110 \rangle$ que possuem duas facetas (001) e quatro facetas (111). Mostraremos que o confinamento da função de onda em nanofios semicondutores faz com que estes possam ser ou extremamente sensíveis ou indiferentes à perturbações em suas superfícies. Demonstraremos este efeito por três formas distintas de análise. Primeiro, medimos o peso relativo de grupos distintos de átomos na composição do topo da banda de valência e base da banda de condução em nanofios prístinos, ou seja, compostos apenas de átomos de Si com superfícies passivadas por hidrogênio. Em seguida, efetuamos análises semelhantes em fios nos quais geramos de fato perturbações em suas superfícies através da adsorção de um radical de NH_2 [26]. Por fim, efetuamos cálculos de transporte eletrônico em fios possuindo radicais NH_2 em suas diferentes facetas. Todas estas análises corroboram as diferenças entre as propriedades eletrônicas das facetas de nanofios semicondutores.

No capítulo seguinte, de número cinco, discutimos a dopagem de Si NWs por boro e fósforo. Trabalhos experimentais reportam a dopagem efetiva com B e P destes sistemas alcançando regimes quase metálicos [27]. Estudos teóricos [28, 29, 30], por outro lado, apontam que a ocorrência de impurezas segregadas na superfície dos fios e em associação com defeitos tipo ligações pendentes (D.B.) é sensivelmente mais freqüente que impurezas tetra-coordenadas no interior dos fios. A ocorrência de complexos impureza+D.B., por sua vez, diminui de maneira dramática a eficiência de dopagem nestes fios. Mostramos que o efeito reportado pelos teóricos é válido para sistemas extremamente confinados, havendo rapida-

1.3. PROPOSTAS DESTE TRABALHO

mente maior homogeneidade na distribuição de impurezas nos fios de diâmetros a partir de 3 nm. Em seguida, fazemos uma discussão sobre a facilidade ou dificuldade de se ionizar os átomos dopantes nos nanofios em diferentes sítios e em comparação com o cristal de Si. Mostramos que aqui efeitos de diferentes terminações das superfícies também se manifestam. Fazemos ainda uma discussão das limitações da metodologia *ab-initio* para a avaliação da natureza dos níveis de impureza envolvendo o cálculo de sistemas carregados. Mostramos maneiras de se mensurar e minimizar os erros inerentes a este tipo de cálculo, explicitadas em maior detalhe no apêndice A. Por fim, criamos um modelo alternativo para avaliar a natureza rasa ou profunda de estados de impureza através da análise do peso relativo dos átomos dopantes no nível de impureza propriamente dito.

No sexto capítulo, investigamos a possibilidade da incorporação de impurezas de ouro em nanofios de Si e seus eventuais efeitos. Uma vez que este metal é largamente utilizado para a catálise dos Si NWs, este conhecimento é de fundamental importância. Estudamos assim as energias de formação de impurezas substitucionais e intersticiais em diferentes sítios dos fios, comparando os resultados aos obtidos em um cristal de Si de 64 átomos. Em seguida, efetuamos a análise de como estas impurezas afetam as propriedades eletrônicas dos fios. Assim, observamos que i) O número de estados intra-gap introduzidos pelo Au no fio está associado ao número de ligações Au-Si que não se alinham em 180° com outras ligações envolvendo o Au; ii) Na conformação energeticamente mais favorável, o átomo de Au ficou na superfície do fio sem gerar quaisquer estados na região de energia proibida do sistema. Mostraremos que a relação entre a ocorrência de ligações Si-Au-H alinhadas em 180° e os níveis intra-gap se deve a possibilidade de acoplamento mais efetivo dos orbitais d do Au na configuração descrita.

No sétimo capítulo, o último de exposição de resultados, discutimos sistemas tipo casca-carço de silício e germânio. Após uma introdução geral sobre estes sistemas, discutimos brevemente suas propriedades estruturais e eletrônicas. Mostramos que efeitos de tensão, interface e proporção dos elementos constituintes concorrem para a formação das propriedades eletrônicas destes sistemas. Por fim, investigamos efeitos de superfície nestes sistemas, e mostramos que fios com cascas de Ge são suscetíveis a perturbações em suas facetas, sendo portanto apropriados para uso em sensores. Por outro lado, fios com cascas de Si e caroços de Ge são muito menos sensíveis à perturbações em suas superfícies, sendo portanto mais recomendados em aplicações que requeiram dispositivos cujo funcionamento não seja afetado por distintas condições de operação.

Capítulo 2

Metodologia

Simulações computacionais têm um enorme papel a exercer no estudo moderno de propriedades da matéria em geral, em particular de sistemas nano-estruturados. Sobretudo por se tratar de um campo de pesquisa híbrido, em que aspectos experimentais e teóricos se combinam para a obtenção de um entendimento das interconexões entre propriedades estruturais e eletrônicas, que são de fundamental importância em sistemas de dimensões reduzidas. Por um lado, simulações permitem grande liberdade na modelagem dos sistemas a serem investigados, possibilitando, por exemplo, mensurar a influência isolada de diversos detalhes estruturais do material nas suas propriedades eletrônicas, sem as limitações que criá-los de fato experimentalmente poderiam opor. Por outro lado, abordar problemas complexos por métodos numéricos e iterativos possibilita minimizar o número de aproximações necessárias para torná-lo tratável. Dessa forma, têm-se uma descrição do sistema bastante completa e próxima da realidade experimental. Este tipo de técnica é denominada *ab-initio*, e é baseada na idéia de que nenhuma forma de parametrização do problema por dados experimentais é utilizada. Naturalmente este método também padece de limitações, sobretudo o tamanho dos sistemas analisados. O recente desenvolvimento tecnológico e mesmo de implementação destas técnicas permite atualmente o tratamento de sistemas com algumas centenas de átomos, chegando mesmo a casa do milhar de átomos em computadores mais avançados.

Na presente seção, descreveremos algumas das principais técnicas em simulações computacionais de materiais que têm permitido uma enorme evolução no conhecimento da matéria e que empregamos neste trabalho. Um excelente e bastante completo texto que cobre todos os assuntos aqui discutidos é a referência [31].

2.1 “Complicada demais para ser resolvida”

A citação que serve de título desta subseção foi feita por Paul Dirac [32], fazendo contrapeso à outra declaração sua, muito mais entusiástica, com relação à célebre equação apresentada pouco antes por Erwin Schrödinger [33]. Dirac teria afirmado que, após a descoberta da equação de onda que rege entes quânticos, a química teórica havia acabado. Todo o seu conteúdo estaria ali dramaticamente resumido; tudo o que se pudesse querer saber sobre um sistema atômico ou molecular qualquer poderia ser obtido através daquela simples equação. Passados mais de 80 anos, a declaração de Dirac continua válida. Contudo, como ele mesmo salientou, a equação de muitos corpos proposta por Schrödinger só é passível de soluções analíticas para um conjunto limitadíssimo de sistemas, como átomo de H ou a molécula de H₂. A equação de Schrödinger para muitos corpos é apresentada abaixo:

$$\left\{ \frac{-\hbar^2}{2m} \sum_j \nabla_j^2 - \hbar^2 \sum_l \frac{\nabla_l^2}{2M_l} + \frac{1}{2} \sum_{j \neq j'} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{j'}|} + \right. \\ \left. + \sum_{j,l} \frac{Z_l e^2}{|\mathbf{r}_j - \mathbf{R}_l|} + \frac{1}{2} \sum_{j \neq j'} \frac{Z_j Z_{j'}}{|\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_{j'}|} - E \right\} \Psi = 0, \quad (2.1)$$

onde $\mathbf{r}_j$ são as posições dos elétrons de massa m e carga e , $\mathbf{R}_l$ são as posições dos núcleos atômicos, cujas massas são M_l e os números atômicos são Z_l . A energia total do sistema é dada por E e $\hbar$ é a constante de Planck. Sucintamente, podemos escrever esta equação em um formato mais “clássico” como:

$$(T + V)\Psi = E\Psi, \quad (2.2)$$

sendo os dois primeiros termos do lado esquerdo em 2.1 equivalentes à T_e e T_N , as energias cinéticas dos elétrons e núcleos, respectivamente. Os demais termos envolvendo somatórios dizem respeito à energia potencial da interação dos elétrons entre si, com os prótons nos núcleos atômicos e a interação destes últimos uns com os outros, respectivamente. Nas próximas seções, analisaremos às muitas aproximações necessárias para tornar a poderosa e em geral analiticamente insolúvel equação 2.1 em algo de maior valor prático.

2.2 Aproximação de Born-Oppenheimer

A primeira aproximação da qual trataremos é a separação de Born-Oppenheimer. Escrevamos a equação de Schrödinger na forma:

$$(T_e(\mathbf{r}) + T_N(\mathbf{R}) + V_e(\mathbf{r}) + V_{eN}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + V_N(\mathbf{R}) - E_m)\Psi_m(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = 0. \quad (2.3)$$

onde os subscritos e e N dizem respeito aos elétrons e núcleos, respectivamente. A hipótese básica da separação de Born-Oppenheimer é que, uma vez que a massa dos núcleos é ordens de grandeza superior a massa das suas nuvens eletrônicas, a variação nas posições destas últimas tem frequência muito maior do que a dos primeiros. Assim, pode-se considerar o termo de energia cinética nuclear desprezível em comparação com o termo de energia cinética eletrônica e os termos de interação Coulombiana envolvendo elétrons. Assim, tratamos os elétrons como que interagindo entre si em uma região onde há um campo constante gerado pelos núcleos. Isso sugere a separação da função de onda do sistema completo em uma parte exclusivamente nuclear e outra eletrônica, que depende das coordenadas nucleares apenas parametricamente. Ou seja,

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \approx \chi(\mathbf{r}; R_j)\phi(\mathbf{R}). \quad (2.4)$$

Esta é a aproximação de Born-Oppenheimer.

O problema exclusivamente eletrônico é descrito pelo Hamiltoniano:

$$(T_e(\mathbf{r}) + V_e(\mathbf{r}) + V_{int}(\mathbf{r}; R_j) - \epsilon_m)\chi_m(\mathbf{r}; R_j) = 0. \quad (2.5)$$

Dentro da aproximação de Born-Oppenheimer pode-se ainda obter uma equação tipo Schrödinger para os núcleos, que estarão sujeitos a um potencial efetivo gerado pelas nuvens eletrônicas [31]. Estes desenvolvimentos constam de livros textos e não serão reproduzidos aqui, uma vez que a equação 2.5 para a parte eletrônica do problema basta dentro da abordagem adotada no presente trabalho.

2.3 A teoria do Funcional da Densidade

A teoria do funcional da densidade, ou simplesmente DFT, da sigla em inglês, é certamente a mais poderosa das abordagens existentes para se extrair soluções da equação de Schrödinger. O DFT baseia-se sobretudo em dois célebres teoremas de Hohenberg-Kohn [34]. A primeira constatação de Hohenberg e Kohn foi

2.3. A TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE

que é possível substituir-se *sem perda de informação* a função de onda pela densidade eletrônica como ente fundamental na descrição do problema quântico de muitos corpos. Desta forma, é em princípio possível descrever-se exatamente sistemas altamente complexos, digamos compostos por N elétrons, por uma função de três variáveis, a densidade eletrônica $n(\mathbf{r})$, ao invés de por funções de onda de enorme complexidade e $3N$ graus de liberdade. A assombrosa economia em esforço computacional assim alcançada permite que atualmente sejam efetuados cálculos totalmente *ab-initio* utilizando o DFT em sistemas com muitas centenas de átomos, atingindo até a ordem de 10^3 , o que era absolutamente impensável nos primórdios da mecânica quântica, como sentenciou Dirac.

A segunda parte do teorema de Hohenberg e Kohn prova que a energia total do sistema, dada como um funcional de sua densidade eletrônica, tem valor mínimo para a densidade eletrônica exata. Isso possibilita um processo iterativo para obtenção da energia total do sistema, com precisão arbitrária, a partir de uma função densidade tentativa inicial.

A mais usual técnica de implementação da teoria do DFT foi desenvolvida logo após a publicação dos trabalhos de Hohenberg e Kohn e deve-se ao próprio Walter Kohn e a Lu Sham. As equações de Kohn-Sham descrevem o sistema quântico em questão como composto por um conjunto de N elétrons não interagentes, cuja distribuição espacial é idêntica a do sistema investigado [35]. As equações de Kohn-Sham são dadas por:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + \nu_{eff}(\mathbf{r}) - \epsilon_j \right) \varphi_j(\mathbf{r}) = 0. \quad (2.6)$$

Ou seja, o problema é tratado como sendo composto por partículas descritas pelas funções de onda $\varphi_j(\mathbf{r})$ que não interagem entre si e estão sujeitas a um mesmo potencial efetivo, que é determinado pela distribuição espacial da densidade de carga do sistema, $n(\mathbf{r})$.

Conforme já mencionamos, o teorema de Hohenberg-Kohn garante que há uma relação bi-unívoca entre o potencial externo atuando em um sistema, $\nu_{ext}(\mathbf{r})$ e sua distribuição de densidade eletrônica $n(\mathbf{r})$. Esta última, em um sistema de N elétrons e dentro do esquema de Kohn-Sham, é dada por:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_j^N |\varphi_j(\mathbf{r})|^2. \quad (2.7)$$

Na equação 2.6 $\nu_{eff}(\mathbf{r})$ é o potencial efetivo que cada elétron não interagente sente e que se relaciona à distribuição de carga $n(\mathbf{r})$ por:

$$\nu_{eff}(\mathbf{r}) = \nu_{ext}(\mathbf{r}) + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \nu_{xc}(\mathbf{r}) \quad (2.8)$$

2.3. A TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE

onde o primeiro termo do lado direito é algum potencial externo atuando no sistema e o segundo termo do lado direito é o termo de interação coulombiana entre os elétrons, chamado de potencial de Hartree, que é exclusivamente clássico. Os termos de interação exclusivamente quânticos, como a troca e a correlação eletrônica, estão incluídos no terceiro termo do lado direito, $\nu_{xc}(\mathbf{r})$. Destes efeitos, o primeiro, está associado à propriedade de antissimetria da função de onda, originária do princípio da exclusão de Pauli, enquanto o segundo, a correlação eletrônica, tem natureza muito mais nebulosa. No caso da teoria Hartree Fock, defini-se a correlação como a diferença entre o resultado HF e o resultado exato da cálculo de energia total do sistema, obtidas por técnicas tipo CI [31]. No caso do DFT, similarmente, o termo de correlação eletrônica engloba a informação desconhecida que se perde ao descrever o sistema de muitos corpos como um conjunto de partículas não interagentes. Inclui-se conjuntamente efeitos de troca e correlação - ou seja, toda informação desconhecida relativa ao sistema - no termo ν_{xc} , que é otimizado variacionalmente através de:

$$\nu_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(\mathbf{r})}, \quad (2.9)$$

onde E_{xc} é a parte da energia devida ao termo de troca e correlação. Uma vez que no DFT não conhecemos a expressão exata para o funcional de troca e correlação, toda aproximação do método está relacionada às escolhas específicas deste termo. Não entraremos aqui em detalhes na dedução da relação 2.9, assim como as equações de Kohn-Sham 2.6. Estas são obtidas pelo método variacional em um funcional da densidade eletrônica $F[n(\mathbf{r})] = T_s[n(\mathbf{r})] + U[n(\mathbf{r})] + E_{xc}[n(\mathbf{r})]$, sujeito ao vínculo de que o número total de partículas (elétrons) no sistema seja mantido fixo. Mais detalhes podem ser encontrados em vasta literatura sobre o tema [31, 35, 36, 37].

Como mencionamos no início desta seção, emprega-se no método de Kohn-Sham um esquema iterativo de otimização de variáveis desconhecidas visando à minimização da energia total do sistema de interesse. No caso, parte-se de uma função densidade inicial, $n(\mathbf{r})$, resolvendo-se o potencial efetivo, eq. 2.8 e as equações de partícula única de Kohn-Sham 2.6 para obter os auto-estados $\varphi(\mathbf{r})$. Em seguida, utilizam-se estes auto-vetores para se obter uma nova distribuição de densidade eletrônica, dada por 2.7. O novo valor de $n(\mathbf{r})$ assim obtido é novamente substituído em 2.8 até que se atinja convergência dentro dos critérios desejados.

2.4 Termo de Troca e Correlação

Como mencionado anteriormente a implementação prática da DFT via equações de Kohn-Sham requer aproximações para o tratamento do termo de troca e correlação. As duas aproximações mais utilizadas para este termo, ainda dentro da filosofia *ab-initio*, são o LDA (aproximação de densidade local) e o GGA (expansão generalizada em termos de gradientes). Estas são genericamente dadas por:

$$E_{xc}(LDA) = \int \epsilon_{xc}(n(\mathbf{r}))n(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (2.10)$$

$$E_{xc}(GGA) = \int \epsilon_{xc}(n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r}))n(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (2.11)$$

No primeiro caso, considera-se que a energia de troca e correlação do sistema inteiro é obtida pela integral em cada ponto do espaço da energia de troca e correlação por partícula de um gás de elétrons homogêneo, $\epsilon_{xc}(n(\mathbf{r}))$ multiplicada pela densidade eletrônica do sistema. Este seria o termo de troca e correlação exato para um sistema eletrônico uniforme, como um gás de elétrons sujeitos a um potencial positivo uniforme para preservar a neutralidade do sistema. Desta forma, se esperaria que a aproximação LDA falhasse em descrever sistemas que apresentem inomogeneidades significativas na distribuição de densidade eletrônica. Contudo, a prática mostra que o LDA descreve surpreendentemente bem sistemas como sólidos covalentes, como cristais semicondutores, a despeito das grandes inomogeneidades na distribuição de carga entre as ligações atômicas e os interstícios. As falhas do LDA surgem de maneira mais clara por exemplo em sistemas como semicondutores dopados.

Para se superar esta limitação do LDA, foi desenvolvida uma segunda aproximação, o GGA, onde considera-se que a energia de troca e correlação por partícula do sistema é função da densidade de carga e de seu gradiente em cada ponto do espaço. Naturalmente, isso implica em geral em maior custo computacional nos cálculos DFT. No presente trabalho utilizamos sempre a aproximação do GGA, conforme implementada por Perdew, Burke e Erzenhof [38].

2.5 Combinação linear de orbitais atômicos

Dadas as equações de Kohn-Sham 2.6, é preciso obter uma base que defina o espaço de Hilbert do problema e em termos da qual se possam escrever os auto-estados $\varphi_j(\mathbf{r})$. Independente de qual seja esta base, sabemos que para um

2.5. COMBINAÇÃO LINEAR DE ORBITAIS ATÔMICOS

potencial cristalino de periodicidade $\mathbf{R}$ as funções de onda devem ser funções de Bloch. Ou seja, as auto-funções de $\hat{H}$ devem satisfazer $\Psi_\mu(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}\Psi_\mu(\mathbf{r})$, para cada ponto $\mathbf{R}$ na rede de Bravais do sistema, onde $\mathbf{k}$ são os vetores de onda de Bloch, satisfazendo as condições periódicas de Born-Von Karman [39]. Isso pode ser garantido escrevendo-se:

$$\Psi_\mu(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}_n} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_n} \phi_\mu(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) \quad (2.12)$$

onde os $\phi_\mu(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n)$ são funções localizadas centradas nos sítios $\mathbf{R}_n$. Note que se estas forem funções de Bloch, então os $\Psi_\mu(\mathbf{r})$ também serão, pois

$$\begin{aligned} \Psi_\mu(\mathbf{r} + \mathbf{R}') &= \sum_{\mathbf{R}_n} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_n} \phi_\mu(\mathbf{r} + \mathbf{R}' - \mathbf{R}_n) \\ &= e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}'} \sum_{\mathbf{R}_n} e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}_n - \mathbf{R}')} \phi_\mu(\mathbf{r} + \mathbf{R}' - \mathbf{R}_n) \\ &= e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}'} \sum_{\mathbf{R}''} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}''} \phi_\mu(\mathbf{r} - \mathbf{R}'') \\ &= e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}'} \Psi_\mu(\mathbf{r}), \end{aligned} \quad (2.13)$$

onde utilizamos que a soma sobre todos $\mathbf{R}_n$ equivale à soma sobre $\mathbf{R}''$. No presente trabalho, contudo, os ϕ_μ são dados por uma combinação linear de orbitais atômicos, ou LCAO, da sigla em inglês. Portanto temos:

$$\phi_n(\mathbf{r}) = \sum_{\mu} C_{n\mu}(\mathbf{k}) \psi_\mu(\mathbf{k}, \mathbf{r}), \quad (2.14)$$

onde os $\psi_\mu(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ são auto-funções dos átomos isolados do sistema. Desta forma, considera-se que as funções de onda dos elétrons nos átomos isolados, apesar de já não serem auto-estados do sistema cristalino em questão, formam um bom conjunto aproximado para descrever o sistema composto. Pode-se dizer que o LCAO é uma versão *ab-initio* do método das ligações fortes, ou *tight-binding* (TB), já que este último é parametrizado, sendo portanto um método semi-empírico. No caso LCAO os coeficientes $C_{n\mu}(\mathbf{k})$ na eq. 2.14 são obtidos através da resolução da equação secular:

$$\hat{H}|\Psi_n\rangle = \epsilon_n|\Psi_n\rangle. \quad (2.15)$$

Em nossos cálculos utilizamos sobretudo bases localizadas tipo Sankey-Niklewsky [40] conforme implementadas no pacote Siesta [41, 42]. Estas funções apresentam alcance finito, ou seja, há um raio de corte além do qual a base é estritamente nula. Aqui vê-se uma das vantagens do uso de base localizada: diversos

2.6. O MÉTODO DO PSEUDOPOTENCIAL

elementos de matriz do Hamiltoniano são identicamente nulos em regiões onde a superposição de diferentes orbitais atômicos é desprezível. As funções de base são auto-funções do átomo e podem ter alcance distintos para diferentes canais de momento angular. Para o conjunto de bases mínimas, denominadas *single- ζ* ou simplesmente SZ, utiliza-se apenas uma função localizada para descrever cada canal de momento angular. Este conjunto mínimo mostra-se muitas vezes pouco acurado para a descrição de propriedades estruturais e certas propriedades eletrônicas do sistema e deve ser utilizado com cautela, conforme mostraremos no capítulo 3 desta tese. Dentro do método que utilizamos, contudo, existe a possibilidade de se adicionar um segundo conjunto de funções ζ , tais que:

$$\phi_l^{2\zeta} \begin{cases} r^l(a_l - b_l r^2) & \text{para } r < r_l^s \\ \phi_l^{1\zeta} & \text{para } r \geq r_l^s. \end{cases} \quad (2.16)$$

Os coeficientes a_l e b_l são determinados pela imposição de continuidade de $\phi_l^{2\zeta}$ e de sua primeira derivada e o raio de divisão (*split*) é empiricamente definido tal que a norma de $\phi_l^{1\zeta}$ é fixa em 0.15 para $r > r_l^s$. Ou seja, a segunda ζ é tal que mantém o decaimento atômico das funções de base acrescentando mais uniformidade à região interna ao raio de corte. Outras ζ podem ser acrescentadas ao sistema, mas em nossos cálculos duas se mostraram em geral suficientes. Em adição, utilizamos ainda um conjunto de base mínima SZ para orbitais atômicos vazios, ou de polarização. Desta forma, as bases prioritariamente utilizadas neste trabalho são denominadas DZ+P ou apenas DZP.

2.6 O método do Pseudopotencial

A idéia por detrás do método do pseudopotencial é que dos muitos estados eletrônicos ocupados existentes nos átomos de um sistema, apenas os de mais alta energia, chamados elétrons de valência e em geral localizados em camadas semi-preenchidas, são envolvidos em ligações atômicas. Assim, apenas estes elétrons tomam parte nos efeitos que em geral se quer estudar. Os demais elétrons, de mais baixa energia, ficam profundos na nuvem eletrônica e portanto são pouco afetados por ligações químicas e outras formas de perturbação. Seu efeito é basicamente o de criar um potencial eletrostático que acaba por amortecer ou blindar o potencial iônico sobre os elétrons de valência. Desta forma, pode-se excluir da resolução da equação de Schrödinger (ou Kohn-Sham) todos os estados de caroço, considerando cada átomo como composto apenas pelos elétrons de valência e um núcleo de carga positiva Z , “blindado” por uma camada de elétrons de caroço negativamente carregados. A maneira de se implementar esta idéia é através da modificação do potencial sentido pelos elétrons de valência, que além

2.7. APROXIMAÇÃO DE SUPERCÉLULA

do potencial gerado pelos núcleos passa a incluir um termo de pseudopotencial gerado pelos elétrons de caroço. Além disso, impõe-se a orto-normalização dos estados de caroço, Ψ_c e de valência, Ψ_v , por $\langle \Psi_c | \Psi_v \rangle = 0$, que é implementada modificando-se as funções de valência de Ψ_v para ϕ_v pela relação:

$$\Psi_v(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \phi_v(\mathbf{k}, \mathbf{r}) - \sum_c \langle \Psi_c | \phi_v \rangle \Psi_c \quad (2.17)$$

onde naturalmente:

$$\hat{H}\Psi_v(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = E_v(\mathbf{k})\Psi_v(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \quad (2.18)$$

$$\hat{H}\Psi_c(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = E_c(\mathbf{k})\Psi_c(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \quad (2.19)$$

Substituindo 2.17 na equação de Schrödinger eletrônica 2.18 obtemos:

$$\begin{aligned} \left\{ \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right\} \phi_v(\mathbf{k}, \mathbf{r}) + \sum_c [E_v(\mathbf{k}) - E_c] \langle \Psi_c | \phi_v \rangle \Psi_c = \\ = E_v(k) \phi_v(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \end{aligned} \quad (2.20)$$

Os auto-valores associados a Ψ_v e ϕ_v são os mesmos, mas os novos estados de valência dados por 2.17 estão sob a ação de um novo potencial, dado por

$$V_p(\mathbf{r})\phi_v(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \left\{ V(\mathbf{r})\phi_v(\mathbf{k}, \mathbf{r}) + \sum_c [E_v(\mathbf{k}) - E_c] \langle \Psi_c | \phi_v \rangle \Psi_c(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \right\} \quad (2.21)$$

Este é o operador de pseudopotencial, que envolve a subtração das energias de caroço com pesos distintos dados por $\langle \Psi_c | \phi_v \rangle$ dos auto-valores $E_v(\mathbf{k})$ da equação de Schrödinger original. No presente trabalho, utilizamos implementações muito mais refinadas destas idéias, com pseudopotenciais de norma-conservada tipo Troullier-Martins [43].

2.7 Aproximação de Supercélula

A idéia por detrás da aproximação de supercélula é bastante simples. O método de supercélula utiliza uma fração mínima do sistema que, repetida com uma periodicidade dada em certas direções do espaço, representa-o totalmente. Gera-se assim um sólido infinito, como um cristal, de maneira perfeita.

Quando o método de supercélula é utilizado para gerar sistemas não periódicos, como moléculas, ou semi-infinitos, como superfícies, nanotubos ou nanofios,

2.7. APROXIMAÇÃO DE SUPERCÉLULA

é preciso incluir na caixa que contém a unidade periódica mínima do sistema uma camada de vácuo, justamente para se suprimir a periodicidade onde esta não deve existir. Esta camada de vácuo deve ser grande o bastante para evitar a ocorrência de interações espúrias de natureza eletrostática entre os átomos em supercélulas distintas. Isso pode ser feito de maneira trivial para sistemas neutros, sobretudo utilizando-se bases localizadas, como no presente trabalho. O uso de bases não centradas em sítios atômicos, como ondas planas, em geral implica em maior custo computacional. Quando lidamos com sistemas carregados no método de supercélulas, contudo, é muito difícil evitar a ocorrência de interação eletrostática espúria entre o sistema que se quer estudar e suas imagens. Outro caso em que o método de supercélula redundante em uma aproximação do problema físico real é quando se estudam sistemas com impurezas, tipo átomos dopantes, ou defeitos, como vacâncias. Nestes casos as limitações no tamanho das supercélulas implica ou na ocorrência de estados de impureza pela sobreposição de níveis dos átomos dopantes, ou na ocorrência de tensão estrutural fictícia gerada pela alta concentração de defeitos. Estes problemas são de fato importantes, e há discussões na literatura de como corrigi-los [44, 45]. Estas correções propostas se aplicam sobretudo a sistemas cristalinos ou moleculares, sendo a situação mais complicada em superfícies e fios, conforme discutido nas referências [46, 47] e no Apêndice A desta tese. Nestes casos, o problema pode ser minimizado de forma a se extraírem dados, principalmente de natureza comparativa, que nos permitem fazer certas constatações com relação ao sistema que se propõe estudar. Voltaremos a estas questões no capítulo 4.

Capítulo 3

Propriedades Estruturais e Eletrônicas de Si NWs

3.1 Introdução

Nanoestruturas, por serem materiais de dimensões muito reduzidas, podem ser extremamente sensíveis à pequenas variações no arranjo dos átomos que as compõe. Nanotubos de carbono, por exemplo, dependendo de detalhes estruturais podem se comportar como metais ou semicondutores. Nanofios, por sua vez, apresentam muito mais uniformidade no que tange às suas propriedades eletrônicas. Apesar desta ser uma grande vantagem dos nanofios visando sua futura integração em dispositivos eletrônicos, este fato por si só não basta para garantir a viabilidade desta integração. Para tanto, é necessário produzir estes materiais em larga escala, com bom controle de propriedades como diâmetro, eixo de crescimento, facetamento e terminações das superfícies, dentre outras. Para definir justamente qual nível de controle sobre estas propriedades é necessário, é preciso compreender de maneira clara as interconexões entre as características estruturais, mecânicas e eletrônicas nos materiais de interesse.

No presente capítulo fazemos um extensivo estudo de algumas das propriedades de nanofios de Si como tensão estrutural, diâmetro e tipos de superfície e como estas repercutem em suas propriedades eletrônicas. Uma vez que os menores fios experimentais são orientados ao longo da direção $\langle 110 \rangle$, escolhemos esta direção para modelar nossos sistemas. Iniciamos descrevendo as estruturas dos fios, otimização do parâmetro de rede e tensão interna das ligações atômicas.

Em seguida, analisamos suas propriedades eletrônicas e terminamos com uma investigação dos efeitos de estados de superfície nestas propriedades.

3.2 Metodologia

Utilizamos cálculos DFT [34, 35] com o potencial de troca e correlação na aproximação GGA na implementação PBE [38]. Tratamos os potenciais de caroço com pseudo-potenciais não locais [43] e os orbitais de Kohn-Sham expandidos em termos de uma base localizada DZP [40], como implementada no pacote siesta[41, 42]. Para os átomos de Si, utilizamos uma base otimizada cujo alcance para cada camada de momento angular foi: $n=0$ (orbitais s), cerca de 7.8 bohr para a primeira função ζ e 3.81 bohr para a segunda ζ . Para $n=1$, orbitais p, utilizamos cerca de 8 bohr para a primeira função ζ e 4.2 bohr para a segunda ζ . Utilizamos ainda orbitais d de polarização, $n=2$, com função única de alcance de cerca de 4.6 bohr. Para os demais elementos ao longo da tese utilizamos um confinamento das bases equivalente a uma energia de 0.03 eV. Para amostragem da zona de Brillouin, um conjunto de $(1 \times 1 \times 10)$ pontos foi utilizado, onde a direção z corresponde ao eixo do fio. As estruturas foram relaxadas utilizando-se o algoritmo de gradiente conjugado até que as forças residuais estivessem abaixo de 0.025 eV/Å. Utilizamos ainda o método de supercélula com condições periódicas de contorno, garantindo que as dimensões da supercélula nas direções perpendiculares aos eixos dos fios fossem grandes o bastante para suprimir a interação entre os fios e suas imagens. Otimizamos ainda a dimensão da caixa ao longo do eixo dos fios, direção z, que é o parâmetro de rede dos fios. Por fim, um *cutoff* de 200 Ry foi utilizado para a integração do *grid* para representar as densidades de carga do sistema.

3.3 O Cristal de Si

Silício é de longe o material mais empregado na indústria de semicondutores. Essa posição quase hegemônica se deve menos às suas propriedades eletrônicas do que a outros méritos do Si tais quais à sua robustez estrutural, facilidade de processamento e abundância, o que o torna extremamente mais barato que outros materiais, como por exemplo o germânio. Outra enorme vantagem do silício na fabricação de transistores é a existência de um dielétrico de altíssima qualidade, o SiO_2 que se acopla com a superfície do cristal gerando uma interface de alta qualidade, *i.e.* com baixa ocorrência de defeitos.

