UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE FÍSICA

SBI-IFUSP
305M810T1038

ESTRUTURA ELETRÔNICA DE SUPERFÍCIES E SUPER-REDES DE SEMICONDUTORES

Armando Corbani Ferraz

Tese apresentada ao Instituto de Física da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Livre-Docente.

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO
1038
INSTITUTO DE FÍSICA

SÃO PAULO

1987

À Yvoné,
meus filhos Arion e Adrian,
meus pais,
e vovó Laurencina.

ÍNDICE

RESUMO i

ABSTRACT ii

INTRODUÇÃO 1

PARTE I - SUPERFÍCIE

I-1. Geometria e Método de Cálculo 5

I-2. Resultados e Análise 16

I-2.A - Superfície Ideal de GaAs (110) e ZnSe (110) .. 16

I-2.B - Superfície Relaxada do GaAs (110) e ZnSe (110) 23

PARTE II - SUPER-REDES

II-1. Geometria e Método de Cálculo 48

II-2. Resultados e Análise 55

APÊNDICE A - MÉTODO PSEUDOPOTENCIAL

A-1. O Conceito de Pseudopotencial 70

A-2. Formulação Pseudopotencial - Transformação da Equação de Hartree-Fock 73

A-3. Aproximação do Pseudopotencial Local Empírico 82

A-4. Cálculo das Faixas de Energia do Sólido 90

APÊNDICE B - AUTOCONSISTÊNCIA, ENERGIA TOTAL E FORÇA DE HELLMANN-FEYNMAN

B-1. Autoconsistência 94

B-2. Energia total e Força de Hellmann-Feynman 99

CONCLUSÃO 106

REFERÊNCIAS 108

RESUMO

Usando o método de pseudopotencial autoconsistente, com energia total e forças de Hellmann-Feynman, no esquema de densidade local, as geometrias de equilíbrio das superfícies GaAs(110) e ZnSe(110) são determinadas, e as estruturas de faixas de energia das super-redes $(GaAs)_n(A\ell As)_n$ e $(GaAs)_n(ZnSe)_n$ são estudadas.

Os resultados sugerem que as superfícies se reconstroem com ângulos de rotação de $\simeq 31^o$ para o GaAs(110) e de $\simeq 25^o$ para o ZnSe(110), e os deslocamentos laterais são de 0.53, 0.33, 0.39 e 0.14 Å para os átomos de Ga, As, Zn e Se, respectivamente. Os estados de energia de superfície calculados para as geometrias de equilíbrio, estão em boa concordância com os dados experimentais de fotoemissão.

Nos sistemas de super-redes, a recente observação na variação do gap nas estruturas $(GaAs)_n(A\ell As)_n$ é explicada, e uma previsão é feita para as camadas ultra-finas do $(GaAs)_n(ZnSe)_n$. Investigamos também as diferenças entre as propriedades eletrônicas de $(GaAs)_1(A\ell As)_1$ e da liga $A\ell_{0.5}Ga_{0.5}As$. Finalmente, a variação do gap no sistema $(GaAs)_n(A\ell As)_n$, é comparada e contrastada com aquela no $(GaAs)_n(ZnSe)_n$.

ABSTRACT

Using the self-consistent pseudopotential method with total energy and Hellmann-Feynman forces, within the local density approximation, the equilibrium surface geometries of GaAs (110) and ZnSe (110) are determined, and the electronic band structure of $(GaAs)_n(A\ell As)_n$ and $(GaAs)_n(ZnSe)_n$ superlattices are studied.

The results suggest that the surfaces reconstructs with a top layer tilt angle of $\simeq 31^o$ for GaAs (110), $\simeq 25^o$ for ZnSe (110), and lateral displacements are 0.53, 0.33, 0.39 and 0.14 Å for Ga, As, Zn and Se, respectively. Calculated surface state energies for the equilibrium geometry are in good agreement with photoemission data.

In the systems of superlattices, the recent observation on the variation of the band gap in $(GaAs)_n(A\ell As)_n$ is explained, and a forecast to the ultra-thin $(GaAs)_n(ZnSe)_n$ is done. The differences between the electronic properties of the $(GaAs)_1(A\ell As)_1$ and the alloy $A\ell_{0.5}Ga_{0.5}As$ are investigated. Finally, the variation of the band gap in $(GaAs)_n(ZnSe)_n$ is compared and contrasted with that in $(GaAs)_n(A\ell As)_n$.

INTRODUÇÃO

Todas as propriedades de um pedaço de material cristalino são determinadas pelo número e tipos de átomos que contêm, e pelo seu arranjo especial. Algumas propriedades podem ser descritas, tanto teórica como experimentalmente, pela composição química e pela estrutura cristalina usando o conceito de corpo "infinito", dado pela teoria de faixas dos sólidos[1]. Desta forma, a divisão de sólidos cristalinos em isolantes, semicondutores e condutores, a explicação das propriedades térmicas e elétricas, e a ocorrência dos efeitos Hall e de magneto-resistência, podem todos ser satisfatoriamente explicados dentro do escôpo da teoria de faixas dos sólidos.

Por sua vez, a grande maioria dos dispositivos eletrônicos de hoje são fabricados de simples cristais de materiais no estado sólido, sendo os mais comuns os cristais de silício, arseneto de gálio, arseneto de gálio e alumínio (mistura de arseneto de gálio e arseneto de alumínio) e arseneto de gálio fosfeto de índio (mistura de fosfeto de índio e arseneto de gálio). São o silício e os outros materiais semicondutores compostos que, pela forma de valência dos átomos e pelo seu arranjo geométrico no cristal, dão surgimento a certas propriedades elétricas do sólido de interesse em dispositivos eletrônicos.

Neste trabalho fazemos então um estudo das propriedades eletrônicas de duas situações limites da estrutura geométrica cristalina de semicondutores, ou seja, superfícies livres (em contato

com o vácuo) e as estruturas conhecidas como super-redes formadas pela união alternada de dois semicondutores diferentes. Para tal, utilizaremos da técnica de pseudopotencial autoconsistente[2-4], usando os métodos de energia total e força de Hellmann-Feynman[5-7] no esquema de densidade local.

Desenvolvimentos recentes tornaram possível, tecnologicamente, o crescimento de interfaces de alta qualidade entre diferentes semicondutores, e a possível fabricação de novas estruturas de camadas de materiais de espessura de apenas alguns angstrons[8,9]. Tal é o grau de controle destas composições, que super-redes de espessura de apenas uma monocamada de cada material têm sido construidas. Estas super-redes são objeto inicial de investigações teóricas e experimentais[10-14]. Dois dos parâmetros mais importantes na caracterização destas heterojunções de semicondutores, são as descontinuidades existentes nas faixas de valência e de condução destes materiais. Estas descontinuidades podem formar uma barreira para o transporte de portadores através da interface, sendo o seu conhecimento (destas quantidades) essencial para o cálculo das propriedades de transporte da interface ou do potencial eletrostático em um dispositivo que use esta heterojunção. As medidas experimentais e cálculos teóricos nestes casos ainda não são conclusivos, apesar do considerável progresso desenvolvido no crescimento de materiais e nas técnicas de análise[12].

Com respeito à superfície livre de alguns compostos semicondutores dos grupos III-V e II-VI (interface com o vácuo), a questão da geometria atômica dos átomos da superfície foi reaberta, tendo em vista os recentes resultados dos cálculos dinâmicos refe

rentes às experiências LEED (Low-Energy Electron Diffraction) nas superfícies (110) destes compostos[15-18]. Do ponto de vista teórico, estas superfícies têm sido estudadas intensivamente na última década usando-se, principalmente, os métodos de tight-binding[19-21] e pseudopotencial[22-25]. Apesar de todos os esforços de compatibilizar resultados teóricos e experimentais, existem ainda questões a serem resolvidas como a da variação do deslocamento lateral dos átomos na superfície e a do ângulo de rotação do plano destes átomos.

Dividimos então este trabalho em duas partes distintas. Na primeira tratamos as superfícies livres (110) dos semicondutores GaAs e ZnSe, onde acreditamos que tais materiais sejam os protótipos dos compostos III-V e II-VI. Suas propriedades eletrônicas são estudadas em função da geometria atômica das camadas próximas a superfície, comparando com os recentes resultados experimentais e outros cálculos teóricos. Fazemos ainda uma comparação entre os resultados obtidos com os dois tipos de semicondutores que, apesar de valências diferentes, apresentam uma série de semelhanças quando da formação estável de suas superfícies livres. Na segunda parte estudamos as super-redes de GaAs/AℓAs e GaAs/ZnSe compostas de apenas algumas poucas camadas de cada material. Neste caso, verificamos propriedades diferentes entre as diversas composições de camadas, de tal maneira que caracterizam novos materiais, diferentes dos semicondutores constituintes. Nos Apêndices A e B apresentamos o formalismo teórico do pseudopotencial com cálculo da energia total e da força de Hellmann-Feynman, na apro-

ximação local do funcional densidade, necessários para a determinação da estrutura eletrônica das superfícies e super-redes apresentadas.

- PARTE I -

SUPERFÍCIE

I-1. Geometria e Método de Cálculo

A fim de aplicarmos o método de pseudopotencial autoconsistente, apresentado nos Apêndices A e B, a um sistema como a superfície de um cristal que não mais apresenta periodicidade, utilizamo-nos da técnica proposta por Schlüter, Chelikowsky et al[1,2]. O fundamental neste procedimento é reter (artificialmente) a periocidade perpendicular a superfície. Assim, uma grande célula unitária alongada é definida, de forma que, no plano paralelo a superfície, ela seja formada pelos menores vetores da rede contidos neste plano. A Figura I-1 mostra as posições de ordenamento dos átomos nos compostos GaAs ou ZnSe, segundo a direção perpendicular (110) de orientação cristalina. Para a construção da "supercélula" desejada para este cálculo, consideramos uma célula unitária ortorrômbica formada por 9 camadas de GaAs (ZnSe) na direção (110) mais uma região de vácuo de espessura equivalente a quatro distâncias inter-camadas, de cada lado do conjunto de átomos. As Figuras I-2(a)e(b) mostram esta supercélula em vista de topo e lateral que contém 18 átomos. Por esta introdução artificial de periodicidade perpendicular ao plano da superfície, podemos aplicar então as técnicas de cálculo de estrutura de faixas de energia, via pseudopotencial, para determinar as propriedades eletrônicas de superfície.

Esta supercélula assim construida, tem um volume 16 vezes

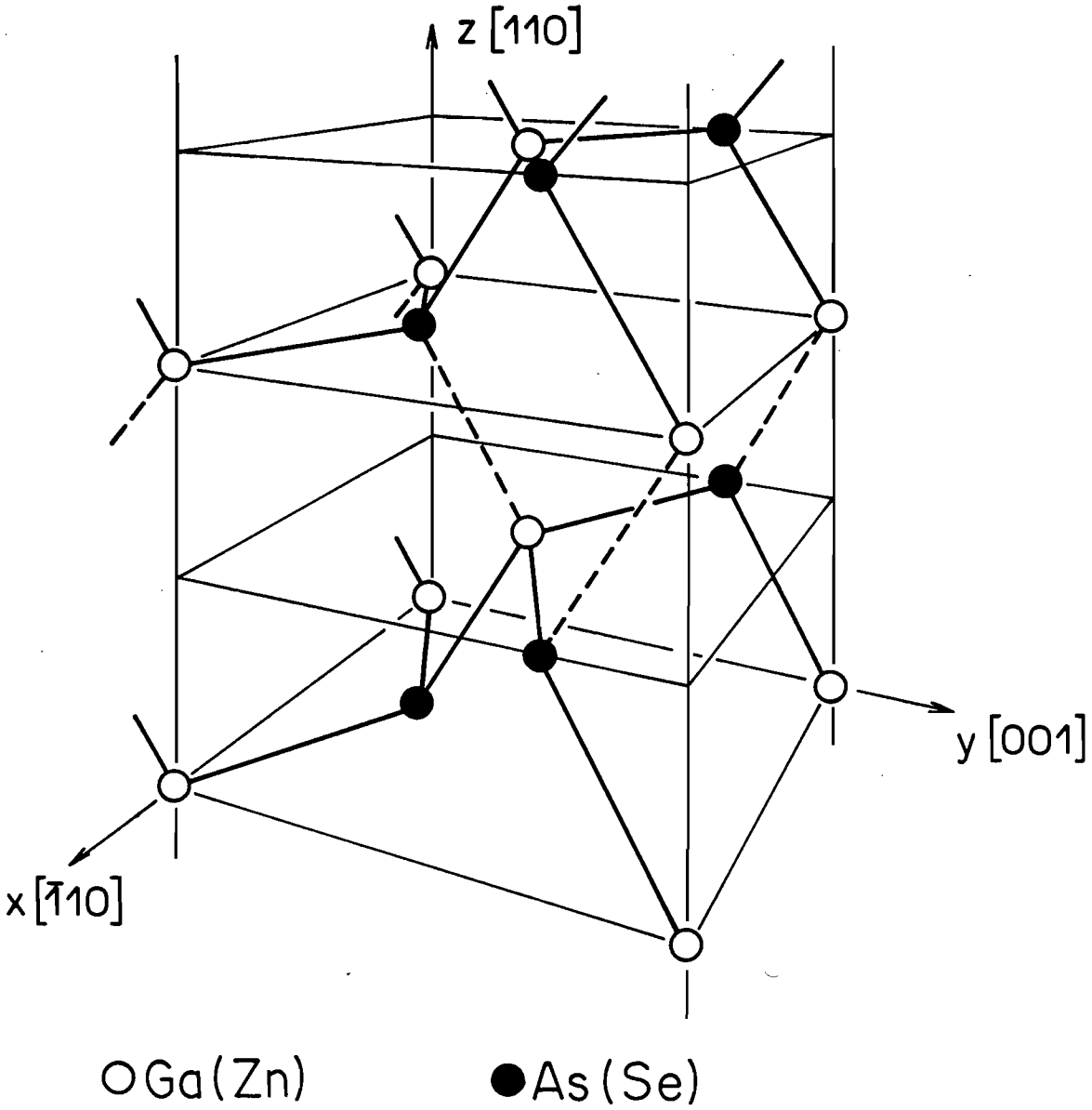


Figura I-1. Posições atômicas para a construção da supercélula segundo a direção perpendicular (110).