3.3. O CRISTAL DE SI

O cristal de Si tem estrutura do diamante, cúbica de face centrada, fcc, cujo parâmetro de rede experimental é de cerca de 5.45 Å. Em cálculos GGA com a metodologia descrita na seção anterior 3.2, obtivemos 5.48 Å. A forma da primeira zona de Brillouin está representada na figura 3.1 a), juntamente com um modelo da sua estrutura de banda Kohn-Sham 3.1 b), com alterações conforme será discutido a seguir. Indicamos com retas horizontais na estrutura de níveis Kohn-Sham o topo da banda de valência, E_v e o ponto de mais baixa energia da banda de condução (estados eletrônicos vazios), E_c . Note que no cristal de Si este último se dá fora do centro da zona de Brillouin, o ponto Γ . Esta característica classifica o Si como um semicondutor de gap indireto. De fato, o mínimo da banda de condução se dá ao longo das seis direções $\langle 001 \rangle$, em cerca de 85% da distância Γ -X. Ou seja, pontos $\frac{2\pi}{a}(0.85, 0, 0)$, onde a é o parâmetro de rede do cristal. O valor experimental para este gap de energia indireto é de 1.12 eV. Dada a conhecida subestimação do valor do gap de energia obtidos pelo cálculo DFT, obtivemos cerca de 0.68 eV para o gap indireto do Si, mas as demais características da sua estrutura de bandas foram muito bem descritas. A posição do mínimo da banda de condução que encontramos situa-se em cerca de 82.5% da distância Γ -X. Na figura 3.1 b) indicamos esquematicamente, sobreposto à estrutura de bandas do Si cristalino, o que ocorre quando a rede tri-dimensional do silício é truncada em duas direções passando a ser infinita em apenas uma delas. Há um *band-folding*, ou seja, bandas relativas à direções perpendiculares ao eixo do fio são projetadas no ponto Γ . No caso apresentado, a direção de projeção da rede de Si é a $\langle 110 \rangle$, de forma que ao menos duas das direções Γ -X onde os mínimos de condução se encontram são totalmente projetados no centro da zona de Brillouin, o ponto Γ . Como resultado, o gap do sistema “dobrado” passa a ser direto. Conforme veremos, este efeito é observado nos fios de silício de maneira análoga.

A percepção deste efeito gerou a expectativa de que, ao contrário do silício cristalino, nanofios de Si apresentariam boas propriedades óticas, uma vez que o gap de energia indireto é o grande limitador da aplicação de silício em dispositivos opto-eletrônicos como LEDs. Isso porque a promoção de elétrons da banda de valência para a banda de condução neste caso se dá através da absorção de fótons e posterior emissão de um fônon, já que de outra forma o momento eletrônico não se conservaria. As propriedades óticas de Si NWs seguem gerando controvérsia. O fato experimental é que tanto silício poroso como Si NWs apresentam foto-luminescência [48], cuja origem até hoje é fonte de intensos debates. Trabalhos teóricos utilizando DFT e métodos de muitos corpos (GW) prevêm que o acoplamento dos estados de condução ψ_j e os de valência ψ_i para transições óticas seria extremamente baixo [22]. Ainda dentro desta metodologia, surgiram críticas às conclusões obtidas por esta abordagem, por não levar em conta efeitos

Figura 3.1: a) Zona de Brillouin de um rede fcc com os pontos de alta-simetria identificados. b) Estrutura de bandas do cristal de Si, em vermelho. Em azul sobrepusemos para efeitos de ilustração o resultado de se projetar integralmente no ponto Γ conjuntos de estados originalmente ao longo da direção $\Gamma - X$.

da despolarização ou campo local, (LFE, da sigla em inglês) [49]. Na Ref. [50] mostrou-se que técnicas *ab-initio* mais complexas, incluindo correções GW e interação elétron-buraco via solução da equação de Bethe-Salpeter são necessárias para a descrição destes efeitos.

3.4 Estruturas dos Si NWs estudados

Na tabela 3.1 abaixo indicamos dados relevantes sobre as estruturas dos nanofios de Si que utilizamos em nossos cálculos. Suas imagens estão representadas na figura 3.2. Agrupamos os NWs em seis categorias distintas de acordo com as terminações de suas superfícies. No primeiro grupo de fios, nomeados NW1, as superfícies (111) são tri-hidrogenadas e as superfícies (001) são di-hidrogenadas na conformação simétrica, com as ligações entre os Si na superfície e os mais internos orientadas ao longo do eixo de crescimento dos fios. O segundo grupo de fios, NW2, é composto por estruturas com superfícies (111) mono-hidrogenadas e superfícies (001) di-hidrogenadas, mas agora as ligações entre os silícios na superfície e os mais internos estão alinhadas perpendicularmente em relação ao eixo dos fios. Esta conformação para as superfícies (001) é chamada enviesada, ou apenas *canted*, em inglês. Os fios NW3 misturam estas características dos fios NW1 e NW2, enquanto NW4 e NW5 possuem superfícies (001) simétricas e (111) mono-hidrogenadas, mas modificamos a proporção relativa entre estas duas. De

3.4. ESTRUTURAS DOS SI NWS ESTUDADOS

maneira semelhante, em NW6 combinamos os dois tipos de facetas (111) e (001) descritos acima, mas a proporção entre estas foi modificada, conferindo à estrutura um aspecto losangular.

Figura 3.2: Seção transversal dos nanofios de Si estudados, com as ligações pendentes nas superfícies saturadas por átomos de hidrogênio (em branco). Os fios estão agrupados de acordo com os tipos de suas facetas (ver texto). Todos têm seus eixos de crescimento orientados ao longo da direção $\langle 110 \rangle$.

Dentre os tipos de fios estudados, NW1 corresponde com exatidão às interpretações de imagens de STM em Si NWs passivados com hidrogênio, reportado na referência [24]. Os fios NW2, por outro lado, tem as facetas de acordo com o que é observado nas superfícies de filmes finos de silício, conhecidos como *wafers*, que seguem os preceitos da construção de Wulf (ver por exemplo Ref. [25]), segundo a qual os planos de clivagem devem ser tais a romper o menor número possível de ligações. Ou seja, a clivagem gera apenas uma ligação pendente no caso da faceta (111). A faceta (001) do NW2, na conformação enviesada, também está em acordo com o que é observado em superfícies de cristais de Si. As ligações entre os átomos de Si nesta superfície e os átomos de H que saturam suas ligações pendentes estão orientadas ao longo do eixo dos fios. Isso causa uma grande repulsão eletrostática entre átomos de H em silícios localizados em planos atômicos vizinhos. Isso que gera uma distorção nestas ligações Si-H, de forma que uma delas fica completamente perpendicular ao eixo do fio e a restante fica alinhada com este, maximizando as distâncias entre átomos de H passivando ligações pendentes em silícios em planos distintos ao longo do eixo do fio. Note que para superfícies (001) “infinitas” (mesoscópicas), uma vez que as direções cartesianas definidas pelo plano da superfície são indistinguíveis (digamos eixos

3.4. ESTRUTURAS DOS SI NWS ESTUDADOS

		átomos de Si	átomos de H	d < 111 >	d < 001 >	Δz
NW1	a)	26	28	12.3	11.8	3.97
	b)	58	44	19.8	17.8	3.93
	c)	102	60	27.5	23.3	3.92
	d)	174	84	35.3	34.1	3.88
NW2	a)	24	16	11.6	9.6	3.92
	b)	80	28	23.2	20.4	3.89
	c)	130	36	31.1	26.1	3.89
NW3	a)	67	40	23.8	16.2	3.92
	b)	109	52	31.6	21.8	3.90
	c)	185	68	39.4	32.8	3.88
NW4		26	18	11.7	12.5	3.88
NW5		38	20	15.7	12.5	3.92
NW6		75	44	23.8	21.7	3.91

Tabela 3.1: Alguns dados estruturais dos Si NWs estudados no presentes trabalho, representados na figura 3.2. O diâmetro < 111 > é tomado pela distância entre átomos de Si nos vértices opostos entre duas facetas (111). O diâmetro < 001 > é tomado pela distância entre átomos de Si no meio de duas facetas (001) opostas. Δz se refere ao valor otimizado para o parâmetro de rede ao longo do eixo dos fios (ver fig. 3.3). Todos valores se referem à estruturas relaxadas e as medidas estão dadas em Å.

3.5. ENERGIA DE FORMAÇÃO

x e y, com z perpendicular à superfície), esta proximidade entre os átomos de H em planos atômicos vizinhos é inevitável, seja ao longo da direção “X” ou da “Y”. Portanto, a configuração enviesada é a única possível em cristais ou *wafers* de Si. Para as superfícies de um Si NW, contudo, o mesmo raciocínio não é verdade. É possível definir direções anisotrópicas no plano definido pela superfície, de forma que a distorção nas ligações Si-H que decorre da proximidade entre hidrogênios em átomos de Si distintos pode ocorrer de maneiras distintas. Uma delas é idêntica a observada nas superfícies dos cristais de Si, a enviesada, indicada na figura 3.3 a) e ocorre quando a maior proximidade entre Hs ocorre ao longo do eixo dos fios. Quando os Hs mais próximos entre si estão ligados a Sis contidos no mesmo plano axial, os complexos SiH_2 nas superfícies se afastam em direção às bordas das superfícies dos fios, como representado na figura 3.3 b). Esta é uma conformação da superfície (001) de Si completamente nova com relação a sistemas mesoscópicos, com ligações Si-H perpendiculares ao eixo dos fios. Como já mencionado, esta conformação foi observada na referência [24] em fios de Si tratados com ácido fluorídrico (“HF etching”) para remover a camada de óxido que recobre suas superfícies.

Figura 3.3: Detalhes das superfícies (001) dos fios a) NW2 (canted) e b) NW1 (simétrica). Indicamos eixos de crescimento dos fios, orientados ao longo da direção $\langle 110 \rangle$. Os parâmetros de rede, Δz , foram otimizados para todos fios.

Na tabela 3.1 indicamos também os valores otimizados dos parâmetros de rede ao longo do eixo dos fios, denotado por Δz . Lembrando que para o cristal de Si obtivemos um parâmetro de rede de $5.48 \text{ \AA}$, resultando em $3.88 \text{ \AA}$ para a distância entre planos $\langle 110 \rangle$. Para os dois fios maiores, NW1 d) e NW3 c) tomamos este valor como sendo o parâmetro de rede pois para os fios indicados por c) em ambos casos as variações na energia total entre o mínimo e o valor obtido com o parâmetro do cristal foi pouco significativa.

Figura 3.4: Nanofios de Si tipo NW2 com alterações na superfície (111). Em todos casos evitamos a presença do complexo SiH_3 através de a) adição de um Si (em verde), b) remoção de um Si do vértice e c) remoção de um Si abaixo do vértice.

3.5 Energia de formação

Conforme mencionamos anteriormente, imagens de STM experimentais para os Si NWs passivados com hidrogênio apontam para um facetamento bastante distinto do observado em cristais de Si. Alguns trabalhos teóricos tentaram estabelecer a estrutura de mínimo de energia para estes fios. Em [51] análises com potenciais empíricos de multi-corpos foram efetuadas em nanofios sem passivação de superfície, obtendo que o facetamento hexagonal com duas faces (001) e quatro (111) é energeticamente favorável. Contudo, este trabalho não fez maiores previsões para estruturas passivadas. Em [52] um algoritmo genético combinado com DFT obteve que para nanofios ultra-finos passivados com H a conformação simétrica para a faceta (001) é mais favorável. Por outro lado, em [23] cálculos *ab-initio* DFT-LDA levando em conta a variação do potencial químico das possíveis fontes de átomos de H para passivarem as ligações pendentes nos fios apontaram que a superfície (001) na conformação enviesada seria favorecida. Isso se opõe aos resultados experimentais que apontam não apenas a conformação simétrica, mas também que as estruturas dos Si NWs passivados com H ficam estáveis após exposição ao ambiente por “diversos dias”. O fato é que os fios experimentais passivados com H são obtidos após um tratamento com HF, em que há diversas etapas e reações envolvidas, e que não podem ser plenamente estudadas com cálculos estáticos de energia total como nos trabalhos mencionados. Dadas estas limitações, efetuamos análises sobre as diferenças nas energias de formação de nossos fios focando sobretudo na faceta (111).

Na tabela 3.2 indicamos energias de ligação relevantes para nosso estudo, tanto experimentais quanto DFT, onde obtivemos bom acordo. A energia de ligação Si-H experimental refere-se à uma superfície de Si hydrogenada. No caso da energia de ligação de um hidrogênio na molécula SiH_4 utilizamos correção

3.5. ENERGIA DE FORMAÇÃO

de erro da superposição das funções de base (BSSE, da sigla em inglês). Para o cálculo da energia de ligação Si-Si no cristal de silício, subtraímos duas vezes a energia total DFT de um átomo de Si isolado da energia total do cristal, calculado a partir de uma base de dois átomos, e dividimos o resultado por 4, já que esta é a coordenação dos átomos de silício no cristal perfeito. Com estes resultados, passamos ao cálculo da energia média de ligação entre átomos de silício no fio NW3 a) (ver tabela 3.1). Consideramos a energia de ligação Si-H como sendo fixa, dada na tabela 3.2. De maneira análoga ao feito no *bulk*, é preciso levar em conta o número de ligações Si-Si entre átomos contidos nas nossas supercélulas e ligações entre estes átomos e suas imagens, ou seja, ligações Si-Si “cortadas”. Nas tabelas 3.3 e 3.4 indicamos a energia total dos átomos isoladamente e o número de ligações Si-H, Si-Si entre átomos dentro da mesma supercélula (nomeadas ligações intra-células) e entre silício no interior da supercélula e imagens (nomeadas inter-células). Para obter a energia média de ligação Si-Si em cada sistema, fazemos o seguinte cálculo:

$$E_{Si-Si} = \frac{E_{Tot} - (E_{Sis} + E_{Hs} + E_{Si-H})}{n_{intra} + \frac{n_{inter}}{2}} \quad (3.1)$$

onde E_{Tot} é a energia total de Kohn-Sham do sistema, E_{Sis} (E_{Hs}) é a energia de um átomo de Si (H) (Tabela 3.2) multiplicada pelo número de átomos de Si (H) no sistema. E_{Si-H} é a energia total de ligações envolvendo átomos de Si e de H e n_{intra}, n_{inter} é o número de ligações intra e inter por célula unitária.

As energias médias de ligação Si-Si nos sistemas estudados tem pouca variação, em termos absolutos, mas isto porque o efeito das modificações existentes entre os fios acaba diluído dado o grande número de ligações existentes. De qualquer forma, é claro o padrão: em todos os casos, a remoção do radical SiH₃ tornou o sistema energeticamente mais estável. Aparentemente a supressão do radical SiH₃ através da remoção de um Si (fig. 3.4 b e c) conferiu ao sistema ainda mais estabilidade do que o mesmo feito através da adição de um átomo de Si (em verde, fig. 3.4 a). Estas constatações são esperadas pois a presença de três hidrogênios nas superfícies gera maior repulsão eletrostática e portanto mais tensão nos sistemas. Efetuamos ainda análises, não apresentadas aqui, para

Átomo Si(DFT)	-102,53	Átomo H(DFT)	-13,57
E ligação _{Si-H} (exp)	-3,10	E _{SiH₄-(SiH₃+H)} (DFT)	-3,93
E ligação _{Si-Si} (<i>bulk</i> exp)	-2,30	E ligação _{Si-Si} (<i>bulk</i> DFT)	-2,32

Tabela 3.2: Potencial químico do Si e do H e Energias de ligação de alguns sistemas de interesse neste trabalho, dadas em eV. Dados obtidos por DFT-GGA (ver seção 3.2) e experimentais.

3.5. ENERGIA DE FORMAÇÃO

	NW3 Tab. 3.1 a)	NW reconst. fig. 3.4 a)
E_{tot}	-7808,05	-7883,49
E átomos H	-542,9	-515,76
E átomos Si	-6869,2	-6971,7
E ligações Si-H	-157,4	-149,5
ligações Si-Si intra-célula	87	89
ligações Si-Si inter-células	54	56
Energia por ligação Si	-2,09	-2,11

Tabela 3.3: Energias total (DFT) para nanofios NW3 a) (tabela 3.1) e NW reconstruído da figura 3.4 a). As energias dos átomos de Si e H isoladamente são calculadas multiplicando-se o valor dado na tabela 3.2 pelo número de átomos nos sistemas e analogamente para a energia das ligações Si-H. Todos os valores estão dados em eV.

	NW reconst. fig. 3.4 b)	NW reconst. fig. 3.4 c)
E_{tot}	-7669,39	-7669,5
E_{tot} átomos H	-515,76	-515,76
E_{tot} átomos Si	-6766,68	-6766,68
E_{tot} ligações Si-H	-145,59	-145,59
ligações Si-Si intra célula	86	86
ligações Si-Si inter células	54	54
Energia por ligação Si	-2,136	-2,137

Tabela 3.4: Energias total (DFT) para nanofios reconstruídos da figura 3.4 b) e c). As energias dos átomos de Si e H isoladamente são calculadas multiplicando-se o valor dado na tabela 3.2 pelo número de átomos nos sistemas e analogamente para a energia das ligações Si-H. Todos os valores estão dados em eV.

fios de diâmetros diferentes sem reconstruções, obtendo que as ligações Si-Si em média tornavam-se mais estáveis em sistemas maiores.

Em resumo, nossas análises de energia total sobre a conformação mais estável para a superfície (111), assim como na ocorreu referência [23] para a superfície (001), aponta para resultados distintos da interpretação de [24] para imagens de STM. Conforme já mencionado, nossos cálculos estáticos possivelmente não são complexos o bastante para levar em conta efeitos dinâmicos que regem o facetamento destes fios. Para tanto seriam necessárias técnicas como NEB para se obter barreiras de potencial entre as configurações possíveis, o que está fora do escopo de nossas análises.

3.6 Estrutura eletrônica

Conforme mencionamos na seção 3.3, ao transformar uma rede cristalina tridimensional em um sistema que é infinito em apenas uma direção, certos estados eletrônicos são projetados integralmente no ponto Γ , em um efeito chamado “band-folding”. No caso dos nanofios de Si orientados ao longo de direções perpendiculares a alguma das direções Γ - X , isso resulta em um mínimo na banda de condução localizado no centro da zona de Brillouin, ponto Γ . Contudo, há ainda um mínimo localizado ao longo da direção Γ - X originário dos demais mínimos locais que não são perpendiculares ao eixo do fio. Na figura 3.5 indicamos dois exemplos das estruturas de banda de um fio de pequenas dimensões e outro de maior diâmetro.

Figura 3.5: Estruturas de bandas Kohn-Sham para Si NWs do tipo NW2 com diâmetros médios de cerca de a) 10.5 Å (NW2 a) e b) 28.5 Å (NW2 c).

Como vemos, os padrões observados nas estruturas eletrônicas de ambos fios são semelhantes. As principais diferenças são i) No fio de diâmetro menor, fig. 3.5 a), há uma maior separação entre a base da banda de condução no ponto Γ e os demais estados vazios e ii) No fio de diâmetro menor, a diferença entre o mínimo de energia da banda de condução no ponto Γ , E_{c1} e o mínimo secundário E_{c2} é significativamente maior (fig. 3.5 a) que no fio de diâmetro maior (fig. 3.5 b).

Esta segunda característica é interessante se pensarmos em fios de diâmetros acima de 3nm dopados com impurezas tipo doadoras. Neste caso, o dopante geraria portadores com quase igual probabilidade em ambas as regiões de mínimo da banda de condução. Contudo, conforme mostrado na figura 3.6 a), na região do mínimo global da banda de condução, ponto Γ , a massa efetiva dos portadores é extremamente baixa, pois é remanescente da massa efetiva transversal do cristal de Si. Isso porque como já dito anteriormente, este mínimo no ponto Γ origina-se da projeção de estados totalmente perpendiculares ao eixo do fio, de forma que

3.6. ESTRUTURA ELETRÔNICA

a componente longitudinal da massa efetiva é totalmente suprimida, restando apenas a componente transversal. No mínimo local, por outro lado, ambas componentes se combinam, pois o estado Γ -X que as originou não é perpendicular ao eixo dos fios. Como a massa efetiva é inversamente proporcional à mobilidade dos portadores de carga, teremos elétrons na banda de condução movendo-se com características distintas. Como a interação entre estes portadores distintos se dará é uma questão em aberto.

As diferenças apontadas nas estruturas de bandas de fios semelhantes mas de diâmetros distintos estão relacionadas à maneira distinta como o confinamento quântico se manifesta em estados que tem origens e naturezas distintas. Na figura 3.7 indicamos a evolução da posição do VBM e CBM nos diferentes fios de acordo com a variação do parâmetro de confinamento, definido como o inverso de seus diâmetros médios. Para termos um nível de referência nas estruturas de bandas destes sistemas, colocamos uma molécula de H_2 na supercélula de forma a não interagir com o sistema e nem com sua própria imagem, dando origem assim à níveis completamente planos nas estrutura de bandas. Vemos que a variação na posição do topo da banda de valência é cerca de duas vezes mais rápida que na base da banda de condução quando se varia o diâmetro dos fios.

Na figura 3.8 mostramos a variação do gap de energia direto e indireto nos nanofios de Si em função do inverso de seus diâmetros médios, agrupados conforme indicado na figura 3.2.

Figura 3.6: Massas efetivas da banda de condução dos diferentes Si NWs a) no mínimo global de energia, ponto Γ . A massa efetiva transversal do Si está indicada pela linha preta horizontal. b) Massas efetivas da banda de condução dos diferentes Si NWs no mínimo local de energia, ao longo da direção Γ -X. As massas efetivas longitudinal e transversal do mínimo da banda de condução do cristal de Si estão indicadas por linhas pretas tracejada e sólida, respectivamente.

3.6. ESTRUTURA ELETRÔNICA

Figura 3.7: Variação da posição do topo da banda de valência (VBM) e base da banda de condução (CBM) em função da variação dos diâmetros nos diversos Si NWs estudados.

Figura 3.8: Variação do gap de energia primário (ponto Γ) e secundário (indireto) em função da variação dos diâmetros nos diversos Si NWs estudados. Utilizamos o nível sem dispersão de uma molécula de H_2 não interagente localizada na caixa como valor de referência absoluto.

No gráfico 3.8 é evidente que a variação no gap de energia secundário, tomado entre o topo da banda de valência no ponto Γ e o mínimo local que existe na

3.6. ESTRUTURA ELETRÔNICA

banda de condução entre os extremos da zona de Brillouin (ver figura 3.5) é muito mais rápido que a variação do gap de energia primário (direto) nos fios considerados. Ou seja, tanto o mínimo local da banda de condução quanto o topo da banda de valência sofrem variações maiores em função do confinamento do sistema que o mínimo global da banda de condução localizado no centro da zona de Brillouin. Além disso, é evidente que há um comportamento distinto para a evolução dos gaps de energia dos fios de diferentes grupos que é acentuada para os sistemas de menor dimensionalidade. Note ainda que a relação que obtivemos para $E_{gap} \propto d^{-1}$ é aproximadamente linear em todos os casos. Em [53], utilizando-se teoria da massa efetiva, construiu-se um modelo simples de partícula em um poço potencial bi-dimensional para descrever elétrons em nanofios de Si, que prevê que a variação do gap de energia deveria ser proporcional ao quadrado do inverso do diâmetro dos fios. Em [22] o ajuste da curva $E_{gap}(GW) \propto (\frac{1}{d})^\alpha$ utilizando-se apenas dois fios e o bulk obteve-se $\alpha \approx 1.7$. Contudo, em [50], obteve-se que o gap corrigido por GW para fios orientados ao longo das direções [100], [111] e [110] $\alpha = 0.9, 1.0$ e 1.1 , respectivamente, em acordo com nossos resultados. Aparentemente em [22] não foi feita a relaxação do parâmetro de rede dos fios (ver fig. 3.3), o que pode explicar estas discrepâncias. De fato, vemos na tabela 3.1 que de acordo com o facetamento dos fios seus parâmetros de rede otimizados são distintos e na figura 3.8 vemos que a evolução do gap de energia nas diferentes famílias de NWs também é distinta. Isso levanta a hipótese de que as diferenças na tensão uniaxial destes fios gera propriedades eletrônicas distintas. Nas figuras 3.9a), b) e c) mostramos as variações nos gaps de energia primário e secundário nos fios NW1, NW2 e NW3, respectivamente, em função do parâmetro de rede, ou seja, da tensão uniaxial.

Como seria de se esperar, vemos que as maiores discrepâncias entre os gaps primários e secundários ocorrem para os fios menores, que em geral possuem parâmetros de rede mais alongados em relação ao cristal de Si. Os fios NW2, com superfícies (111) monohidrogenadas, são os que possuem parâmetros de rede mais próximos ao do cristal de Si e portanto estão submetidos a menos tensão axial que os fios NW3 e NW1, que são os mais distendidos de todos. Estas constatações levantam a hipótese de que as diferenças nos comportamentos da evolução do gap de energia nos fios é devida à diferença de tensão uniaxial nos diferentes grupos estudados, dada a repulsão eletrostática distinta que os átomos de H exercem uns sobre os outros em cada caso.

3.6. ESTRUTURA ELETRÔNICA

Figura 3.9: Variação dos gaps de energia primário (em azul) e secundários (em vermelho) dos fios das famílias a) NW1, b) NW2 e c) NW3. Os círculos dizem respeito aos sistemas que tiveram seu parâmetro de rede, ΔZ , otimizados enquanto as estrelas indicam as quantidades calculadas para sistemas com os parâmetros de rede mantidos no valor do cristal de Si.

3.6. ESTRUTURA ELETRÔNICA

Uma maneira de se investigar se há diferenças significativas na tensão interna das ligações entre os silícios nas famílias de fios estudadas é analisar como o comprimento nas ligações silício-silício varia no interior e superfícies dos diferentes fios. Assim, tomando regiões definidas entre dois círculos concêntricos dentro das células unitárias de cada fio, tomamos as distâncias médias das ligações entre primeiros vizinhos. Uma vez que estes fios tem diferentes parâmetros de rede, fizemos as médias levando em conta se as ligações Si-Si estavam alinhadas ao longo dos seus eixos (ligações axiais) ou perpendicularmente a estes (ligações radiais). Diferenciamos ainda átomos de Si localizados nas superfícies e no interior dos fios (átomos de *bulk*). Os resultados estão apresentados nas figuras 3.10 para os dois maiores fios NW1 e NW3, na fig. 3.11 para os fios de diâmetros intermediários e na fig. 3.12 para os menores fios NW1 e NW2.

Figura 3.10: Distâncias médias das ligações entre primeiros vizinhos dentro de coroas circulares a partir do centro dos fios maiores a) NW1 d) e b) NW3 c).

Observamos que em geral a distribuição dos comprimentos de ligações ao longo da seção transversal dos fios de mesmo facetamento mas diâmetros diferentes apresentam padrões semelhantes. Veja por exemplo fig. 3.11 a) e d), NW1, as ligações axiais são notadamente mais longas que as radiais e ambas decrescem em direção às superfícies. Estes são os fios com superfícies (111) tri-hidrogenadas, que geram maior tensão dada sua repulsão eletrostática. Na fig. 3.11 b) e e), NW2, as ligações axiais e radiais são mais próximas entre si que nos demais casos. Além disso, os comprimentos destas ligações são relativamente uniformes ao longo do raio dos fios, havendo poucas perturbações próximo às superfícies. Estes padrões são esperados por serem estes os fios que possuem superfícies (111) monohidrogenadas e (001) simétricas: em ambos casos há menos repulsão eletrostática entre átomos de hidrogênio em planos distintos. A variação destas ligações Si-Si ao longo da seção transversal dos fios NW2 é semelhante à observada para os fios maiores, fig. 3.10 a) e b), onde a tensão gerada pelas terminações das superfícies são menos relevantes. Por fim, nos fios de facetamento

3.6. ESTRUTURA ELETRÔNICA

Figura 3.11: Distâncias médias das ligações entre primeiros vizinhos dentro de coroas circulares a partir do centro dos fios de diâmetros intermediários a) NW1 c), b) NW2 c), c) NW3 b), d) NW1 b), e) NW2 b) e f) NW3 a).

híbrido, NW3, fig. 3.11 c) e f), as flutuações entre os comprimentos de ligações são maiores, causada pela mistura de tipos de superfícies presentes. Em geral, ligações envolvendo silícios nas superfícies e silícios de *bulk* tem comprimentos menores que ligações entre átomos de *bulk* uns com os outros em todos os casos. Com base nas análises destes gráficos, pode-se dizer que os padrões da tensão interna nos diferentes fios de Si, apresentam variações distinguíveis, embora não possamos afirmar o quanto estas variações são responsáveis pelas diferentes propriedades eletrônicas observadas. Resta investigar outra possibilidade, que são

3.6. ESTRUTURA ELETRÔNICA

Figura 3.12: Distâncias médias das ligações entre primeiros vizinhos dentro de coroas circulares a partir do centro dos fios de menores diâmetros a) NW1 a) e NW2 a)

efeitos de superfície nos diferentes fios. Esse tema será abordado no próximo capítulo.

3.6.1 Sumário do capítulo

Neste capítulo apresentamos diferentes modelos de nanofios de Si crescidos ao longo da direção $\langle 110 \rangle$ agrupados de acordo com as conformações das ligações entre os átomos de superfície e os internos. Fios do tipo NW1 foram baseados em observações experimentais enquanto fios do tipo NW2 tem o facetamento que se observa em geral em superfícies de *wafers* de Si. Analisamos ainda modelos híbridos combinando estas características (NW3) e modelos com distinções nas proporções entre as diferentes superfícies dos fios, NW4 e NW5. Mostramos que há diferenças na evolução de propriedades eletrônicas, tais quais o gap primário, secundário e massas efetivas, destes diferentes tipos de fios de acordo com a tensão axial a qual estão sujeitos e com seus diâmetros. Mostramos ainda que há diferenças sutis na distribuição interna de tensão nestes fios, que em princípio poderiam ser a causa para as diferentes propriedades eletrônicas observadas. Contudo, nossos resultados indicam a possibilidade de diferentes manifestações de efeitos de superfície, que serão objeto de estudo no próximo capítulo.

Capítulo 4

Efeitos de Superfície em Si NWs

4.1 Introdução

Uma das mais promissoras aplicações de nanofios semicondutores é como detectores de alta sensibilidade tanto de espécies inorgânicas, por exemplo de gases venenosos como a amônia [11, 10], quanto de entes biológicos, tais como cadeias de DNA ou anticorpos [12]. Estes dispositivos se encaixam entre os chamados “narizes” ou “línguas” eletrônicos, que podem ser de grande utilidade desde a indústria de alimentos até como dispositivos de segurança. O conceito por detrás destes sensores é um tanto simples: a adsorção de algum radical inorgânico ou grupo orgânico na superfície dos nanofios pode causar variações detectáveis na condutância de carga através do sistema, acusando assim a presença do agente que se deseja detectar. De fato, recentes estimativas indicam que, em certas condições, a sensibilidade destes materiais a perturbações em suas superfícies pode chegar ao nível de variações de uma única carga [54].

Dada a grande proporção entre área de superfície e volume apresentada por estruturas nanométricas, é de se esperar que estados de superfície desempenhem um papel de primeira importância na formação das suas propriedades eletrônicas. Conforme vimos no capítulo anterior, variações em propriedades estruturais como o parâmetro de rede dos fios acarretam importantes mudanças nas suas estrutura de bandas. Esses parâmetros são determinados em parte pela forma como as superfícies são terminadas, já que há repulsão entre os átomos de hidrogênio passivando ligações pendentes em planos atômicos distintos. Contudo, falta ainda a análise direta de como estados eletrônicos das superfícies contribuem para a formação das propriedades eletrônicas do sistema como um todo.

4.2. SUPERFÍCIES: CONTRIBUIÇÕES RELATIVAS PARA OS ESTADOS DE BORDA

No capítulo anterior discutimos diversas propriedades estruturais e eletrônicas dos diversos tipos de nanofios de silício. Concluímos que estes apresentam evoluções distintas em suas propriedades eletrônicas quando se variam suas dimensões e que possíveis causas para estes efeitos são diferenças na tensão interna dos diferentes fios. Os resultados que apresentamos lá indicam que de fato há diferenças na distribuição dos comprimentos das ligações entre os átomos de silício nestes fios, nos quais a tensão uniaxial influi sensivelmente em suas propriedades eletrônicas. Contudo, as diferenças apontadas no capítulo anterior não parecem ser pronunciadas o bastante para justificarem por si só as diferenças nas propriedades eletrônicas dos SiNWs que observamos. Desta forma, neste capítulo procuraremos analisar como diferentes superfícies dos fios de Si contribuem para a formação dos estados eletrônicos do sistema.

4.2 Superfícies: contribuições relativas para os estados de borda

Identificamos no capítulo anterior que há diferenças na distribuição interna de tensão nos fios, manifestada através das ligações entre primeiros vizinhos. Mostramos ainda que variações na tensão uniaxial nos fios acarreta variações significativas em suas propriedades eletrônicas. Logo, é natural supor-se que regiões do fio sujeitas a tensões distintas contribuirão de maneira diferente para a formação dos estados eletrônicos do sistema como um todo. Na figura 4.1 mostramos a densidade de estados nos níveis em torno do gap de energia, projetadas em conjuntos de átomos selecionados em anéis concêntricos ($a < r < a + \Delta r$) a partir do centro do fio. Cada região utilizada está representada no mapa de cores na estrutura na figura 4.1. A primeira região é definida por $0 \leq r < 5 \text{ \AA}$, e a partir daí cada região fica compreendida entre um $\Delta r = 3 \text{ \AA}$. Na figura 4.1 o fio mostrado é o NW1 d), de diâmetro de cerca de $35 \text{ \AA}$. Os resultados para os outros fios, contudo, são semelhantes. Consideramos apenas átomos de *bulk*, ou seja, sem ligações com hidrogênio. A densidade de estados projetada (PDOS) nos conjuntos de átomos foi, em cada caso, normalizada pelo número de átomos em cada região. Assim, temos uma medida da relevância relativa de cada átomo no conjunto na formação dos estados de borda, o que nos permite comparar regiões distintas independente de serem compostas por quantidades diferentes de átomos. Por conveniência, assinalamos ao pico de PDOS do primeiro conjunto de átomos, em vermelho na figura 4.1, a nossa unidade, e escalonamos os demais picos de maneira correspondente. Também transladamos as energias para que a posição do VBM ficasse sobre a origem.

4.2. SUPERFÍCIES: CONTRIBUIÇÕES RELATIVAS PARA OS ESTADOS DE BORDA

Figura 4.1: PDOS para os átomos de *bulk* do NW1 d) divididos em regiões concêntricas a partir do centro da estrutura. Consideramos apenas o VBM e CBM. Os átomos foram coloridos de forma a corresponderem as curvas de PDOS indicadas. As curvas de PDOS foram divididas pelo número total de átomos em cada região (ver texto) e associamos ao pico de PDOS correspondente ao conjunto mais interno de átomos de Si o valor unitário. As energias foram transladadas de forma que o VBM ficasse situado sobre o zero. Os picos do VBM e CBM foram tomados apenas no ponto Γ , separados dos demais estados e magnificados para melhor visualização. Utilizamos um ajuste gaussiano de 0.01 eV para uniformizar as curvas.

4.2. SUPERFÍCIES: CONTRIBUIÇÕES RELATIVAS PARA OS ESTADOS DE BORDA

Figura 4.2: Isosuperfícies de densidade de carga por unidade de volume para o VBM (a e c) e o CBM (b e d). Em a) e b) as isosuperfícies estão em um plano que contém apenas ligações atômicas alinhadas perpendicularmente ao eixo do fio (radiais) enquanto que em c) e d) os planos contém apenas ligações atômicas alinhadas ao longo do eixo do fio (axiais). As isosuperfícies de carga estão dadas em unidades de e/bohr^3 . O fio representado é o NW1 c).

4.2. SUPERFÍCIES: CONTRIBUIÇÕES RELATIVAS PARA OS ESTADOS DE BORDA

Vemos na figura 4.1 que o primeiro conjunto de átomos, os mais internos, fornecem a maior contribuição relativa na formação tanto do VBM quanto do CBM. A contribuição relativa dos demais conjuntos para a formação dos estados de borda decresce sistematicamente quanto mais próximo das superfícies estiver o conjunto de átomos. No capítulo anterior, mostramos que há uma tendência de diminuição nas distâncias entre primeiros vizinhos conforme os átomos se afastam do centro dos fios, sobretudo para os NWs dos tipos NW1 e NW3. No caso de átomos de Si nas superfícies dos fios, as distâncias de primeiros vizinhos são via de regra menores que nos átomos de *bulk*. Essas constatações parecem indicar a pouca relevância de estados de superfície na composição dos estados de borda dos fios.

Na figura 4.2 mostramos isosuperfícies de densidade de carga por unidade de volume nos estados de borda do nanofio NW1 d). As isosuperfícies são mostradas primeiro em planos atômicos radiais (imagens 4.2 a e b), ou seja, perpendiculares ao eixo do fio, e em seguida axiais (imagens 4.2 c e d), ao longo do eixo do fio. Notamos nestas imagens que ao contrário do que poderíamos esperar com base na discussão acima, há alguma concentração de carga próxima à superfície, tanto no VBM (fig. 4.2 a e c) quanto no CBM (fig. 4.2 b e d). Muito mais marcante, contudo, é a diferença nas isosuperfícies de carga entre os planos radiais e axiais, sobretudo no VBM. Neste caso, a isosuperfície de maior densidade de carga no plano que contém ligações Si-Si axiais é 4 vezes maior que no plano que contém apenas ligações radiais (fig. 4.2 a). No caso do CBM as densidades de carga nas ligações radiais e axiais são mais semelhantes entre si, por causa da maior deslocalização destes estados. Na figura 4.2 b fica evidente a natureza deste estado, composto por uma mistura de combinações ligantes e anti-ligantes dos orbitais atômicos.

Os resultados discutidos acima apontam então para uma certa relevância de estados de superfícies na formação dos níveis em torno do gap de energia dos fios. Podemos aprofundar estas análises projetando os estados de borda sobre os átomos de superfície. Como os fios do grupo NW3 possuem todos os quatro tipos de superfícies que estudamos, escolhemos o NW3 b). Na figura 4.3 apresentamos as densidades de estados do topo da banda de valência e base da banda de condução projetados nos átomos das diferentes superfícies e de *bulk* de maneira similar ao que foi feito na figura 4.1. As curvas de PDOS foram divididas pelo total de estados DZP (átomos) de cada conjunto para permitir a comparação da influência relativa dos distintos tipos de átomos. Assinalamos valor um ao pico da PDOS dos átomos de *bulk* no VBM, ao qual associamos também o zero de energia.

Na tabela 4.1 apresentamos análises de PDOS semelhantes para os nanofios

4.2. SUPERFÍCIES: CONTRIBUIÇÕES RELATIVAS PARA OS ESTADOS DE BORDA

NW1 c), NW2 c), NW3 b), que são os fios de diâmetros intermediários em seus grupos, mais os fios NW4 e NW5. Os valores dos picos de PDOS para o topo da banda de valência e a base da banda de condução, ambos no ponto Γ , são dados. Com anteriormente, estes valores são divididos pelo número de átomos nos conjuntos considerados. Apresentamos as razões dos valores de PDOS assim obtidos e o pico associado aos átomos de *bulk* no VBM. Os dados da tabela 4.1 indicam que as facetas (001) simétrica e (111) mono-hidrogenada são muito mais relevantes para a formação dos estados de borda do que os estados das facetas (001) enviesada e (111) tri-hidrogenada. Enquanto a relevância dos estados associados às facetas (001) simétricas é muito maior no VBM que no CBM, os estados da faceta (111) mono-hidrogenada contribuem de maneira semelhante para a formação de ambos níveis de borda. É interessante notar que no caso do fio NW3, em que ambas facetas ativas estão presentes, estas se alternam nos dois estados de borda como a mais ativa.

Podemos racionalizar os resultados da tabela 4.1 com o auxílio da figura 4.2. Ambas superfícies eletronicamente ativas nos estados de borda possuem ligações com os átomos de caroço orientadas ao longo dos eixos dos fios. Por outro lado, as superfícies menos ativas nos estados de borda formam com os átomos mais internos apenas ligações orientadas perpendicularmente ao eixo dos fios (ver figura 3.3 do capítulo anterior). Na figura 4.2 mostramos que há muito mais densidade de carga ao longo das ligações axiais do que das radiais, sobretudo para os estados ocupados do topo da banda de valência. Este efeito está associado ao diferente confinamento quântico que as funções de onda eletrônicas experienciam em direções distintas, radiais e axiais, em nanofios. Retomaremos esta discussão mais adiante.

Análises semelhantes foram feitas para os fios de diferentes diâmetros dos grupos NW1 a NW3 fornecendo as mesmas constatações, exceto para o fio NW1 de maior diâmetro ($d \approx 35$ Å), onde notamos que no CBM há uma leve preponderância da superfície (111) tri-hidrogenada sobre a (001) simétrica. Conforme mencionamos, a influência das superfícies (001) simétricas no CBM são sensivelmente menores no VBM. Além disso, para o NW1 de maior diâmetro, a contribuição relativa da superfície (111) para o CBM é de apenas 5% da contribuição dos estados de *bulk*, enquanto para a superfície (001) é de 0.6%, ou seja, a relevância de ambas é bastante pequena para a formação do CBM. Para o menor NW1 ($d \approx 12$ Å), as contribuições destas mesmas facetas para o CBM são, respectivamente, 2% e 37%.

4.2. SUPERFÍCIES: CONTRIBUIÇÕES RELATIVAS PARA OS ESTADOS DE BORDA

	Faceta	VBM	CBM
NW1	Simet. $\langle 001 \rangle$	0.757	0.235
	Tri-h. $\langle 111 \rangle$	0.004	0.066
NW2	<i>Cant.</i> $\langle 001 \rangle$	0.046	0.034
	Mono-h. $\langle 111 \rangle$	0.268	0.225
NW3	<i>Cant.</i> $\langle 001 \rangle$	0.054	0.017
	Simet. $\langle 001 \rangle$	0.731	0.071
	Mono-h. $\langle 111 \rangle$	0.226	0.318
	Tri-h. $\langle 111 \rangle$	0.004	0.058
NW4	Simet. $\langle 001 \rangle$	0.818	0.430
	Mono-h. $\langle 111 \rangle$	0.414	0.400
NW5	Simet. $\langle 001 \rangle$	0.967	0.212
	Mono-h. $\langle 111 \rangle$	0.533	0.559

Tabela 4.1: Razão entre as densidades dos estados de borda (CBM e VBM) projetadas nos átomos de Si nas superfícies e no interior dos diferentes fios. As facetas (111) do fio NW1 são tri-hidrogenadas enquanto as facetas (001) estão na conformação simétrica. Para o fio NW2 a faceta (111) é mono-hidrogenada enquanto a (001) está na conformação enviesada. O fio NW3 apresenta os quatro tipos de facetas enquanto NW4 e NW5 apresentam a faceta (001) simétrica e a (111) mono-hidrogenada (ver capítulo anterior).

Figura 4.3: PDOS para o NW3 b) mostrando as contribuições individuais dos átomos de *bulke* superfícies para os estados de borda. As cores dos átomos de Si correspondem às cores das curvas de PDOS, que foram divididas pelo número total de átomos em cada região (ver texto). Associamos ao pico correspondente aos átomos de Si de internos (vermelhos) o valor unitário. As energias foram transladadas de forma que o VBM ficasse situado sobre à origem. Os picos do VBM e CBM foram tomados apenas no ponto Γ , separados dos demais estados e magnificados para melhor visualização. Utilizamos um ajuste gaussiano de 0.01 eV para uniformizar as curvas.

4.3 Impurezas adsorvidas: efeitos de superfície

Nossas conclusões com relação à relevância de estados de superfícies distintas nos nanofios com base na análise das PDOS, apesar de mostrarem bastante consistência, ainda são um tanto indiretas. Para obter confirmações mais sólidas com relação à influência das superfícies nas propriedades eletrônicas dos fios como um todo, é necessário induzir alguma variação nas propriedades eletrônicas dos fios através de perturbações nas suas superfícies. Inspirados pelos trabalhos experi-

Figura 4.4: PDOS para o NW1 b) mostrando as contribuições individuais dos átomos de *bulke* superfícies para os estados de borda. As cores dos átomos de Si correspondem às cores das curvas de PDOS, que foram divididas pelo número total de átomos em cada região (ver texto). Associamos ao pico correspondente aos átomos de Si de *bulk* (vermelhos) o valor unitário. As energias foram trasladadas de forma que o VBM ficasse situado sobre à origem. Os picos do VBM e CBM foram tomados apenas no ponto Γ , separados dos demais estados e magnificados para melhor visualização. Utilizamos um ajuste gaussiano de 0.01 eV para uniformizar as curvas.

mentais [11, 10] procuramos fazer isso através da adsorção de um radical NH_2 nas diferentes facetas de dois dos fios de silício. Escolhemos para isso o NW2 a), cujo diâmetro é de cerca de 11 Å, e o NW5, com diâmetro de cerca de 12 Å. O primeiro possui uma superfície eletronicamente ativa ((111)) e outra inativa ((001)), enquanto no segundo ambas superfícies se mostraram relevantes na formação dos estados de borda. Para diminuir a interação entre o radical NH_2

4.3. IMPUREZAS ADSORVIDAS: EFEITOS DE SUPERFÍCIE

Figura 4.5: PDOS para o NW2 b) mostrando as contribuições individuais dos átomos de *bulke* superfícies para os estados de borda. As cores dos átomos de Si correspondem às cores das curvas de PDOS, que foram divididas pelo número total de átomos em cada região (ver texto). Associamos ao pico correspondente aos átomos de Si de *bulk* (vermelhos) o valor unitário. As energias foram transladadas de forma que o VBM ficasse situado sobre à origem. Os picos do VBM e CBM foram tomados apenas no ponto Γ , separados dos demais estados e magnificados para melhor visualização. Utilizamos um ajuste gaussiano de 0.01 eV para uniformizar as curvas.

e suas imagens, dobramos as células unitárias dos fios, de forma que a distância entre um NH_2 e sua imagem ficou acima de 7.8 Å em ambos os casos.

A primeira análise que fizemos é de como a posição do nível de impureza varia nas diferentes situações. Para tanto, colocamos uma molécula de H_2 não interagente na caixa dos fios. Observamos assim um nível sem dispersão na estrutura de bandas do sistema, que foi usado como referência para medirmos os

4.3. IMPUREZAS ADSORVIDAS: EFEITOS DE SUPERFÍCIE

Figura 4.6: PDOS para o NW5 b) mostrando as contribuições individuais dos átomos de *bulke* superfícies para os estados de borda. As cores dos átomos de Si correspondem às cores das curvas de PDOS, que foram divididas pelo número total de átomos em cada região (ver texto). Associamos ao pico correspondente aos átomos de Si de *bulk* (vermelhos) o valor unitário. As energias foram transladadas de forma que o VBM ficasse situado sobre à origem. Os picos do VBM e CBM foram tomados apenas no ponto Γ , separados dos demais estados e magnificados para melhor visualização. Utilizamos um ajuste gaussiano de 0.01 eV para uniformizar as curvas.

deslocamentos tanto do HOMO quanto o LUMO¹. Na tabela 4.2 indicamos estas variações.

¹Nos referimos aqui a HOMO e LUMO como sendo os níveis rasos (próximos ao VBM e CBM no ponto Γ) introduzidos no sistema pela adsorção do NH_2 . Em todos os casos, observamos uma dispersão de cerca de 0.4 eV para estes níveis, que é devida à interação espúria entre as impurezas. Contudo, ao contrário das posições do HOMO e do LUMO, esta dispersão não depende da faceta na qual a impureza se encontra.

4.3. IMPUREZAS ADSORVIDAS: EFEITOS DE SUPERFÍCIE

No caso do fio NW2 as diferenças acarretadas pela adsorção do NH_2 na superfície (111) ativa e a (001) inativa são evidentes. A variação no espaçamento HOMO-LUMO foi quase 10 vezes maior no primeiro caso que no segundo. Notamos ainda que a variação na posição do HOMO foi bem mais significativa que a variação na posição do LUMO. Estes dois efeitos parecem corroborar com exatidão as previsões feitas na seção anterior. Para o fio NW5, em que ambas facetas são supostamente eletronicamente ativas nos estados de borda, obtivemos que com o radical adsorvido na superfície (001) simétrica houve uma variação do espaçamento HOMO-LUMO que, apesar de ser sensivelmente menor que a observada na faceta (111) do NW2, é condizente com nossas previsões anteriores. Para a impureza localizada na faceta (111) do NW5, contudo, a interpretação dos dados se mostra menos óbvia em face das discussões da seção 4.2. A variação da distância HOMO-LUMO foi ainda menor - menos que metade - do que a observada na faceta (001) enviesada, que é supostamente inativa. Notamos contudo que o fato de o $\Delta(\text{HOMO-LUMO})$ ser pequeno entre o fio pristino e o fio alterado pelo NH_2 não significa necessariamente acoplamento fraco entre o fio e o radical. Pode significar apenas o surgimento de um nível extremamente raso, característico de um bom acoplamento entre os estados eletrônicos dos dois sistemas. É possível fazermos uma simples análise de energias totais nos dois fios com o NH_2 nas duas superfícies, uma vez que o número de átomos de cada espécie sempre se mantém. Um acoplamento eletrônico mais efetivo entre o fio e o radical deve se manifestar como maior estabilidade, ou seja, ligações mais fortes entre os dois. Desta forma, obtemos que a diferença de energia total para o NW2 com o NH_2 na face (111) é 0.082 eV mais baixa que na face (001). Já para o NW5, a presença do NH_2 na faceta (001) resultou em uma energia total 0.05 eV mais baixa. Isso indica que no fio NW5 as diferenças nos acoplamentos foram mais sutis que no NW2, em que uma das facetas é eletronicamente inativa. Na seção seguinte discutiremos mais a fundo estas diferenças entre o NW2 e NW5.

	HOMO(eV)	LUMO(eV)	$\Delta(\text{HOMO-LUMO})(\text{em } \%)$
NH_2 (001) NW2	0.069	0.059	-0.54
NH_2 (111) NW2	0.146	0.054	-5.04
NH_2 (001) NW5	0.06	0.09	-1.65
NH_2 (111) NW5	0.05	0.046	+0.24

Tabela 4.2: Variações nas posições do HOMO e LUMO dos nanofios NW2 e NW5 medidas no ponto Γ em relação aos níveis de borda do fio pristino. Indicamos também a variação percentual no espaçamento HOMO-LUMO nos fios com as impurezas em relação aos fios pristinos. As porcentagens negativas indicam redução.

4.3. IMPUREZAS ADSORVIDAS: EFEITOS DE SUPERFÍCIE

Figura 4.7: PDOS em pequenas janelas de energia em torno dos estados de borda do menor fio NW2 em três situações distintas: No painel a), à direita, o fio pristino, com passivação de hidrogênio nas ligações pendentes nas superfícies. Nos painéis do topo da figura correspondem ao NW2 com um dos H na superfície (001) substituído por um radical NH_2 . No painel c), à esquerda, o NH_2 substitui um H da superfície (111). As curvas foram normalizadas pelo número de átomos em cada conjunto e associamos a unidade ao maior pico de PDOS dos átomos de *bulk* no VBM. Transladamos nosso zero de energia para este ponto. Indicamos as PDOS no HOMO e LUMO separadamente. Círculos vermelhos indicam as PDOS normalizadas dos átomos de Si, asteriscos verdes estão associados à PDOS dos átomos da superfície (111) enquanto quadrados azuis estão associados à superfícies (111). Os estados da impureza estão indicados por losangos marrons.

Na figura 4.7 mostramos os gráficos de PDOS para os estados de borda do fio NW2 em três situações distintas: o fio pristino (painel a), com o radical NH_2 adsorvido na faceta (001), que é eletronicamente inativa (painel superior, b) e com a impureza adsorvida na superfície ativa (111) (painel c).

Conforme vemos na figura 4.7, a perturbação na superfície (001) enviesada induzida pela adsorção do radical NH_2 praticamente não repercutiu no sistema como um todo. Os gráficos de PDOS do HOMO do fio puro (fig. 4.7 painel a) e com a impureza (fig. 4.7 painel b) são extremamente semelhantes. Tampouco

observamos sinais significativos associados à projeção do HOMO na impureza neste caso. O mesmo vale para o LUMO, nenhuma variação perceptível no perfil da PDOS surgiu. Por outro lado, ao adsorver o NH_2 na superfície eletronicamente ativa (111), não apenas o perfil da curva de PDOS do HOMO muda como um todo, como surge um pico extremamente pronunciado associado à projeção do estado no radical, comprovando as hipóteses da seção 4.2 sobre a relevância das diferentes facetas nas propriedades eletrônicas dos fios.

4.4 Densidade Local de Estados - Pontos quânticos abertos

As análises feitas na seção 4.3 comprovam as previsões da seção 4.2 no que diz respeito às superfícies ativas e inativas em um fio, no caso o NW2. Nesta seção procuraremos compreender em mais profundidade estes efeitos, bem como o que ocorre em sistemas como o NW5, em que todas superfícies são eletronicamente ativas. Na figura 4.8 mostramos isosuperfícies de densidade de carga do HOMO para os fios NW2 e NW5 com radicais adsorvidos em diferentes facetas.

Vemos na fig. 4.8 o rearranjo na densidade de cargas no sistema como um todo causada pela presença de uma perturbação na superfície. Observe que a única superfície eletronicamente inativa é a (001) do NW2, mostrada na fig. 4.8 a). Nota-se que neste caso, ao contrário dos demais, há uma região de depleção de carga entre o radical e o fio. Nos demais casos, fig. 4.8 b), c) e d), pelo contrário, há um significativo acúmulo de cargas em direção à impureza, indicado pela ocorrência da isosuperfície de maior densidade de carga, $2.0^{-4} e/\text{bohr}^3$, representada em azul claro.

Um questão importante, contudo, é qual o alcance que as perturbações induzidas nas superfícies pela adsorção de um radical exógeno tem no sistema como um todo. Ou seja, como estas perturbações propagam e evoluem ao longo do comprimento dos fios. Até aqui, em nossos fios há grande proximidade entre as impurezas e suas imagens, impedindo a visualização destes efeitos. Assim, aumentamos nossos sistemas consideravelmente ao longo dos eixos, de forma que as células unitárias agora contém 11 planos atômicos, e não apenas 4 como anteriormente. O número de átomos envolvidos subiu de 82 para 442 no caso do NW2 e de 90 para 486 no NW5. A distância entre uma impureza e sua imagem passou a cerca de 43.12 Å e 42.8 Å no NW2 e NW5, respectivamente. Para reduzir o custo computacional do cálculo de sistemas destas dimensões, reduzimos o conjunto de bases de DZP para SZP, sem permitir novas relaxações estruturais do fio. Efetuamos testes com sistemas de tamanhos intermediários com os dois

4.4. DENSIDADE LOCAL DE ESTADOS - PONTOS QUÂNTICOS ABERTOS

Figura 4.8: Isosuperfícies de carga por unidade de volume (e/bohr^3) do HOMO (ponto Γ) nos nanofios NW2 (topo) e NW5 (base). Em a) e d) o radical encontra-se adsorvido na faceta (001) e em b) e c) na faceta (111).

4.4. DENSIDADE LOCAL DE ESTADOS - PONTOS QUÂNTICOS ABERTOS

conjuntos de base, e verificamos que embora o gap eletrônico e a dispersão das bandas sejam alterados com esta mudança, características como o perfil de LDOS e PDOS, assim como propriedades de transporte eletrônico (a serem discutidas na sequência) não sofrem alterações significativas.

Nas figuras 4.9, mostramos as densidades locais de estados HOMO do NW5 assim aumentado com NH_2 em ambas facetas. Projetamos as isosuperfícies de carga da LDOS na superfície que contém a impureza, (001) (fig. 4.9 e) e (111) (fig. 4.9 f). Nas figuras 4.9 c) e d) mostramos projeções análogas em uma faceta do mesmo tipo que aquela onde as impurezas se encontram, mas que estão afastadas destas, para comparação das variações. Na fig. 4.9 a) e b) mostramos como selecionamos os planos descritos acima.

Observamos na figura 4.9 que o NH_2 adsorvido em ambas facetas gera perturbações significativas na distribuição de carga nas superfícies onde está adsorvido. No caso da superfície (111), fig 4.9 f), nota-se apenas uma concentração maior de carga nos 3 ou 4 primeiros planos atômicos vizinhos ao NH_2 . Isso é indicado sobretudo pelas isosuperfícies de carga, $0.9 \cdot 10^{-4} \text{ e/bohr}^3$, representada em vermelho na imagem, que surgem acima da impureza e evanescem ao se distanciar desta, como vemos na figura 4.9 f). No caso da superfície (001), contudo, parece ter havido uma deformação nas linhas de isosuperfície, além de um acúmulo de carga nas suas vizinhanças. Esta deformação pode ser em parte consequência da maior proximidade entre o radical e a superfície de projeção da LDOS no último caso em relação à superfície (111), mas a maior concentração de carga tem sua origem sobretudo nas diferenças das propriedades das superfícies apontadas pelas análises de PDOS na seção 4.2.

Na figura 4.10 observamos que a presença da impureza na superfície eletronicamente ativa do fio NW2, faceta (111), produz um efeito semelhante ao observado na figura 4.9 f). Há um acúmulo de carga em direção à impureza, indicado pelas isosuperfícies de carga $0.9 \cdot 10^{-4} \text{ e/bohr}^3$, representada em vermelho, que aparecem acima da impureza na figura. Na figura 4.11 mostramos a densidade local de estados de carga do HOMO projetada na superfície (001) do fio NW2 em três situações: a) fio pristino, b) NW2 com o radical adsorvido na faceta (001) e c), NW2 com o radical adsorvido na faceta (111). As perturbações na distribuição de carga nesta superfície foram em todos os casos bastante sutis e pontuais, ao contrário do observado nas figuras 4.9 e .

Estabelecemos nas análises acima que um radical, no caso o NH_2 , quando adsorvidos em facetas eletronicamente ativas dos fios, é capaz de gerar perturbações que se propagam por ao menos 3 ou 4 planos atômicos na distribuição de cargas em suas superfícies. Resta saber como os estados moleculares, discretos, do radical se acoplam ao contínuo de estados existente ao longo dos eixos dos fios. Nas

4.4. DENSIDADE LOCAL DE ESTADOS - PONTOS QUÂNTICOS ABERTOS

figuras 4.12, 4.13, 4.14 e 4.15 mostramos gráficos da LDOS do HOMO nos fios NW5 e NW2, respectivamente, de maneira análoga ao feito nas figuras anteriores, 4.9 e 4.10, mas agora a projeção é feita em um plano contendo a impureza e paralelo à superfície na qual esta se encontra adsorvida. Vemos assim nas imagens 4.12, 4.13, 4.14 um forte acoplamento dos estados moleculares - e portanto discretos - do NH_2 com estados de superfície do fio, que formam um contínuo. Esta combinação dá origem a sistemas definidos como pontos quânticos abertos, ou *open quantum dots* [55]. Discutiremos estes sistemas mais a fundo na seção

Figura 4.9: a) e b) Seção transversal do NW5 mostrando como selecionamos os planos para projetar a LDOS. Em c) mostramos as isosuperfícies de carga projetadas na faceta (001) afastada da impureza e em e) na faceta (001) em que a impureza está adsorvida. Analogamente para d) e f) com relação à faceta (111). A legenda é a mesma da fig 4.8 e apenas o ponto Γ da zona de Brillouin foi considerado.

4.4. DENSIDADE LOCAL DE ESTADOS - PONTOS QUÂNTICOS ABERTOS

seguinte. Por fim, notamos na figura 4.15 que na superfície (001) inativa não houve o mesmo acoplamento efetivo entre os estados da impureza e o contínuo de estados do fio.

Figura 4.10: Isosuperfícies de carga projetadas na faceta (111) do fio NW2 com o NH_2 adsorvido na mesma superfície onde a LDOS foi projetada. A legenda é a mesma da fig. 4.8 e apenas o ponto Γ da zona de Brillouin foi considerado.

Figura 4.11: Isosuperfícies de carga projetadas na faceta (001) do fio NW2 a) pristino, b) com o NH_2 adsorvido na mesma superfície onde a LDOS foi projetada e c) com o NH_2 adsorvido na faceta (111). Os círculos amarelos indicam a posição do radical. A legenda é a mesma da fig 4.8 e apenas o ponto Γ da zona de Brillouin foi considerado.

4.4. DENSIDADE LOCAL DE ESTADOS - PONTOS QUÂNTICOS ABERTOS

Figura 4.12: Densidade local do estado HOMO do nanofios NW5 projetada em planos contendo a impureza na (001). A legenda das isosuperfícies está dada na fig. 4.8

4.4. DENSIDADE LOCAL DE ESTADOS - PONTOS QUÂNTICOS ABERTOS

Figura 4.13: Densidade local do estado HOMO do nanofios NW5 projetada em planos contendo a impureza na superfície (111). À direita nas imagens mostramos os planos de projeção da LDOS. A legenda das isosuperfícies está dada na fig. 4.8

4.4. DENSIDADE LOCAL DE ESTADOS - PONTOS QUÂNTICOS ABERTOS

Figura 4.14: Densidade local do estado HOMO do nanofios NW5 projetada em planos contendo a impureza e paralelo à superfície (111). À direita nas imagens mostramos os planos de projeção da LDOS. A legenda das isosuperfícies está dada na fig. 4.8

Figura 4.15: Densidade local do estado HOMO do nanofios NW5 projetada em planos contendo a impureza e paralelo à superfície (001). A legenda das isosuperfícies está dada na fig. 4.8

4.5 Transporte eletrônico

Seguindo as constatações das seções anteriores, efetuamos cálculos de transporte nos fios como a verificação mais direta dos efeitos de perturbações superficiais sobre suas propriedades eletrônicas. A presença da impureza nas superfícies ativas dos fios forma um poço de potencial que tanto pode aprisionar como defletir estados quânticos contínuos do sistema. Em alguns casos isso gera efeitos que lembram ressonância de Fano, conforme veremos a seguir. Na imagem 4.16 mostramos curvas de transporte para o NW2 com o NH_2 adsorvido na faceta (001) (em azul) e na faceta (111), em vermelho. A linha sólida preta indica a transmitância de um fio infinito sem impurezas, utilizado em nossos cálculos como eletrodos. No primeiro platô dos níveis ocupados (abaixo de -6.2 eV) não notamos diferenças significativas entre as curvas azul, associada ao NW2 com a impureza na faceta (001), e a curva negra. Por outro lado, na curva vermelha nota-se uma queda de transmitância bastante estreita e localizada, e uma segunda queda no segundo platô de mesmas características. Ambos estes efeitos tem perfil de ressonâncias de Fano, que são justamente indicativos de acoplamento forte de estados discretos altamente localizados com um contínuo de estados deslocalizados em todo o sistema. Olhando as estruturas de banda Kohn-Sham incluídas na figura 4.16, vemos que as quedas de transmitância observadas no NW2 com o radical adsorvido na faceta (111) estão associadas a espaçamentos entre os níveis eletrônicos na estrutura de bandas. Por outro lado, estes níveis se cruzam na estrutura de bandas do NW2 com o NH_2 na faceta (001), como indicado no topo da figura 4.16, estrutura de bandas em azul.

Se a ocorrência dos vales estreitos de transmitância observados para o NW2 com o radical na sua superfície ativa está associada à repulsão de níveis eletrônicos que se cruzam quando a impureza está adsorvida na superfície (001), isso indica que houve no primeiro caso maior mistura dos estados do NH_2 com os estados do fio. Isso porque estados de natureza semelhante, ou mesma simetria, tendem a se repelir e afastar. Em um trabalho recente [47], demonstrou-se que em sistemas dopados, em particular unidimensionais como nanotubos de carbono, a existência de um potencial periódico gera *mini-gaps* na estrutura de bandas, que contudo não tem significado físico, pois desaparecem quando a aproximação de supercélula é suprimida através de cálculos com funções de Green. Apesar de nossas estruturas de bandas mostradas em 4.16 terem sido obtidas com a presença de um potencial periódico associado à impureza, comparamos duas situações análogas observando os vãos entre estados em um caso e não no outro. Além disso, a distância entre nossas impureza é bastante elevada, cerca de 43 Å.

Não obstante as considerações acima, na figura 4.17 mostramos gráficos de

4.5. TRANSPORTE ELETRÔNICO

densidade de estados projetada nos átomos das superfícies (001) (em azul) (111), em vermelho, e do radical NH_2 , em verde, no fio NW2, calculadas com formalismo de funções de green, portanto sem o uso de condições periódicas de contorno (PBC, da sigla em inglês). Nota-se que é clara a maior presença e maior peso de estados associados à impureza próximo ao topo da banda de valência quando o NH_2 está adsorvido na superfície (111) (base da figura 4.17) do que na superfície (001) (topo da fig. 4.17). Não apenas isso, mas também notamos a ocorrência de picos extremamente pronunciados e estreitos coincidindo com as duas primeiras quedas de transmitância na figura 4.16, que identificamos com ressonância de Fano. Há um terceiro pico na PDOS associado ao NH_2 , mais profundo em energia e largo que os dois primeiros, que se relaciona à queda de transmitância no terceiro platô da figura 4.16. Note que esta queda de transmitância também é mais larga que as demais, indicando a presença de um poço potencial mais profundo.