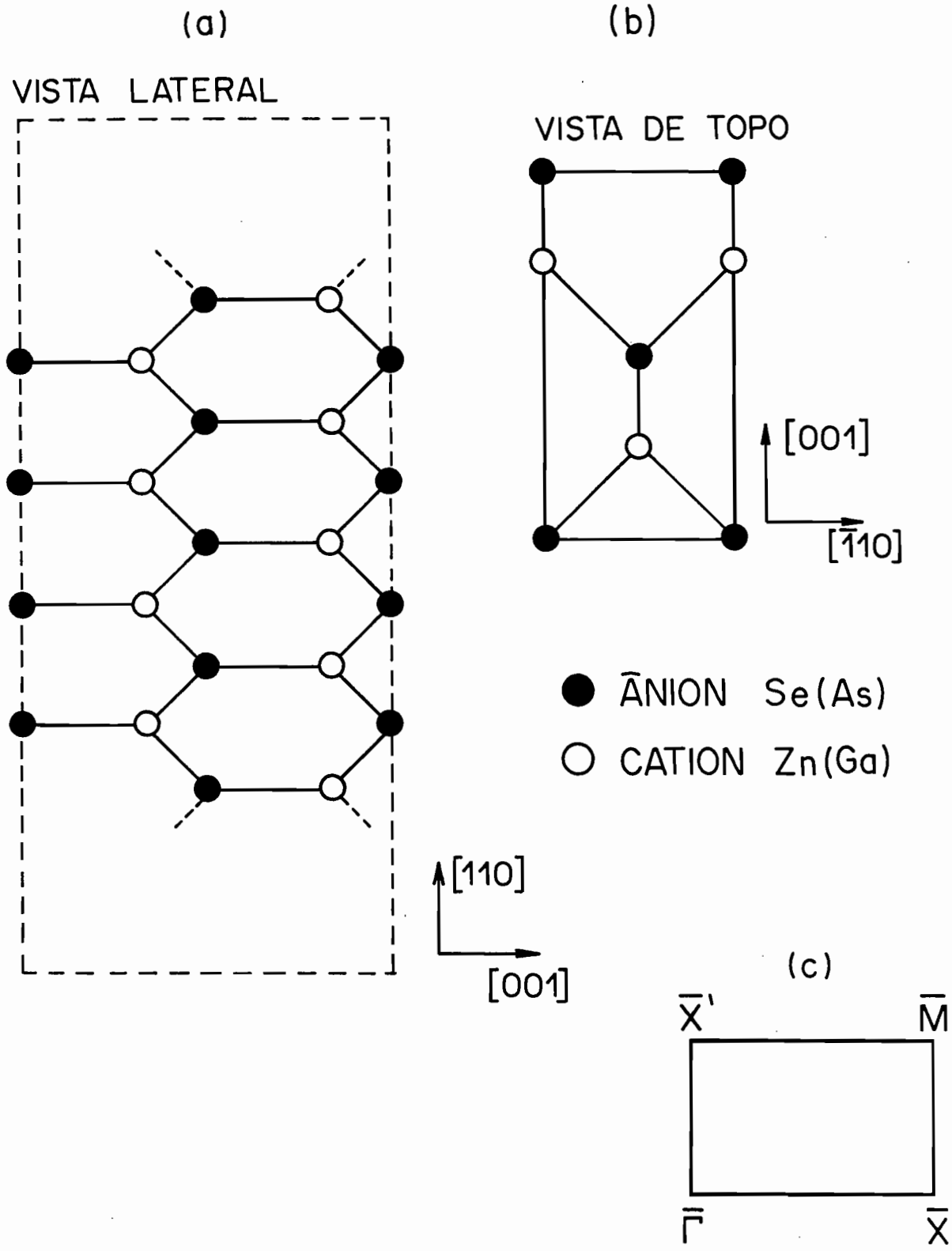


Figura I-2. Supercélula com 18 átomos considerada para o cálculo da superfície (110) de semicondutores em (a) vista lateral e (b) de tôpo. (c) Zona de Brillouin da superfície.

maior que a célula unitária da estrutura zincblend com dois átomos, constituindo uma célula unitária equivalente com 32 átomos. Os vetores primitivos de translação para esta estrutura são:

$$\vec{\tau}_1 = \frac{a}{2}(-\hat{i}, \hat{j}, 0)$$
$$\vec{\tau}_2 = a(0, 0, \hat{k}) \qquad (I.1)$$
$$\vec{\tau}_3 = 16\frac{a}{4}(\hat{i}, \hat{j}, 0)$$

que podem ser colocados na forma:

$$\vec{\tau}_1 = \frac{a}{\sqrt{2}}(\hat{i}, 0, 0)$$
$$\vec{\tau}_2 = a(0, \hat{j}, 0) \qquad (I.2)$$
$$\vec{\tau}_3 = 16\frac{a\sqrt{2}}{4}(0, 0, \hat{k}) = nd(0, 0, \hat{k})$$

onde $d = \frac{a\sqrt{2}}{4}$ é a distância interplanar (entre camadas), n o número destas distâncias contidas na célula e a o parâmetro da rede. Os vetores da rede recíproca são então:

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a}(\sqrt{2}\,\hat{i}, 0, 0)$$
$$\vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a}(0, \hat{j}, 0) \qquad (I.3)$$
$$\vec{b}_3 = \frac{2\pi}{a}\left(0, 0, \frac{2\sqrt{2}}{16}\hat{k}\right)$$

$\hat{i}, \hat{j}, \hat{k}$ são os vetores unitários das direções $(\bar{1}10)$, (001) e (110) conforme ilustrado nas Figuras I-1 e I-2. Sendo 16 o número de distâncias interplanares, temos ao todo um número ímpar de planos (17), que torna possível tomat vantagem da existência de simetria de reflexão ($z \rightarrow -z$) com respeito ao plano central da supercélula. Um pla

no adicional yz de simetria especular existe, de tal maneira que o grupo pontual da supercélula repetitiva é C_{2v}. O número de camadas de átomos e de vácuo escolhidos dentro da supercélula é tal, que tenhamos dentro da fatia de átomos, pelo menos um conjunto deles, que não seja perturbado pela presença das superfícies, mantendo assim, características do material puro (bulk). Deve ainda a região de vácuo, ser suficiente para que o potencial de superfície possa decair nele sem perturbar a periodicidade do sistema[1].

Da maneira convencional, a função de onda eletrônica é expandida, dentro da célula, em ondas planas com vetores $\vec{G}$ da rede recíproca, como dado pela expressão (A.44) do Apêndice A em:

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} a^{n}_{\vec{k}}(\vec{G})\, e^{i(\vec{k}+\vec{G}).\vec{r}} \qquad (I.4)$$

A fim de considerar bem a grande célula unitária, esta expansão deve ser efetuada com um número relativamente grande de vetores $\vec{G}$. Desta forma, no desenvolvimento, geramos ondas planas até energia cinética de 7.0 Ry ($E = |\vec{G}_m|^2$). No procedimento de cálculo, usamos o esquema de perturbação de segunda ordem proposto por Löwdin e adotado na solução de matrizes do método de pseudopotencial[3]. Neste procedimento, partimos de uma matriz 1800 x 1800 dada pelo número de ondas planas geradas com o corte de 7.0 Ry na energia cinética e, utilizando a simetria de reflexão da célula, ela é desdobrada em duas matrizes de aproximadamente 900 x 900 para as funções pares e ímpares serem resolvidas separadamente. Aplicando agora, o esquema de Löwdin nestas matrizes, consideramos ondas planas que tenham energia cinética de até 2.8 Ry e assim,

ficamos reduzidos a matrizes de apenas aproximadamente 200 x 200, que é o número de ondas planas neste corte de energia cinética. Estas últimas matrizes é que são diagonalizadas para obtenção dos auto-valores da energia da estrutura considerada.

Além da posição geométrica dos átomos, dentro da supercélula considerada, necessitamos dos pseudopotenciais de cada elemento da estrutura. Desta forma, usamos as expressões analíticas (A.42) e (B.1) dadas nos Apêndices A e B para os pseudopotenciais atômicos e iônicos, que entram no cálculo autoconsistente. A Tabela I-1 apresenta os parâmetros b_i e a_i para os pseudopotenciais $V(q)$, que estão normalizados para os volumes atômicos de 152.0 u.a. do ZnSe[4] e 152.9 u.a. do GaAs[5], fornecidos por Chelikowsky, Ihm e Cohen na literatura.

A interação elétron-elétron foi considerada dentro da aproximação de densidade local, usando-se o potencial combinado de exchange-correlação dado pela forma $X\alpha$, com $\alpha = 0.8$ sendo tomado em ambas as estruturas (GaAs, ZnSe). Esta escolha para o esquema de exchange-correlação, junto com os pseudopotenciais locais da Tabela I-1 usados neste trabalho, produz os melhores resultados para a estrutura de faixas de energia e propriedades do estado fundamental dos semicondutores puros de GaAs e ZnSe. Utilizando do cálculo da energia total para o semicondutor puro, encontramos os parâmetros da rede, de equilíbrio teórico, de 5.676 Å para o ZnSe e 5.664 Å para o GaAs, que concordam excelentemente com os valores experimentais de 5.668 Å e 5.654 Å. Os gap's teóricos encontrados na estrutura de faixas de energia são de 2.75 eV para o ZnSe e de 1.45 eV para o GaAs e dão boa concordância com os da-

TABELA I-1

Parâmetros b_i e a_i dos pseudopotenciais atômicos e iônicos dos elementos Ga, As, Zn e Se. As formas dos potenciais são dadas pelas expressões (A.42) e (B.1) dos Apêndices. As unidades são tais que se q é dado em unidades atômicas, V(q) é em Rydbergs. (O potencial iônico de Ga é válido somente para $q \leq 3$ u.a.).

Parâmetros	Ga	As	Zn	Se
b_1	10.2179	1.1321	6.70	0.23
b_2	2.3846	2.6533	1.50	3.39
b_3	0.5598	0.6825	0.67	0.73
b_4	-6.4754	-1.2769	-4.71	2.20
a_1	-0.33845	-0.70451	-0.31	-2.32
a_2	1.3305	1.0448	1.34	0.53
a_3	0.4566	0.16624	0.082	-0.57
a_4	0.00705	-0.01512	-0.0086	-0.032

dos experimentais de 2.81 eV e 1.50 eV[6].

Considerando-se que o vetor $\vec{b}_3$, das relações (I.3) que definem o espaço recíproco da célula considerada, é de dimensão inversamente proporcional a altura da supercélula no espaço real, podemos assumir, em aproximação, que temos uma Zona de Brillouin bidimensional, para o cálculo da estrutura eletrônica das superfícies. A Figura I-2(c) ilustra esta Zona de Brillouin para a superfície. Assim, a densidade de carga eletrônica foi calculada, para a solução das equações de Kohn-Sham, usando-se o ponto especial de Baldereschi[7]. $\vec{k}_0 = \frac{1}{4}\vec{b}_1 + \frac{1}{4}\vec{b}_2 = (\frac{2\pi}{a})(\frac{1}{4}\sqrt{2}, \frac{1}{4})$ dentro da parte irredutível da Zona de Brillouin da superfície, sendo $\vec{b}_1$ e $\vec{b}_2$

os vetores recíprocos dados em (I.3), e a o parâmetro da rede. Este ponto $\vec{k}$ especial tem um alto grau de eficiência, reduzindo enormemente o tempo computacional envolvido nos cálculos. A inclusão de mais pontos especiais $\vec{k}$, como os de Chadi e Cohen[8], podem melhorar a eficiência da soma na Zona de Brillouin para a composição da densidade. Entretanto, vários testes têm indicado que as conclusões finais dos cálculos em estruturas de superfície, não variam em mais de um porcento[7]. Assim, decidimos manter o esquema de um único ponto especial $\vec{k}$, na determinação da densidade eletrônica de carga, utilizada no processo de autoconsistência.

A energia total e forças de Hellmann-Feynman (HF) em cada átomo da supercélula periódica, foram calculadas utilizando-se o formalismo de Ihm et al[9], constante no Apêndice B. Considerou-se como final o regime de autoconsistência quando, a máxima diferença entre os potenciais de iterações sucessivas, fosse de 10^{-4} Ry. Isto assegurou também diferenças, somente de 10^{-4} Ry, nas energias totais sucessivas e estabilidade nas forças (HF) dentro do valor de 0.1 mRy/u.a..