Por fim, na figura 4.18 mostramos as curvas de transmitância e as estruturas de níveis Kohn-Sham para o fio NW5 com as impurezas adsorvidas em suas duas superfícies. Utilizamos o mesmo mapa de cores das imagens anteriores: a transmitância e estrutura de bandas do NW5 com o NH_2 na superfície (001) é representada em azul e na face (111) é representada em vermelho, enquanto a transmitância do eletrodo é indicada pela linha negra sólida. No primeiro platô dos estados ocupados (abaixo de 5.9 eV) notamos poucas diferenças entre as duas superfícies. No detalhe da figura vemos, contudo, que há uma pequena oscilação na transmitância em ambos os casos que tem característica de ressonância de Fano. Nas estruturas eletrônicas indicadas na base da figura 4.18 vemos um pequeno espaçamento entre o último e penúltimo estados ocupados no final da zona de Brillouin, na mesma região de energia que esta pequena oscilação. Há uma segunda queda na transmitância para o NW5 com o NH_2 na face (001), bastante tênue, em cerca de -6.1 e outra mais profunda em energia e bastante mais intensa, no segundo platô de transmitância, pouco acima de -6.3 eV. Na estrutura de bandas do NW5, base da fig 4.18, nota-se que estas quedas também correspondem há *mini-gaps*.

Em conclusão, vemos que em termos gerais, e sobretudo nos estados no entorno do gap do fio NW5, as diferenças na transmitância do sistema com o radical adsorvido em diferentes facetas são muito tênues, mesmo em comparação com o fio pristino. Isso é muito diferente do que foi observado para o fio NW2, que possui apenas uma faceta eletronicamente ativa, a (111). Neste caso houve o surgimento de sensíveis quedas de transmitância com estruturas que se assemelham à ressonâncias de Fano. A explicação para este efeito é que a presença de duas superfícies ativas no fio tem como efeito “diluir” a relevância de cada uma delas individualmente nos estados de borda e portanto o efeito de uma perturbação

em qualquer uma delas no sistema como um todo é menos intenso que quando há apenas uma superfície ativa nos estados de borda. Como consequência, o acoplamento de uma impureza em um sistema assim, nanofio NW5, é menos intenso que na faceta ativa do nanofio NW2. Os níveis moleculares ficam menos localizados e a ocorrência de ressonância tipo Fano é reduzido. Estas constatações tem grande relevância para o uso destes materiais em dispositivos como sensores eletrônicos.

4.6 Sumário do capítulo

Demonstramos que as variações nas propriedades eletrônicas dos Si NWs das diferentes famílias apresentadas no capítulo anterior são devidas mais a efeitos de superfície do que à variações na tensão interna das ligações atômicas em cada fio. A conformação dos átomos de superfície faz com que estas possam ser tanto extremamente ativas na formação dos estados de borda como quase inertes, e estas diferenças são ditadas sobretudo pela existência de ligações entre os átomos de caroço e os de superfície alinhadas ao longo do eixo dos fios. A importância da orientação das ligações entre os átomos é causada pelo confinamento quântico das funções de onda do sistema nas direções perpendiculares ao eixo do fio, que resulta em uma elevação da energia de estados associados à estas ligações. Desta forma, o comportamento das superfícies de nanofios semicondutores podem ser previstos com base em nossas análises independentemente da direção de crescimento ou dos elementos constituintes dos fios.

Para testar as previsões descritas acima, feitas com base na PDOS de nanofios prístinos, investigamos o efeito nas suas estruturas eletrônicas causado por perturbações nas suas diferentes superfícies pela adsorção de um radical NH_2 . Análises de PDOS, energia total e LDOS corroboraram as constatações anteriores. Cálculos de transporte eletrônico indicam, contudo que a presença de diferentes superfícies ativas nos estados de borda dos fios tem o efeito de diluir o impacto de perturbações em uma delas no sistema, como um todo. Isso indica que fios do tipo NW1 e NW2 são potencialmente mais eficientes para serem usados como sensores do que fios dos tipos NW3, NW4 e NW5.

Figura 4.16: No centro: curvas de transmitância do NW2 com um radical NH_2 adsorvido na superfície inativa (001) (azul) e na superfície ativa (111) (vermelho). Acima e abaixo mostramos a estrutura de níveis Kohn-Sham, calculadas com um conjunto de bases SZP, do NW2 com a impureza nas facetas (001) e (111), respectivamente.

Figura 4.17: Densidade de estados projetada sobre os átomos das superfícies (001) (azul) e (111) (vermelho) e sobre o radical NH_2 adsorvido nas facetas (001) (acima) e (111) (abaixo) do fio NW2.

Figura 4.18: No topo, curvas de transmitância do NW5 com um radical NH_2 adsorvido na superfície (001) (azul) e na superfície (111) (vermelho). Abaixo mostramos a estrutura de níveis Kohn-Sham, calculadas com um conjunto de bases SZP, do NW5 com a impureza nas facetas (001) e (111) em azul (círculos preenchidos) e em vermelho (quadrados vazios), respectivamente.

Capítulo 5

Efeitos de confinamento e superfície na dopagem tipo p e tipo n em Nanofios de Si

5.1 Motivação

Em física e engenharia, no que diz respeito às propriedades eletrônicas dos materiais, estes são divididos entre metais, isolantes e semicondutores. Metais são claramente identificados pela presença de uma superfície de Fermi, que define uma separação infinitesimal em energia entre estados eletrônicos ocupados e vazios. A consequência dessa propriedade é a bem conhecida capacidade dos metais de facilmente conduzirem eletricidade. Já entre semicondutores e isolantes, a diferença é basicamente o tamanho do vão de energia que existe entre seus estados eletrônicos ocupados e os vazios, sendo muito maior nos últimos que nos primeiros. Nesta região de energias proibidas entre o topo da banda de valência (VBM), totalmente ocupada, e o fundo da banda de condução (CBM), que é totalmente vazia, não podem haver estados eletrônicos, de forma que são necessárias energias relativamente altas para se promover elétrons dos níveis ocupados para os vazios. No caso de semicondutores, estas energias são da ordem de 0.67 eV para o germânio ou 1.12 eV no caso do silício. Há ainda ligas semicondutoras ou semicondutores compostos, como o arseneto de gálio (GaAs), o fosfeto de índio e o arseneto de índio (InAs) cujos gaps de energia são 1.4 eV, 1.3 eV e 0.35 eV, respectivamente. Em isolantes típicos, como o diamante, o gap de energia chega a 5.5 eV. Vê-se portanto que a diferenciação entre semicondutores e isolantes nestes termos é um tanto vaga. Possivelmente a maneira mais precisa

5.1. MOTIVAÇÃO

de se diferenciar semicondutores de isolantes é através da corrente elétrica que excitações térmicas podem gerar em um dado material à temperatura ambiente. Na ref. [39] define-se que em semicondutores a resistividade à temperatura ambiente varia entre 10^{-3} e $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$, enquanto em metais e isolantes estas podem ser $10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ e $10^{22} \Omega \cdot \text{cm}$, respectivamente.

Semicondutores são a base de toda a indústria de eletrônicos. Contudo, a ampla maioria das aplicações tecnológicas destes materiais tem como pré-condição a possibilidade de se inserir neles portadores de carga livres, nos moldes dos que existem nos metais, para que haja um certo nível de corrente elétrica. O processo de dopagem de semicondutores é de fato uma das mais importantes técnicas de tratamento destes materiais e consiste em geral na incorporação de pequenas quantidades de elementos exógenos ao semicondutor. Estas impurezas, ou dopantes, em geral possuem na sua camada de valência um elétron a mais ou a menos que o material “anfitrião” (ou *host*, em inglês). Isso ocasiona o surgimento de um elétron livre na banda de condução do material *host*, caso no qual a impureza é denominada “doadora” ou tipo n, ou um elétron faltante, denominado buraco, na sua banda de valência, sendo a impureza neste caso chamada “aceitadora” ou tipo p. Em ambos os casos, estas cargas em excesso podem se propagar pelo material, havendo portanto corrente elétrica. O primeiro requisito de um bom dopante é que sua estrutura eletrônica seja tal que o custo energético para se promover um de seus elétrons de valência para a banda de condução do material anfitrião seja baixo, ou, no caso de impurezas aceitadoras, que seja fácil promover um dos elétrons da banda de valência do semicondutor para a nuvem eletrônica do dopante, gerando assim um buraco na banda de valência. Quando estas condições se verificam, temos “impurezas rasas”, em oposição à impurezas profundas.

No caso do silício, um elemento que funciona como doador raso é o fósforo, com camada de valência $3s^2 3p^3$, enquanto o boro, com camada de valência $2s^2 2p^1$ comporta-se como um aceitador raso. Desta forma, é natural a escolha destes elementos para se dopar nanofios de silício. De fato, diversos trabalhos experimentais [27, 56, 57, 58, 59] conseguiram a dopagem efetiva de nanofios de silício com B e P, alcançando condutâncias em níveis metálicos [27]. Por outro lado, investigações teóricas parecem apontar que não apenas as energias para incorporação destes dopantes em fios de Si são sensivelmente maiores do que no cristal, mas também que nos fios tanto boro quanto fósforo teriam uma grande tendência a serem segregados na superfície, onde se combinariam a defeitos do tipo ligações pendentes que os tornariam eletronicamente inativos [28, 29].

No presente capítulo faremos uma investigação das origens dessa dicotomia entre os resultados experimentais e os teóricos. Nossas análises mostram que

as segregação das impurezas nas superfícies e sua tendência a se recombinarem com defeitos tipo ligações pendentes na superfície ou interface SiO₂ dos fios é uma consequência do extremo confinamento dos sistemas previamente estudados [28, 29, 30]. Em estruturas de tamanho mais realista este efeito é rapidamente minimizado, havendo dopantes distribuídos de maneira bastante uniforme pelo interior e superfícies dos fios. Mostraremos ainda que em fios de dimensões muito reduzidas, o confinamento faz com que os estados de impurezas sejam profundos, mas novamente ao alcançarmos diâmetros de 3 nm ou mais o caráter raso das impurezas é recuperado. Por fim, demonstraremos que as diferenças nas conformações atômicas em diferentes superfícies resultam em diferenças nas propriedades eletrônicas dos dopantes nelas incorporados[46].

5.2 Metodologia

Para estes cálculos, utilizamos os fios NW2-a, NW5 e NW2-b, descritos na tabela 3.1 no capítulo 3 e representados na figura 5.1. Dois destes, NW2-a e NW5 tem diâmetros relativamente pequenos, de 11 Å e 12 Å, respectivamente. A diferença básica entre estes dois fios está na conformação das superfícies (001), que no primeiro está na conformação enviesada, enquanto no segundo está na fase simétrica. O terceiro fio, NW2-b, tem os mesmos tipos de facetas que NW1, mas seu diâmetro é cerca de duas vezes maior, cerca de 23 Å. Em todos os casos, as ligações pendentes dos Si superficiais foram passivadas com hidrogênio, exceto quando estudamos defeitos tipo ligações pendentes. Nossas supercélulas são formadas por 4 planos alinhados ao longo da direção $\langle 110 \rangle$, contendo 80, 88 e 216 átomos para NW2-a, NW5 e NW2-b, respectivamente. Ou seja, dobramos as supercélulas em relação aos fios prístinos descritos no capítulo 3. Analisamos apenas uma impureza por célula unitária, cujas distâncias mínimas para suas imagens foram de 7.84 Å para o NW2-b e o NW5 e 7.78 Å para o NW2-a. Estes parâmetros de rede foram otimizados para os fios sem dopantes, conforme discutido no capítulo 3. Para efeitos de comparação, estudamos ainda cristais de Si compostos por 64 átomos dopados com boro e fósforo. A menor distância entre uma impureza e sua imagem, nestes casos, era de cerca de 11 Å. Utilizamos cálculos DFT [34, 35] com o potencial de troca e correlação na aproximação GGA na implementação PBE [38]. Tratamos os potenciais de caroço com pseudo-potenciais não locais [43] e os orbitais de Kohn-Sham expandidos em termos de uma base localizada DZP [40], como implementada no pacote siesta[41, 42]. Mais detalhes foram dados na seção de metodologia do capítulo 3. Em cálculos de estruturas contendo ligações pendentes, efetuamos correções de BSSE. Para amostragem da zona de Brillouin, um conjunto de (1x1x5) pontos foi

Figura 5.1: Seção transversal dos nanofios de Si utilizados para investigar impurezas de B e P. Nanofios NW2-a e NW5 possuem diferentes tipos de superfícies $\langle 001 \rangle$ (di-hidrogenadas), e diâmetros de 11 e 12 Å. O fio NW2-b possui superfícies idênticas ao NW2-a, mas tem 23 Å de diâmetro. Em verde indicamos os sítios substitucionais analisados, juntamente com números. Átomos de Si estão representados em vermelho e de H em branco. Consideramos apenas uma impureza por célula unitária.

utilizado, onde a direção z corresponde ao eixo do fio. As estruturas foram relaxadas utilizando-se o algoritmo de gradiente conjugado até que as forças residuais estivessem abaixo de 0.025 eV/Å. Utilizamos ainda o método de supercélula com condições periódicas de contorno, garantindo que as dimensões da supercélula nas direções perpendiculares aos eixos dos fios fossem grandes o bastante para suprimir a interação entre os fios e suas imagens. Por fim, um *cutoff* de 200 Ry foi utilizado para a definição do malha espacial para representar as densidades de carga do sistema.

5.3 Energias de formação e estruturas eletrônicas

A primeira questão a ser respondida em nossa análise diz respeito aos sítios mais favoráveis para a incorporação das impurezas de B e P substitucionais. Em [28, 29] reportou-se que estes sítios são superficiais, com as impurezas tendendo a ficar com coordenação inferior a quatro, ou subsuperficiais [30] quando não há defeitos tipo ligações pendentes (D.B) nas superfícies. Outro ponto pertinente é como as energias de formação variam para sistemas de dimensões maiores, uma vez que em ambas referências [28, 29, 30] estudaram-se apenas fios de diâmetros de no máximo 16 Å.

Para inferirmos com base nos nossos cálculos de energia total qual das situações indicadas na figura 5.1 é energeticamente mais provável, utilizamos as expressões 5.1 para cálculo da energia de formação em impurezas substitucionais (E_S):

$$E_S = E_d - E_p + \mu_{Si} - \mu_x + n * \mu_H, \quad (5.1)$$

onde E_d e E_p representam as energias totais dos sistemas dopado e puro, respectivamente, e μ_x representa o potencial químico dos átomos de Si, B, P ou H, com n representando o total de átomos de H removidos. Utilizamos o material cristalino para obter o potencial químico do silício. Para o hidrogênio, utilizamos a molécula de H_2 . Uma vez que fornecemos apenas energias de formação relativas ao sítio mais favorável tanto para dopagem com B como com P, não foi necessário obter o potencial químico destas impurezas.

Para sítios superficiais, estudamos o efeito de se diminuir a coordenação dos dopantes de 4 para 3 (superfícies (001) e (111)) e 2 (apenas na superfície (001)). Estudamos ainda o caso de um B substitucional no centro dos fios com uma ligação pendente (D.B.) na superfície.

Ao contrário do que foi apontado na ref. [30] a posição 2 não foi a energeticamente mais favorável para fios totalmente passivados, mas sim a posição 3. Removendo-se um dos átomos de H ligados ao boro a energia de formação neste sítio caiu mais ainda, sendo a mais baixa dentre todas as configurações investigadas para o NW2-a. A impureza também tri-coordenada na superfície (111) do fio NW2-a (sítio 4+D.B.) apresentou energia de formação 0.55 eV mais alta que o sítio 3+D.B. Na superfície 5 do NW5, o complexo B+D.B. resultou em um custo energético 0.45 eV maior que a configuração sítio 3+D.B. Para entendermos as origens destas variações na energia de formação de defeitos tri-coordenados em superfícies distintas, efetuamos cálculos rígidos, em que removemos um dos hidrogênios ligados ao boro sem permitir que a estrutura se rearranjasse. Isso nos

5.3. ENERGIAS DE FORMAÇÃO E ESTRUTURAS ELETRÔNICAS

Tabela 5.1: Energias de formação relativas (eV), com respeito ao mínimo global (sítio 3 com um D.B.) de impurezas de B em diferentes sítios substitucionais nos Si NWs da Fig. 5.1. Posições superficiais com um e duas ligações pendentes D.B. também foram analisadas (ver texto).

Localização	fio	totalmente passivado	com um D.B.	com dois D.Bs.
1	NW2-a	0.64	0.82/1.38 ¹	—
	NW5	0.39	—	—
	NW2-b	0.27	—	—
2	NW2-a	0.47	0.65 ²	—
3	NW2-a	0.34	0.0	1.80
	NW2-b	0.21	0.02	—
4	NW2-a	0.51	0.55	—
5	NW5	0.42	0.45	2.18

¹ O primeiro (segundo) valor se refere a situação onde o D.B. está presente na superfície $\langle 001 \rangle$ ($\langle 111 \rangle$).

² O D.B. está na faceta (111).

dá uma medida da energia de ligação dos átomos de H às impurezas separadamente dos efeitos de relaxação estrutural na energia total dos sistemas. Dessa forma, obtivemos que para os sítios 5 no fio NW5 e 4 no NW2-a, as energias de ligação H-B são, respectivamente, 0.7 e 0.6 eV, enquanto no sítio 3 do NW2-a essa mesma energia é de apenas 0.2 eV. Após efetuar a relaxação estrutural nos sistemas, as reduções nas energias totais foram em todos os casos entre 0.6 e 0.7 eV. Portanto, a grande diferença de energia de formação observada para o átomo de B localizado nos sítios 4 e 5 em relação ao sítio 3 se deve a grande tensão existente em superfícies (001) *canted*, ocasionada pela repulsão eletrostática entre os átomos de hidrogênio que é aliviada pela remoção de um destes átomos. Por outro lado, a energia de ligação dos hidrogênios com a rede de átomos subjacente (Si ou B) nesta conformação superficial é mais baixa que nas demais. No caso de superfícies de cristais de Si, conforme discutido no capítulo anterior, esta é a única conformação possível, por considerações de isotropia e da pequena influência de efeitos de borda. Contudo, no caso de fios, a conformação simétrica da superfície (111) indicada em NW5 não é apenas possível, mas de acordo com observações experimentais [24] é de fato mais estável que a *canted*.

Quanto a impurezas localizadas no interior das estruturas, é interessante notar que no centro do fio NW5 a energia de formação caiu cerca de 0.25 eV, ou 40%, em relação ao centro do fio NW2-a (sítio 1). De fato, a energia de formação na posição central do NW5 foi mais baixa que no sítio superficial 5 do mesmo fio. Como NW2-a e NW5 diferem apenas na maneira como suas superfícies são

5.3. ENERGIAS DE FORMAÇÃO E ESTRUTURAS ELETRÔNICAS

construídas, essa variação nas energias de formação da impureza no sítio central indica a relevância dos estados de superfície nas propriedades eletrônicas dos fios como um todo, conforme já havíamos discutido no capítulo anterior e na referência [26]. Outra constatação interessante com relação aos dados apresentados na tabela 5.1 diz respeito a energia de formação do defeito no centro do fio totalmente passivado e quando há uma ligação pendente em um dos silícios na superfície. Entre estes casos houve uma variação na energia de formação de 0.64 eV para 0.82 eV, respectivamente. Calculamos a energia de formação de um D.B. na superfície (001) de um fio sem impurezas e obtivemos 1.13 eV. Como a energia de formação dos dois defeitos juntos é bastante inferior aos 1.77 eV correspondentes a soma das energias de formação de cada defeito individualmente, concluímos que há grande interação entre os dois defeitos, o que é comprovado pela análise da estrutura eletrônica indicada na figura 5.2. No caso do fio dopado sem defeitos tipo D.B. na sua superfície, surge um nível semi-preenchido próximo ao topo da banda de valência (VBM), fig. 5.2 a), como se esperaria para um sistema dopado com uma impureza aceitadora rasa. Quando há um D.B. na superfície, não há estados semi-preenchidos; os estados de impureza ficam completamente preenchidos e surge um estado vazio, profundo na região do gap de energia do fio, fig. 5.2 c). A análise de PDOS mostra que este estado vazio na região do gap do fio tem característica sobretudo do silício onde o D.B. foi criado, fig. 5.2 d). Isso mostra que há grande transferência de carga entre o dopante e o D.B, ou seja, os defeitos se compensam. Portanto, conforme notado na ref. [28, 29], a presença de ligações pendentes é deletéria para efeitos de dopagem tipo p em nanofios, sobretudo ultra-finos ($d < 2$ nm).

Com relação à variação nas energias de formação dos defeitos nos fios quando se ampliam suas dimensões, observamos que tanto para o NW2-a quando no NW2-b a posição energeticamente mais favorável é o sítio 3 em conjunção com o D.B. Contudo, a adição de uma ligação a mais com um H neste caso resultou em um custo energético de 0.19 eV no fio maior, enquanto no fio menor este custo foi de 0.34 eV. Ou seja, um decréscimo de cerca de 44%. Com relação ao sítio central nos fios NW2-a e NW2-b, a energia de formação relativa passou de 0.64 eV para 0.27 eV, respectivamente. Assumindo-se que este padrão se mantenha, pode-se concluir que em fios de diâmetros superiores a algo como 3 nm haverá uma distribuição bastante uniforme de dopantes nos diferentes sítios substitucionais dentro dos fios. Esta discrepância de quase 1 eV demonstra que há grande interação entre o defeito na superfície e a impureza no centro do fio. Na figura 5.2 este efeito é demonstrado.

Na tabela 5.2 indicamos as energias de formação de impurezas de fósforo nos fios e no cristal de Si. A primeira constatação é que há uma maior preferência para se formar complexos entre a impureza e o D.B. neste caso do que na dopagem

5.3. ENERGIAS DE FORMAÇÃO E ESTRUTURAS ELETRÔNICAS

Figura 5.2: Estrutura de bandas Kohn-Sham do NW2-a com uma impureza de B localizada na posição 1 (Fig. 5.1). a) Não há ligações pendentes no fio em c) Há um D.B. na superfície $\langle 001 \rangle$. Níveis ocupados estão indicados por círculos azuis enquanto os vazios são indicados por losangos vermelhos. Quadrados verdes representam estados semi-preenchidos. Em b) e d) mostramos as imagens de DOS (linhas sólidas pretas) e PDOS no átomo dopante (linha vermelha pontilhada). A linha verde tracejada em d) é a PDOS no Si onde o D.B. está presente.

Tabela 5.2: Energias de formação relativas (eV), com respeito ao mínimo global (sítio 3 com um D.B.) de impurezas de P em diferentes sítios substitucionais nos Si NWs da Fig. 5.1. Posições superficiais com um e duas ligações pendentes D.B. também foram analisadas (ver texto).

Localização	fio	totalmente passivado	com um D.B.	com dois D.Bs.
1	NW2-a	1.06	—	—
	NW2-b	0.79	—	—
3	NW2-a	1.31	0.0	0.89
	NW2-b	1.17	0.09	—
4	NW2-a	1.04	0.15	—
5	NW5	1.25	0.22	1.28

5.3. ENERGIAS DE FORMAÇÃO E ESTRUTURAS ELETRÔNICAS

com boro. A superfície com o sítio mais favorável para incorporação do fósforo é a (111) caso a configuração tetra-coordenada seja mantida, embora neste caso as energias de formação nas demais superfícies sejam semelhantes. Se considerarmos conformações tri-coordenadas para o átomo de fósforo, o sítio 3 na superfície (001) torna-se levemente mais estável dentre todas as demais possibilidades, assim como havíamos obtido no caso de dopagem com boro. Contudo, as diferenças nas energias de formação de complexos P+D.B. em diferentes superfícies são sistematicamente mais próximas entre si do que no caso de dopagem tipo p. Aumentando-se o diâmetro do fio, a diferença nas energias de formação (relativas ao mínimo global) entre o sítio 3 di e mono-hidrogenados caiu de 1.31 eV no NW2-a para 1.08 eV no NW2-b, ou seja, cerca de 18%, o que é significativamente menos que o observado no caso de dopagem com boro. A energia de formação da impureza localizada no centro do fio NW2-b diminuiu cerca de 0.37 eV em relação ao centro do NW2-a. Assim, a diferença na energia de formação da impureza localizada no centro do fio sem ligações pendentes na sua superfície e a impureza tri-coordenada localizada no sítio 3 (P+D.B.) caiu de 1.06 eV para 0.7 eV; uma redução de quase 34%. Embora estas variações no custo energético de incorporação da impureza em diferentes sítios e conformações para dopagem com fósforo sejam sistematicamente mais elevados que no caso da dopagem com boro, em ambos casos as tendências são as mesmas e apontam para distribuições uniformes de dopantes nos fios conforme suas dimensões aumentam e a redução da importância de complexos impureza + D.B. que aprisionam o elétron ou buraco introduzidos nos sistemas pelos dopantes.

Análises efetuadas em nanocristais (NC) de Si dopados com boro indicam que estas impurezas tendem a ocupar posições mais próximas às superfícies [60, 61, 62], enquanto no caso de sistemas dopados com fósforo sítios internos são mais prováveis. Contudo, reduzindo-se as dimensões dos Si NCs observa-se uma transição na qual sítios internos e sítios próximos às superfícies passam a ser equiprováveis [62]. Nos casos de nanocristais dopados, o efeito de ligações pendentes não foi investigado. Estas constatações estão em acordo com os dados da tabela 5.2. Estes resultados podem ser racionalizados levando-se em conta que há três efeitos principais que concorrem na incorporação destas impurezas nos sistemas em questão: I) O tamanho dos átomos de Si é muito mais próximo dos átomos de P do que de B. Desta forma, a incorporação deste último elemento acarreta muito mais distorções estruturais que o primeiro. Próximo às superfícies o custo energético para se acomodar estas distorções é mais baixo. II) boro pode apresentar hibridização nos tipos sp^2 e sp^3 , como carbono, dependendo se está em um ambiente tri ou tetra-coordenado, respectivamente. Fósforo por outro lado, assim como o silício, por causa da maior diferença de energia entre os orbitais 3s e 3p, só apresenta hibridização sp^3 . De fato, observa-se nos

fios dopados com ambos elementos em configurações tri-coordenadas que o boro adota uma conformação bastante planar, enquanto o fósforo segue tetragonal, com um dois elétrons não pareados ou *lone pair* apontando para fora do fio. III) Nas superfícies, os estados de defeito se tornam mais distorcidos do que no centro do sistema devido às assimetrias no potencial eletrostático do ambiente em que estão inseridos [62]. Contudo, quando as dimensões do sistema são muito reduzidas, o ganho energético devido à maior simetria local da região central é menos significativo. Desta forma, concluímos que sítios superficiais devem ser mais propensos a incorporar átomos de B do que de P, devido a I), mas há uma contrapartida a esta tendência dada pelo efeito III). De fato, resultados recentes por técnicas *ab-initio* demonstraram que mesmo em cristais de Si com superfícies Si(100)(2x1):H dopados com boro, simulados por *slabs* compostos por 6 e 8 planos atômicos, sítios internos apresentam energia de formação mais baixa que sítios superficiais[63]. Não há grande variação na probabilidade de incorporação de impurezas de fósforo em conformação tetra-coordenada em sítios internos ou superficiais devido a I), mas conformações tri-coordenadas (complexo P+D.B.) neste caso seguem sendo mais favoráveis por causa do efeito II). Aumentando-se as dimensões do sistema em questão, contudo, o efeito III) passa a ser relevante, favorecendo a incorporação de átomos de fósforo em sítios centrais da nanoestrutura. Vemos portanto que as conclusões da Ref. [28, 29] de que os complexos impureza+D.B. dominariam o sistema dopado é válida apenas para sistemas com alto confinamento e prevemos portanto que no caso de nanofios de diâmetros a partir de 3nm haverá uma distribuição relativamente uniforme de impurezas em seus interiores e superfícies.

5.4 Natureza dos níveis de impureza

Conforme mencionado na introdução do presente capítulo, tanto boro como fósforo são impurezas rasas em cristais de silício. De fato, conforme mostrado na figura 5.2 observamos um nível semi-preenchido próximo ao topo da banda de valência nos fios dopados com B e analogamente, próximo à base da banda de condução para fios dopados com fósforo para todos os casos em que as impurezas estavam em configurações tetragonais. Contudo, a teoria do funcional da densidade não foi projetada para otimizar o espectro de quase-partícula obtido pelos auto-valores Kohn-Sham, mas sim a energia total do sistema. Dessa forma, pouco se pode dizer sobre as características destes dopantes nos fios de silício com base na posição do estado de impureza nas suas estruturas de bandas. Desta forma, calcula-se o cruzamento entre as energias de formação dos estados de carga $\epsilon(-/0)$ e $\epsilon(0/+)$ em função do potencial químico eletrônico [64]. Estas

5.4. NATUREZA DOS NÍVEIS DE IMPUREZA

quantidades nos dão uma medida da energia necessária para se ionizar um sistema através da adição ou remoção de uma carga. Outra quantidade indicativa da natureza de uma impureza em um sistema qualquer é a energia de Mott Hubbard U , que é definida como a diferença entre as energias de afinidade e ionização do sistema. Estas grandezas são calculadas com base nas expressões 5.2 e 5.3:

$$U = E^+ + E^- - 2E^0 \quad (5.2)$$

$$\epsilon(q/0) = E^q - E^0 + q * \epsilon_x \quad (5.3)$$

onde E^q é a energia total do estado de carga q (que pode ser +1 ou -1) e ϵ_x pode ser a energia do topo da banda de valência (para $q=-1$) ou a base da banda de condução (para $q=+1$) do fio pristino.

Na tabela 5.3 reportamos os valores de U e $\epsilon(-/0)$ (dopagem com B) e $\epsilon(0/+)$ (dopagem com P) para as impurezas em diferentes situações nos sítios fios NW2-a, NW5 e NW2-b. Como as separações entre as impurezas e suas imagens são da ordem de 8 Å, é importante examinar o efeito que esta proximidade irrealista tem nos resultados apresentados. Desta forma, estudamos um sistema denominado NW2-l, de seção transversal idêntica a do NW2-a, mas em que as distâncias entre as impurezas e suas imagens foram aumentadas em 2.5 vezes, para cerca de 19.6 Å. Para este sistema obtivemos uma queda na energia de Mott-Hubbard de 1.2 eV (NW2-a) para 0.45 eV. Ou seja, cerca de 2.5 vezes menos. O nível de ionização $\epsilon(-/0)$ também caiu de 0.55 eV para 0.2 eV.

Também analisamos os estados de carga no fio de dimensões maiores, NW2-b, e nota-se que o valor de U para o átomo de B no centro da estrutura é de 0.8 eV, ou seja, 1.5 vezes menos em relação ao centro do NW2-a. Assumindo-se que a progressão destes valores aumentando-se o espaçamento entre as impurezas e suas imagens neste fio seguisse o padrão observado entre os fios NW2-a e NW2-l, obteríamos que o valor mais realista do U no NW2-b deveria ser da ordem de 0.3 eV para impurezas a mais de 19 Å umas das outras. Em princípio poderíamos comparar este valor com aquele obtido para o cristal de Si dopado com boro e assim definir se o nível de impureza no fio tem natureza raso ou profundo. Contudo, cálculos de sistemas carregados com métodos envolvendo aproximação de supercélula devem ser tratados com extremo cuidado, conforme amplamente discutido na literatura [44, 45]. Muito embora o uso de um potencial de fundo de sinal oposto ao da carga extra na supercélula resolva a questão da divergência da carga total do sistema, a blindagem fornecida pelo potencial de fundo, ou *jellium*, que é uniforme em toda a supercélula, pode não ser o bastante para suprimir interações espúrias entre as supercélulas contendo cada qual uma carga localizada na impureza. Em sistemas como superfícies ou nanofios a questão é ainda mais sensível, dada a presença de uma camada de vácuo nas supercélulas. Se por um

5.4. NATUREZA DOS NÍVEIS DE IMPUREZA

Tabela 5.3: Energia de Mott-Hubbard U e cruzamentos dos estados de carga para os nanofios NW2-a, NW5 e NW2-b dopados com boro e fósforo em diversos sítios. Analisamos o cristal de Si para efeitos de comparação. ϵ representa $\epsilon(-/0)$ para dopagem com B e $\epsilon(0/+)$ para dopagem com P.

Impureza	B	P	B	P
Localização	U (eV)		ϵ (eV)	
NW2-a-1	1.2	1.5	0.55	0.6
NW2-l-1	0.45	—	0.2	—
NW5-1	1.25	—	0.4	—
NW2-a-3	0.6	0.03	0.5	0.4
NW2-a-4	1.2	1.5	0.55	0.6
NW5-1	1.25	—	0.4	—
NW5-5	1.05	1.5	0.25	0.65
NW2-b-1	0.8	—	0.4	—
NW2-b-3	0.75	—	0.25	—
cristal	0.30	—	$\approx 0.0^1$	—

¹ o nível de ionização da impureza no cristal é ligeiramente negativo (-0.06 eV). Isso é causado sobretudo pela grande proximidade entre as impurezas em nossas supercélulas e suas imagens.

lado aumentar esta camada de vácuo certamente “amortece” o campo gerado pelo defeito carregado, por outro lado também deslocaliza ainda mais o potencial de fundo, piorando a blindagem por ele gerada sobre a carga adicional do sistema. Nos resultados apresentados na tabela 5.3 foram obtidos utilizando-se em cada uma das direções perpendiculares ao eixo do fio uma camada de vácuo equivalente a cerca de o dobro do seu diâmetro médio. Para mais detalhes, veja o apêndice. Desta forma, nos absteremos de fazer comparações utilizando os cruzamentos dos estados de carga entre sistemas distintos e usaremos os resultados da tabela 5.3 apenas para comparações relativas entre diferentes sítios em um mesmo fio.

Há contudo uma maneira simples de verificar a acurácia dos resultados apresentados acima com relação à natureza dos níveis de impureza nos fios. Na tabela 5.4 abaixo apresentamos as razões entre os pesos das densidades de estados projetadas nos dopantes (PDOS) e total (DOS) nos estados de impureza dos fios. Na figura 5.3 ilustramos como é feita esta análise. Temos os gráficos de PDOS no fio NW2-a com um átomo de boro nas posições 3 e 4 (fig 5.3 a e b, respectivamente) e de maneira equivalente para o mesmo fio dopado com fósforo (fig 5.3 c e d, respectivamente). Consideramos aqui apenas dopantes tetra-coordenados e sem nenhuma ligação pendente nas superfícies. Nestas imagens, vemos os estados aceitadores, associados a dopagem com boro, pouco acima da banda de

5.4. NATUREZA DOS NÍVEIS DE IMPUREZA

valência. Analogamente para dopagem com fósforo, os estados doadores estão pouco abaixo da banda de condução. Estes estados de impureza estão assinalados com setas verticais azuis, a densidade de estados total dos sistemas está representada por curvas sólidas pretas enquanto a densidade de estados projetada nas impurezas é representada pelas curvas vermelhas tracejadas.

Figura 5.3: Densidade de Estados Total (DOS) e Projetada nos átomos de impureza (PDOS) no nanofio NW2-a, representadas respectivamente por curvas pretas sólidas e vermelhas tracejadas. Em a) e c) átomos B e P, respectivamente, na posição 3 e b) e d) átomos B e P, respectivamente, na posição 4. Em todos os casos, as impurezas estavam tetra-coordenadas. O zero de energia foi definido como o primeiro pico de DOS à esquerda do gap em todos os casos e as curvas de DOS foram normalizadas pelo pico da impureza, identificado por setas azuis verticais.

Notamos assim nos dois gráficos referentes aos fios com as impurezas localizadas na superfície (001), fig 5.3 a e c, que as razões entre os picos de PDOS/DOS, indicados pelas setas azuis, são visivelmente inferiores àquelas observadas nas figuras 5.3 b e d associadas aos fios com as impurezas localizadas nas superfícies (111). Podemos entender estas diferenças no peso das impurezas na formação dos níveis de defeito dos fios em superfícies distintas em termos de como estes estados de superfície contribuem na formação dos estados de borda dos fios.

5.4. NATUREZA DOS NÍVEIS DE IMPUREZA

Tabela 5.4: Razões entre a Densidade de Estados Projetada nos átomos de impureza B e P e a Densidade de Estados Total nos Si NWs NW2-a, NW2-l e NW2-b. As razões foram tomadas na energia do pico de DOS induzido pelas impurezas (ver Fig. 5.3).

Impureza		B	P
Localização	Sistema	PDOS/DOS(%)	
1	NW2-a	4.8	8.6
	NW5	4.2	—
	NW2-l	2.2	—
	NW2-b	3.3	7.8
3	NW2-a	3.4	1.1
	NW2-b	1.3	1.7
4	NW2-a	9.4	16.0
5	NW5	9.9	20.6
	cristal	1.4	1.5

Na ref. [26], descrita no capítulo anterior, demonstramos que de acordo com a maneira como os átomos se arranjam nas superfícies dos fios, estas podem ser extremamente ativas ou quase inertes no que diz respeito a induzir perturbações na estrutura eletrônica dos fios, sobretudo nos estados em torno do gap de energia. Desta forma, a superfície (001) *canted* tem pouca participação na formação dos estados de borda dos fios, enquanto as superfícies (001) simétrica e (111) mono-hidrogenada tem peso grande na formação destes estados e portanto são vias importantes para se induzir alterações na estrutura eletrônica dos NWs. Analisando o problema desta forma, impurezas localizadas em superfícies eletronicamente ativas apresentariam peso maior no estado de impureza que quando localizadas em superfícies inativas, em acordo com as observações da figura 5.3. Contudo, oposto ao que ocorre para impurezas adsorvidas nas superfícies ativas, no caso de impurezas substitucionais temos que seu efeito no sistema, ou seja, a capacidade de doar elétrons ou buracos a este é maior quando localizada em superfícies que não se acoplam fortemente aos estados de borda do sistema, ou seja, inativas. Isso porque em uma impureza rasa, os elétrons ou buracos adicionados ao sistema tem um grande raio de bohr e portanto ficam muito fracamente ligados ao átomo dopante, conduzindo corrente de maneira relativamente livre pelo material como um todo.

Para demonstrarmos de maneira mais formal os raciocínios descritos acima, façamos uma analogia entre nossos sistemas dopados com um simples modelo de dois níveis. Consideremos, sem perda de generalidade impurezas aceitadoras e seja $|\phi_B\rangle$ o estado de dopante isolado e $|\psi_{VBE}\rangle$ o topo da banda de valência do

5.4. NATUREZA DOS NÍVEIS DE IMPUREZA

fio pristino, com auto-valores não perturbados δ_B e δ_{VBE} , respectivamente. Estes estados se combinariam através de um Hamiltoniano de interação da forma:

$$H = \begin{pmatrix} \delta_B & \gamma \\ \gamma & \delta_{VBE} \end{pmatrix},$$

onde γ é a constante de acoplamento. As soluções deste problema são bem conhecidas: $|\Psi_d^\pm\rangle = a^\pm|\phi_B\rangle + b^\pm|\psi_{VBE}\rangle$, com um dos auto-estados sendo “levantado” em energia a partir da borda da banda de valência (o estado E^+ ; já que assumimos spg que $\delta_B < \delta_{VBE}$), e que os coeficientes satisfazem a equação

$$a^\pm = \frac{\gamma}{(E^\pm - \delta_B)} b^\pm, \quad (5.4)$$

onde os auto-valores $E^\pm$ são dados por:

$$E^\pm = \frac{\delta_{VBE} + \delta_B \pm \sqrt{(\delta_{VBE} - \delta_B)^2 + 4\gamma^2}}{2}. \quad (5.5)$$

No limite de acoplamento fraco, $\gamma \ll (\delta_{VBE} - \delta_B)$, e o nível de impureza tem energia $E^+ - \delta_{VBE} \approx \gamma^2/(\delta_{VBE} - \delta_B)$ de forma que obtemos a razão PDOS/DOS como sendo $\approx a^+/b^+ \approx \gamma/(\delta_{VBE} - \delta_B)$, ou seja, diretamente proporcional ao termo de acoplamento. Quando a impureza fica localizada em uma superfície, o acoplamento desta com os estados de borda se dá sobretudo através dos estados da faceta em que o dopante se encontra. Em ambientes como os sítios 4 do NW2-a ou 5 do NW5, onde estados de superfície são mais relevantes na formação dos estados de borda [26], o termo de acoplamento γ será mais forte que no sítio 3, onde os estados da superfície $\langle 001 \rangle$ são menos relevantes para a formação dos estados de borda.

Os dados apresentados nas tabelas 5.3 e 5.4 estão em excelente acordo entre si e com os argumentos descritos acima. Em especial, nota-se o valor extremamente baixo da energia de Mott-Hubbard para o NW2-a dopado com fósforo na posição 3, a superfície (001) “canted”. Como observado na tabela 5.4, mesmo para o fio ultra-fino NW2-a, a razão PDOS/DOS neste caso é da ordem da obtida para o cálculo do cristal de Si dopado com P, indicando um nível bastante raso. Na ref. [26] (capítulo anterior), demonstramos que a relevância da superfície (001) na configuração “canted” é ainda mais baixa para o CBM que para o VBM, o que explica que a dopagem tipo n neste caso resulte ainda mais rasa que a tipo p. Esta situação é oposta a observada em todos os demais casos, como vemos na tabela 5.4.

A comparação dos dados na tabela 5.4 para os fios NW2-a, NW2-b e o cristal também indicam que para diâmetros a partir de cerca de 3 nm os níveis de

impureza já devem apresentar uma natureza bastante rasa. Estimativas semelhantes feitas para nanocristais de Si dopados com P indicam que características semelhantes às dos níveis de impureza em cristais macroscópicos de Si seriam observados para NCs partir de 20 nm [62]. Naquele trabalho, demonstrou-se que quanto mais confinados são os NCs, menor é o raio de bohr dos elétrons nas impurezas e mais profundo é o poço de potencial associado a elas, implicando em níveis mais profundos. Como NWs são sistemas infinitos em uma direção, são naturalmente menos confinados que NCs e portanto espera-se que este regime cristalino para dopagem seja atingido para diâmetros menores. Contudo, na ref.. [65], análises com métodos *tight-binding* semi-empíricos forneceram previsões de que NWs de diâmetros de 20nm dopados com B e P ainda possuiriam naturezas notadamente mais profundas que cristais de Si. Estes diâmetros parecem ser muito elevados, principalmente em face dos resultados obtidos para nanocristais, discutidos acima. A discrepância entre os resultados obtidos por [65] e os apresentados aqui se deve provavelmente às dificuldades em se parametrizar corretamente um Hamiltoniano *tight-binding* para fios que, conforme vimos, são sistemas extremamente sensíveis à pequenas variações estruturais como seus parâmetros de rede ou tipo de facetamento. De qualquer forma, há acordo entre os padrões descritos em [65] para a evolução dos níveis de impureza com as variações no confinamento do sistema e aqueles observados por nós.

5.5 Sumário do capítulo

Nossas análises para nanofios de Si dopados com B e P mostram que ao contrário do que foi afirmado anteriormente, estas impurezas tenderão a se distribuir uniformemente em sítios internos e superficiais em fios de dimensões a partir de cerca de 3 nm. De maneira similar, a combinação impureza+ligação pendente, que é detrimental para o processo de dopagem, deixa de ser amplamente mais provável que a presença de impurezas tetra-coordenadas em sistemas de dimensões maiores e portanto, mas próximas da realidade experimental. Verificamos que em geral dopagem tipo p com átomos de boro não apenas é energeticamente mais favorável, mas também mais eficiente do ponto de vista eletrônico, do que dopagem tipo n com átomos de fósforo para os nanofios de Si. A natureza do nível doador ou aceitador depende significativamente das estrutura das vizinhanças do dopante, podendo em ao menos um dos casos investigados (sítio 3) inverter a maior eficiência do boro para dopar o sistema. Análises com estados de carga para sistemas contendo camadas de vácuo devem ser feitas com extremo cuidado, preferivelmente apenas entre sistemas de dimensões semelhantes. Ainda assim é preciso minimizar a interação entre as supercélulas carregadas através da

5.5. SUMÁRIO DO CAPÍTULO

escolha cuidadosa do tamanho da camada de vácuo nos cálculos. Tomadas estas precauções, nossas análises de estados de carga apresentaram excelente acordo com as conclusões das análises de PDOS, justificada por um modelo de dois níveis e que não padecem das deficiências de sistemas carregados com condições periódicas de contorno. Com base nestes resultados concluimos que a dopagem efetiva de Si NWs é factível, em acordo com as evidências experimentais e contradizendo previsões teóricas anteriores.

Capítulo 6

Estudos *ab-initio* de impurezas de Au em Nanofios de Si

6.1 Motivação

Conforme descrevemos no capítulo de introdução, parte do enorme interesse que nanofios semicondutores têm atraído nos últimos anos deve-se ao grande controle que as técnicas de síntese destes materiais permitem obter sobre suas propriedades estruturais. Conforme discutido no primeiro capítulo desta tese, a técnica de crescimento vapor-liquido-solido (VLS) permitem excelente controle e qualidade das estruturas geradas a partir de gotículas de material catalisador.

Diversos metais foram usados como catalisadores para a nucleação de nanofios, incluindo Ni, Zn, Al e Au. Dentre estes, contudo, Au tem sido o material preferido, sobretudo para a síntese de nanofios de silício. Isso se deve à relativamente baixa temperatura em que Au e Si formam uma liga eutética¹, o que permite que o crescimento dos Si NWs se dê em condições relativamente simples de se criar e reproduzir. Apesar destas grandes vantagens, observaram-se efeitos dinâmicos detrimenais envolvendo os catalisadores metálicos durante a nucleação de nanofios semicondutores. Por exemplo, as laterais serrilhadas [66] e os nanofios cônicos [67, 68] observados experimentalmente apontam que as variações nos formatos e tamanhos das gotículas catalisadoras durante o crescimento dos fios afetam sua estrutura final. Apesar de certamente haver migração de material catalisador entre diferentes gotículas durante o crescimento VLS através do

¹Definida como a proporção em que dois ou mais materiais formam uma mistura com temperatura de liquefação o mais baixa possível

processo conhecido como Ostwald ripening, não é claro se esta migração se dá ao longo das laterais dos fios ou através de seus interiores [68], havendo trabalhos experimentais que garantem ter identificado átomos de Au sobretudo na interface dos fios com a camada externa de óxido [69, 70] enquanto outros reportam a ocorrência das impurezas em regiões internas dos fios [71]. Um trabalho recente identificou a ocorrência de diversos defeitos associados a átomos de ouro em Si NWs, incluindo três tipos distintos de Au intersticial além de defeitos substitucionais, mais frequentes que os demais [72]. Neste cenário, investigações teóricas das proporções relativas entre estes diferentes defeitos em nanofios, bem como seu impacto na propriedades eletrônicas destes últimos são de extrema importância. Com esta motivação, fizemos um estudo sistemático de impurezas substitucionais e intersticiais de átomos de ouro em diferentes sítios de nanofios de Si. Analisamos posições próximas as superfícies bem como posições internas, conforme indicado na figura 6.1. A comparação das energias de formação destes defeitos nos permite inferir possíveis rotas de migração de átomos de ouro nos nanofios. Mostraremos que, em conformidade com as observações experimentais, nossos resultados apontam para uma significativa tendência de incorporação destas impurezas em sítios substitucionais nas superfícies dos fios. Mais importante ainda: nossas análises indicam que na configuração energeticamente mais favorável, a impureza de Au substitucional nos fios de Si, ao contrário do que ocorre no cristal de silício, não introduz estados no gap de energia. Este importante resultado sinaliza que ao menos em baixas concentrações a presença de impurezas de Au em Si NWs não afeta suas propriedades eletrônicas, como desejamos uma vez que se ambiciona integrar estes fios em dispositivos tecnológicos.

6.2 Metodologia

Para estes cálculos, utilizamos um fio de diâmetro de cerca de 24 Å, com os ligações pendentes das superfícies passivadas com hidrogênio (Fig. 6.1). Nossas supercélulas são formadas por 216 átomos em 4 planos alinhados ao longo da direção $\langle 110 \rangle$, contendo apenas uma impureza por vez, cuja distância mínima para suas imagens é de 7.78 Å. Utilizamos cálculos DFT [34, 35] com o potencial de troca e correlação na aproximação GGA na implementação PBE [38]. Tratamos os potenciais de caroço com pseudo-potenciais não locais [43] e os orbitais de Kohn-Sham expandidos em termos de uma base localizada DZP [40], como implementada no pacote siesta[41, 42]. Para amostragem da zona de Brillouin, um conjunto de $(1 \times 1 \times 10)$ pontos foi utilizado, onde a direção z corresponde ao eixo do fio. As estruturas foram relaxadas utilizando-se o algoritmo de gradiente conjugado até que as forças residuais estivessem abaixo de 0.025 eV/Å. Utiliza-

6.3. ENERGIAS DE FORMAÇÃO

mos ainda o método de supercélula, garantindo que as dimensões da supercélula nas direções perpendiculares aos eixos dos fios fossem grandes o bastante para suprimir a interação entre os fios e suas imagens. Por fim, um *cutoff* de 200 Ry foi utilizado para a definir a malha no espaço para representar as densidades de carga do sistema.

Figura 6.1: a) Seção transversal do nanofio de Si utilizado para investigar diferentes sítios substitucionais (numeros) e intersticiais (letras). Em b) a d) mostramos a conformação final da impureza de ouro localizada nas posições superficiais: b) 4 com 1 átomo H, c) 4 com dois átomos de H e d) 5 com 1 átomo H. Em e) mostramos a configuração final do átomo de Au inicialmente localizado no interstício B. Átomos de Au estão representados em amarelo, de H em branco e de Si são representados em vermelho. Nos detalhes, os átomos de Si que são segundos vizinhos do Au estão representados em cor cinza. Em d) um dos Si primeiros vizinhos do Au foi representado em azul para enfatizar sua simetria diferente dos demais primeiros vizinhos do Au.

6.3 Energias de formação

Na figura 6.1 mostramos a seção transversal do fio de Si utilizado. As letras indicam os sítios intersticiais analisados enquanto os números indicam os sítios substitucionais. Nas imagens b), c) e d) mostramos os detalhes das estruturas finais (relaxadas) das impurezas localizadas nas superfícies em sítios substitucionais 4 (superfície (001)) ligado a um átomo de hidrogênio, mesma posição mas

6.3. ENERGIAS DE FORMAÇÃO

com o Au ligado a 2 átomos de hidrogênio e posição 5 (superfície (111)) ligado a um átomo de hidrogênio, respectivamente. Átomos de Si estão representados em vermelho, de Au em amarelo e de H em branco. Na Fig. 6.1 d) colorimos um dos átomos de Si ligados ao Au em azul para realçar sua simetria distinta em relação aos demais primeiros vizinhos. Os átomos coloridos em cinza nas imagens b), c) e d) são silícios segundos vizinhos do átomo de ouro. Nota-se em todos os casos uma clara tendência de formação de ângulos de 180° entre a ligação Au-H e uma ou mais ligação Si-Au. Na posição 4 com apenas uma ligação Au-H presente (6.1 b), notamos que a relaxação foi tal que o átomo de Si indicado como Si2 afastou-se do átomo de Au, gerando uma nova ligação com o átomo de hidrogênio. Estas ligações múltiplas envolvendo átomos de H ocorrem em espécies “eletronicamente deficientes” tal qual a molécula de diborano e há casos em que um único átomo de H forma até 6 ligações com outros átomos, produzindo interessantes efeitos [73]. No caso de átomos de ouro substitucionais no cristal de silício, já se previa que distorções tipo Jahn-Teller fariam com que o átomo de Au se aproximasse de dois de seus primeiros vizinhos, abrindo o ângulo de ligação com estes Si e distanciando-se dos dois outros vizinhos [74]. É apenas na superfície, contudo, que há liberdade o bastante para que as ligações entre a impureza de ouro e seus vizinhos formem ângulos perfeitos de 180° . Note-se contudo que no caso de fios ou superfícies esta configuração das ligações envolvendo o ouro não se deve à distorções Jahn-Teller, uma vez que não há isotropia nas três direções cartesianas que redundaria em níveis degenerados. Neste caso, a conformação de 180° nos ângulos das ligações do Au se deve a natureza dos orbitais envolvidos nestas ligações, conforme será discutido mais à frente. Finalmente, na Fig. 6.1 e) indicamos a configuração final da impureza intersticial na posição “B”. Nota-se que houve uma clara tendência à expulsão do átomo de Au do interior do hexágono formado pelos átomos de Si. Nos outros dois sítios intersticiais investigados, este comportamento não se reproduziu, tendo o átomo de Au permanecido no sítio intersticial hexagonal. Contudo, conforme discutiremos a seguir, estas configurações se mostraram energeticamente desfavoráveis com relação ao sítio “B”.

Para inferirmos com base nos nosso cálculos de energia total qual das situações indicadas na figura 6.1 é energeticamente mais provável, utilizamos as expressões 6.1 para cálculo da energia de formação em impurezas substitucionais (E_S) e 6.2 para o cálculo da energia de formação de impurezas intersticiais (E_I):

$$E_S = E_d - E_p + \mu_{Si} - \mu_{Au} + n * \mu_H, \quad (6.1)$$

$$E_I = E_d - E_p - \mu_{Au}, \quad (6.2)$$

onde E_d e E_p representam as energias totais dos sistemas dopado e puro, respectivamente, e μ_x representa o potencial químico dos átomos de Si, Au ou H,

6.3. ENERGIAS DE FORMAÇÃO

com n representando o total de átomos de H removidos. Utilizamos os materiais cristalinos para obter o potencial químico do ouro e silício. Para o hidrogênio, utilizamos a molécula de H_2 . Na figura 6.2 apresentamos estas energias de formação para cada sítio indicado na figura 6.1 juntamente com os valores calculados para o custo energético de se gerar impurezas de Au substitucionais e intersticiais em um cristal de Si de 64 átomos.

Figura 6.2: Energias de formação de impurezas de Au em diferentes sítios substitucionais (números, linhas sólidas) e intersticiais (letras, linhas tracejadas) em um Si NW (ver Fig. 6.1). Posições superficiais com um e dois *dangling bonds* também foram analisadas (ver texto). As energias de formação para impurezas de ouro no cristal de Si (linha preta horizontal) estão indicadas para comparação (linhas sólida e tracejada se referem a sítios substitucional e intersticial, respectivamente).

Analisando a figura 6.2 notamos alguns fatos: i) as energias de formação de impurezas substitucionais são sensivelmente mais baixas que as energias de formação de impurezas intersticiais; ii) As energias de formação dos defeitos no fio são próximas às correspondentes no cristal de 64 átomos; iii) as variações nas energias de formação de impurezas substitucionais ligadas à quatro primeiros vizinhos são pequenas e; iv) A configuração com o átomo de Au na superfície (001) (posição 4) ligado a apenas um átomo de hidrogênio é de longe a energeticamente mais favorável, sendo cerca de 0.9 eV mais baixa do que na posição 5 com o fio totalmente passivado, que é a mais baixa das configurações com o Au tetra-coordenado. Esta mesma configuração é 0.4 eV mais favorável que o átomo de Au na posição 4 sem ligações com Hs e 1.05 eV mais baixa que o Au na mesma posição mas ligado a dois átomos de hidrogênio. v) Na posição 5, a energia de formação do defeito tri e tetra-coordenado permaneceu praticamente a mesma (cerca de 0.1 eV mais baixa sem a ligação Au-H).

Com base nestas observações, podemos extrair algumas conclusões importan-

6.4. ESTRUTURA ELETRÔNICA

os níveis atômicos d do ouro em um nível t_2 tri-degenerado e um nível e bi-degenerado. Os níveis p do ouro possuem simetria t_2 enquanto o nível 6s que possui um elétron adquire simetria a_1 . Os níveis das ligações pendentes sp^3 gerados pela vacância de Si ocupada pelo ouro se quebram em um estado a_1 e um estado a_2 . O resultado do acoplamento destes estados é o surgimento de três níveis semi-preenchidos no meio do gap de energia do silício, cuja principal origem está nos estados p dos átomos de Si primeiros vizinhos do Au. O fato de que os estados intra-gap que surgem no silício dopado com ouro são compostos sobretudo por estados dos silícios levou à elaboração do modelo de vacância, segundo o qual o ouro se acopla ao cristal de Si através dos orbitais d, que interagem com o nível t_2 das ligações desfeitas dos seus primeiros vizinhos (átomos de Si), dando origem à um estado ligante, profundo na banda de valência do sistema dopado, que é ocupado sobretudo pelos elétrons d do ouro, que tem energia mais baixa que os elétrons sp^3 das ligações pendentes dos silícios[75]. Estes últimos, por sua vez, ocupam o estado anti-ligante oriundo da interação com os estados d do ouro que surgem no meio do gap. Na referência [74] nota-se que a analogia entre o silício dopado com ouro e a vacância de silício não é totalmente apropriada, dado que no primeiro caso a função de onda dos estados intra-gap apresenta um nó próximo à impureza, que não existe no caso da vacância. Na figura 6.3 mostramos esquematicamente estes acoplamentos dos níveis do Au no cristal de silício.

Nos fios de Si, sempre observamos nas estruturas eletrônicas o surgimento de três níveis intra-gap quando a impureza estava localizada em sítios internos do fio. Contudo, conforme mencionado anteriormente, no caso dos fios a isotropia das três direções cartesianas que existe no cristal deixa de existir, de forma que estes três níveis intra-gap não possuem natureza idêntica e portanto são naturalmente não degenerados, sem a necessidade de sofrerem distorções Jahn-Teller. Na figura 6.4 mostramos que em pontos diferentes do interior do fio o sistema sofre relaxações estruturais distintas que se refletem em variações na estrutura dos níveis eletrônicos.

Nas estruturas de níveis Kohn-Sham na fig. 6.4 c) e d) notam-se diferenças entre os três níveis que aparecem dentro do gap de energia: um nível é altamente sem dispersão, enquanto outro apresenta grande dispersão ao longo de toda zona de Brillouin e há ainda um terceiro nível que apresenta comportamentos distintos ao longo da zona de Brillouin, sendo ora bastante plano e ora bastante dispersivo. O interessante é notar que o ordenamento (e preenchimento) destes níveis se dá de maneira desigual nos casos indicados nas figuras 6.4 a) e b). Em ambos casos o nível de maior dispersão aparece semi-preenchido, mas o nível intra-gap totalmente ocupado é o nível sem dispersão, no caso da impureza localizada no sítio 6 (fig. 6.4 b e d), e o nível de característica mista no caso da impureza localizada no

6.4. ESTRUTURA ELETRÔNICA

sítio 2 (fig. 6.4 a e c). A análise da maneira como a relaxação do sistema ocorreu nos dá indicações do porquê destas diferenças. Na figura 6.4 a), onde indicamos os ângulos diedrais entre diferentes ligações Si-Au-Si, vemos que a relaxação do sistema foi tal que o maior ângulo diedral centrado na impureza envolve uma ligação Au-Si alinhada ao longo do eixo do fio e outra ligação Si-Au alinhada perpendicularmente a este eixo. Por outro lado, com a impureza localizada entre o centro do fio e a superfície (111) (fig. 6.4 b) o maior ângulo diedral centrado no Au ocorre entre ligações Au-Si orientadas apenas perpendicularmente ao eixo do fio. Neste caso, observamos o estado sem dispersão como sendo o totalmente preenchido (fig. 6.4 d), enquanto no caso anterior, o estado misto foi aquele ocupado por dois elétrons. Conforme mencionado na seção 6.3, em [74] já se previa a tendência da impureza de Au em cristais de Si de abrir um dos seus

Figura 6.4: Nas imagens a) e b) mostramos detalhes da região em torno das impurezas de Au localizadas entre o centro do fio e a superfície (001) (sítio 2) e entre o centro do fio e a superfície (111) (sítio 6), respectivamente. Em c) e d) apresentamos as estruturas de bandas Kohn-Sham correspondentes em torno da região do gap de energia. Estados ocupados são indicados por pontilhados azuis, desocupados por quadrados vermelhos e estados semi-ocupados são representados por losangos verdes.

ângulos diedrais, formando uma ligação tipo sp com um par de átomos de Si e se afastando dos demais primeiros vizinhos. No caso dos fios de silício confirmamos esta previsão, com a constatação adicional de que a simetria do sistema gera localmente diferenças na rigidez de suas ligações, resultando que no caso de impurezas localizadas entre o centro do fio e a face (001) o menor custo energético de relaxação consiste em se abrir o ângulo diedral envolvendo uma ligação Si-Au orientadas ao longo do eixo do fio e a outra orientada perpendicularmente a este eixo. Observamos características estruturais e eletrônicas semelhantes nos casos em que as impurezas estavam localizadas nos sítios 1, 2 e 3 do fio. No caso de impurezas localizadas entre o centro do fio e a face (111) o menor custo energético de relaxação consiste em se abrir o ângulo diedral envolvendo apenas ligações Au-Si perpendiculares ao eixo do fio, daí a baixa dispersão do estado intra-gap totalmente ocupado que observamos neste caso. Estes efeitos foram observados para a impureza localizada nos sítios 6 e 7 no fio. Naturalmente, a dispersão que observamos nestes níveis é devida exclusivamente a elevadíssima concentração de impurezas presentes nos fios simulados e em sistemas mais realistas todos níveis intra-gap seriam bastante planos. Contudo, a análise apresentada acima sobre a natureza do ordenamento e das diferentes origens dos níveis intra-gap segue válida. Na figura 6.5 a) apresentamos a estrutura eletrônica do Si NW com a impureza de Au localizada em seu centro (sítio 1) mas com uma ligação pendente em um átomo de Si na superfície (111). Notamos que ao contrário do que ocorre para o caso de fios dopados com fósforo ou boro (ver capítulo anterior e Ref [46]) não há transferência de carga entre os defeitos neste caso. Isso é consequência da característica anti-ligante dos níveis intra-gap que surgem no silício dopado com ouro. Conforme discutido na Ref. [74], popular estes níveis desestabiliza o sistema, de forma que observamos quase que uma superposição nas estruturas de bandas do fio com o Au no sítio central (análoga a apresentada na fig. 6.4 c) e do fio com uma ligação pendente em uma superfície (ver capítulos anteriores). Obtivemos uma energia de formação para este caso que também corresponde quase exatamente a soma das energias de formação individual dos dois defeitos no fio de Si.

Na superfície (111), (sítio 5 fig. 6.1 d) observa-se apenas um nível semi-preenchido de grande dispersão ao longo da zona de Brillouin, fig. 6.5 b), e a remoção da ligação Au-H neste sítio resulta em uma estrutura de bandas com dois níveis com características mistas, conforme descrito acima: bastante planos em uma região da zona de Brillouin e com grande dispersão na outra. Os efeitos mais interessantes, contudo, surgem para a impureza na superfície (001), sítio 4 fig. 6.1. No caso em que a impureza liga-se à dois átomos de H (fig. 6.1 c) surge um nível semi-preenchido muito próximo ao topo da banda de valência; ou seja, o átomo de Au neste caso introduz um nível semi-preenchido próximo ao topo

6.4. ESTRUTURA ELETRÔNICA

da banda de condução no nanofio (fig. 6.5 d). Note que apesar deste nível, semelhante ao indicado na figura 5.2 a) do capítulo anterior para nanofios dopados com Boro, se parecer a um estado aceitador raso, a verdadeira natureza deste estado (raso ou profundo) só pode ser avaliada através das análises PDOS/DOS que fizemos naquele caso. Nos absteremos desta discussão aqui. Por fim, vemos que removendo-se ambos átomos de hidrogênio ligados ao Au, obtemos um nível semi-preenchido com pouquíssima dispersão e mais profundo no gap de energia. Finalmente, o Au no sítio 4 ligado a apenas 1 H (fig. 6.1 b), que foi a configuração de mais baixa energia encontrada (ver fig 6.2), não introduziu nenhum estado no gap de energia do nanofio.

Figura 6.5: Estrutura de bandas Kohn-Sham do fio de Si com impurezas de ouro localizadas a) sítio central (posição 1) com uma ligação pendente em um átomo de Si na superfície (111); b) superfície (111) com uma ligação Au-H (posição 5); c) mesmo sítio sem ligação Au-H; d) superfície (001) com duas ligações Au-H (posição 4); e) mesmo sítio com uma ligação Au-H; f) mesmo sítio sem nenhuma ligação Au-H. Estados ocupados são indicados por pontilhados azuis, desocupados por quadrados vermelhos e estados semi-ocupados são representados por losangos verdes.

6.4. ESTRUTURA ELETRÔNICA

Para compreendermos melhor a natureza das perturbações eletrônicas que a impureza de Au causa nos nanofios nas diferentes situações descritas anteriormente, a análise da densidade de estados projetada sobre os orbitais s, p e d da própria impureza e seus primeiros vizinhos pode ser uma ferramenta valiosa. Nas figuras 6.6 a) e b) mostramos a PDOS dos fios com a impureza nas superfícies (001) (sítio 4) ligado a 2 Hs e 1H, respectivamente, e na figura 6.7 mostramos a PDOS análoga para a impureza na mesma superfície sem nenhuma ligação Au-H. Nas figuras 6.8 a) e b) indicamos as PDOS correspondentes às situações da impureza na superfície (111) (sítio 5) ligada a um H e (111) sem ligação Au-H, respectivamente.

Figura 6.6: Densidade de estados projetada sobre os orbitais da impureza de Au localizada na superfície (001) do nanofio de Si (sítio 4) e seus primeiros vizinhos. Em a) com o Au ligado a dois Hs e em b) ligado a apenas 1 H.