Os cálculos de energia total e força foram considerados de maneira complementar na determinação das posições atômicas de equilíbrio de todos os átomos da célula unitária. Sendo a força (HF) uma quantidade vetorial, seu uso, aliado ao cálculo da energia total, minimiza o número de geometrias tentativas para se atingir a configuração de equilíbrio. Entretanto, não é possível se atingir uma energia mínima absoluta, ou condição de força nula desta forma. Determinamos a geometria de equilíbrio dentro de uma margem de erro de 0.1 mRy/átomo, para o mínimo da

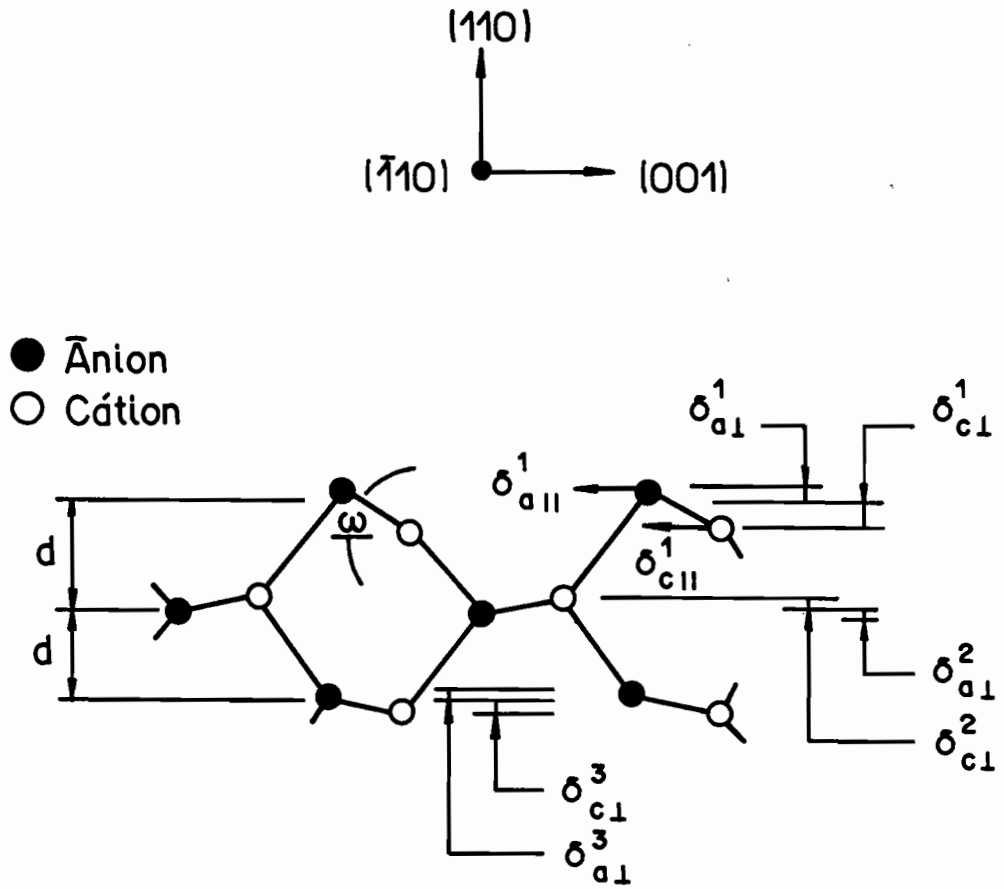


Figura I-3. Vista lateral da superfície relaxada (110) mostrando os deslocamentos atômicos na primeira, segunda e terceira camadas. w é o ângulo de rotação da superfície e os parâmetros de relaxação são referidos no texto.

energia total e, cerca de 10 mRy/u.a., para a HF média por átomo na célula unitária.

A Figura I-3 mostra a vista lateral da superfície (110) relaxada da estrutura zincblend com os vários parâmetros de relaxação envolvidos. d é a distância entre as camadas, e w é o ângulo de rotação da camada mais externa da superfície, considerado o parâmetro principal na determinação da estrutura atômica mais provável de uma superfície. $\delta_{a,c_{\parallel}}$ e $\delta_{a,c_{\perp}}$ se referem aos deslocamentos paralelos e perpendiculares ao plano da superfície ideal (não relaxada) do ânion (As,Se) e do cátion (Ga,Zn), respectivamente. O índice superior denota a camada considerada a partir da superfície livre. Desta forma, $\delta^2_{a_{\perp}}$ significará um deslocamento do ânion da segunda camada (a partir da superfície) na direção perpendicular à superfície. O parâmetro w somente, é incapaz de prever os deslocamentos $\parallel$ e $\perp$ dos átomos envolvidos, tendo em vista que, o mesmo ângulo w, pode ser obtido por diferentes escolhas dos parâmetros δ. Pela Figura I-3(a), o ângulo w é determinado por

$$w = \mathrm{arctg}\left[\frac{\delta^1_{a_{\perp}} - \delta^1_{c_{\perp}}}{\frac{a}{4} - (\delta^1_{c_{\parallel}} - \delta^1_{a_{\parallel}})}\right] \qquad (I.5)$$

Estas superfícies (110) de compostos binários zincblend têm sido objeto sistemático de estudo, apresentando uma grande diversidade de resultados[9]. Cálculos teóricos, utilizando o modelo tight-binding[10-13], ou o método de pseudopotencial[2,4,14-17], bem como fotoemissão espectroscópica[16-18], têm se concentrado no estudo das curvas de dispersão. Resultados razoáveis são obtidos para os níveis de energia dos estados de superfície, dentro ou próximos ao gap

fundamental dos semicondutores III-V e II-VI. Do lado experimental, as análises LEED (Low Energy Electron Diffraction)[19-25], espectroscopia isocromática[26], EPR (Electron Paramagnetic Resonance)[27], e medidas de espalhamento iônico[28,29], têm sido utilizadas para se estabelecer a estrutura atômica da superfície de semicondutores. Pelo estudo sistemático da dinâmica LEED, um padrão comum de reconstrução da superfície foi estabelecido, indicando que, o ânion se movia para fora do plano da superfície não relaxada e o cátion se movia na direção contrária. Entretanto, o procedimento de determinação por LEED, da estrutura geométrica da superfície, é feito de maneira indireta. Assume-se uma estrutura de superfície com os parâmetros espaciais ($\delta^i_{c_\perp}$, $\delta^i_{c_\parallel}$, $\delta^i_{a_\perp}$, $\delta^i_{a_\parallel}$) (i podendo variar de 1 a 4) e faz-se um cálculo teórico de intensidade de difração por espalhamento múltiplo. A variação destes parâmetros é feita de tal maneira a se obter a melhor concordância entre teoria e experiência nas curvas de intensidade de difração, considerando-se um fator R de confiabilidade. Por esta natureza indireta de determinar os parâmetros δ da estrutura, diferentes grupos envolvidos com análise LEED, encontram diferentes valores para tais parâmetros. Além disso, tem sido confirmado por muitos pesquisadores que tratam do assunto, que os estudos LEED são praticamente insensíveis aos deslocamentos laterais $\delta_\parallel$[22]. Em vista disso, variações do comprimento das ligações químicas não podem ser precisamente medidas pelos estudos LEED.

A fim de determinarmos a geometria atômica mais provável da superfície, partimos da estrutura não relaxada (ideal) e, seguindo a orientação e valor das forças HF nos átomos, vamos procedendo

os deslocamentos δ, até que sejam encontradas as soluções de mínimo, tanto para a energia total quanto para as forças. É interessante notar que o número total de parâmetros a serem deslocados é de 12, variando-se somente 3 camadas de átomos, tanto lateral quanto perpendicularmente à superfície. Desta forma, este tipo de cálculo estrutural só pode ser feito através de técnicas que utilizem a energia total que estabelecem a condição de mínimo.

A seguir, apresentamos os resultados e análise dos cálculos efetuados para as superfícies (110) do GaAs e ZnSe.

I-2. Resultados e Análise

I-2.A - Superfície Ideal de GaAs (110) e ZnSe (110)

Para determinação da superfície, partimos inicialmente dos resultados obtidos com as posições atômicas da estrutura não relaxada. A Figura I-4 nos mostra as intensidades e direções das forças HF agindo nos átomos, na metade superior da célula unitária, para a geometria ideal. Só indicamos metade da estrutura porque, pela simetria de reflexão da célula, as intensidades inferiores são as mesmas. Nenhum átomo da célula experimenta qualquer intensidade significativa de força na direção x portanto, todas as forças permanecem no plano yz. As direções x, y e z são respectivamente $(\bar{1}10)$, (001) e (110).

A força total (expressão (B.31) do Apêndice B) que age nos átomos de As e Ga (Figura I-4(a)), na camada mais externa da superfície é de 70 e 62 mRy/u.a., cai respectivamente para 30 e

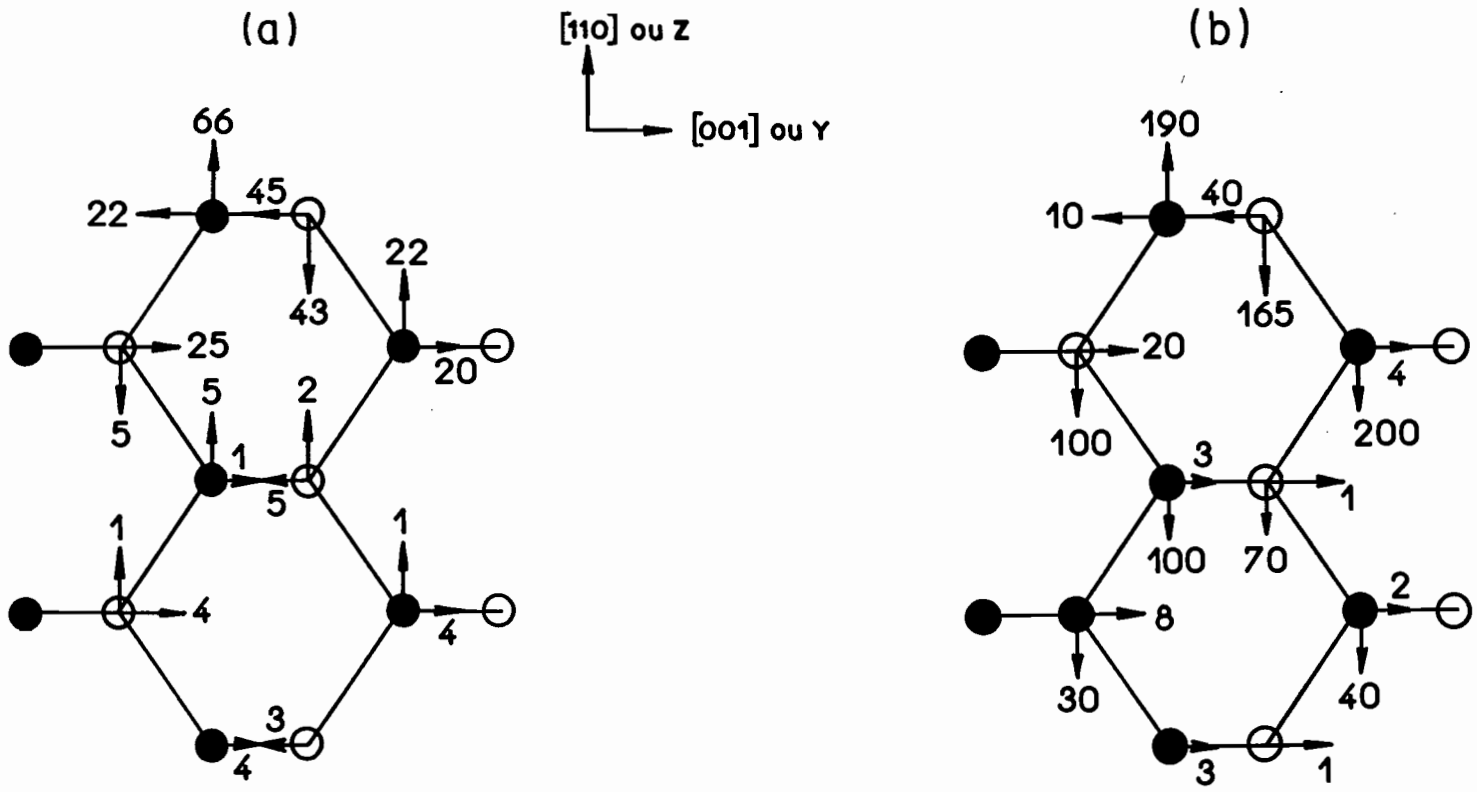


Figura I-4. Forças de Hellmann-Feynman (HF) (em mRy/u.a.) agindo nos átomos da metade superior da célula unitária da superfície (110) ideal de GaAs (a) e ZnSe (b).

25 mRy/u.a. na segunda camada, e atinge cerca de 5 e 4 mRy/u.a. nas demais camadas. Estes últimos valores de intensidade de força foram considerados desprezíveis, tendo em vista a precisão do cálculo de 10 mRy/u.a., obtido para a superfície relaxada. Por este resultado, podemos verificar que a superfície ideal não é a situação geométrica de equilíbrio para a estrutura GaAs(110), resultado este confirmado pelas análises LEED[9].

Observando as magnitudes das forças agindo sobre os átomos, verificamos que elas são sempre maiores nos átomos de As nas primeiras camadas. Na primeira camada a componente z da força $F_z(As)$ é bem maior que a componente y $F_y(As)$ e, na camada seguinte, passam a ter valores equivalentes pela redução da componente z. Para os átomos de Ga, as componentes y e z têm valores equivalentes na primeira camada e, pela mesma redução da componente z na segunda camada, ficamos com um valor da componente y maior que o da componente z. As direções das forças sobre os átomos da camada mais externa indicam, claramente, um afastamento do átomo de As com relação a superfície ideal e uma contração do átomo de Ga, como observado pelas análises LEED. Comparando o comportamento dos átomos de Ga e As, entre a primeira e segunda camadas, vemos que há uma tendência de afastamento entre eles mostrando, novamente, uma instabilidade desta estrutura.

Na estrutura ideal do ZnSe (Figura I-4(b)), a força total agindo nos átomos de Se e Zn variam de 190 e 170 mRy/u.a. na primeira camada, 200 e 102 na segunda, 100 e 70 na terceira, e valores menores para as camadas mais interiores. Esta situação ideal não fornece uma geometria de equilíbrio como no caso

da superfície GaAs (110) e, ainda, obtém-se valores bem maiores para as intensidades de força HF quando comparados com os da Figura I-4(a). Tendo em vista que, na superfície ZnSe estamos tratando com materiais de ionicidade maior (II-VI) que a do GaAs (III-V), é de se esperar forças maiores agindo no primeiro caso, para a mesma configuração geométrica. Note-se ainda que, nesta estrutura ZnSe, as intensidades de força têm valores relevantes até a quarta camada tomada a partir da superfície, enquanto que, para a do GaAs, a relevância se dá somente até a segunda camada.

Ainda, em contraste com a geometria GaAs, a magnitude das forças nos ânions (Se) são sempre maiores que nos cátions (Zn). Aqui, a componente z da força é sempre de valor bem superior a componente y, em todos os átomos das camadas externas. Observamos também um comportamento de afastamento entre os cátions e ânions da primeira e segunda camadas, sendo que, a partir da segunda camada, todos os átomos têm uma tendência de se afastar da superfície, na direção interna da estrutura. Verificamos novamente neste caso, a tendência do ânion (Se) de se afastar para fora da superfície, e do cátion (Zn), de ir na direção contrária.

Comparando os resultados da energia total calculada (expressão (B.24) do Apêndice B), verificamos que, para as superfícies ideais (110), a energia média por átomo é superior em 0.04 Ry e 0.09 Ry a dos semicondutores puros GaAs e ZnSe, respectivamente. Este mesmo tipo de aumento na energia média, comparado com o semicondutor puro, foi verificado por Ihm e Cohen, quando do cálculo da superfície (111) do Si [30].