Algumas informações importantes podem ser obtidas da análise dos gráficos de PDOS apresentados. No caso da impureza localizada na superfície (001) nota-se que com o ouro ligado a dois Hs, o topo da banda de valência (VBM) tem forte caráter dos silícios e hidrogênios ligados à impureza, enquanto os orbitais do Au têm relativamente pouco peso nesta região, sendo que destes destacam-se os orbitais p (fig. 6.6 a). No caso em que o Au está ligado a apenas um hidrogênio, o VBM não aparece muito localizado nem na impureza nem nos seus primeiros vizinhos, mas a principal contribuição do Au para estes estados vem de seus orbitais s. Também nota-se um pico proeminente e bastante localizado em cerca de -12.5 eV no átomo de Si identificado como “Si1” que está oposto em

6.4. ESTRUTURA ELETRÔNICA

Figura 6.7: Densidade de estados projetada sobre os orbitais da impureza de Au localizada na superfície (001) do nanofio de Si (sítio 4) e seus primeiros vizinhos. Não há ligações Au-H neste caso.

180° à ligação Au-H (fig. 6.6 b). Na mesma região de energia nota-se também um pico na PDOS do hidrogênio, sinalizando uma ligação entre o Si e H mediada pela impureza. Conforme discutiremos adiante, o fato de as ligações Au-Si e o Au-H estarem opostas em 180° é fundamental para que haja este acoplamento eficiente entre os estados do Si e do H. Um pico semelhante na mesma região de energia surge na PDOS dos átomos de Si quando não há ligações Au-H (fig.

Figura 6.8: Densidade de estados projetada sobre os orbitais da impureza de Au localizada na superfície (111) do nanofio de Si (sítio 5) e seus primeiros vizinhos. Em a) com o Au ligado a um H e em b) sem ligações Au-H.

6.7), e o estado intra-gap observado neste caso tem característica sobretudo dos estados de vacância (p) dos silícios com contribuição do orbital d e p (em menor escala) da impureza. Uma possibilidade para a origem destes estados é que os níveis d do ouro se acoplam com os níveis do Si e dos Hs, quando presentes, gerando estados ligantes no fundo da banda de valência, preenchidos sobretudo pelos elétrons d do Au. A contrapartida anti-ligante destes estados seria ocupada pelos elétrons remanescentes do Si. Quando há átomos de H envolvidos na ligação, seus elétrons juntamente com os do Si populam os orbitais anti-ligantes, que então surgem ressonantes no VBM, resultando no nível semi-preenchido observado na fig. 6.5 d). Na ausência dos átomos de H, os orbitais anti-ligantes ficam populados apenas pelos elétrons dos *dangling-bonds* dos Si, e o nível sobe um pouco em energia, aparecendo profundo no gap de energia (fig. 6.5 f). Como a população de orbitais anti-ligantes tende a desestabilizar o sistema [74], esse modelo poderia explicar ainda porque o sistema com a impureza ligada a dois átomos de hidrogênio resultou energeticamente desfavorável em relação à impureza sem nenhuma ligação Au-H (ver seção 6.3).

No caso das impurezas localizadas na superfície (111) dos fios, novamente a existência de ligações Au-Si e Au-H opostas em 180° parece ser de fundamental importância para a estabilização do sistema e formação de suas propriedades eletrônicas. Na figura 6.8 a) vemos que a presença da ligação Au-H exclui completamente a participação de estados do silício indicado em azul na figura 6.8 a) do gap de energia do sistema. Uma vez que a ligação entre este átomo de Si e a impureza está orientada perpendicularmente ao eixo do fio, este Si foi denominado “radial”. O estado altamente dispersivo observado em (fig. 6.5 b) portanto deve-se exclusivamente às ligações desfeitas pela impureza nos átomos de Si denominados “axiais”. A remoção da ligação Au-H neste caso traz a participação do silício radial para a composição dos estados intra-gap, fig. 6.8 b).

Para testarmos a hipótese de que as ligações envolvendo o Au opostas em 180° de fato favorecem a exclusão dos átomos envolvidos nos estados dentro do gap de energia, efetuamos contas rígidas (sem relaxação estrutural) dos sistemas modificando os ângulos de uma ou mais ligações Au-H. Os resultados estão apresentados nas figuras 6.9.

A análise dos resultados destes cálculos rígidos corrobora a hipótese de que a presença de ligações envolvendo o Au opostas entre si em 180° é responsável pela remoção de estados intra-gap. Na figura 6.9 a) tomamos a estrutura do nanofio com o Au ligado a dois Hs (ver fig 6.1 c), removemos um dos hidrogênios e rotacionamos o restante de forma que a ligação Au-H ficasse perpendicular à superfície (001) e equidistante dos átomos de Si ligados ao ouro. Vemos que isso resultou no surgimento de um estado profundo no gap de energia, composto ba-

6.4. ESTRUTURA ELETRÔNICA

Figura 6.9: a) a c) Densidade de estados projetada sobre os orbitais da impureza de Au na superfície (001) e seus primeiros vizinhos, mantendo o ângulo das ligações Au-H fixos. d) e e) estrutura de níveis Kohn-Sham dos fios com a impureza nas superfícies (001) e (111) mantendo o ângulo das ligações Au-H fixos (ver texto). As linhas horizontais tracejadas indicam o nível de fermi.

sicamente pelos átomos de Si ligados ao ouro e outro estado, ressonante no VBM composto sobretudo pelos estados do hidrogênio com contribuições dos níveis d da impureza e p das ligações pendentes dos silícios. Fizemos um segundo teste utilizando a mesma estrutura, mas mantendo a ligação Au-H oposta em 180° a uma das ligações Au-Si. Contudo, ao contrário do sistema totalmente relaxado (fig. 6.1 b), não permitimos a relaxação que afasta o átomo indentificado como “Si2” do Au, formando uma nova ligação Si2-H. Assim, obtivemos apenas um estado no gap de energia, altamente localizado no átomo “Si2” na figura 6.9 b),

que é o único átomo ligado ao Au que não possui uma ligação oposta em 180° graus. Na figura 6.9 c) mostramos a PDOS no sistema formado pela combinação das estruturas mostradas em 6.9 a) e b). A composição majoritária do estado intra-gap que surge neste caso vem do H2 e do Si2, cujas ligações com o Au não estão alinhadas como no caso Si1-Au-H1. Finalmente, nas imagens 6.9 d) e e) não há nenhuma ligação Au-H alinhada em 180° com nenhuma ligação Au-Si, e como resultado obtivemos diversos níveis intra-gap, de maneira similar ao que se observou para a impureza no interior dos fios, cercada por 4 primeiros vizinhos em simetria Td. Estas análises comprovam a relação entre o surgimento de estados profundos no gap dos fios com impurezas de Au e a presença de ligações envolvendo a impureza que não se alinham em 180° graus com outras ligações. No caso do fio com a impureza na superfície (001) ligada a apenas um H, a configuração ótima foi alcançada rompendo uma ligação Si-Au e passivando a ligação pendente resultante neste silício pelo compartilhamento do hidrogênio ligado ao Au. O outro átomo de Si manteve sua ligação com o ouro alinhada em 180° graus com a ligação Au-H. Na seção seguinte, abordaremos duas questões: Porque existe esta tendência de alinhamento em 180° graus nas ligações envolvendo o átomo de ouro e porque esta conformação diminui a ocorrência de estados no gap de energia do sistema.

6.5 Clusters Si-Au

Dada a enorme quantidade de estados presentes nos fios, é extremamente difícil fazer uma análise mais detalhada dos níveis específicos relacionados à impureza e aos seus primeiros vizinhos que nos permita compreender porque a variação das conformações das ligações envolvendo o Au influi de maneira tão dramática na presença de níveis do gap de energia dos fios. Desta forma, efetuamos cálculos em clusters de silício, ouro e hidrogênio com estruturas análogas às aquelas obtidas para os fios com átomos de Au presentes em suas superfícies (001) e (111). Nos cálculos de clusters, utilizamos a mesma metodologia descrita para os fios (seção 6.2), mas permitimos relaxação estrutural apenas nos átomos de hidrogênio passivando as ligações pendentes nos átomos de Si. Chamaremos os clusters assim formados de Cluster (001) 2Hs (fig. 6.10 a), Cluster (001) 1H (fig. 6.10 b), Cluster (111) com H (fig. 6.13 c) e Cluster (111) sem H (fig. 6.13 d). Na tabela 6.1 indicamos as posições dos níveis moleculares nos clusters (001) com os espaçamentos entre os níveis adjacentes. Juntamente com a inspeção dos gráficos de PDOS correspondentes, figuras 6.10, é possível identificar-se quais variações ocorrem nas estruturas eletrônicas destes sistemas.

Na tabela 6.1 notamos a grande diferença entre o espaçamento relativo dos

6.5. CLUSTERS SI-AU

níveis		1	2	3	4	5	6	7	8
com 2Hs	E	-13.83	-13.42	-11.28	-10.94	-9.85	-9.32	-9.14	-8.53
	diff	—	0.41	2.13	0.35	1.09	0.52	0.18	0.61
com 1H	E	-14.56	-12.72	-11.01	-9.52	-9.19	-8.79	-8.48	-7.93
	diff	—	1.84	1.71	1.49	0.33	0.4	0.31	0.55
níveis		9	10	11	12	13	14	15	
com 2Hs	E	-8.4	-8.36	-8.24	-7.76	-6.64	-6.28	-1.53	
	diff	0.13	0.04	0.13	0.48	1.12	0.36	4.75	
com 1H	E	-7.58	-7.49	-7.28	-7.19	-5.95	-1.97	-0.74	
	diff	0.35	0.08	0.22	0.09	1.24	3.98	1.23	

Tabela 6.1: Posições dos estados e diferença em energias, em eV, entre níveis adjacentes para os 15 primeiros estados dos clusters tipo (001).

cinco primeiros níveis nos dois casos apresentados. A partir daí, estes se mantêm semelhantes até o 12° nível, que aparece muito mais próximo ao 11° no sistema com apenas uma ligação Au-H. O 13° nível é o último preenchido neste sistema, enquanto no cluster (001) com duas ligações Au-H o 14° nível aparece semi-preenchido. Isto é análogo ao que se observa nos fios, figuras 6.5 e) a d). Uma inspeção destes estados nos gráficos de PDOS (fig. 6.10) indica a origem destas diferenças. No caso cluster (001) com 2Hs, os dois primeiros estados tem origem principal nos silícios, que neste caso são indistinguíveis. No sistema contendo apenas uma ligação Au-H, a simetria dos Si é quebrada de C_{2v} para C_s , sendo que o primeiro estado origina-se sobretudo do Si2, que compartilha o átomo de H com o ouro, enquanto o segundo nível tem mais caráter do Si1. O terceiro e quarto níveis, no cluster (001) 2Hs, originam-se ambos nas ligações Au-H (fig. 6.10 a), enquanto no cluster (001) com 1H os mesmos estados são formados pelo complexo Si2-Au-H e dos orbitais p do Si2 e de níveis d do Au, respectivamente. Note as escalas diferentes nos eixos verticais da fig. 6.10. Os níveis subsequentes, em ambos os casos, apresentam característica principal de orbitais d do Au com misturas dos níveis p dos silícios, até que no 12° nível no cluster (001) 2Hs, em cerca de -7.8 eV, nota-se o surgimento de um caráter forte do orbital s do Au, juntamente com o d. No caso do cluster (001) 1H o orbital s do Au também produz um pico bem marcado no 13° nível, em cerca de -6 eV, mas agora com pouca contribuição do orbital d. Note que é o orbital atômico s do Au o que está semi-preenchido (camada $5d^{10}6s^1$). Daí, é de se esperar que estes estados sejam fundamentais para o entendimento do problema. Em ambos os casos, notam-se também sinais dos átomos de H ligados ao ouro, mas no caso do cluster (001) 1H há também um pico proeminente no Si1 (fig. 6.10 b)). O átomo de Si restante, Si2, não apresenta contribuição significativa para este estado, que é o último preenchido. Essas considerações indicam que este estado está associado ao

complexo H-Au-Si1, alinhado em 180° . No caso do cluster (001) 2Hs, observam-se contribuições semelhantes dos Hs e dos Sis nos estados 13 e 14.

Figura 6.10: PDOS de clusters de SiAuH com estruturas análogas àquelas obtidas em Si NWs com impurezas na superfície (001) a) com duas e b) uma ligação Au-H. Átomos de Au estão representados em amarelo, de H em cinza e de Si são representados em vermelho. Projetamos a densidade de estados apenas sobre os átomos de H que fazem alguma ligação com o Au. A linha tracejada vertical indica o nível de fermi.

Nas figuras 6.11 e 6.12 representamos as funções de onda dos 15 primeiros níveis moleculares dos clusters (001) com duas e uma ligação Au-H, respectivamente. Utilizamos para a produção destas imagens as isosuperfícies correspondentes a metade da amplitude máxima para cada fase. As diferentes fases são representadas em azul e verde e nestas imagens. Nas tabelas 6.2 e 6.3 indicamos os coeficientes dos orbitais atômicos em cada nível molecular dos clusters.

Em conformidade com as discussões feitas acima, notamos na figura 6.11 que entre os níveis 5 e 12 os estados moleculares são quase que exclusivamente níveis d do Au (o estado 9 se origina dos hidrogênios passivando as ligações pendentes nos átomos de Si). Estados relacionados aos primeiros vizinhos do Au voltam a apresentar sinal entre o 12° e o 14° nível para este sistema, sendo este último um estado semi-preenchido. De maneira semelhante, na fig. 6.12 vemos que os níveis 4 a 12 são quase que exclusivamente estados d da impureza

Figura 6.11: Funções de onda do cluster 001 2Hs correspondentes aos quinze primeiros níveis. O nível 14 está semi-preenchido.

ou de ligações entre os Si e os átomos de H que não se conectam ao ouro, com estados associados aos primeiros vizinhos do Au ressurgindo apenas no último nível preenchido, o 13°. Ou seja, no caso do cluster (001) com 2Hs há 4 níveis com características de acoplamento do Au com seus primeiros vizinhos antes dos estados majoritariamente d contra 3 no caso do cluster (001) com 1H. Após a zona de orbitais d há outros 2 estados associados ao complexo Si-Au-Hs no cluster (001) com 2Hs (fig. 6.11) contra apenas 1 no cluster (001) com 1H (fig. 6.12). A análise dos coeficientes das funções de onda, apresentados na tabela 6.2 indica que no primeiro nível ocupado no cluster (001) com 2Hs há uma combinação totalmente ligante entre os níveis s dos Si e do Au e mais o orbital dz^2 deste último, enquanto no segundo nível os níveis s dos átomos de Si tem fases opostas, o que exclui uma forte participação do orbital s do Au, mas ambos Si formam combinação ligante com o orbital d_{xy} deste último. Em ambos casos, os níveis s dos hidrogênios, apesar de apresentarem coeficientes mais baixos nas funções de onda referidas, tem sinais em fase com os orbitais d do Au mencionados acima. Já nos níveis 3 e 4 observamos uma inversão desta situação: combinações

6.5. CLUSTERS SI-AU

nível 1	nível 2	nível 3
Si ₁ s+.37 Si ₂ s+.37 Au s+.21 dz ² -.17 H ₁ +.07 H ₂ +.07	Si ₁ s-.38 Si ₂ s-.38 Au dxy-.29	Si ₁ s+.1 Si ₂ s -.1 Au dxy -.74 H ₁ +.3 H ₂ -.3
nível 4	nível 5	nível 6
Si ₁ s-.12 px-.08 py-.07 Si ₂ s-.12 px-.08 py+.07 Au s+.3 dz ² -.47 dx ² -y ² +.1 H ₁ +.32 H ₂ +.32	Si ₁ -.02 px-.13 py+.09 Si ₂ +.02 px-.13 py-0.09 Au s+.03 dz ² -.05 dx ² -y ² -.86 H ₁ +.02 H ₂ +.02	Si ₁ pz-.21 Si ₂ pz+.21 Au dxz-.68 dz ² -.08 dx ² -y ² .04
nível 7	nível 8	nível 9
Si ₁ pz-.21 Si ₂ pz+.21 Au dyz-.77	Si ₁ py-.25 Si ₂ py+.25 Au dx ² -y ² -.41 Au dxy -.09	Si ₁ px+.22 py-.19 Si ₂ px-.22 py-.19
nível 10	nível 11	nível 12
Si ₁ pz-.19 Si ₂ py-.19 Au dxz+.68 dz ² -.09	Si ₁ pz+.2 Si ₂ pz-.2 Au dyz+.6	Au s+.53 dxz+.1 dz ² +.81
nível 13	nível 14	
Si ₁ s+.18 px-.27 py-.26 Si ₂ s+.18 px-.27 py-.26 Au dxy+.14 H ₁ H ₂	Si ₁ s+.19 px-.29 py-.24 Si ₂ s+.19 px-.29 py+.24 Au s+.17 dx ² -y ² +.14 H ₁ -.4 H ₂ -.4	

Tabela 6.2: Principais orbitais atômicos que compõe os 15 primeiros níveis do cluster 001 2Hs. Indicamos apenas orbitais que possuem densidade de carga acima de 10^{-2} .

ligantes entre os orbitais dxy e dz² do Au, respectivamente, com os orbitais s dos hidrogênios, com contribuições menores, mas em fase, dos orbitais s dos átomos de Si (tabela 6.2). No 4º nível, assim como havia acontecido no primeiro, uso do orbital dz² nas ligações possibilita o orbital s do Au também se acople às ligações, como já visto nos gráficos de PDOS fig. 6.10. O último nível totalmente preenchido, 13º, é uma combinação totalmente ligante entre os átomos de Si₂-H₂ e Si₁-H₁, fracamente intermediadas pelo nível dxy do Au². Por fim, o nível quatorze, semi-preenchido, apresenta uma combinação dos orbitais dos átomos de silício em fase entre si e em oposição aos orbitais dos hidrogênios, e ambos conjuntos de átomos fora de fase com o lobo x do orbital d predominante aqui, que é o dx²-y². A natureza anti-ligante deste estado pode explicar a maior energia de formação desta configuração com duas ligações Au-H, tanto nos clusters quanto nos fios (ver seção 6.3).

²Note na fig. 6.10 b) que de fato a contribuição dos estados d do Au é inferior à dos orbitais dos Sis e Hs.

No caso do cluster (001) com uma ligação Au-H, nota-se que o orbital dx^2-y^2 do ouro passa a estar presente também nos níveis mais baixos de energia, juntamente com os orbitais dxy e dz^2 , indicando mais hibridização dos níveis d do Au em geral, e portanto melhor acoplamento da impureza no sistema. No primeiro estado, os orbitais s do Au, do H e dos dois Si estão em fase entre si, embora o maior peso da função de onda esteja nos átomos Si2 e no H. O orbital dz^2 também se acopla em fase com estes estados e o lobo y orbital dx^2-y^2 forma uma combinação ligante com o Si2, enquanto o lobo x fica em fase com o Si1, de peso muito menor que os demais átomos. No segundo nível, o principal componente é o Si1, que forma um estado ligante com o dxy , o dz^2 e o lobo x do dx^2-y^2 . Os orbitais do H e do Si2 apresentam peso muito inferior ao do Si1, ficando em fase com o orbital de maior peso do Au neste caso que é o dxy . O terceiro nível apresenta um acoplamento intenso entre o nível dx^2-y^2 do Au e o H, estando ainda em fase com o dz^2 e o dxy . O Si2 faz uma combinação ligante com o H através de seu orbital p e ligante com o dxy do Au, mas anti-ligante com o dx^2-y^2 e o dz^2 . Os orbitais do Si1 tem pouco peso neste nível e encontram-se fora de fase com o dz^2 e o dxy . Finalmente, no último estado preenchido do

Figura 6.12: Funções de onda do cluster 001 1H correspondentes aos quinze primeiros níveis. O último nível ocupado é o 13°.

6.5. CLUSTERS SI-AU

orbitais	nível 1	nível 2	nível 3
Si ₁ s px py pz	-.07 .00 +.01 .00	-.51 .00 .00 .00	-.16 -.04 -.06 .00
Si ₂ s px py pz	-.47 .00 .00 .00	.14 .00 .00 .00	-.19 -.22 .07 .00
Au s dxy dz ² dx ² -y ²	-.17 .01 .11 .15	-.14 -.17 +.1 +.11	.13 .2 -.19 -.33
Au dxz dyz H s	.00 .00 -.28	.00 .00 -.05	.00 .00 .43
orbitais	nível 4	nível 5	nível 6
Si ₁ s px py pz	.01 .04 .01 -.02	.00 .04 -.02 .04	-.03 .11 -.21 -.1
Si ₂ s px py pz	.02 -.13 -.28 .22	.01 -.06 -.19 -.31	-.03 .18 .05 .03
Au s dxy dz ² dx ² -y ²	-.13 .28 .14 .17	-.08 .31 .09 .15	.09 .59 -.12 .2
Au dxz dyz H s	.00 .00 .01	.00 .00 .03	.00 .00 .03
orbitaisorbitais	nível 7	nível 8	nível 9
Si ₁ s px py pz	-.02 -.01 -.04 .27	-.02 .26 -.09 -.01	-.02 -.03 .05 .13
Si ₂ s px py pz	-.02 .08 .02 .1	.02 -.15 .11 .01	.01 -.04 .04 -.08
Au s dxy dz ² dx ² -y ²	.01 .22 -.04 .05	.16 -.43 -.14 .39	.08 -.01 -.34 .46
Au dxz dyz H s	.00 .00 .01	.23 .06 .06	-.56 .00 .00
orbitais	nível 10	nível 11	nível 12
Si ₁ s px py pz	.00 -.12 .06 -.04	.05 -.08 -.02 -.21	.06 .04 -.17 .13
Si ₂ s px py pz	.00 .02 .02 .06	.00 .05 -.08 -.02	-.01 .08 -.13 -.01
Au s dxy dz ² dx ² -y ²	.00 .04 -.52 .39	-.15 -.01 -.43 -.08	-.26 -.11 -.51 -.41
Au dxz dyz H s	.3 -.55 .03	.18 .66 .03	-.12 -.23 -.25
orbitais	nível 13	nível 14	nível 15
Si ₁ s px py pz	.15 -.31 -.35 .00	-.08 -.05 .2 -.02	
Si ₂ s px py pz	-.06 .00 -.1 .00	-.44 .35 -.63 -.03	
Au s dxy dz ² dx ² -y ²	.6 -.13 .11 .04	.38 -.24 -.07 -.03	
Au dxz dyz H s	.00 .00 -.34	.00 .05 .52 6Px-.38	

Tabela 6.3: Principais orbitais atômicos que compõe os 15 primeiros níveis do cluster 001 1H. Indicamos apenas orbitais que possuem densidade de carga acima de 10^{-2} .

cluster, o 13 °, o maior acoplamento se dá entre os orbitais s do Au e do Si1. O orbital s do hidrogênio apresenta fase oposta a estes, acoplando-se aos orbitais dz² e e dxy do Au. Os orbitais do átomo Si2 encontram-se em fase com o H, e portanto em oposição ao s do Au. Desta forma, neste caso temos uma situação na qual no último nível molecular ocupado, há combinações ligantes de um dos átomos de Si com o Au e do outro átomo de Si com o H, ao contrário do caso anterior do cluster (001) com 2 Hs. Isso poderia explicar a maior estabilidade energética desta configuração e o fato de não haver estados semi-preenchidos ou níveis no gap, no caso dos fios. A tendência do sistema de formar as ligações alinhadas em 180° parece estar associada ao envolvimento dos orbitais dz² e dxy nas ligações. Afirmções mais conclusivas com estas análises seguem difíceis,

Figura 6.13: PDOS de clusters de SiAuH com estruturas análogas àquelas obtidas em Si NWs com impurezas na superfície (111) a) com uma e b) nenhuma ligação Au-H. Átomos de Au estão representados em amarelo, de H em cinza e de Si são representados em vermelho. Projetamos a densidade de estados apenas sobre os átomos de H que fazem alguma ligação com o Au. A linha tracejada vertical indica o nível de fermi.

contudo, dada a significativa variação estrutural observada entre os dois clusters, sobretudo devido à religação do átomo Si2 com o H observado no caso do cluster (001) 1H. Desta forma, efetuamos uma análise em clusters SiAuH equivalentes ao fio de Si com a impureza localizada na superfície (111) com uma ligação Au-H e sem esta ligação. As variações estruturais entre estes dois casos são mínimas, permitindo uma comparação mais direta. Na tabela 6.4 indicamos as posições dos níveis moleculares nos clusters (111), juntamente com os espaçamentos entre os níveis adjacentes e na figura 6.13 apresentamos as PDOS destes sistemas.

De maneira similar ao observado nos clusters (001), observamos que quando a ligação Au-H está presente no cluster (111), os quatro primeiros níveis ocupados apresentam forte mistura dos estados do Au com seus primeiros vizinhos. Removendo-se esta ligação, tal mistura é observada apenas nos três primeiros estados, que são muito mais próximos entre si que no caso anterior, como indicado

6.5. CLUSTERS SI-AU

níveis		1	2	3	4	5	6	7	8	9
com H	E	-14.11	-13.69	-12.81	-11.22	-10.21	-9.99	-9.61	-9.59	-8.92
	diff	—	0.42	0.88	1.6	1	0.22	0.38	0.02	0.68
sem H	E	-13.73	-13.35	-13.32	-9.75	-9.73	-9.42	-9.19	-9.16	-8.72
	diff	—	0.38	0.03	3.57	0.02	0.32	0.23	0.03	0.44
níveis		10	11	12	13	14	15	16	17	18
com H	E	-8.74	-8.72	-8.49	-8.19	-7.8	-7.69	-6.13	-5.33	-2.62
	diff	0.18	0.03	0.22	0.3	0.4	0.1	1.56	0.8	2.71
sem H	E	-8.5	-8.47	-8.38	-8.08	-8.01	-7.71	-5.04	-4.91	-1.58
	diff	0.22	0.03	0.09	0.3	0.07	0.3	2.67	0.13	3.33

Tabela 6.4: Posições dos estados e diferença em energias, em eV, entre níveis adjacentes para os 18 primeiros estados dos clusters tipo (111).

orbitais s				nível 1				nível 2				nível 3			
Si _{ax1}	Si _{ax2}	Si _{rad}	Au	-0.31	-0.31	-0.30	-0.22	0.4	-0.4	0.00	0.00	-0.23	-0.24	0.46	0.02
orbitais s				nível 16				nível 17							
Si _{ax1}	Si _{ax2}	Si _{rad}	Au	-0.28	0.28	0.00	0.00	0.17	0.17	-0.32	-0.06				

Tabela 6.5: Principais orbitais atômicos que compõe alguns dos primeiros níveis do cluster 111 sem H. Mostramos apenas níveis em que se observam interações da impureza e seus primeiros vizinhos. Indicamos apenas os orbitais s.

na tabela 6.4. Após uma região dominada por orbitais d do Au, observa-se na fig. 6.13 a) a contribuição do seu orbital s no 13º nível, em cerca de -8.2 eV, no cluster com a ligação Au-H e apenas no 15º nível, em cerca de -7.7 eV, no cluster sem H (fig. 6.13 b). Vemos ainda que há um nível semi-preenchido no sistema com uma ligação Au-H (nível 17) contra dois no sistema sem ligações deste tipo, níveis 16 e 17. Novamente, isto está em acordo com o observado nos fios (fig 6.5 b e c).

Para termos idéia da natureza ligante ou anti-ligante dos níveis nestes sistemas, basta considerarmos a fase dos orbitais s dos átomos envolvidos nas funções de onda. Estas informações estão indicadas nas tabelas 6.5 e 6.6 para os clusters (111) sem H e com H, respectivamente, e os gráficos das funções de onda correspondentes estão apresentados nas figuras 6.14 e 6.15.

Notamos que para o cluster sem a ligação Au-H, a função de onda relativa ao primeiro nível é composta por uma combinação em fase dos orbitais s de todos os átomos de Si e do Au (fig. 6.14), enquanto o segundo estado, que no gráfico de PDOS na figura 6.13 b) aparece sobreposto ao terceiro nível, é composto por uma combinação ligante entre orbitais d do ouro e os átomos de Si axiais, em

Figura 6.14: Funções de onda do cluster 111 sem H correspondentes aos dezoito primeiros níveis. Os níveis 16 e 17 estão semi-preenchidos.

6.5. CLUSTERS SI-AU

orbitais s			nível 1			nível 2			nível 3		
Si _{ax1}	Si _{ax2}		-.36	-.35		-.40	.40		-.11	-.11	
Si _{rad}	Au	H	-.08	-.21	-.13	.00	.00	.00	.47	.12	.1
orbitais s			nível 4			nível 16			nível 17		
Si _{ax1}	Si _{ax2}		.05	.05		.02	.01		.28	-.28	
Si _{rad}	Au	H	.22	-.08	-.4	-.3	-.3	.52	.00	.00	.00

Tabela 6.6: Principais orbitais atômicos que compõe alguns dos primeiros níveis do cluster 111 com H. Mostramos apenas níveis em que se há interações da impureza e seus primeiros vizinhos. Indicamos apenas os orbitais s.

oposição de fase entre si. No terceiro estado, como pode-se ver pela figura 6.14 e a tabela 6.5, os orbitais dos silícios combinam-se com orbitais d do Au. Em seguida há uma região dominada por níveis d do Au pouco hibridizados e estados associados a ligações com os Hs passivando ligações pendentes. O próximo estado de interesse é o 16°, que descreveremos mais adiante.

No caso do cluster (111) com H, o primeiro nível mostrado na Fig. 6.15 não apresenta contribuições significativas dos orbitais do H nem do Si radial, ao contrário do cluster sem H. Indicamos os coeficientes dos orbitais atômicos na tabela 6.6. No segundo estado, observamos uma combinação quase idêntica ao do cluster (111) sem H, enquanto no terceiro estado os orbitais dos silícios axiais perdem a relevância, ao contrário do observado no cluster (111) sem H, Fig. 6.14 e tabela 6.5. As maiores interações neste caso se dão entre os orbitais s do Si radial, do Au e do H, intermediadas por orbitais d do Au. Para os níveis de mais alta energia, as imagens de funções de onda indicam claramente que estados que apresentam sinal da interação entre o Au e seus primeiros vizinhos voltam a aparecer no 16° nível. No cluster sem a ligação Au-H, este estado é composto por combinações dos Si axiais em fase ligados a orbitais d do Au (ver fig. 6.14). Esta combinação é idêntica a observada no 17° estado do cluster com a ligação Au-H, Fig. 6.15. Neste último sistema, cluster (111) com H, o 16° nível é composto por uma combinação em fase dos orbitais s do Si radial e do Au, enquanto o orbital s do H encontra-se em fase oposta. Ou seja, esta combinação anti-ligante no H tem energia mais baixa que a combinação observada no nível 17, descrito acima. O 17° estado no cluster sem a ligação Au-H, que assim como no cluster com H é um nível semi-preenchido, é formado por uma combinação positiva dos orbitais dos Si axiais e negativa do Si radial com o orbital s do Au. Orbitais d do Au também surgem. Por fim, o 18° nível surge vazio em ambos clusteres. No sistemas sem a ligação H-Au, este nível é uma combinação dos estados s dos três Si em fase entre si e em oposição com o orbital s do Au. No sistema que possui a ligação H-Au a composição deste estado é mais complexa, envolvendo os orbitais

Figura 6.15: Funções de onda do cluster 111 com H correspondentes aos dezoito primeiros níveis. O nível 17 está semi-preenchido.

s dos Si axiais em fase entre si e opostos aos orbitais s do Au e do H. Orbitais d também surgem na composição deste nível vazio.

6.6 Sumário do capítulo

Nossas análises mostram que impurezas de Au em nanofios de Si apresentam forte tendência de se localizar nas superfícies dos fios. A configuração mais estável dentre todas as examinadas é na faceta (001), alcançada desfazendo-se uma das duas ligações Au-H e se afastando um dos átomos de Si primeiro vizinho do ouro, de forma que se gera duas ligações centradas no hidrogênio, a exemplo do que ocorre na molécula de diborano. Muito embora estas energias de formação possam variar significativamente dentre as várias fontes possíveis de H para o sistema (ou seja, diferentes μ_H) a configuração Au mono-hidrogenado é energeticamente mais favorável em cerca de 0.9 eV que a mais favorável das configurações do fio totalmente passivado. Nossos resultados também indicam que sítios intersticiais não são uma via provável para interiorização das impurezas de Au nos fios.

Identificamos um efeito bastante interessante e potencialmente de grande significância prática, que é a supressão dos estados intra-gap que impurezas de Au introduzem no silício sob determinadas situações. Este efeito está associado à ocorrência de ligações opostas entre si em ângulos de 180° entre a impureza e seus primeiros vizinhos, e por isso só é observada na superfície, onde há mais liberdade para se alcançar este tipo de configuração. Em particular, na superfície (001) com uma ligação Au-H, os níveis intra-gap foram totalmente suprimidos. Análises com clusters permitem a investigação detalhada das funções de onda de certos aspectos relevantes identificados na densidade de estados projetada nos fios. Estes aspectos de destaque identificados nas PDOS dos fios foram observados também nas PDOS dos clusters, justificando a validade da comparação. Identificamos assim que o motivo pelo qual a ocorrência de ligações centradas no Au opostas entre si removem níveis da faixa de energia proibida é que estas conformações permitem um melhor acoplamento dos orbitais d do ouro, sobretudo d_{xy} e d_{z^2} , que tem a simetria semelhante a das conformações atômicas observadas, com o restante do sistema.

Capítulo 7

Nanofios tipo casca-carço de Si-Ge

7.1 Introdução

O interesse em se integrar silício e germânio é muito antigo e é motivado sobretudo pelas muitas semelhanças entre estes dois elementos. Ambos cristalizam-se na estrutura do diamante, *fcc*, mas no caso do germânio o parâmetro de rede é cerca de 4,2% maior que no Silício. Esta diferença relativamente pequena confere bastante estabilidade à liga ou heteroestrutura de SiGe, havendo baixa incidência de defeitos como discordâncias e deslocamentos. Além disso, torna sua fabricação relativamente fácil. Talvez ainda mais interessante é a existência de uma diferença no *gap* de energia dos dois cristais, que possibilita alterar-se com bastante liberdade as propriedades eletrônicas do material híbrido apenas alterando-se as proporções entre Si e Ge na sua composição.

Heteroestruturas filiformes de SiGe, tanto axiais quanto radiais, já foram obtidas experimentalmente [76]. No caso de fios radiais, ou casca-carço (*core-shell*) propriedades particularmente interessantes foram observadas. Transistores feitos a partir destes fios apresentam alta performance, tendo parâmetros como transcondutância e corrente de limiar de operação (*on-current*) entre três e quatro vezes mais elevados que nos FETs planares de mais alta performance [77]. A mobilidade de buracos é até dez vezes maior que em FETs planares de Si e mais que duas vezes maior que a mobilidade medida em FETs de germânio estressado ou heteroestruturas de SiGe [15]. Mais do que isso, observa-se nestes fios indicações de transporte eletrônico balístico mesmo à temperatura ambiente [78, 15].

Figura 7.1: A) Diagrama de uma heteroestrutura de Si e Ge filiforme tipo casca-carço. B) Esquema do desnível de bandas observado nestes materiais. E_F indica o nível de fermi (adaptada de Ref. [79]).

Estes muitos méritos dos transistores baseados nestes nanofios tipo casca-carço tem origem no desnível de bandas, ou *band-offset*, observado em heteroestruturas de silício e germânio. A combinação dos níveis eletrônicos destes materiais resulta em uma separação física entre o topo da banda de valência, que se localiza na região rica em Ge, e a base da banda de condução, que tem origem sobretudo nos estados do Si. Indicamos esquematicamente estas características dos níveis de borda na figura 7.1. Isso caracteriza uma heteroestrutura de tipo II.

Como indicado na figura 7.1, o nível de fermi na heteroestrutura, que se mantém dentro do gap de energia do silício, pode se localizar abaixo do topo da banda de valência do germânio, justamente graças ao significativo desnível de banda existente entre o Si e o Ge. Como resultado, podemos ter a formação de um gás de buracos na região rica em Ge [79]. A ocorrência deste gás de buracos tem consequências interessantíssimas, como por exemplo a possibilidade de se obter contatos transparentes para os canais de Ge. Mais que isso, como não é necessário o uso de dopantes para se gerar portadores nestes nanofios, não há a ocorrência de indesejáveis centros espalhadores associados à impurezas (veja capítulo 4 desta tese e referências lá indicadas).

7.2 Propriedades estruturais e eletrônicas

Estudamos fios de SiGe análogos aos nossos fios monocristalinos NW1 c, definido no capítulo 2, tabela 2.1. Estes fios têm seus eixos de crescimento alinhados ao longo da direção $\langle 110 \rangle$, com ambas faces (001) di-hidrogenadas

Figura 7.2: Hetero-estruturas unidimensionais tipo casca-carço de Si e Ge estudadas. Todas são compostas por 162 átomos, sendo que 60 são átomos de H passivando as superfícies. Analisamos tanto caroços de Si como de Ge, compostos por 16, 24, 38 e 54 átomos, mostradas em sentido horário a partir do topo esquerdo da figura.

e na conformação simétrica e todas as quatro faces (111) tri-hidrogenadas, como foi reportado experimentalmente para os fios de Si [24]. Investigamos tanto fios com caroço de Si e cascas de Ge como com caroço de Ge e cascas de Si. Nossos fios são compostos por dois planos atômicos por supercélula, com um total de 162 átomos, sendo que 60 são átomos de H passivando as ligações pendentes das superfícies. Trabalhamos com estruturas de diferentes tamanhos de caroços, com 16, 24, 38 e 54 átomos, além dos casos limites dos fios puros de Si e de Ge. As estruturas estão mostradas na figura 7.2 e mostramos outras informações estruturais relevantes na tabela 7.1.

Para estes cálculos utilizamos uma metodologia idêntica à descrita no capítulo anterior: cálculos DFT [34, 35] com o potencial de troca e correlação na aproximação GGA na implementação PBE [38]. Tratamos os potenciais de caroço com pseudo-potenciais não locais [43] e os orbitais de Kohn-Sham expandidos

7.2. PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ELETRÔNICAS

	caroço de Si			caroço de Ge		
# átomos de caroço	d (111)	d (001)	ΔZ	d (111)	d (001)	ΔZ
16	28,81	24,41	4,10	27,74	23,4	3,95
24	28,63	24,16	4,08	27,85	23,58	3,97
38	28,46	23,90	4,05	28,00	23,89	4,00
54	28,12	23,72	4,00	28,33	24,07	4,05
puros	27,5	23,3	3,92	29,09	24,58	4,14

Tabela 7.1: dados estruturais dos Si NWs estudados no presentes trabalho, representados na figura 7.2. O diâmetro $\langle 111 \rangle$ é tomado pela distância entre átomos de Si nos vértices opostos entre duas facetas (111). O diâmetro $\langle 001 \rangle$ é tomado pela distância entre átomos de Si no meio de duas facetas (001) opostas. Δz se refere ao valor otimizado para o parâmetro de rede ao longo do eixo dos fios (ver fig. 3.3 no capítulo 2). Todos valores se referem à estruturas relaxadas e as medidas estão dadas em Å.

em termos de uma base localizada DZP [40], como implementada no pacote siesta[41, 42]. Para amostragem da zona de Brillouin, um conjunto de (1x1x10) pontos foi utilizado, onde a direção z corresponde ao eixo do fio. As estruturas foram relaxadas utilizando-se o algoritmo de gradiente conjugado até que as forças residuais estivessem abaixo de 0.025 eV/Å. Utilizamos ainda o método de supercélula com condições periódicas de contorno, garantindo que as dimensões da supercélula nas direções perpendiculares aos eixos dos fios fossem grandes o bastante para suprimir a interação entre os fios e suas imagens. Por fim, um *cutoff* de 200 Ry foi utilizado para a integração da malha para representar as densidades de carga do sistema.

O primeiro aspecto a ser analisado são as propriedades estruturais destes fios, como distâncias médias das ligações Si-Si, Ge-Ge e Si-Ge ou a variação do parâmetro de rede ao longo da direção de crescimento. Tais análises foram feitas em [80] para fios crescidos ao longo da direção [111], onde mostrou-se que a variação dos parâmetros de rede destes fios em função do tamanho dos caroços de Si e Ge segue a lei de Vegard com o conhecido encurvamento, ou *bowing*, dos dados em relação ao comportamento linear previsto. Para nossos fios, também observamos este pequeno desvio da previsão linear para a variação do parâmetro de rede no caso de caroços de Si, mas no caso do caroço de Ge os resultados se apresentam extremamente lineares (Figura 7.3).

Outra análise de interesse é a variação do gap de energia nestes fios com relação à variação na proporção entre átomos de Si e Ge em cada estrutura (Figura 7.3 B). Análises semelhantes foram feitas em [81, 80] para fios crescidos

Figura 7.3: A) variações do parâmetro de rede dos nanofios comparados às previsões da lei de Vegard. B) a variação do gap de energia dos fios de acordo com a proporção Ge/(Ge+Si). Nas legendas, os dados relativos aos fios de Si com caroco de Ge são representados estrelas azuis e os dados relacionados aos nanofios de Ge com caroços de Si por símbolos vermelhos.

ao longo da direção [111], onde além de se variar o tamanho do caroco mantendo o número total de átomos no fio fixo, também estudamos variações do gap de energia mantendo o caroco fixo e alterando o tamanho da camada externa. Observamos no primeiro caso oscilações no gap semelhantes às que obtivemos (Figura 7.3 B) e no segundo caso, observamos um comportamento linear entre a variação do gap de energia e a variação da proporção Si/Ge nos fios. Lembremos que esta variação no número relativo de átomos de Si e Ge na camada externa é acompanhada de variações no diâmetro da estrutura, portanto mudanças no gap ocorreriam independentemente do fato de ser uma heteroestrutura ou não.

Vemos na figura 7.3 B) um comportamento claramente distinto para a variação do gap de energia dos fios com caroços de Si e Ge em função das proporções relativas entre estes dois materiais. Sabemos que o Ge apresenta um gap menor que o do Si, tanto na forma cristalina como nos nanofios. Assim, poderíamos esperar que o gap diminuísse conforme aumentássemos a proporção de Ge nos fios, tanto no caroco como na casca. De fato observamos algo que indica este comportamento no caso de fios de caroços de Si, mas nos fios de caroços de Ge o gap se mostra muito menos sensível as proporções dos dois elementos. Isso sugere que camadas externas de Ge são mais efetivas em tensionar o caroco de Si do que camadas de Si sobre caroços de Ge. Mais que isso, os fios de caroco de Ge com 54 e 24 átomos apresentam gaps semelhantes entre si mas maiores que os fios de caroços de 16 e 38, que também são próximos um do outro. Analisando as estruturas dos fios (figura 7.2) vemos que os sistemas com caroços de 24 e 54

7.2. PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ELETRÔNICAS

Figura 7.4: Comparação das posições dos estados de borda dos diferentes fios investigados em relação a um nível de energia absoluto (ver texto). À esquerda mostramos fios de caroço de Si e à direita mostramos fios de caroços de Ge. As posições relativas dos níveis de borda nos fios monocristalinos estão indicadas pelas linhas horizontais mais longas, em preto.

átomos tem interfaces semelhantes, enquanto os de caroços 16 e 38 tem interfaces (111) iguais. Isso indica que mais que a proporção relativa entre os materiais nas estruturas, a conformação de suas interfaces é fundamental na determinação de suas propriedades eletrônicas.

Uma pergunta que surge é: dadas as dimensões limitadas dos nossos fios, o desnível de bandas existente em heteroestruturas de SiGe se verifica? Ou seja, existe nos nossos fios a separação espacial do HOMO e do LUMO, indicada na figura 7.1? Na figura 7.4 indicamos o posicionamento do HOMO e LUMO nos diferentes fios, inclusive monocristalinos. Para alinhar a posição das bandas nos diferentes sistemas, utilizamos um nível sem dispersão de uma molécula de H_2 não interagente colocada na caixa, como feito no capítulo 2.

Os gráficos da figura 7.4 indicam novamente uma grande uniformidade entre os fios de caroços de Ge, ao contrário dos fios de caroços de Si. No primeiro caso, observamos ainda que as posições dos estados HOMO são mais próximas da base da banda de condução (CBM) dos fios de Si e os estados LUMO são mais próximos do topo da banda de valência (VBM) dos fios de Ge. Este é o resultado esperado, em face do esquema mostrado na figura 7.1. No caso dos fios de caroço de Si o mesmo não se verifica: os estados HOMO se aproximam da posição do VBM do fio de Si quando a proporção deste elemento em suas composições aumenta, enquanto o LUMO oscila em torno da posição do CBM do fio de Ge.

7.2. PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ELETRÔNICAS

De acordo com estas constatações, parece que o comportamento esperado para o desnível de bandas nos fios de casca-carço só se verifica para os que tem centros de germânio, havendo mistura de estados de Si e Ge nos fios de carço de silício. Análises de densidade de estados local no HOMO e LUMO destes fios, mostradas nas figuras 7.5 e 7.6, contudo, não indicam esta mistura em nenhum dos casos: os estados de HOMO (azul) concentram-se nas regiões em que estão os átomos de Ge (amarelos) e o LUMO, representado em verde, concentra-se onde estão os átomos de Si, indicados em vermelho, como previsto. Nota-se também que há maior densidade de cargas sempre na região central do fio, seja esta de Si ou Ge. Sobretudo nos fios de carço de Ge, os estados de carço tendem a se expandir parcialmente para a região da casca em todos os casos mas os estados associados à casca dos fios em geral não penetram no carço. No caso dos fios de carço de Si, notamos que continua havendo maior densidade de cargas na região central, mas estes estados (LUMO) tendem a se espalhar menos pela casca que no caso dos caroços de Ge. Também ao contrário do que ocorria para estes últimos fios, há para as estruturas de carço de Ge alguma penetração de estados HOMO da casca na região central de Si (figura 7.6) sobretudo para os fios de carço 24 e 38 átomos.

Para obtermos indicações mais apuradas da ocorrência ou não de mistura entre estados de Si e Ge nos estados de borda, fizemos uma análise de densidade de estados projetada sobre diferentes conjuntos de átomos. Escolhemos para isso os fios de caroços de Si e Ge 38 átomos. Os átomos forma agrupados em diferentes grupos: aqueles que fazem ligações apenas com átomos de mesma espécie, aqueles que se localizam nas superfícies e interfaces (001) e (111) e aqueles que

Figura 7.5: Densidades locais de carga dos estados HOMO e LUMO para os fios de casca de Si (em vermelho) e carço de Ge (em amarelo). Mostramos os fios de caroços de a) 16, b) 24 átomos e c) 38 átomos. A densidade de carga do HOMO está representada em azul e do LUMO em verde. A isosuperfície para integração considerada para ambos estados corresponde à metade do valor da maior isosuperfície do LUMO.

7.2. PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ELETRÔNICAS

se localizam nas junções entre estas duas interfaces (vértices). Na figura 7.7 indicamos estes resultados, juntamente com detalhes das interfaces. Como discutido no capítulo 3 para nanofios monocristalinos de Si, os gráficos de PDOS foram normalizados pelo número de átomos em cada conjunto considerado. Assinalamos a unidade ao maior valor de PDOS no CBM no nanofio de caroço de Si e ao maior valor de PDOS no VBM no nanofio de caroço de Ge. Transladamos as energias para que o zero coincidisse com o VBM em ambos os casos. Em cada gráfico de PDOS apresentamos apenas os 4 conjuntos de maior relevância no estado considerado.

Os gráficos apresentados em 7.7 indicam diversos efeitos interessantes. Em primeiro lugar, o CBM e o VBM parecem claramente separados nas regiões ricas em Si e Ge, respectivamente, em ambos os casos. Essa constatação reforça a hipótese de que as diferenças nas variações do gap de energia observadas na figura 7.3 B) e nas posições dos estados de borda nos fios de caroço de Si e de Ge, figura 7.4 são de fato causadas por diferenças na tensão exercida pelas camadas externas nos núcleos dos fios. Em segundo lugar apenas estados da superfície (001), no caso simétrica, oferecem contribuição significativa para a formação de estados de borda. No caso dos Si NWs puros, havíamos observado que esta mesma superfície era bastante ativa no HOMO e bem menos relevante no LUMO. No caso das heteroestruturas filiformes, esta contribuição se dá no HOMO no caso do fio de casca de Ge e no LUMO no caso do fio de casca de Si. A superfície (111) tri-hidrogenada, assim como nos fios monocristalinos (capítulo 5 e Ref. [26]), não se mostrou relevante para a formação dos estados de borda.

É interessante notar que no caso dos fio de caroço de 24 átomos, a análise de

Figura 7.6: Densidades locais de carga dos estados HOMO e LUMO para os fios de casca de Ge (em amarelo) e caroço de Si (em vermelho). Mostramos os fios de caroços de a) 16, b) 24 átomos e c) 38 átomos. A densidade de carga do HOMO está representada em azul e do LUMO em verde. A isosuperfície para integração considerada para ambos estados corresponde à metade do valor da maior isosuperfície do HOMO.

Figura 7.7: Densidade de estados HOMO e LUMO no ponto Γ projetadas sobre diferentes conjuntos de átomos no fio de caroço de 38 átomos de Si (topo) e de 38 átomos de Ge (meio). Mostramos apenas as curvas, normalizadas pelo número de átomos em cada grupo, relativas aos primeiros conjuntos de maior relevância para cada estado. O zero de energia foi fixado sobre o VBM. Utilizamos um ajuste Gaussiano de 0.01 eV. Na base da figura mostramos detalhes das interfaces nestes fios.

Figura 7.8: Densidade de estados HOMO e LUMO no ponto Γ projetadas sobre diferentes conjuntos de átomos no fio de caroço de 24 átomos de Si (topo) e de 24 átomos de Ge (meio). Mostramos apenas as curvas, normalizadas pelo número de átomos em cada grupo, relativas aos quatro conjuntos de maior relevância para cada estado. O zero de energia foi fixado sobre o VBM. Utilizamos um ajuste Gaussiano de 0.01 eV. Na base da figura mostramos detalhes das interfaces nestes fios.

PDOS mostrada na figura 7.8 indica que os estados de borda não se encontram tão bem separados como observamos na figura 7.7 para ambos os fios de caroço de 38 átomos. Poderíamos explicar esta diferença pelo tamanho menor do núcleo neste caso, mas observa-se também contribuições significativas de estados do germânio no LUMO e de Si no HOMO nos caso do fio de caroço de Ge e Si, respectivamente. Isto indica a relevância da conformação das interfaces, que são diferente entre os fios de caroços de 24 e 38 átomos. Não iremos aprofundar esta discussão no presente trabalho.

7.3 Potencial total e desnível de bandas

Nossas constatações até aqui indicam efeitos de tensão e interface ocorrendo nos fios e influenciando em suas propriedades eletrônicas. A mistura de estados de Si e Ge nos níveis de borda parece ser pequena no caso dos fios de caroço de 38 átomos, com base nas análises de PDOS, mas estas análises por si só não permitem mensurar o quanto estas pequenas misturas influem no resultado final. Uma possibilidade para se averiguar este efeito é através da medição efetiva dos desníveis de banda nestes sistemas. Este é dado pela seguinte expressão [82]:

$$\Delta E_x = [E_x - \langle V \rangle]_B - [E_x - \langle V \rangle]_A + [\langle V \rangle_B - \langle V \rangle_A]_{IF} \quad (7.1)$$

onde o primeiro termo do lado direito diz respeito a energia do estado de borda x no material puro “ B ” em relação ao potencial médio $\langle V \rangle_B$ dentro deste material. Analogamente para o segundo termo em relação ao material “ A ”. O terceiro termo do lado direito é o dipolo de interface, ou seja, a diferença entre o potencial médio em cada lado da interface mas a distâncias suficientemente grandes destas para que sejam estáveis. A questão que surge é, portanto, se nossos fios são grandes o bastante para que esta estabilidade do potencial eletrostático seja alcançada tanto na casca como no caroço.

Através da análise do perfil do potencial total nestes fios, além de determinarmos o desnível de bandas, podemos tentar responder, por exemplo, quão relevante na formação dos estados de borda é a inesperada mistura de estados do Si e do Ge no HOMO e no LUMO, respectivamente. Assim, geramos separadamente as regiões de caroço e de casca do fio com caroço de 24 átomos de Ge. Na figura 7.9 mostramos a estrutura da casca de Si e do caroço de Ge com ligações pendentes decorrentes da separação da casca e do caroço passivadas por hidrogênios. Permitimos apenas que estes átomos de hidrogênio fossem relaxados, mantendo o restante das estruturas fixas.

Figura 7.9: a) casca externa de Si do fio de caroço de 24 átomos, com os ligações do que era a interface SiGe passivados com átomos de H. Em b) mostramos o correspondente para o caroço de Ge.

A análise das estruturas de bandas nestes sistemas casca e caroço separados indicam que ambos individualmente apresentam um gap maior que quando combinados no fio de SiGe. Neste caso, a diferença não pode ser associada à diferença na tensão sobre o sistema. Na figura 7.10 mostramos detalhes do perfil do potencial total no fio de caroço de Ge de 24 átomos ao longo do eixo unindo os dois vértices formados por faces (111) (horizontal passando pelo centro do fio, na figura 3.1). Os valores do potencial foram integrados para cada ponto ao longo deste eixo na direção perpendicular a ele, z , alinhada ao eixo do fio. Em seguida, dividimos as curvas pelo número de pontos na malha de integração do espaço real. Em 7.10 a) mostramos o potencial no fio completo sobreposto ao potencial do anel de Si isolado do centro de Ge e em 7.10 b) mostramos o potencial no fio completo sobreposto ao caroço de Ge isolado. Notamos que a despeito das curvas de PDOS 7.8 mostrarem a presença de estados de caroço na casca e da casca no caroço, o potencial no fio corresponde com muita precisão aos potenciais de seus componentes isolados.

Além desta comparação de como as diferentes regiões dos fios contribuem para a formação de seus estados de borda, é interessante compararmos a evolução do perfil do potencial em fios cujos núcleos têm tamanhos diferentes. Fizemos estas análises para os dois fios de caroços intermediários, de 24 e de 38 átomos. Buscamos identificar se há nestes fios distintos pontos em que o potencial eletrostático seja coincidente, indicando assim zonas que recobririam de alguma forma características monocristalinas. O que buscamos então são ao menos dois fios de caroços de tamanhos distintos nos quais haja regiões em que os potenciais sejam

7.3. POTENCIAL TOTAL E DESNÍVEL DE BANDAS

Figura 7.10: Potencial total no fio com caroço de 24 átomos de Ge ao longo do eixo que liga as faces (111) e passa pelo centro da estrutura. Os valores do potencial nos pontos perpendiculares a este eixo ao longo da direção de crescimento do fio foram integrados. Os pontos azuis dizem respeito ao potencial no fio completo, enquanto as linhas negra e vermelha se referem ao potencial na camada externa de Si e no caroço interno de Ge individualmente.

iguais, e então poderemos considerá-los como sendo os $\langle V \rangle_B$ e $\langle V \rangle_A$ da equação 7.1. Na figura 7.11 mostramos o perfil do potencial ao longo da seção transversal dos fios de caroços de 24 e 38 átomos de Ge, conforme descrito anteriormente para as diferentes componentes do fio de caroço de 24 átomos de Ge. Apesar de ambas curvas apresentarem perfis semelhantes na figura 7.11, não se observam regiões de sobreposição dos potenciais como estaríamos procurando que indicassem que estes recuperaram em alguma região de ambos fios características do monocristal. Isso pode ser causado pela ausência de regiões em que a presença da casca e do caroço não repercute no sistema ou podemos estar apenas observando o potencial de Si e Ge sujeitos a tensões distintas. Serão necessárias mais análises para se decidir entre estas duas hipóteses.

Ao contrário da semelhança que observamos no perfil dos potenciais nos fios de caroço de Ge, no caso dos fios de caroços de Si de 24 e 38 átomos as curvas são marcadamente distintas, como indicado na figura 7.12. Chama a atenção além disso que em ambos os fios de caroço de Si as variações muito mais sutis no perfil do potencial através das diferentes regiões na seção transversal dos fios. Se recordarmos a discussão feita acerca da variação dos gaps de energia nos sistemas de caroços de Si e de Ge, figura 7.4, observamos os primeiros eram muito mais suscetíveis à variações na proporção entre Si e Ge que os segundos. O perfil das

7.3. POTENCIAL TOTAL E DESNÍVEL DE BANDAS

Figura 7.11: Potencial total ao longo da direção que une os dois vértices das facetas (111) (linha horizontal passando pelo centro dos fios na figura 7.2) nos fios de caroco de 24 (tracejado azul) e 38 átomos de Si (losangos verdes).

Figura 7.12: Potencial total ao longo da direção que une os dois vértices das facetas (111) (linha horizontal passando pelo centro dos fios na figura 7.2) nos fios de caroco de 24 (tracejado azul) e 38 átomos de Si (losangos verdes).

Figura 7.13: Fios de carcos compostos de 24 átomos de A) Si e B) Ge contendo um radical NH_2 adsorvido na faceta (001) simétrica. Análises semelhantes também fora feitas para feios de carcos de 38 átomos.

curvas de potencial corroboram esta hipótese.

7.4 Efeitos de superfície em fios tipo casca-carço

No capítulo 3 desta tese, onde discutimos efeitos de superfície em nanofios de Si monocristalinos, mostramos que a superfície (001) simétrica é ativa sobretudo na composição do HOMO, sendo bem menos relevante na formação do LUMO e portanto menos capaz de afetá-lo. Verificamos estas constatações induzindo uma perturbação no sistema através da adsorção de um radical NH_2 nesta faceta e efetuando diversas análises. Para isso utilizamos um fio de diâmetro reduzido, cerca de 11 Å, mas análises de PDOS em fios puros indicaram que as propriedades relativas entre as diferentes superfícies dos fios se mantém mesmo para diâmetros acima de 35 Å.

Estas constatações para fios de Si geram diversas perguntas no caso de fios tipo casca-carço de SiGe. Uma vez que o HOMO é muito mais sensível a perturbações geradas na superfície (001) simétrica e ainda, como o VBM (ao menos para o fio de carço de 38 átomos) está localizado no região rica em germânio, isso significa que fios de casca de Si seriam mais indiferentes a adsorção de radicais em suas superfícies? Em caso afirmativo, esta propriedade poderia ser utilizada não apenas para se montar sensores ainda mais sensíveis como também para se proteger dispositivos baseados em nanofios casca-carço da influência deste tipo de perturbações.

Na figura 7.14 mostramos assim as densidades de estados HOMO e LUMO projetadas sobre diferentes grupos de átomos em fios de carcos de silício de 24

7.4. EFEITOS DE SUPERFÍCIE EM FIOS TIPO CASCA-CAROÇO

Figura 7.14: Densidade de estados no ponto Γ projetadas sobre diferentes conjuntos de átomos no fio de caroço de 24 átomos de Si no a) HOMO e b) LUMO e para o fio de caroço de 38 átomos de Si c) HOMO e d) LUMO. Definimos como unidade o maior pico observado nos estados HOMO de cada um dos fios nas curvas de PDOS, normalizadas pelo número de átomos em cada grupo. Utilizamos um ajuste Gaussiano de 0.01 eV.

(a e b) e 38 (c e d) átomos. Na fig. 7.15 mostramos gráficos equivalentes para fios de caroços de Ge. Estes gráficos foram elaborados de maneira análoga ao feito anteriormente: normalizamos as curvas pelo número de átomos em cada região e definimos a unidade como sendo o pico mais proeminente no HOMO em cada fio. No caso dos fios de caroço de Si e cascas de germânio observamos sinais claros associados ao radical NH_2 no HOMO e quase nenhum sinal no LUMO. Para o fio de caroço de 24 átomos a influência foi ligeiramente maior que no fio de 38 átomos - de 0.1 para 0.079 em relação à unidade.

No caso de fios de caroço de Ge e cascas de Si, também observamos efeitos da presença do radical adsorvido na faceta (001), que agora é formada por átomos de Si. Contudo, para ambos tamanhos de caroço, a perturbação segue se manifestando no HOMO, muito embora este seja gerado no caroço dos fios e portanto

7.4. EFEITOS DE SUPERFÍCIE EM FIOS TIPO CASCA-CAROÇO

Figura 7.15: Densidade de estados no ponto Γ projetadas sobre diferentes conjuntos de átomos no fio de caroço de 24 átomos de Ge no a) HOMO e b) LUMO e para o fio de caroço de 38 átomos de Si c) HOMO e d) LUMO. Definimos como unidade o maior pico observado nos estados HOMO de cada um dos fios nas curvas de PDOS, normalizadas pelo número de átomos em cada grupo. Utilizamos um ajuste Gaussiano de 0.01 eV.

sem contato direto com o NH_2 . Para os fios de caroço de Ge e casca de Si, contudo, os picos associados ao radical foram sensivelmente menores que nos fios de caroço de Si e cascas de Ge. Estes foram cerca de 0.027 e 0.044 da unidade para os fios de caroços de Ge de 24 e 38 átomos, respectivamente.

7.4.1 Sumário do capítulo

As propriedades eletrônicas de nanofios tipo casca caroço parecem estar muito mais associadas a efeitos de tensão que suas diferentes partes exercem umas nas outras e de como as interfaces entre estas estão construídas do que da proporção relativa entre os átomos que as constituem. Em particular, fios com núcleos de Si cercados por capas de Ge apresentam maior variação de suas propriedades

7.4. EFEITOS DE SUPERFÍCIE EM FIOS TIPO CASCA-CAROÇO

eletrônicas do que fios de caroços de Ge e cascas de Si. Desta forma pode-se formar materiais cujas propriedades eletrônicas tanto podem permitir relativa facilidade de serem ajustados como materiais que apresentam características mais uniformes e menos sujeitas a variações indesejadas.

No caso em que a região central das heteroestruturas filiformes era composta por 38 átomos, mostramos que o topo da banda de valência está bem localizado na região rica em Ge enquanto o fundo da banda de condução está bem localizado na região rica em Si, independente de qual dos materiais componha seu núcleo e sua casca. No caso da estrutura com núcleo de 24 átomos de Ge, mostramos que apesar de haver contribuição de átomos de Si e Ge no VBM e CBM, respectivamente, estas contribuições não parecem afetar o perfil do potencial total nestas regiões. Mais análises são necessárias para se alcançar uma melhor compreensão destes efeitos.

Por fim, mostramos que fios de caroços de Si e cascas de Ge demonstram maior sensibilidade a perturbações nas suas superfícies que fios de caroços de Ge e cascas de Si. Mais uma vez, ambos efeitos podem ser proveitosamente utilizados em aplicações distintas de SiGe NWs.

Capítulo 8

Conclusões e Perspectivas

No presente trabalho, analisamos de maneira profunda como aspectos estruturais, em particular a conformação das superfícies, afeta as propriedades eletrônicas de nanofios semicondutores. Embora tenhamos trabalhado com nanofios de silício, a grande maioria de nossas constatações pode ser facilmente estendida para nanofios feitos com outros elementos semicondutores, uma vez que associamos os efeitos observados a maneira como o confinamento quântico se manifesta nestes sistemas. Essa propriedade é intrínseca à materiais nanoestruturados unidimensionais e portanto depende apenas secundariamente dos elementos que os compõe. Mostramos que estados de superfície podem ser tanto extremamente relevantes quanto quase inertes na formação das propriedades eletrônicas dos NWs, e isso pode ter um grande impacto no que diz respeito ao uso destes materiais na manufatura de sensores químicos e biológicos, que é uma das mais promissoras de suas aplicações.

No estudo de dopagem nos nanofios, refutamos alegações teóricas anteriores sobre sua possível inviabilidade prática, mostrando que estas alegações só eram válidas para sistemas altamente confinados e portanto de relevância experimental bastante reduzida. Nossos resultados indicam bom acordo com observações experimentais. Desenvolvemos ainda um modelo simples, baseado em um sistema de dois níveis, para avaliar a característica de estados de impureza nos nanofios, evitando assim as grandes deficiências de que padecem os métodos tradicionais de sistemas carregados com condições periódicas de contorno, sobretudo quando há camadas de vácuo nas supercélulas simuladas.

Fizemos ainda uma extensa análise das propriedades de nanofios de silício contendo impurezas de ouro. Estas tem grande relevância não apenas em pesquisa básica mas também tecnológica, pois inevitavelmente ocorrem nos nanofios

uma vez que a vasta maioria dos métodos experimentais de crescimento destes sistemas utiliza gotículas de Au como catalizador. Mostramos que em sítios interiores dos fios a presença do ouro gera efeitos nas propriedades eletrônicas do sistema análogos aos observados em cristais de Si. Contudo, nas superfícies dos fios, onde a incorporação destas impurezas se mostrou francamente mais favorável, a maior liberdade de configuração dos átomos permite acoplamentos otimizados entre os orbitais s e d do ouro e os orbitais de seus vizinhos, tendo como resultado a supressão de estados intra-gap, que seriam detrimenais para as propriedades eletrônicas dos nanofios. Esta constatação tem enorme valor do ponto de vista de futuras implementações de dispositivos baseados em nanofios.

Por fim, investigamos diversas propriedades de heteroestruturas filiformes de SiGe, que se mostram sistemas muito ricos e com potenciais aplicações das mais diversas, pois podem tanto apresentar robustez de propriedades eletrônicas como facilidade de manipulação; alto potencial como detectores de alta sensibilidade de espécies exógenas como materiais resistentes a ataques químicos que podem ser usados com confiança nas mais variadas situações.