As Figuras I-5(a) e (b) mostram as curvas de dispersão obtidas para as superfícies ideais (110) do GaAs e ZnSe. As faixas de energia do cristal puro foram superpostas e estão indicadas pela região hachurada. Os estados derivados dos ânions (As,Se) são classificados por A_i e, os derivados dos cátions (Ga,Zn), por C_i. Em ambos os casos, os estados A_5 e C_3 correspondem ao ocupado e desocupado estados dos orbitais "flutuantes" (dangling bonds) e, se localizam na região interna do gap fundamental dos respectivos semicondutores. A diferença de energia entre estes níveis é de 1.0 eV, para a superfície ideal do GaAs (110) e, de 2.3 eV para a superfície ideal do ZnSe (110). Tanto a posição como a separação relativa destas faixas de energia, diferem razoavelmente dos resultados experimentais apresentados pela espectroscopia e ARPES (Angularly Resolved Photoelectron Spectroscopy)[18,31-33]. Resultados semelhantes foram obtidos por Chelikowsky e Cohen[4] para estas superfícies ideais, levando-os a concluir que o aumento da diferença entre os níveis para o ZnSe fosse devido a maior ionicidade deste cristal. Também pelo exposto para as curvas de dispersão, podemos verificar que as superfícies ideais não representam as configurações de equilíbrio de tais superfícies (110).

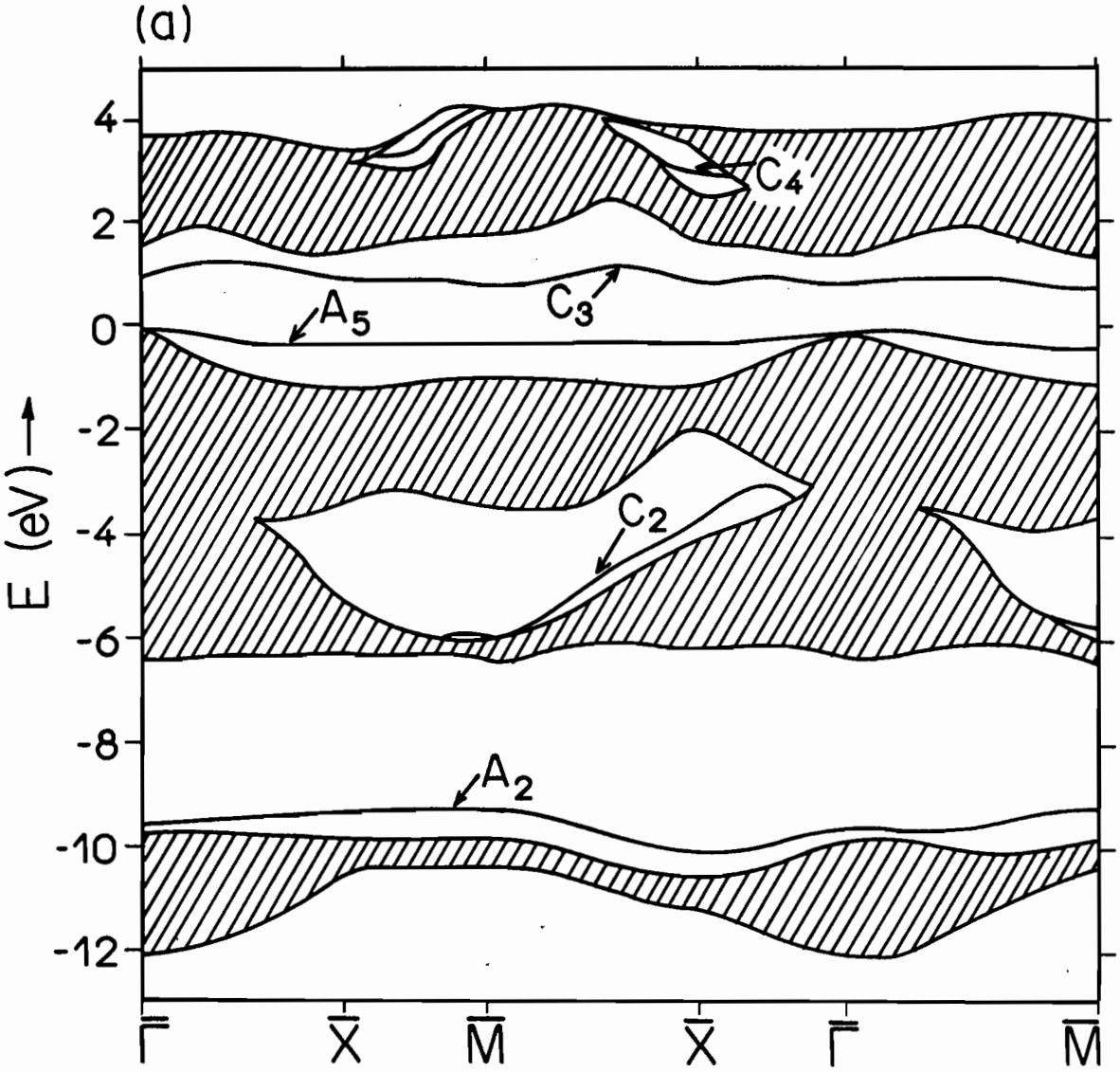
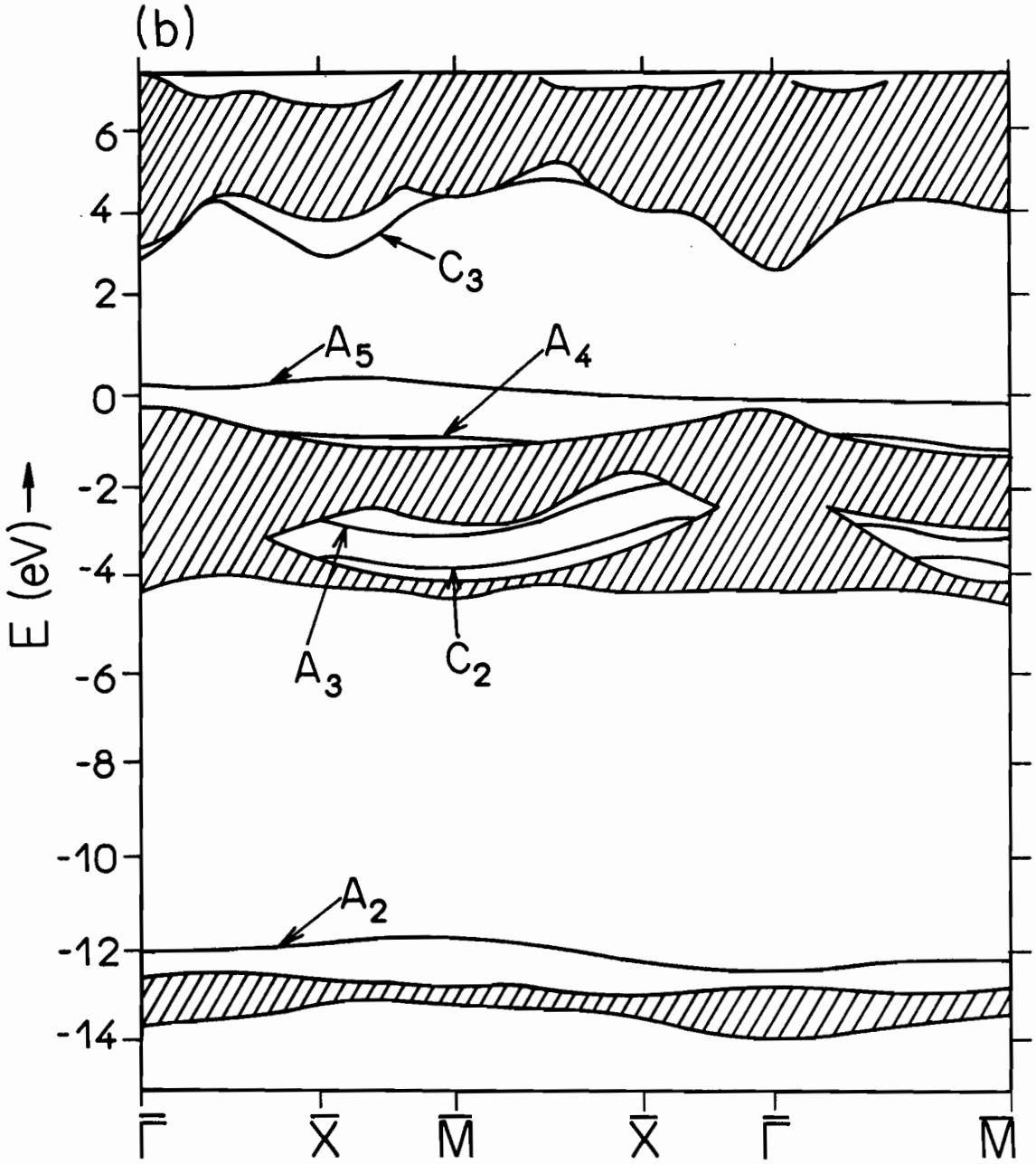


Figura I-5. Curvas de Dispersão para os estados de superfície (110) ideal do GaAs (a) e do ZnSe (b) calculadas pelo método de pseudopotencial local autoconsistente.


(b)
E (eV) →
6
4
2
0
-2
-4
-6
-8
-10
-12
-14
C3
A5
A4
A3
C2
A2
Γ̄
X̄
M̄
X̄
Γ̄
M̄

I-2.B - Superfície Relaxada do GaAs (110) e ZnSe (110)

Pelas considerações expostas na seção anterior de discordância das superfícies ideais com os dados experimentais, várias geometrias relaxadas (deslocamentos dos parâmetros δ da Figura I-3 (a)) foram consideradas nos cálculos. Utilizamo-nos também daquelas propostas pelas análises LEED e outros cálculos teóricos, a fim de haver uma melhor compatibilização entre teoria e experiência. Desta forma, na procura da geometria de equilíbrio para a superfície, fizemos cálculos autoconsistentes em cada uma das geometrias propostas e tentativas, determinando a energia total, força de Hellmann-Feynman agindo nos átomos, e gap em $\bar{\Gamma}$ como função do ângulo w.

A variação da energia total por átomo, com relação ao ângulo de rotação w da superfície, está delineada na Figura I-6. Considerou-se zero o valor da energia total para a superfície ideal ($w = 0^o$). Duas regiões distintas são claramente ilustradas no gráfico: uma apresenta mínimos relativos em aproximadamente 4° para o ZnSe e, 7° para GaAs ; outra região com um mínimo real na região de $28^o \leq w \leq 33^o$ para o GaAs e, entre $23^o \leq w \leq 27^o$ para o ZnSe. Os pontos de mínimo representados por estas curvas foram calculados como sendo de 31.6^o para a superfície relaxada do GaAs e, de 24.9^o para a superfície do ZnSe.

Podemos escrever para a energia total

$$E_T = E_{iônica} + E_{eletrônica} \qquad (I.6)$$

onde $E_{iônica}$ é a energia de Ewald (γ_{Ewald}) e, conforme expressão (B.25) do Apêndice B,

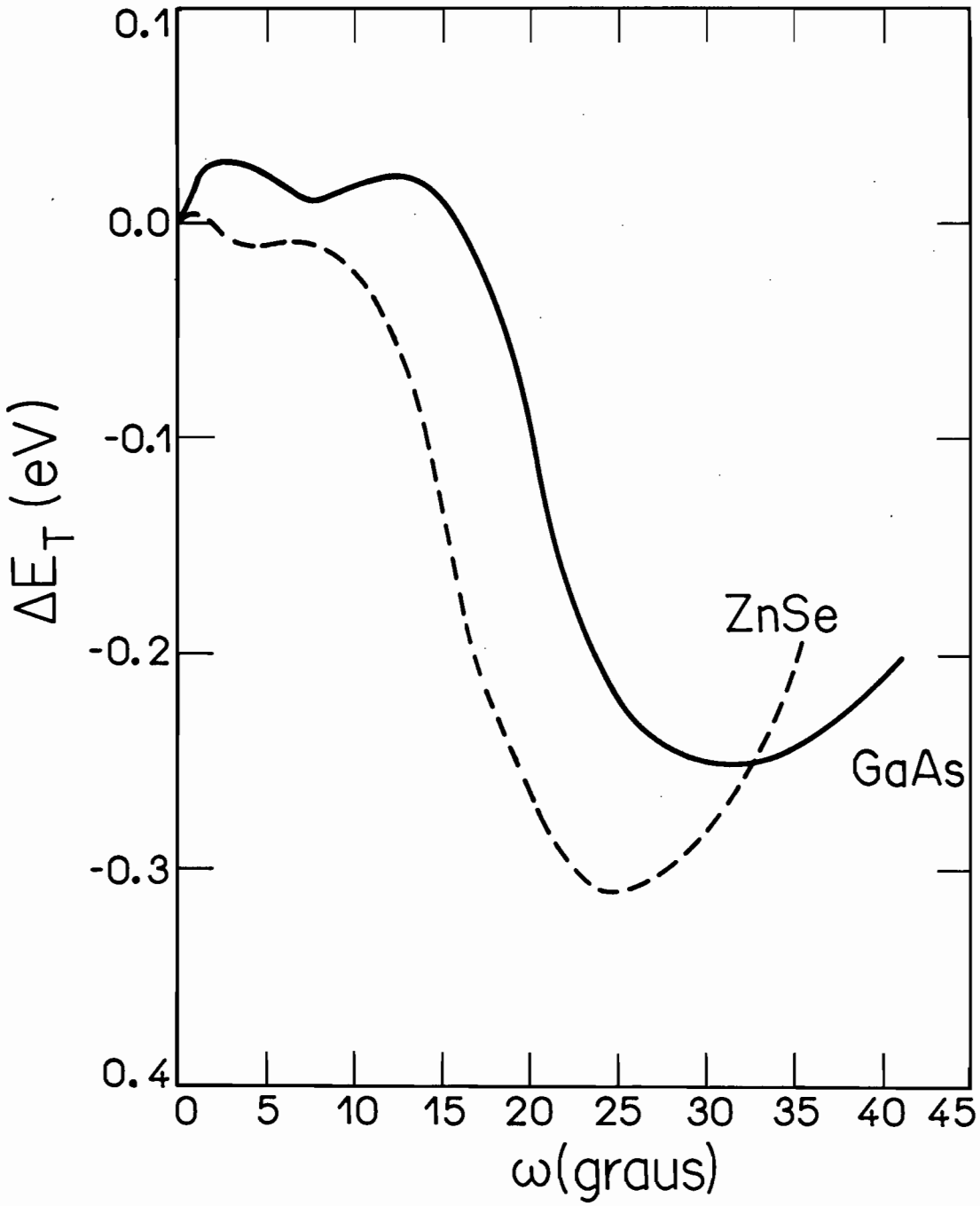


Figura I-6. Variação da energia total por átomo ΔE_T em função do ângulo de rotação (w) da superfície (110).

$$E_T = \gamma_{Ewald} + E_c + E_H + E_{xc} + E_{el-íon} \qquad (I.7)$$

sendo $E_{el-íon}$ a energia de interação elétron-ion e E_c, E_H e E_{xc} são respectivamente, a energia cinética eletrônica, a energia de Hartree e a energia de exchange-correlação. Comparando os valores destas energias obtidas na superfície ideal e nas superfícies relaxadas, verificamos que as variações nas energias cinética e de exchange-correlação são da ordem de um décimo das variações das outras componentes da energia. Enquanto a interação elétron-íon tende a favorecer a superfície relaxada, minimizando seu valor, as energias de Hartree e de Ewald atuam no sistema como energias restauradoras. A fim de analisarmos a principal componente na composição das energias, apresentamos, na Figura I-7, o valor da energia de Ewald calculada para ambas as estruturas, como função do ângulo de relaxação w.

Este gráfico apresenta, como no caso da energia total, duas regiões distintas: uma de mínimo, em torno de 7° para o GaAs e de 4° para o ZnSe e outra, de máximo, coincidindo com os mínimos da energia total em 31.6^o (GaAs) e 24.9^o (ZnSe). Note-se que, tendo a energia de Ewald um caráter restaurador, deve-se procurar a estrutura mais estável na configuração de máximo da curva.

A variação da força HF média, por átomo, na célula unitária, é mostrada na Figura I-8, como função do ângulo w. Neste gráfico, a linha contínua representa o comportamento da força para a estrutura GaAs (110) e, a linha tracejada, a da estrutura ZnSe (110). Em ambos os casos, a força média aumenta (com relação à superfície ideal) para pequenos valores de w, depois passa a decrescer, for

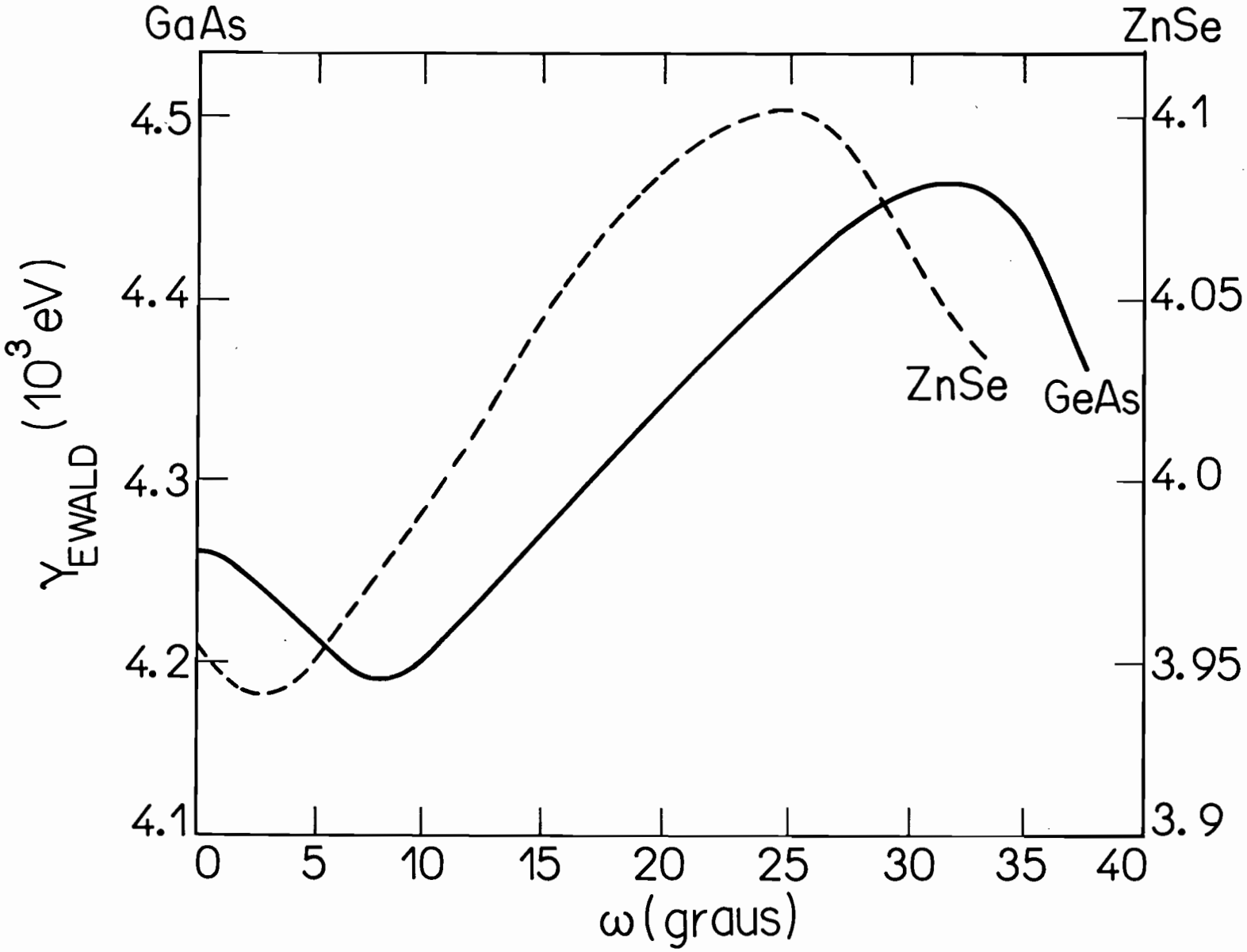


Figura I-7. Energia de Ewald (γ_{Ewald}) em função do ângulo de rotação (w) da superfície (110).

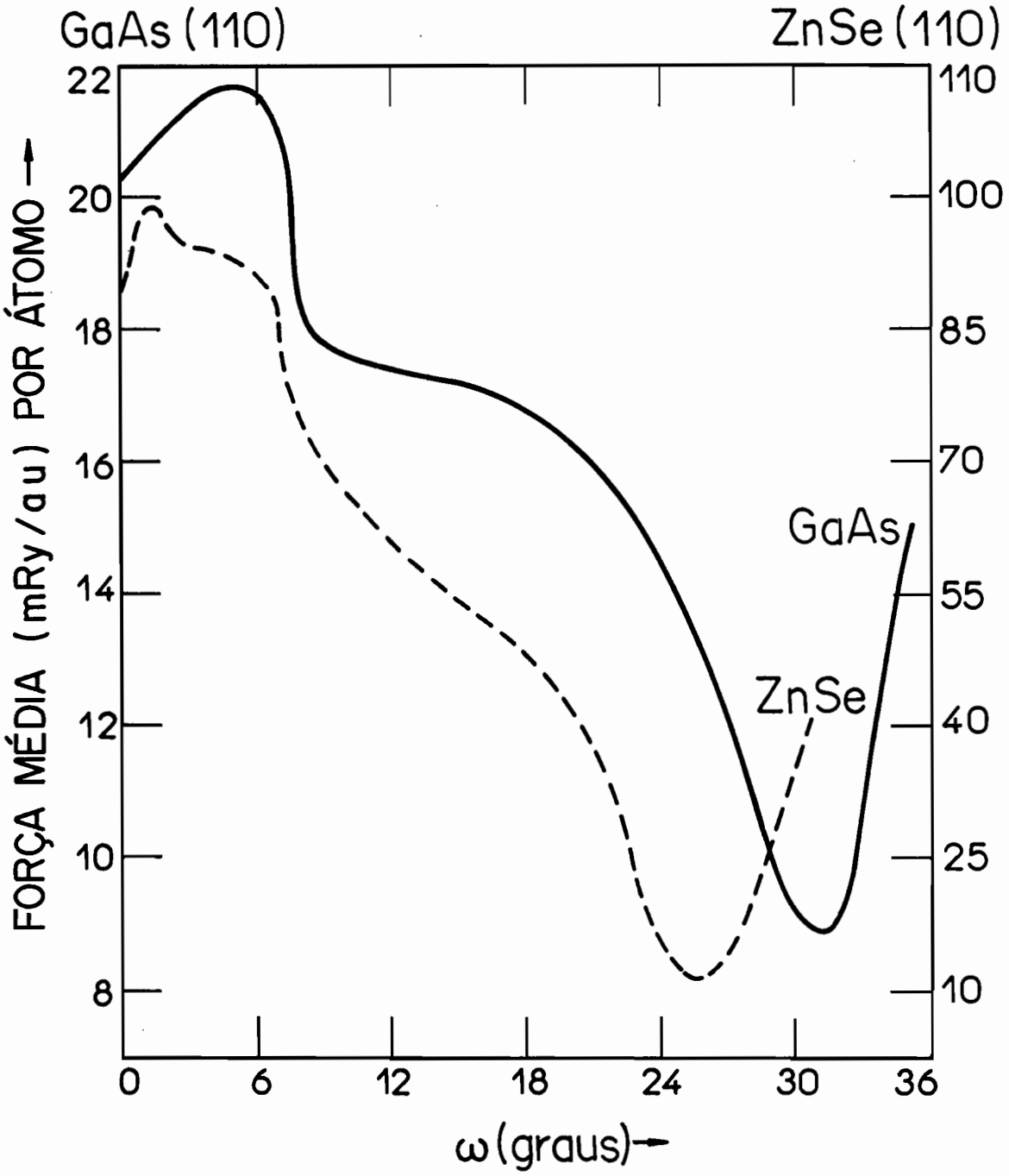


Figura I-8. Variação da força média atômica na célula unitária em função do ângulo de rotação (w) da superfície (110).

mando uma espécie de patamar em torno de 5°, para o ZnSe, e de 10° para o GaAs. Em torno de aproximadamente 18° as duas curvas começam a diminuir de valor mais rapidamente, até formarem mínimos em 31.6^o, para a superfície do GaAs, e em 24.9^o para o ZnSe. Na geometria do GaAs, temos uma diminuição de cerca de 10 mRy/u.a., aproximadamente metade do valor entre a força média do mínimo absoluto (31.6^o) e aquela registrada na região do patamar ($w \simeq 10^o$). Para o ZnSe obtemos uma diferença de cerca de 85 mRy/u.a. ou, diminuição para aproximadamente 10 porcento do valor da força média entre o patamar ($w \simeq 5^o$) e o mínimo absoluto em $w = 24.9^o$. Certamente, esta maior variação apresentada no segundo caso decorre também do fato de estarmos tratando com materiais de maior ionicidade.

Avaliando a força que age nos átomos, de cada estrutura determinada por w, verificamos que os átomos da camada mais externa da superfície são os que experimentam a maior mudança na força com a variação de w. Como vimos no caso ideal, as forças na superfície do GaAs são significativas até a segunda camada, sendo que estas têm valores menores que os da primeira; desta forma, consideramos deslocamentos somente até esta camada, nesta estrutura. Para a superfície do ZnSe, inicialmente tomamos deslocamentos iniciais até a quarta camada. Posteriormente, verificamos que podíamos considerar somente até a terceira, praticamente "anulando" as forças em camadas mais interiores. Próximas às regiões de equilíbrio das estruturas ($w = 31.6^o$ para GaAs e $w = 24.9^o$ para ZnSe), as forças se "anulam" mais rapidamente nas camadas inferiores que na superfície. Isto torna praticamente fixos os desloca-

mentos dos átomos nestas camadas, tendo em vista a pesquisa da posição de mínimo absoluto da curva de energia total por átomo.

A variação do gap da faixa de energia no ponto $\overline{\Gamma}$, em função do ângulo w de rotação da superfície, é mostrada na Figura I-9. Observa-se que o gap vai aumentando com o aumento do ângulo w, até atingir um máximo, e depois diminui novamente com decrescimento mais acentuado para o ZnSe como mostra a linha tracejada. A abertura entre os níveis varia de aproximadamente 0.5 eV nas duas superfícies, entre a superfície ideal ($w = 0^o$) e a mais estável geometria relaxada. Cálculos efetuados como o modelo tight-binding feitos por Froelich[12] e Mailhiot[11], indicaram a possibilidade dos estados de superfície sairem da região do gap fundamental dos semicondutores para ângulos maiores que 16° e depois, só retornarem ao gap por volta de 28°. Pelos nossos resultados, somente no GaAs os níveis entram muito pouco na região do gap fundamental e, mesmo assim, numa variação pequena de ângulos em torno da posição de equilíbrio com $27^o \leq w \leq 32^o$. Para o ZnSe, os estados chegam muito próximos ao fundo da faixa de condução do semicondutor, mas não penetram.