Apêndice A

Sistemas carregados e PBC

Neste trabalho, buscamos determinar as características dos estados doadores e aceitadores em nanofios de silício dopados com fósforo e boro, respectivamente. Em cristais de silício, estas impurezas introduzem níveis próximos à base da banda de valência (fósforo) ou o topo da banda de condução (boro). Em geral, isso implica que é fácil ionizar estes átomos dopantes, de forma que são gerados portadores de carga livres nos seus estados de borda. Este processo, chamado de dopagem, tem sido largamente utilizado na indústria de semicondutores há décadas. Pode-se afirmar que a capacidade de se dopar materiais efetivamente é um requisito fundamental para que o mesmo possa ter qualquer aplicação eletrônica ou ótica. No caso de estruturas em que há confinamento quântico, como nanofios, não é óbvio que quando dopadas com estes átomos o comportamento observado no bulk será reproduzido. Consideremos assim uma impureza substitucional i (B ou P) em um sistema arbitrário cuja energia total de Kohn-Sham é E_p quando puro e E_d quando dopado. O sistema dopado pode ser eletricamente carregado para o estado de carga q e nesse caso sua energia total será representada por E_d^q . A energia de formação deste estado carregado do material dopado será dada por:

$$E_f^q = E_d^q - E_p + \sum_j n_j(\mu_h - \mu_i) + q * (\mu_x - \epsilon_x) \quad (\text{A.1})$$

Ou seja, a energia de formação é obtida pela diferença entre as energias de Kohn-Sham do sistema dopado no estado de carga q e do mesmo sistema sem quaisquer impurezas. A diferença de energia entre os j constituintes diferentes do material puro (host) substituídos por j átomos de impureza é contabilizada pela diferença entre os potenciais químicos destes materiais μ_h e μ_i , respectivamente. Por fim, levamos em conta a energia necessária para carregar o sistema, transportando

uma carga q de um reservatório com potencial químico μ_x para o estado de borda ϵ_x , que pode ser tanto o topo da banda de valência ou fundo da banda de condução do material puro, dependendo da natureza da impureza (doadora ou aceitadora).

Figura A.1: Cortes transversais dos nanofios de silício estudados com dopagem de boro e fósforo nas posições indicadas por números arábicos. Indicamos na figura o eixo cartesiano que adotamos como referencial.

Em cálculos utilizando a teoria do funcional da densidade, o método usual para se estudar a característica de estados de impureza - *i.e.* se são níveis rasos (facilmente ionizáveis) ou profundos (requerem energias mais altas para serem ionizados) - consiste no cálculo da energia de cruzamento dos estados de carga do sistema dopado pela seguinte expressão:

$$\epsilon(q/0) = E^q - E^0 + q * \epsilon_x \quad (\text{A.2})$$

que é apenas o valor de μ_x na equação (A.1) acima para o qual as energias de formação de estados de carga distintos se equivalem. Na equação (A.2) E^q é a energia total do estado de carga q ($+1$ ou -1), E^0 é a energia total do sistema dopado neutro e ϵ_x pode ser ou a energia do topo da banda de valência (para $q=-1$) ou a base da banda de condução (para $q=+1$) do fio sem dopagem. Ou seja, se o valor de μ_x para o qual a impureza fica no estado de carga q for

muito diferente do valor no qual a impureza fica no estado de carga neutro, o sistema dificilmente será ionizado, resultando em um nível de impureza profundo. Na tabela A.1, indicamos os valores das energias de cruzamento dos estados de carga em diferentes fios de silício, juntamente com a energia de Mott-Hubbard, U , que é basicamente a diferença entre as energias de afinidade e de ionização do sistema dopado. Esta é dada pela expressão:

$$U = E^+ + E^- - 2E^0. \quad (\text{A.3})$$

Os fios utilizados estão representados na figura A.1, onde também estão identificadas as posições substitucionais onde as impurezas foram estudadas. O sistema de eixos que utilizamos para descrever direções nas super-células também está indicado na figura A.1. Os fios NW2-a e NW5 possuem diâmetros de 14 e 15 Å, respectivamente, enquanto NW2-b possui diâmetro de cerca de 24.5 Å. Em todos os casos havia apenas uma impureza por super-célula, e a distância entre impurezas adjacentes ao longo dos eixos dos fios era de 7.84 para NW2-a e 7.78 para NW5 e NW2-b. Estudamos ainda fios denominados NW2-l e NW2-L. Estes fios tem a mesma seção transversal que NW2-a, mas o comprimento da célula primitiva ao longo do eixo z é de 19.6 Å no caso de NW2-l e 35.28 Å no caso de NW2-L.

Tabela A.1: Parâmetros associados às características dos níveis de impureza em Si NWs dopados com átomos de B e P. Na terceira e quarta colunas indicamos as Energias de Mott Hubbard, nas duas colunas seguintes, as energias de cruzamento de estados carga e nas duas últimas colunas indicamos a separação entre os níveis de impureza e o estado de borda em cada um dos sistemas obtidos pelos auto-estados de KS. ϵ representa $\epsilon(-/0)$ para sistemas dopados com B e $\epsilon(0/+)$ para sistemas dopados com P.

Impurity	B	P	B	P	B	P
Location	U (eV)		$\epsilon(q/0)$ (eV)		ΔE (eV)	
NW2-a-1	2.32	—	1.18	1.08	0.09	0.04
NW2-l-1	0.93	—	0.47	—	0.05	—
NW2-L-1	0.54	—	0.31	—	0.05	—
NW5-1	2.23	—	0.95	—	0.21	—
NW2-a-3	2.36	2.63	1.16	0.98	0.22	0.08
NW2-a-4	2.40	5.22	1.19	1.3	0.28	0.16
NW5-5	2.20	2.71	0.88	1.26	0.24	0.17
NW2-b-1	0.77	—	0.40	—	0.10	0.19
NW2-b-3	0.84	—	0.34	—	0.13	0.22
Bulk 64	0.30	—	-0.06	—	≈ 0.0	—

Os dados apresentados tabela A.1 indicam valores surpreendentemente eleva-

dos para a energia de transição entre os estados de carga $\epsilon(q/0)$ e a energia de Mott-Hubbard U para os nanofios de diâmetros menores, NW2-a e NW5, sobretudo se comparados ao espaçamento entre os níveis de impureza e os estados de borda dos sistemas obtidos pela estrutura de bandas de Kohn-Sham, ΔE . Uma vez que a teoria do funcional da densidade foi projetada para otimizar energias totais e não a posição dos auto-estados da equação de Kohn-Sham, espera-se que a análise das energias de cruzamento dos estados de carga $\epsilon(q/0)$ seja mais confiável do que apenas comparar as posições relativas do nível de impureza e dos estados de borda na estrutura de bandas. Desta forma, os dados apresentados na tabela A.1 sinalizariam que tanto boro como fósforo introduziriam níveis de impureza bastante profundos em nanofios de diâmetros muito reduzidos. A situação muda sensivelmente não apenas aumentando o diâmetro dos fios (NW2-b) mas também aumentando a distância entre as impurezas e suas imagens (NW2-l e NW2-L), como indicado na tabela A.1 e na figura A.2.

Figura A.2: Variação dos níveis de cruzamento entre os estados negativo e neutro e U dos fios NW2-a, NW2-l e NW2-L. Indicam-se isoladamente estes valores também para o fio NW2-b. Utilizou-se em todas os casos a caixa1 para a super-célula, definida no texto

Uma questão que precisa ser investigada, contudo, é a influência do tamanho da camada de vácuo, nos resultados apresentados na tabela A.1. Sistemas infinitos são teoricamente reproduzidos através do uso de condições periódicas de contorno ou PBCs, da sigla em inglês. Por este método, apenas uma fração mínima do sistema é de fato calculada dentro de uma super-célula que é então transladada ao longo de todas as direções de forma a reproduzir o sistema infinito. Pode-se pensar nas condições periódicas de contorno como criando uma rede de

Bravais infinita, na qual a forma da super-célula define o tipo da rede e seu conteúdo define a base desta rede. No caso de cristais perfeitos tri-dimensionais, o uso de PBCs não introduz qualquer aproximação nos cálculos. Contudo, o mesmo não é verdade quando se trata de sistemas aperiódicos como defeitos em sólidos, superfícies, moléculas ou materiais desordenados. Neste caso, os sistemas não se reproduzem perfeitamente em uma ou mais direções, e a interação entre super-células adjacentes ao longo destas direções deve ser evitada ou minimizada. No caso de sólidos com defeitos, como impurezas, procuram-se fazer células primitivas grandes o bastante para que nas suas bordas os efeitos da presença do defeito, tais como tensão estrutural e potencial coulombiano, sejam amortecidos o bastante para serem pouco significativos. No caso de superfícies, fios ou moléculas, é preciso acrescentar uma camada de vácuo grande o bastante para evitar interações eletrostáticas entre um sistema e suas imagens nas caixas vizinhas. Em cálculos *ab-initio* baseados em expansões de ondas planas, a escolha desta camada de vácuo deve ser feita de maneira cuidadosa para que se evitem interações sem significado físico sem aumentar desnecessariamente o custo computacional envolvido. Já para métodos baseados em orbitais localizados, tipo bases gaussianas ou combinações lineares de orbitais moleculares (LCAO, da sigla em inglês), a camada de vácuo pode ser consideravelmente maior sem aumentar em muito o esforço computacional. Isso torna relativamente simples evitar interações eletrostáticas sem significado físico em sistemas que possuem aperiodicidade.

No caso de sistemas que não são eletricamente neutros, contudo, a situação torna-se mais complicada. A presença de uma carga extra na super-célula infinitamente repetida resultaria em um sistema divergente energeticamente. Para corrigir este problema, introduz-se na super-célula um potencial de fundo homogeneamente distribuído em seu interior, de sinal oposto ao do potencial gerado pela carga extra adicionada ao sistema. Desta forma, cada super-célula volta a ser neutra. A presença deste campo de fundo soluciona a questão da divergência da carga no sistema, mas não o problema da interação eletrostática entre as super-células carregadas. O potencial de compensação, diluído em toda a super-célula, pode não produzir a blindagem necessária para impedir a interação entre super-células vizinhas, que é incrementada pela carga extra localizada ao redor da impureza (interação de monopolos). Aumentando a camada de vácuo, a distância entre estas cargas também aumenta, mas a blindagem fornecida pelo potencial de fundo torna-se ainda menos eficiente, porque este torna-se mais “diluído” na camada de vácuo maior. Os resultados indicados na tabela A.1 foram obtidos utilizando-se super-células idênticas ao longo das direções perpendiculares ao eixo dos fios, que identificaremos por x e y fig A.1, sendo que o eixo do fio está alinhado ao longo da direção z . Estas super-células tem extensão de 36 Å e 45 Å ao longo

das direções x e y , respectivamente, e serão denominadas “caixa 1” independente da sua dimensão ao longo do eixo z . Isso equivale a cerca de 3.2 vezes o diâmetro do fio NW2-a ou 1.8 vezes o diâmetro de NW2-b em x e y . Para investigar os efeitos do tamanho da camada de vácuo em nossos resultados, efetuamos diversas análises variando o tamanho das caixas dos fios. Assim, aumentamos proporcionalmente o tamanho das caixas ao longo das direções x e y , respectivamente, para 72 e 90 Å (caixa 2), 108 e 135 Å (caixa 3), 144 e 180 Å (caixa 4) e 216 e 270 Å (caixa 6). Note que como os diâmetros dos fios NW2-a, NW2-l e NW2-L são cerca de metade do diâmetro de NW2-b (14 e 24.5 Å, respectivamente), usar a mesma caixa para estes sistemas implica em uma camada de vácuo consideravelmente maior para NW2-a, NW2-l e NW2-L. Assim, utilizamos ainda outras super-células, denominadas caixa-05, com extensões ao longo de x de 24 Å e de y de 30 Å, caixa-04, x de 18 Å e de y de 22.5 Å e caixa-03 x de 14.4 Å e de y de 18.0 Å. Na figura A.3 mostramos a variação na energia total do fio NW2-a nestas situações em relação a energia do estado neutro na caixa 1, bem como a variação nas energias de Mott-Hubbard e cruzamento de estados de carga.

Figura A.3: Variação da energia total do NW2-a com uma impureza de boro localizada no seu centro nos estados neutro (círculos pretos), negativamente carregado (estrelas vermelhas) e positivamente carregado (cruzes azuis). No eixo horizontal está representada a relação entre o diâmetro do fio e o tamanho da caixa. À esquerda representamos a variação da energia de cruzamento do estado de carga $\epsilon(-/0)$ (círculos pretos) e do U (estrelas vermelhas) nas mesmas condições.

As variações de energia total, $\epsilon(q/0)$ e U indicadas na figura A.3 são extremamente elevadas, cerca de 5 eV entre a maior e a menor caixa. A caixa menor, cx-03, que é apenas 1.3 vezes maior que o diâmetro do NW2-a, resultando numa camada de vácuo de apenas 4 Å entre o fio e sua imagem ao longo da direção

Y. Para este caso, a maior variação na energia do estado neutro em relação às demais caixas (0.11 eV) e o valor negativo de $\epsilon(q/0)$ indicam que a camada de vácuo não é grande o bastante para evitar interações eletrostáticas (dipolo) entre as superfícies dos fios em super-células adjacentes. Na figura A.4 efeitos semelhantes são observados para o fio NW2-b na caixa-05. Esta é apenas 1.17 vezes maior que o fio ao longo da direção y , resultando em uma camada de vácuo de apenas 4.3 Å entre os fios em células vizinhas. Os alcances das bases utilizadas para silício e do hidrogênio, em todos os casos, são de cerca de 4.2 e 3.2 Å, respectivamente.

Figura A.4: À esquerda: Variação da energia total do NW2-b com uma impureza de boro localizada no seu centro nos estados neutro (círculos pretos), negativamente carregado (estrelas vermelhas) e positivamente carregado (cruzes azuis). No eixo horizontal está representada a relação entre o diâmetro do fio e o tamanho da caixa. À direita representamos a variação da energia de cruzamento do estado de carga $\epsilon(-/0)$ (círculos pretos) e do U (estrelas vermelhas) nas mesmas condições.

No caso de impurezas doadoras (fósforo) observamos comportamento análogo ao descrito acima, como mostra a figura A.5. Contudo, para os fios estendidos ao longo de z , NW2-l e NW2-L, as variações das energias totais, $\epsilon(-/0)$ e U foram muito mais sutis, conforme indicado nas figuras A.6 e A.7, respectivamente. Muito embora a camada de vácuo disponível na caixa-04 ao longo das direções y (8.6 Å) e x (5.8 Å) já seja grande o bastante para evitar a superposição das bases dos átomos da superfície do fio NW2-L com as bases de sua s imagens, observa-se aqui o valor negativo para $\epsilon(-/0)$, -0.02 eV. Note que no caso do bulk de silício composto de 64 átomos, no qual a distância entre a impureza de boro e sua imagem é de cerca de 11 Å, também obtivemos um valor negativo para esta quantidade (-0.06 eV). Estes valores certamente estão dentro das incertezas de

nosso cálculo.

Figura A.5: À esquerda: Variação da energia total do NW2-a com uma impureza de fósforo localizada no seu centro nos estados neutro (círculos pretos), negativamente carregado (estrelas vermelhas) e positivamente carregado (cruzes azuis). No eixo horizontal está representada a relação entre o diâmetro do fio e o tamanho da caixa. À direita representamos a variação da energia de cruzamento do estado de carga $\epsilon(-/0)$ (círculos pretos) e do U (estrelas vermelhas) nas mesmas condições.

Figura A.6: À esquerda: Variação da energia total do NW2-l com uma impureza de boro localizada no seu centro nos estados neutro (círculos pretos), negativamente carregado (estrelas vermelhas) e positivamente carregado (cruzes azuis). No eixo horizontal está representada a relação entre o diâmetro do fio e o tamanho da caixa. À direita representamos a variação da energia de cruzamento do estado de carga $\epsilon(-/0)$ (círculos pretos) e do U (estrelas vermelhas) nas mesmas condições.

Dados os resultados discutidos acima, que associamos ao efeito da interação de monopolo entre os sistemas carregados e a variação da blindagem neles exercida pelo potencial de compensação, analisamos a variação no potencial de Hartree nestes sistemas para diversas caixas distintas. Na figura A.8 apresentamos esta variação para o NW2-a nas caixas cx-05, cx1, cx2, e cx3. De fato, apesar da distância entre NW2-a e suas imagens ser muito maior na caixa cx3 (121 e 96 Å ao longo de Y e x , respectivamente) que na caixa cx-05 (16 e 12 Å ao longo de Y e x , respectivamente), nota-se que o campo elétrico que seria sentido por uma carga de teste na região entre o NW e sua imagem em cx3 é quase 2 vezes maior que no caso de cx-05. Isso demonstra claramente o efeito que a diluição do potencial de fundo tem na blindagem dos fios carregados, que é mais efetiva em minimizar interações espúrias que a própria distância entre os fios e suas imagens.

Figura A.7: À esquerda: Variação da energia total do NW2-L com uma impureza de boro localizada no seu centro nos estados neutro (círculos pretos), negativamente carregado (estrelas vermelhas) e positivamente carregado (cruzes azuis). No eixo horizontal está representada a relação entre o diâmetro do fio e o tamanho da caixa. À direita representamos a variação da energia de cruzamento do estado de carga $\epsilon(-/0)$ (círculos pretos) e do U (estrelas vermelhas) nas mesmas condições.

Na figura A mostramos uma análise semelhante para o fio NW2-b nas caixas cx1 e cx2. Novamente, o campo elétrico sentido por uma carga de teste entre as supercélulas cai pela metade de quando a distância entre o fio e sua imagem diminui. Em cx1 há uma camada de vácuo de 19.4 e 13 Å ao longo de Y e x , respectivamente. Em cx2 esta camada é de 64.3 e 48.8 Å ao longo de Y e x , respectivamente.

Por fim, em fig A.10 mostramos como o campo elétrico varia entre os fios

Figura A.8: À esquerda, potencial de Hartree (multiplicado pela carga elementar) para os estados de carga neutro, positivo e negativo do NW2-a com diferentes tamanhos da camada de vácuo. No eixo das abscissas indicamos a fração do tamanho da caixa ao longo da direção y , perpendicular ao eixo dos fios. À direita, uma ampliação dos potenciais na região de vácuo.

NW2-a, NW2-l e NW2-L, todos na caixa cx-05, ou seja, a mesma camada de vácuo mas variando-se a distância entre as impurezas ao longo do fio. Nota-se que a redução do campo elétrico na região entre as caixas varia ainda mais rapidamente do que aumentando a camada de vácuo. Para o fio NW2-a, o campo elétrico na região de vácuo é de cerca de 0.7 eV, enquanto para NW2-L é de apenas cerca de 0.1 eV.

Em conclusão, os efeitos de interação espúria entre super-células adjacentes em sistemas carregados são extremamente importantes. Estes efeitos não podem ser negligenciados, mas podem ser minimizados por uma escolha criteriosa do tamanho da camada de vácuo a ser utilizada. Esta deve ter dimensão mínima para que evite a interação de cargas de superfície entre células vizinhas, diluindo o mínimo possível o potencial de fundo, o qual fornece blindagem para as cargas adicionadas aos sistemas. Esta blindagem é muito mais efetiva para evitar interações de monopolo entre as supercélulas do que aumentar a distância entre as cargas. Embora correções mais exatas sejam necessárias para se fazerem análises em termos mais absolutos dos estados de impureza em diferentes sistemas, utilizando-se células em que as proporções sistema/vácuo sejam semelhantes pode-se fazer inferências relativas entre estes sistemas. No caso presente, nossas análises indicam que a posição do estado doador no fio NW2-a obtida pela caixa-05 (razão diâmetro/vácuo 2.1), de 0.54 eV, é bastante próxima à obtida para o fio NW2-b na caixa 1 (razão diâmetro/vácuo 1.8), de 0.4 eV. Fixando-se o tamanho da camada de vácuo no valor encontrado como ótimo para o NW2-a, caixa cx-05,

Figura A.9: À esquerda, potencial de Hartree (multiplicado pela carga elementar) para os estados de carga neutro, positivo e negativo do NW2-b. A supercélula utilizada é a caixa 1, definida no texto. No eixo das abscissas indicamos a fração do tamanho da caixa ao longo da direção y , perpendicular ao eixo dos fios. À direita, uma ampliação dos potenciais na região de vácuo

e aumentando-se a distância entre as impurezas ao longo do fio, obteve-se um valor levemente negativo para o nível de cruzamento dos estados de carga, -0.02 eV. Como obtivemos um valor negativo para esta quantidade também no caso do bulk de silício, podemos inferir que esta ocorrência não está necessariamente relacionada à camada de vácuo, mas sim as outras aproximações intrínsecas ao nosso método.

Figura A.10: À esquerda, potencial de Hartree (multiplicado pela carga elemental) para os estados de carga neutro, positivo e negativo dos nanofios NW2-a, NW2-l e NW2-L. A supercélula utilizada é a caixa-05, definida no texto. No eixo das abscissas indicamos a fração do tamanho da caixa ao longo da direção y , perpendicular ao eixo dos fios. À direita, uma ampliação dos potenciais na região de vácuo.

Bibliografia

- [1] M. Schulz. *Nature* **399**, 729 (1999).
- [2] G. E. Moore. *Electronics Magazine* (1965).
- [3] Yu Huang, Xiangfeng Duan, Qingqiao Wei e Charles M. Lieber. *Science* **291**(5504), 630–633 (2001).
- [4] X. Duan, C. Niu, V. Sahi, J. Chen, J. W. Parce, S. Empedocles e Jay L. Goldman. *Nature* **425**, 274 (2003).
- [5] Y. Cui, Z. Zhong, D. Wang, W.U. Wang e C.M. Lieber. *Nano Letters* **3**(2), 149–152 (2003).
- [6] Y. Cui e Charles M. Lieber. *Science* **291**(5505), 851–853 (2001).
- [7] P. Agarwal, M.N. Vijayaraghavan, F. Neuilly, E. Hijzen e G.A.M. Hurkx. *Nano Letters* **7**(4), 896–899 (2007).
- [8] A. I. Hochbaum, R. Chen, R. D. Delgado, W. Liang, E. C. Garnett, M. Najarian, A. Majumdar e P. Yang. *Nature* **451**, 163 (2008).
- [9] A. I. Boukai, Y. Bunimovich, J. Tahir-Kheli, J.-K. Yu, W. A. Goddard III e J. R. Heath. *Nature* **451**, 168 (2008).
- [10] Yi Cui, Qingqiao Wei, Hongkun Park e Charles M. Lieber. *Science* **293**(5533), 1289–1292 (2001).
- [11] X. T. Zhou, J. Q. Hu, C. P. Li, D. D. D. Ma, C. S. Lee e S. T. Lee. *Chemical Physics Letters* **369**, 220 (2003).
- [12] E. Stern, J. Klemic, D. Routenberg, P. Wyrembak, D. Turner-Evans, A. Hamilton, D. LaVan, T. Fahmy e M. Reed. *Nature* **445**, 519 (2007).
- [13] A. R. Rocha, M. Rossi, A. Fazzio e Antonio J. R. da Silva. *Phys. Rev. Lett.* **100**(17), 176803 (2008).

- [14] M. Law, J. Goldberger e P. D. Yang. *Ann. Rev. Mat. Res.* **34**, 83 (2004).
- [15] W. Lu e C. M. J. Lieber. *J. Phys. D* **39**, R387 (2006).
- [16] L. Wei e Lieber C. M. *Nature Materials* **6**, 841 (2007).
- [17] S. Kodambaka, J.B. Hannon, R.M. Tromp e F.M. Ross. *Nano Lett.* **6**(6), 1292–1296 (2006).
- [18] Y. Wu, Y. Cui, L. Huynh, C. J. Barrelet, C. D. Bell e C. M. Lieber. *Nano Lett.* **4**, 433 (2004).
- [19] V. Schmidt, S. Senz e U. Gösele. *Nano Lett.* **5**, 931 (2005).
- [20] A.I. Hochbaum, R. Fan, R. He e P. Yang. *Nano Lett.* **5**(3), 457–460 (2005).
- [21] Justin D. Holmes, Keith P. Johnston, R. Christopher Doty e Brian A. Korgel. *Science* **287**(5457), 1471 (2000).
- [22] Xinyuan Zhao, C. M. Wei, L. Yang e M. Y. Chou. *Phys. Rev. Lett.* **92**(23), 236805 Jun (2004).
- [23] T. Vo, A. J. Williamson e G. Galli. *Phys. Rev. B* **74**(4), 045116 (2006).
- [24] D. D. D. Ma, C. S. Lee, F. C. K. Au, S. Y. Tong e S. T. Lee. *Science* **299**, 1874 (2003).
- [25] C. Herring. *Phys. Rev.* **82**, 87 (1951).
- [26] C.R. Leao, A. Fazzio e A.J.R. da Silva. *Nano Lett.* **7**(5), 1172 (2007).
- [27] Y. Cui, X. Duan, J. Hu e C.M. Lieber. *Jour. Phys. Chem. B* **104**(22), 5213 (2000).
- [28] M.-V. Fernandez-Serra, Ch. Adessi e X. Blase. *Nano Letters* **6**(12), 2674–2678 (2006).
- [29] M. V. Fernandez-Serra, Ch. Adessi e X. Blase. *Physical Review Letters* **96**(16), 166805 (2006).
- [30] H. Peelaers, B. Partoens e F.M. Peeters. *Nano Letters* **6**(12), 2781 (2006).
- [31] J. D. M. Vianna, A. Fazzio e S. Canuto. *Ed. Livraria da Física* (2004).
- [32] P. A. M. Dirac. *Proc. Royal Soc. London A* **123**, 714 (1929).
- [33] E. Schrödinger. *Ann. der Physik* **79**, 734 (1926).

- [34] P. Hohenberg e W. Kohn. *Phys. Rev.* **136**, 864B (1964).
- [35] W. Kohn e L. J. Sham. *Phys. Rev.* **140**, 1133A (1965).
- [36] K. Burke e friends. <http://dft.rutgers.edu/kieron/beta> .
- [37] K. Capelle. *arXiv:cond-mat/0211443v5*. .
- [38] J. P. Perdew, K. Burke e M. Ernzerhof. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [39] N. W. Ashcroft e N. D. Mermin. *Thomson* (1976).
- [40] O. F. Sankey e D. J. Niklewski. *Phys. Rev. B* **40**, 3979 (1989).
- [41] P. Ordejón, E. Artacho e J. M. Soler. *Phys. Rev. B* **53**, 10441 (1996).
- [42] D. Sánchez-Portal, E. Artacho e J. M. Soler. *Phys. Rev. B* **65**, 453 (1997).
- [43] N. Troullier e J. L. Martins. *Phys. Rev. B* **43**, 1193 (1991).
- [44] Clas Persson, Yu-Jun Zhao, Stephan Lany e Alex Zunger. *prb* **72**(3), 035211 (2005).
- [45] G. Makov e M. C. Payne. *Phys. Rev. B* **51**(7), 4014 Feb (1995).
- [46] C. R. Leao, A. Fazzio e Antonio J. R. da Silva. *Nano Lett.* **8**(7), 1866 (2008).
- [47] A. R. Rocha, J. E. Padilha, A. Fazzio e A. J. R. da Silva. *Phys. Rev. B* **77**(15), 153406 (2008).
- [48] L. T. Canham. *Applied Physics Letters* **57**(10), 1046 (1990).
- [49] Fabien Bruneval, Silvana Botti e Lucia Reining. *Physical Review Letters* **94**(21), 219701 (2005).
- [50] Mauro Bruno, Maurizia Palummo, Andrea Marini, Rodolfo Del Sole e Stefano Ossicini. *Physical Review Letters* **98**(3), 036807 (2007).
- [51] Yufeng Zhao e Boris I. Yakobson. *Phys. Rev. Lett.* **91**(3), 035501 Jul (2003).
- [52] T.-L. Chan, C.V. Ciobanu, F.-C. Chuang, N. Lu, C.-Z. Wang e K.-M. Ho. *Nano Letters* **6**(2), 277–281 (2006).
- [53] Chin-Yu Yeh, S. B. Zhang e Alex Zunger. *Phys. Rev. B* **50**(19), 14405–14415 Nov (1994).
- [54] N. Elfstrom, R. Juhasz, I. Sychugov, T. Engfeldt, A.E. Karlstrom e J. Linnros. *Nano Letters* **7**(9), 2608–2612 (2007).

BIBLIOGRAFIA

- [55] J. P. Bird, R. Akis, D. K. Ferry, A. P. S. Moura, Y.-C. Lai e K. M. Indlekofer. *Rep. Prog. Phys.* **66**, 583 (2003).
- [56] D. D. D. Ma, C. S. Lee e S. T. Lee. *Appl. Phys. Lett.* **79**(15), 2468 (2001).
- [57] N. Fukata, J. Chen, T. Sekiguchi, N. Okada, K. Murakami, T. Tsurui e S. Ito. *Appl. Phys. Lett.* **89**, 203109 (2006).
- [58] N. Fukata, J. Chen, T. Sekiguchi, S. Matsushita, T. Oshima, N. Uchida, K. Murakami, T. Tsurui e S. Ito. *Applied Physics Letters* **90**(15), 153117 (2007).
- [59] Sung-Jin Whang, Sungjoo Lee, Dong-Zhi Chi, Wei-Feng Yang, Byung-Jin Cho, Yun-Fook Liew e Dim-Lee Kwong. *Nanotech.* **18**(27), 275302 (4pp) (2007).
- [60] G. Cantele, Elena Degoli, Eleonora Luppi, Rita Magri, D. Ninno, G. Iadonisi e Stefano Ossicini. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* **72**(11), 113303 (2005).
- [61] Qiang Xu, Jun-Wei Luo, Shu-Shen Li, Jian-Bai Xia, Jingbo Li e Su-Huai Wei. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* **75**(23), 235304 (2007).
- [62] T.-L. Chan, M.L. Tiago, E. Kaxiras e J.R. Chelikowsky. *Nano Lett.* **8**(2), 596 (2008).
- [63] R. L. de Sousa e M. J. Caldas. *Comunicações privadas*.
- [64] S. B. Zhang e John E. Northrup. *Phys. Rev. Lett.* **67**(17), 2339–2342 Oct (1991).
- [65] Mamadou Diarra, Yann-Michel Niquet, Christophe Delerue e Guy Allan. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* **75**(4), 045301 (2007).
- [66] F. M. Ross, J. Tersoff e M. C. Reuter. *Physical Review Letters* **95**(14), 146104 (2005).
- [67] J. B. Hannon, S. Kodambaka, F. M. Ross e R. M. Tromp. *Nature* **440**, 69 (2006).
- [68] L. Cao, B. Garipcan, J.S. Atchison, C. Ni, B. Nabet e J.E. Spanier. *Nano Letters* **6**(9), 1852 (2006).

- [69] T. Kawashima, T. Mizutani, T. Nakagawa, H. Torii, T. Saitoh, K. Komori e M. Fujii. *Nano Letters* **8**(1), 362–368 (2008).
- [70] Morgan C. Putnam, Michael A. Filler, Brendan M. Kayes, Michael D. Kelenberg, Yunbin Guan, Nathan S. Lewis, John M. Eiler e Harry A. Atwater. *Nano Letters* (2008).
- [71] Jonathan E. Allen, Eric R. Hemesath, Daniel E. Perea, Jessica L. Lensch-Falk, LiZ.Y., Feng Yin, Mhairi H. Gass, Peng Wang, Andrew L. Bleloch, Richard E. Palmer e Lincoln J. Lauhon. *Nat. Mater.* **3**, 168.
- [72] Sang Ho Oh, Klaus van Benthem, Sergio I. Molina, Albina Y. Borisevich, Weidong Luo, Peter Werner, Nikolai D. Zakharov, Dhananjay Kumar, Sokrates T. Pantelides e Stephen J. Pennycook. *Nano Letters* **8**(4), 1016–1019 (2008).
- [73] A. Janotti e C. G. Van de Walle. *Nat. Mater.* **6**, 44 (2007).
- [74] A. Fazzio, M. J. Caldas e Alex Zunger. *Phys. Rev. B* **32**(2), 934–954 Jul (1985).
- [75] G. D. Watkins e P. M. Williams. *Phys. Rev. B* **52**(23), 16575–16580 Dec (1995).
- [76] L. Lauhon, D. Wang e C. M. Lieber. *Nature* **420**, 57 (2002).
- [77] J Xiang, W Lu, Y. Hu, Y. Wu, H. Yan e C. M. Lieber. *Nature* **441**, 489 (2006).
- [78] G. Liang, J. Xiang, N. Kharche, G. Klimeck, C.M. Lieber e M. Lundstrom. *Nano Lett.* **7**, 642 (2007).
- [79] Wei Lu, Jie Xiang, Brian P. Timko, Yue Wu e Charles M. Lieber. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **102**(29), 10046–10051 (2005).
- [80] Ryza N. Musin e Xiao-Qian Wang. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* **74**(16), 165308 (2006).
- [81] R. N. Musin e Xiao-Qian Wang. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* **71**(15), 155318 (2005).
- [82] A. Zunger R. Dandrea, C. Duke. *J. Vac. Sci. Technol. B* **10**, 1744 (1992).