É interessante verificar que um ângulo de rotação w qualquer pode ser definido, usando-se ou não, o fato do comprimento da ligação química entre o cátion e o ânion ser conservado. Nos cálculos desenvolvidos com as estruturas neste trabalho, procurou-se sempre estruturas que tivessem no máximo, em torno de 4 ou 5 porcento de distorção no comprimento da ligação. Desta forma, pode-se dizer que as curvas de energia total (Figura I-6), energia de Ewald (Fi

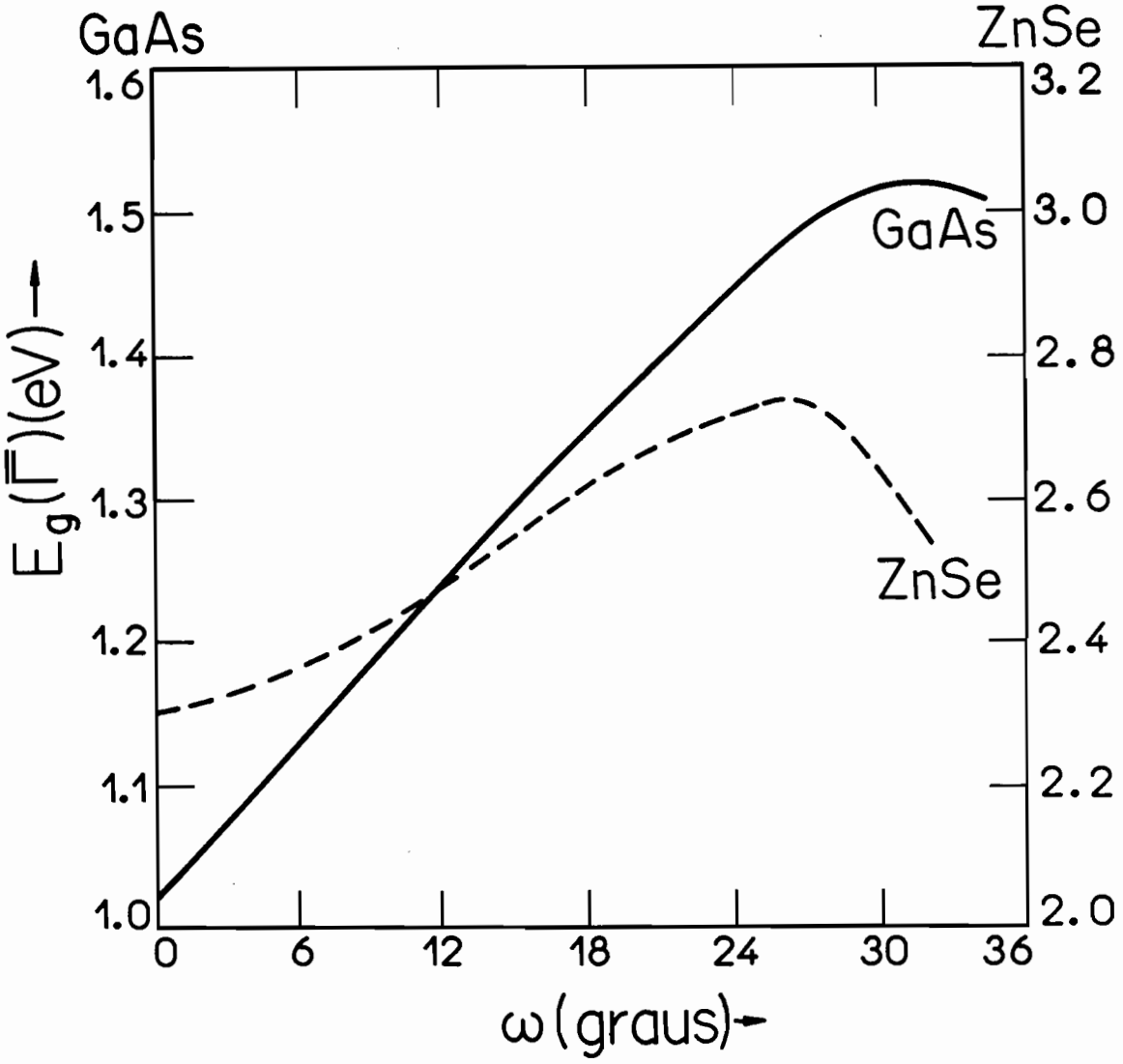


Figura I-9. Variação do gap de energia no ponto $\overline{\Gamma}$ entre o último estado ocupado e o primeiro estado desocupado para a célula unitária da superfície (110).

gura I-7), força média (Figura I-8) e de variação do gap (Figura I-9), foram obtidas dentro do esquema de conservação do comprimento da ligação.

Neste ponto, convém realçarmos o seguinte fato para as curvas de energia total, energia de Ewald e força média de Hellmann-Feynman. Todos estes gráficos convergem para regiões idênticas, ou seja, $27^{o} \leq w \leq 32^{o}$ para o GaAs (110) e $24^{o} \leq w \leq 26^{o}$ para o ZnSe (110). Computacionalmente, cada ponto das curvas de energia total e força HF é obtido com o dispêndio de, aproximadamente, 12 horas de CPU em um computador tipo VAX-780, enquanto que, para a curva de energia de Ewald, este dispêndio é de apenas 1,5 minutos. Desta forma, para cálculos futuros em estruturas eletrônicas de superfície, podemos tomar estes resultados como gerais, fazendo a simulação das geometrias de superfície com conservação do comprimento das ligações e gerando inicialmente, uma curva para a energia de Ewald, que nos dará indicação da região mais precisa, para efetuarmos os refinamentos de geometria, necessários para o cálculo da energia total e força HF. Com isto, estaremos reduzindo enormemente o tempo computacional de cálculo envolvido com a estrutura eletrônica de superfícies.

As principais geometrias constantes na literatura científica e a deste trabalho, representando a configuração de equilíbrio para as superfícies relaxadas do GaAs (110) e do ZnSe (110), são apresentadas nas Tabelas I-2 e I-3, respectivamente. Todas as geometrias foram consideradas em nossos cálculos, através do pseudopotencial autoconsistente e, verificado seu comportamento com relação à energia total, força (HF) e gap no ponto $\overline{\Gamma}$ da Zona de Bril

Tabela I-2. Geometria Atômica da Superfície GaAs(110) determinada por este trabalho e outras referências constantes na literatura. As direções positivas dos vetores $\delta_{\parallel}$ e $\delta_{\perp}$ são tomadas como (001) e (110), respectivamente (Figura I-3(a)).

Referência	Camada	$\delta_{a_\perp}$(Å)	$\delta_{c_\perp}$(Å)	$\delta_{a_\parallel}$(Å)	$\delta_{c_\parallel}$(Å)	w (grau)
Este trabalho	1	0.235	-0.510	-0.325	-0.530	31.6
	2	-0.005	0.030	0.0	0.0	
13	1	0.190	-0.460	-0.190	-0.340	27.3
	2	-0.060	0.070	0.0	0.0	
	3	0.020	-0.040	0.0	0.0	
27	1	0.200	-0.450	-0.210	-0.430	28.6
	2	-0.050	0.040	-0.040	-0.010	
	3	0.020	-0.040	0.0	0.0	
27	1	0.190	-0.410	-0.320	-0.450	25.1
24	1	0.232	-0.468	0.0	0.0	26.3
25	1	0.210	-0.490	0.0	0.0	26.3
	2	-0.060	0.060	0.0	0.0	
	3	0.030	0.030	0.0	0.0	
19	1	0.178	-0.510	-0.220	-0.340	28.0
	2	-0.015	0.015	0.0	0.0	
22	1	0.159	-0.527	-0.235	-0.512	31.1
	2	-0.030	0.030	0.0	0.0	
23	1	0.193	-0.515	-0.169	-0.359	30.1
	2	-0.030	0.030	0.0	0.0	
29	1	0.200	-0.510	-0.340	-0.530	30.1
22	1	0.117	-0.055	-0.047	-0.126	7.0
	2	-0.030	0.030	0.0	0.0	

Tabela I-3. Geometria Atômica da Superfície ZnSe (110) determinada por este trabalho e outras referências constantes na literatura. Deslocamentos δ como na Tabela I-2.

Referência	Camada	$\delta_{a_\perp}$ (Å)	$\delta_{c_\perp}$ (Å)	$\delta_{a_\parallel}$ (Å)	$\delta_{c_\parallel}$ (Å)	w (grau)
	1	0.032	-0.510	-0.140	-0.390	24.9
Este trabalho	2	-0.020	0.050	0.0	0.0	
	3	0.010	-0.010	0.0	0.0	
	1	0.040	-0.550	-0.180	-0.380	25.6
13	2	-0.050	0.120	0.0	0.0	
	3	0.040	-0.040	0.0	0.0	
34	1	0.099	-0.588	-0.036	-0.713	29.0
24	1	0.100	-0.600	0.0	0.0	26.3
34	1	0.046	-0.052	-0.068	-0.071	4.0
	2	-0.025	0.025	0.0	0.0	

louin bidimensional. Apresentamos em seguida, separadamente para cada estrutura, estes resultados onde consideramos como energia de relaxação, a diferença entre as energias totais da geometria em estudo e a da posição ideal dos átomos.

Com respeito à superfície do GaAs, as estruturas propostas por Smit[29], Puga[23] e Duke[22], apresentam energia de relaxação semelhante a obtida por nós ($w = 31.6^o$), com valor da ordem de 0.25 eV; entretanto, a força média que age nos átomos, nestes casos, é cerca de 30% superior a da nossa posição de equilíbrio. Na geometria de Smit e de Puga obtém-se o mesmo gap em $\bar{\Gamma}$ que o deste trabalho,

enquanto que na de Duke, encontra-se um estado de superfície cerca de 0.1 eV abaixo da faixa de condução do semicondutor puro. A estrutura de Chadi[13] leva a um gap coincidente com o nosso, energia de relaxação de 0.20 eV mas, a força média nos átomos é considerável (14 mRy/u.a.), ou seja, 50% maior que a mínima determinada. As estruturas de Miller[27], Tong[19], Mark[24] e Kahn[25], apresentam resultados semelhantes, ou seja, energia de relaxação muito baixa (0.1 eV), mostrando uma energia total muito próxima à da geometria ideal, força média alta (quase o dobro daquela mínima) e ainda, um estado de superfície no gap do semicondutor idêntico ao apresentado por Duke. A situação obtida com a geometria de 7° de Duke[34], é a mais drástica de todas: energia total 0.1 eV acima da condição ideal (mais instável que a geometria ideal), a força média agindo nos átomos é superior a do caso ideal e ainda, um estado superfície 0.5 eV abaixo da faixa de condução do GaAs.

Para a estrutura do ZnSe, a geometria proposta por Chadi[13] apresenta energia de relaxação de 0.28 eV , um estado de superfície apenas 0.1 eV acima da faixa de valência do semicondutor puro, e força média agindo nos átomos apenas 20% superior àquela da condição de mínimo. Esta foi a estrutura que melhor se compatibilizou com a que determinamos como de equilíbrio, apresentando energia de relaxação de 0.31 eV e estado de superfície somente a 0.05 eV da faixa de valência. A proposta de Duke[34] para $w = 29^o$, apesar de apresentar uma energia de relaxação de 0.25 eV , a força média é cerca de 60% superior que a da condição de mínimo e ainda, determina um nível de superfície 0.4 eV acima da faixa de valência, dentro do gap, idêntico ao caso ideal. Na estrutura de

Mark[24], a força que age nos átomos tem valores semelhantes àqueles da posição ideal, um estado de superfície como na de Duke, e uma energia de relaxação de apenas 0.1 eV . Novamente, como no caso GaAs para ângulos pequenos, a estrutura de 4° de Duke[34] para o ZnSe exibe condição quase igual àquela da geometria ideal: gap e forças nos átomos coincidentes com os da condição ideal e energia de relaxação de somente 0.01 eV .

A exposição feita acima sobre a energia total, a força de Hellmann-Feynman e gap no ponto $\bar{\Gamma}$, certamente nos levam a descartar a possibilidade de estruturas estáveis em baixos ângulos de relaxação, contrariamente aos resultados de análise LEED que sugerem também $w \simeq 4^o$ para o ZnSe (110)[34] e $w \simeq 7^o$ para o GaAs (110)[22].

O ângulo de relaxação w é definido em função dos deslocamentos vertical e horizontal da primeira camada somente, mas pelas Tabelas I-2 e I-3, podemos constatar uma grande diversidade de deslocamentos que chegam até a terceira camada. Vários trabalhos têm discutido a importância do deslocamento lateral para a reconstrução da superfície. Chadi[35], inclusive, concluiu que a energia total é menos sensível ao deslocamento lateral do que ao ângulo w de rotação. Enquanto medidas de espalhamento iônico de alta energia[28] sugerem deslocamentos laterais pequenos (da ordem de 0.1 Å), os trabalhos com espalhamento iônico de média energia[29], mais sensíveis aos deslocamentos laterais dos átomos da superfície, sugerem para GaAs (110), valores de até 0.51 Å para o Ga e de 0.34 Å para o As. Com respeito às análises LEED, que chegam a ter incerteza nos deslocamentos laterais da ordem de 0.2 Å (ou

maior)[24], Duke, Paton, Puga e colaboradores têm concluido que estes deslocamentos devem ser maiores que 0.1 Å, para se obter os devidos ajustes nos cálculos dinâmicos da experiência. Verificou-se ainda destas análises, que em todos os casos o deslocamento lateral da primeira camada era no sentido da direita para a esquerda (direção $(00\bar{1})$ da Figura I-3), assim como maiores para os cátions (Ga,Zn), átomos mais leves que os do ânions (As,Se). Esta sensibilidade lateral, é verificada analisando-se as estruturas de Mark[24] e de Duke[34] propostas para o ZnSe (110), com ângulos de 26.3^{o} e 29° respectivamente. Nos dois casos temos deslocamentos somente na primeira camada sendo a única diferença significativa, os deslocamentos laterais considerados no modelo de Duke, de 0.04 Å para o Se e de 0.71 Å para o Zn. Calculando a energia total nestes casos verificamos que o modelo de Duke, com deslocamentos laterais, apresenta uma energia de relaxação 0.15 eV maior que a da estrutura de Mark indicando, claramente, uma dependência da energia total com os deslocamentos laterais.

Definindo relaxação de camada (R_c) como o deslocamento perpendicular à superfície da posição atômica média na camada, relativo à posição estrutural ideal, $\Delta y = |\delta_{a_{\parallel}} - \delta_{c_{\parallel}}|$ e $\Delta z = |\delta_{a_{\perp}} - \delta_{c_{\perp}}|$, podemos fazer uma análise mais qualitativa entre as estruturas do ponto de vista dos deslocamentos (lateral e vertical), que entram na composição do ângulo de relaxação w (expressão (I.5)). As Tabelas I-4 e I-5 ilustram estes parâmetros nas várias configurações de superfície para o GaAs e ZnSe, respectivamente. Verificamos que as estruturas de equilíbrio determinadas via energia total do método pseudopotencial, apresentam a pri

Tabela I-4. Parâmetros estruturais Δy e Δz derivados da Tabela I-2 (GaAs) e relaxação de camada R_c conforme definida no texto.

Referência	camada	Δz (Å)	Δy (Å)	R_c (%)	w (grau)
Este trabalho	1	0.745	0.205	-6.9	31.6
	2	0.035	0.000	0.6	
13	1	0.650	0.150	-6.8	27.3
	2	0.130	0.000	0.3	
	3	0.060	0.000	-0.5	
27	1	0.650	0.220	-6.3	28.6
	2	0.090	0.030	-0.3	
	3	0.060	0.000	-0.5	
27	1	0.600	0.130	-5.5	25.1
24	1	0.700	0.000	-5.9	26.3
25	1	0.700	0.000	-7.0	26.3
	2	0.120	0.000	0.0	
	3	0.000	0.000	0.0	
19	1	0.688	0.120	-8.3	28.0
	2	0.030	0.000	0.0	
22	1	0.686	0.277	-9.2	31.1
	2	0.060	0.000	0.0	
23	1	0.708	0.190	-8.1	30.1
	2	0.060	0.000	0.0	
29	1	0.710	0.190	-7.8	30.1
34	1	0.172	0.079	1.6	7.0
	2	0.060	0.000	0.0	

Tabela I-5. Parâmetros estruturais Δy e Δz derivados da Tabela I-3 (ZnSe) e relaxação de camada R_c conforme definida no texto.

Referência	camada	Δz (Å)	Δy (Å)	R_c (%)	w (grau)
Este trabalho	1	0.542	0.250	-11.9	24.9
	2	0.070	0.000	0.7	
	3	0.020	0.000	0.0	
13	1	0.590	0.200	-12.7	25.6
	2	0.170	0.000	1.7	
	3	0.080	0.000	0.0	
34	1	0.687	0.677	-12.2	29.0
24	1	0.700	0.000	-12.5	26.3
34	1	0.098	0.003	-0.1	4.0
	2	0.050	0.000	0.0	

meira camada relaxando para dentro da estrutura ideal de 6.9% para o GaAs e de 11.9% para o ZnSe. A segunda camada é relaxada para fora de 0.6% ou 0.7% nos dois casos, enquanto que as camadas mais internas não se alteram. Como podemos constatar por estas Tabelas, os valores de relaxação por nós obtidos concordam, plenamente, tanto com os vários resultados experimentais existentes como com os obtidos por outros cálculos teóricos. Novamente, neste caso, podemos concluir que a maior ionicidade do ZnSe com relação a do GaAs é que provoca uma maior compressão em sua primeira camada.

A Figura I-10(a) mostra que a componente y da força HF que age nos átomos da primeira camada da superfície é mínima quando o

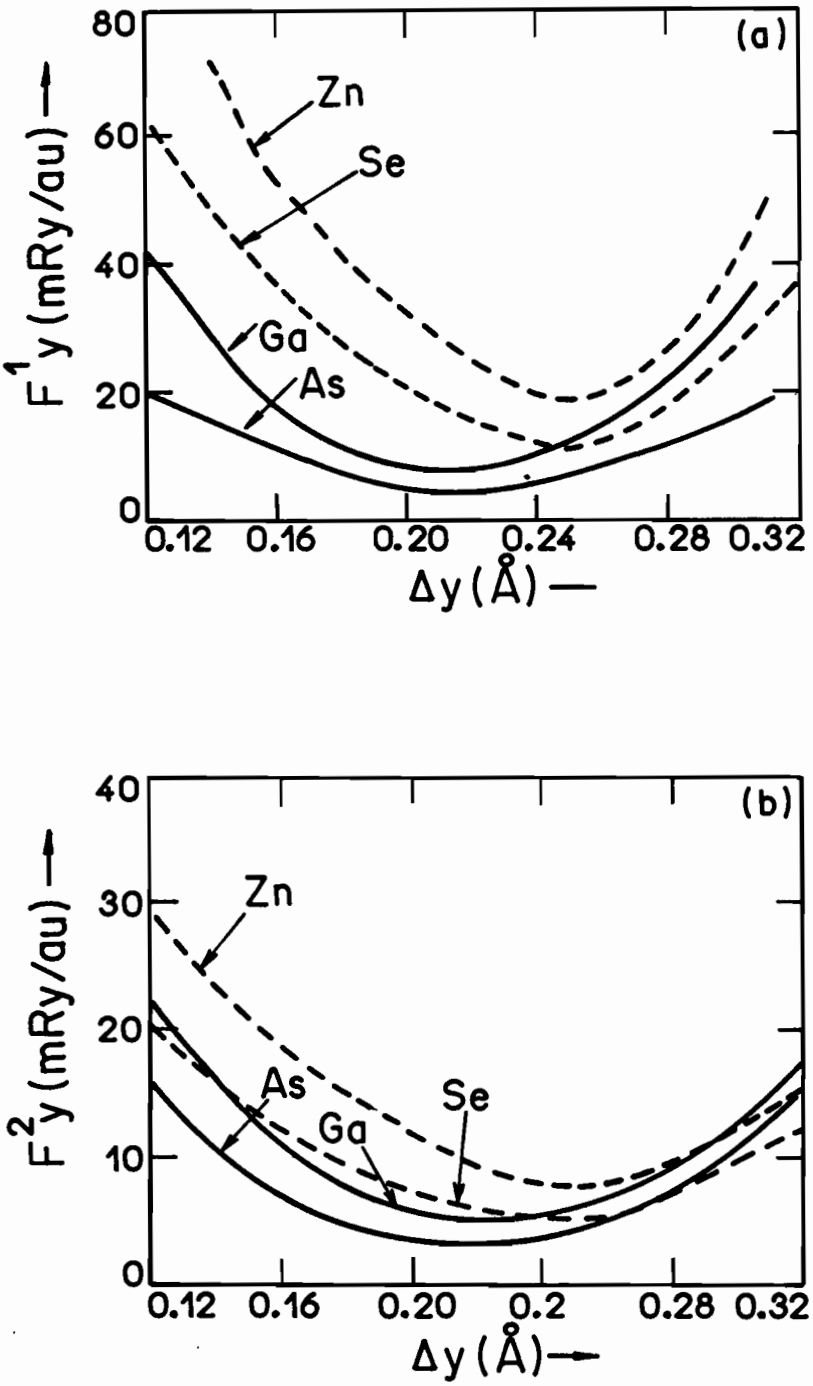


Figura I-10. Variação da componente y da força HF com a diferença de deslocamento horizontal Δy (Tabelas I-4 e I-5); (a) nos átomos de superfície, (b) nos átomos da segunda camada.

deslocamento lateral relativo entre o cátion e o ânion se aproxima de 0.22 Å para o GaAs, e de 0.26 Å para o ZnSe. Observa-se o mesmo comportamento na Figura I-10(b) para a componente y da força na segunda camada de átomos, devido à diferença Δy da primeira camada. Os valores maiores da força, observados na estrutura de ZnSe, são um indicativo de que a relaxação deverá ser feita até a terceira camada, justificando o que fizemos em nossos cálculos. Enquanto que a energia total e a força atômica média não variam significantemente com pequenas mudanças de Δy verificamos, pelas figuras anteriores, que a componente y das forças na primeira e segunda camadas de átomos é razoavelmente sensível a mudanças em Δy da ordem de 0.05 Å. Devemos salientar o fato de que as mudanças da força nos átomos mais leves de cada estrutura (Ga,Zn), são maiores que aquelas observadas nos átomos mais pesados (As,Se). Verifica-se ainda que as variações mais bruscas acontecem na estrutura mais iônica (ZnSe).

Outro parâmetro estrutural relacionado as várias geometrias propostas para as superfícies destes materiais, é o comprimento das ligações envolvendo os átomos da primeira e da segunda camadas. As medidas experimentais de Smit[29] sugerem que tais comprimentos permanecem imutáveis na superfície relaxada do GaAs. Entretanto, enquanto nas análises LEED a conservação do comprimento das ligações é evidenciada na superfície deste material, para o composto ZnSe pode haver uma variação de até 8%[34]. Do ponto de vista teórico, os cálculos iniciais de Chadi[13] apresentavam variações menores que 3% no comprimento das ligações do GaAs e cerca de 7% no ZnSe. Em cálculos revisados recentemente[35], ele concluiu que

as variações para o GaAs podiam ser de 5.6%. Nossos cálculos sugerem variações bem menores nos dois casos analisados. Encontramos uma variação máxima menor que 1.5% nos comprimentos de ligação da superfície relaxada do GaAs e, de no máximo 4% na estrutura relaxada do ZnSe. Na superfície do GaAs existe um aumento no comprimento da ligação entre o ânion da primeira camada e o cátion da segunda, ocasionando a variação máxima de 1.5% (as outras variações são desprezíveis). Para o ZnSe, observamos uma diminuição do comprimento das ligações entre o cátion da primeira camada e o ânion da segunda, e entre o ânion da primeira e o cátion da segunda (ambas da ordem de 4%). A variação na ligação entre os átomos da primeira camada é menor que 3% na estrutura de equilíbrio encontrada para o ZnSe, em contraste, praticamente nenhuma variação foi observada na geometria determinada para o GaAs.

Pelas análises anteriores, os deslocamentos de $\delta^1_{a_\perp} = 0.032$ Å, $\delta^1_{c_\perp} = 0.51$ Å, $\delta^1_{a_{\parallel}} = 0.14$ Å e $\delta^1_{c_{\parallel}} = 0.39$ Å com ângulo de rotação $w = 24.9^o$, encontrados em nossos cálculos para a estrutura relaxada de equilíbrio da superfície ZnSe (110), e de $\delta^1_{a_\perp} = 0.235$ Å, $\delta^1_{c_\perp} = 0.51$ Å, $\delta^1_{a_{\parallel}} = 0.325$ Å e $\delta^1_{c_{\parallel}} = 0.530$ Å, com ângulo $w = 31.6^o$ para a superfície GaAs (110), representam as condições de mínima energia total, menores valores possíveis das forças HF agindo nos átomos, e estrutura de faixas de energia mais condizentes com os dados experimentais.

As curvas de dispersão para as estruturas eletrônicas destas superfícies de equilíbrio do GaAs (110) e do ZnSe (110) são ilustradas nas Figuras I-11(a) e (b). As faixas de energia dos semicondutores puros foram projetadas, e estão indicadas pelas regiões

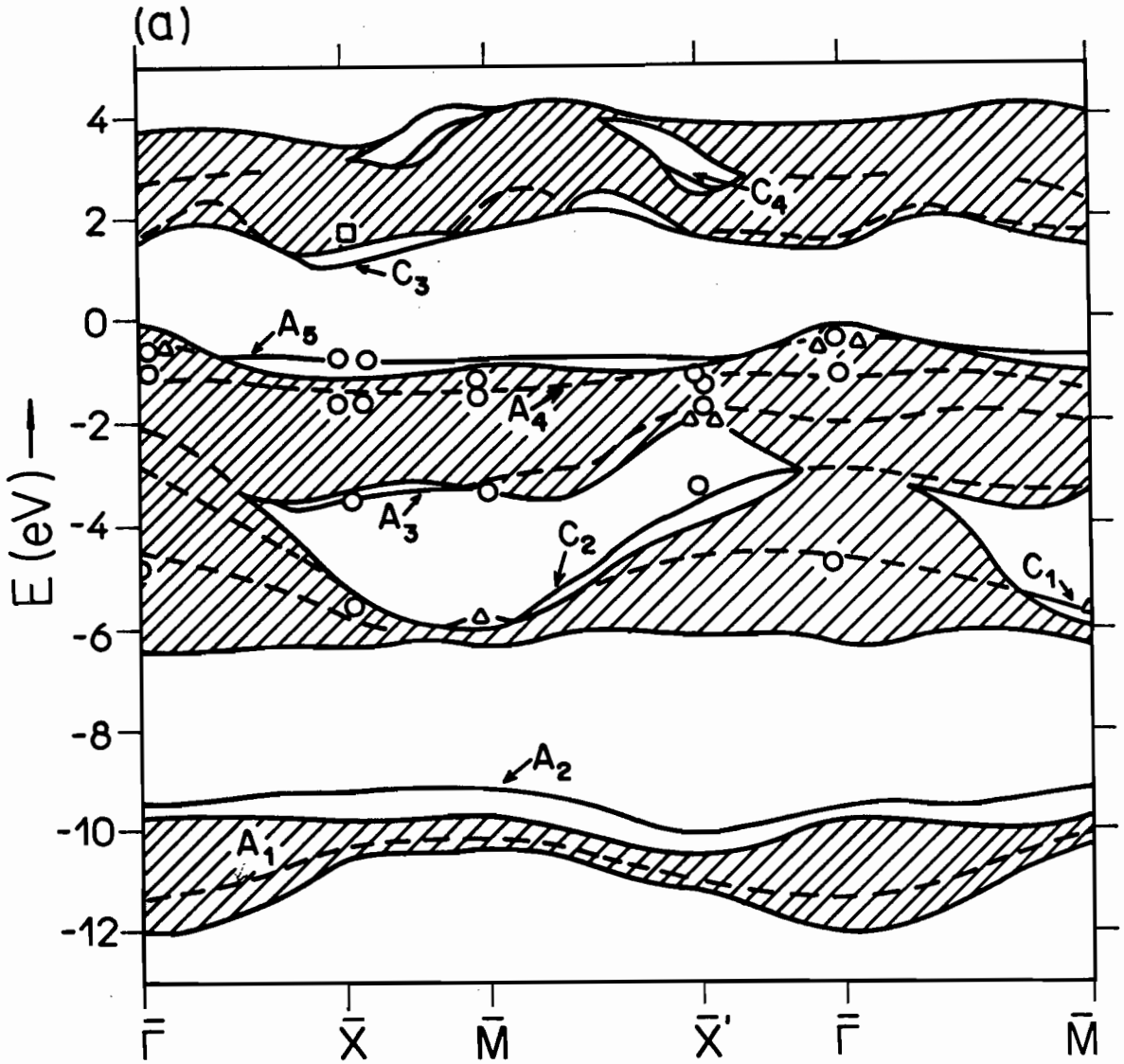
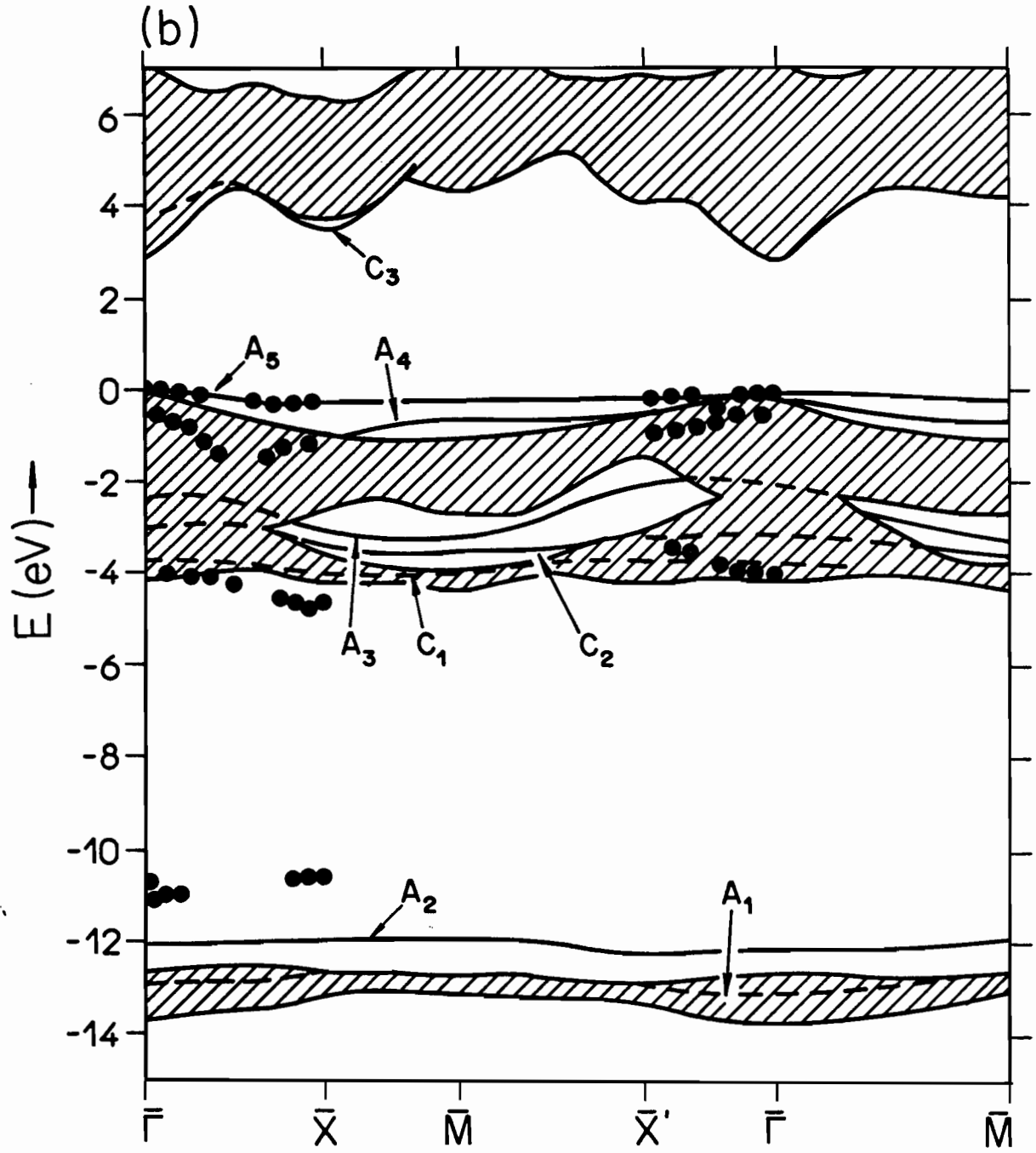


Figura I-11. Curvas de dispersão para os estados de superfície (110) do GaAs (a) e ZnSe (b), obtidos com o presente cálculo autoconsistente do método pseudopotencial. As regiões hachuradas são as faixas projetadas do semicondutor puro. Resultados experimentais são indicados por ○ (Ref. 31), Δ (Ref. 18), □ (Ref. 32) e ● (Ref. 33).


(b)
E (eV)
6
4
2
0
-2
-4
-6
-8
-10
-12
-14
C3
A5
A4
A3
C1
C2
A2
A1
Γ̄
X̄
M̄
X̄'
Γ̄
M̄

hachuradas. Os estados ligados e resonantes da superfície são os mostrados por linhas sólidas e pontilhadas, respectivamente. Entretanto, pela dificuldade de se seguir a dispersão dos estados resonantes na Zona de Brillouin, somente alguns foram marcados nas figuras. Resultados experimentais também são indicados. Da mesma maneira que as curvas do caso ideal, os estados derivados do cátion e do ânion são indexados por C_i e A_i, respectivamente. Em seguida, analisamos separadamente os resultados das faixas de energia obtidas para cada superfície que, por sua vez, apresentam uma concordância excelente com os dados experimentais disponíveis.

Iniciando pelo GaAs(110), verificamos que o estado A_2 se localiza no gap interior do semicondutor, e sua posição não muda quase nada com a das diferentes geometrias de relaxação e mesmo com a da condição ideal. Pelos vários cálculos efetuados, concluimos que as variações neste nível ocorrem devido as relaxações localizadas na segunda camada da superfície. O mesmo tipo de comportamento acontece com o nível C_1 enquanto que o nível C_2 é um pouco mais sensível a relaxação referente a primeira camada. O estado ligado C_1 é observado somente próximo ao ponto $\bar{M}$ da zona e sua energia calculada, concorda muito bem com o dado experimental de Knapp[18]. As dispersões resonantes deste nível em $\bar{\Gamma}$, $\bar{X}$ e $\bar{X}'$, têm as mesmas posições dos dados da experiência de Huijer[31], que também concorda com a posição do nível C_2 ($\bar{X}'$) encontrado em nossos cálculos, dentro do gap de "estômago" formado internamente pelas faixas projetadas do semicondutor puro. Estas posições do nível C_2 estão de acordo com cálculos teóricos anteriores com pseudopotencial[2] e tight-binding[18,36]. Na geometria ideal, o estado

A_3 não está presente como estado ligado neste "estômago", enquanto que, na superfície relaxada, ele é notado e comparado com o resultado experimental em $\bar{X}$ e com as posições resonantes em $\bar{M}$ e $\bar{X}'$. Assim, este é um estado dependente da geometria de relaxação e proveniente da segunda e primeira camadas. O estado A_4 encontrado é somente resonante, concordando com a experiência. Enquanto o estado A_5 é ligado na maior parte da Zona de Brillouin, sua posição de 0.7 eV abaixo do máximo da faixa de valência está extremamente de acordo com os dados da experiência em ARPES de Huijer, e na mesma posição encontrada por Zunger[37] em cálculos iniciais com o pseudopotencial, e por Chadi[10] e Beres[38], obtidos com o método tight-binding no extremo $\bar{X}'$ da zona. Finalmente, o estado não ocupado C_3 da faixa de condução, é o segundo estado mais afetado pela relaxação da superfície. Surge como ligado entre $\bar{X}$ e $\bar{M}$ e entre $\bar{M}$ e $\bar{X}'$. Na geometria ideal, o último estado ocupado e primeiro desocupado se localizam na região interna do gap do semicondutor mas, pela relaxação da superfície, até a geometria de equilíbrio, o gap fica livre dos estados de superfície.

Para a estrutura de equilíbrio do ZnSe(110), vemos que a posição do estado A_2 é também, praticamente independente das relaxações obtidas na superfície como no GaAs, e as flutuações, são devidas somente aos pequenos deslocamentos ocorridos na segunda e terceira camadas. Enquanto este estado compara muito bem com os cálculos tight-binding de Calandra[36] e Beres[38], ele está cerca de 1 eV abaixo dos dados experimentais de Ebina[33]. Observamos aqui que somente os estados C_2 e A_3 formam níveis ligados no gap "estomacal" enquanto o estado C_1 não aparece neste gap, como no

GaAs, permanecendo resonante em toda a extensão da zona. O estado resonante C_2 concorda com os dados de Ebina na posição $\overline{X}'$. C_1 concorda entre os pontos $\overline{X}'$ e $\overline{\Gamma}$ mas diverge próximo ao ponto $\overline{X}$. O estado de superfície experimental em $\overline{\Gamma}$, localizado a - 4.0 eV do topo da faixa de valência, pode ser identificado como o nível calculado C_1. Enquanto o estado C_2 depende de distorções na segunda camada de átomos, o estado A_3 se aprofunda para dentro do "estômago" entre $\overline{X}$ e $\overline{X}'$ (a partir da situação de geometria ideal), e tem uma dependência em variações das posições da segunda e primeira camadas. O estado A_4, que depende da estrutura da primeira camada, apresenta uma dispersão localizada de cerca de 1.0 eV abaixo do topo da faixa de valência, ao longo da linha $\overline{\Gamma}\overline{X}$ e de 0.3 eV em $\overline{\Gamma}\overline{X}'$. Em contraste com o GaAs, que apresenta tal estado como resonante em toda extensão da zona, aqui ele é ligado na maior parte, equiparando-se aos cálculos de Calandra.

O estado de superfície mais dependente da geometria da primeira camada e do ângulo considerado é, como no GaAs, o A_5. Sua dispersão de 0.3 eV abaixo da faixa de valência ao longo das linhas $\overline{\Gamma}\overline{M}$ e $\overline{X}\overline{M}$ é de ótima concordância com os resultados experimentais de Ebina e com os cálculos teóricos de Calandra. Nos cálculos tight-binding de Beres, este nível se apresenta um pouco mais profundo. A dependência deste nível com a estrutura é tal que, comparando sua posição no caso ideal, há uma diminuição de 0.4 eV do gap no ponto $\overline{\Gamma}$. Na faixa de condução, o estado mais baixo não ocupado C_3, também é fortemente afetado pela estrutura atômica da primeira camada, e foi determinado como estando 0.8 eV abaixo do fundo da faixa de condução do semicondutor puro no pon-

to $\overline{X}$. Este resultado é semelhante ao observado na superfície do GaAs mas, discordante dos cálculos de Calandra e Beres que localizam tal estado junto à faixa de condução do semicondutor. Nesta estrutura de superfície por nós obtida, também não é observado nenhum estado intrínseco de superfície no gap do material.

Pelas análises anteriores das superfícies (110) dos materiais GaAs e ZnSe, que têm praticamente o mesmo parâmetro de rede, podemos concluir que as principais diferenças encontradas entre suas propriedades estruturais e eletrônicas se deve a diferente ionicidade de seus componentes. De comum elas apresentam um movimento para fora da estrutura ideal do átomo mais pesado (As,Se) e deslocamento para o interior do mais leve (Ga,Zn). Os ânions apresentam um maior deslocamento, provocando uma compressão das superfícies ideais. Esta é maior no ZnSe (110) do que no GaAs (110). Os deslocamentos laterais são também maiores nos cátions das duas estruturas, mas o material mais iônico oferece maior resistência aos deslocamentos e, portanto, em sua estrutura os valores são menores.

Como o deslocamento lateral relativo entre o cátion e o ânion é maior no ZnSe (110) do que no GaAs (110), e como o deslocamento vertical relativo é maior no GaAs do que no ZnSe, é obtido um ângulo de rotação da superfície maior na estrutura GaAs (110). Este fato provoca também uma maior variação no comprimento das ligações do ZnSe (110) do que nas do GaAs (110). Estas características descritas, acreditamos serem comuns em todas as superfícies (110) das respectivas séries III-V e II-V dos compostos semicondutores.

- PARTE II -

SUPER-REDES

II-1. Geometria e Método de Cálculo

Outra situação de interface que analisamos através do método de pseudopotencial local, com cálculo de energia total, é aquela da geometria conhecida como "super-rede". Tal estrutura é formada pela composição alternada de camadas de dois semicondutores diferentes. Desde a proposição e confecção inicial de tais redes, no início da década de 70[1-3], uma parcela considerável de pesquisadores tem se dedicado a tal estudo, principalmente na parte experimental, tendo em vista o grande interesse tecnológico gerado por estes novos materiais. Pela possibilidade de se construir dispositivos eletrônicos mais desenvolvidos e com alta mobilidade, muito esforço foi concentrado nesta área.

Nos últimos dez anos, as técnicas de MBE (Molecular Beam Epitaxy) e MOCVD (Metallorganic Chemical Vapour Deposition) desenvolveram uma tecnologia de alta precisão para o processo de crescimento de cristais, o que tornou possível a fabricação de novos materiais sintéticos estruturados por camadas[4,5]. O grau de controle sobre a composição, agora disponível, é tal que têm sido crescidas super-redes de espessura tão fina quanto uma monocamada de cada material[6-8].

Um dos parâmetros fundamentais associado a estas heterojunções de semicondutores diferentes é a magnitude da descontinuidade da faixa de valência (ou condução) na interface. O conhecimen

to preciso desta quantidade é de interesse em sistemas que tenham aproximadamente o mesmo parâmetro de rede, como os formados pelo crescimento epitaxial de semicondutores III-V e usados em dispositivos fotônicos. Por exemplo, lasers de heteroestruturas e diodos de emissão de luz se aproveitam de descontinuidades das faixas de condução para confinar portadores de cargas injetados no sistema. Desta forma, o controle do alinhamento das faixas entre dois semicondutores é um problema bastante atrativo da física de dispositivos eletrônicos. Em vista disso, resultados experimentais e teóricos, nos últimos anos, produziram um substancial progresso na compreensão da natureza das descontinuidades de faixas de energia[9-15].

Em particular, Ishibashi et al[6] apresentaram um estudo detalhado da estrutura de faixas das super-redes (SRs) $(GaAs)_n(A\ell As)_n$, onde n indica o número de camadas de cada semicondutor que compõe a rede. Estes autores conseguiram crescer estas SRs utilizando a técnica MOCVD, até a espessura de uma única camada (n = 1) e indicaram que mesmo neste limite, a super-rede não se colapsava na liga $(A\ell_{0.5}Ga_{0.5}As)$.

Na Figura II-1 ilustramos uma célula periódica construida ao longo da direção (110) da estrutura zincblend, indicando as posições atômicas de uma rede formada por duas camadas de GaAs e duas de AℓAs (ou ZnSe), alternadamente.

Os estudos iniciais da estrutura eletrônica das SRs $(GaAs)_n$ $(A\ell As)_n$ efetuados com o método de pseudopotencial[12], sugerem que a variação do gap como função do número de camadas n concorda com os dados experimentais[6]. Desta forma, nesta segunda parte do tra

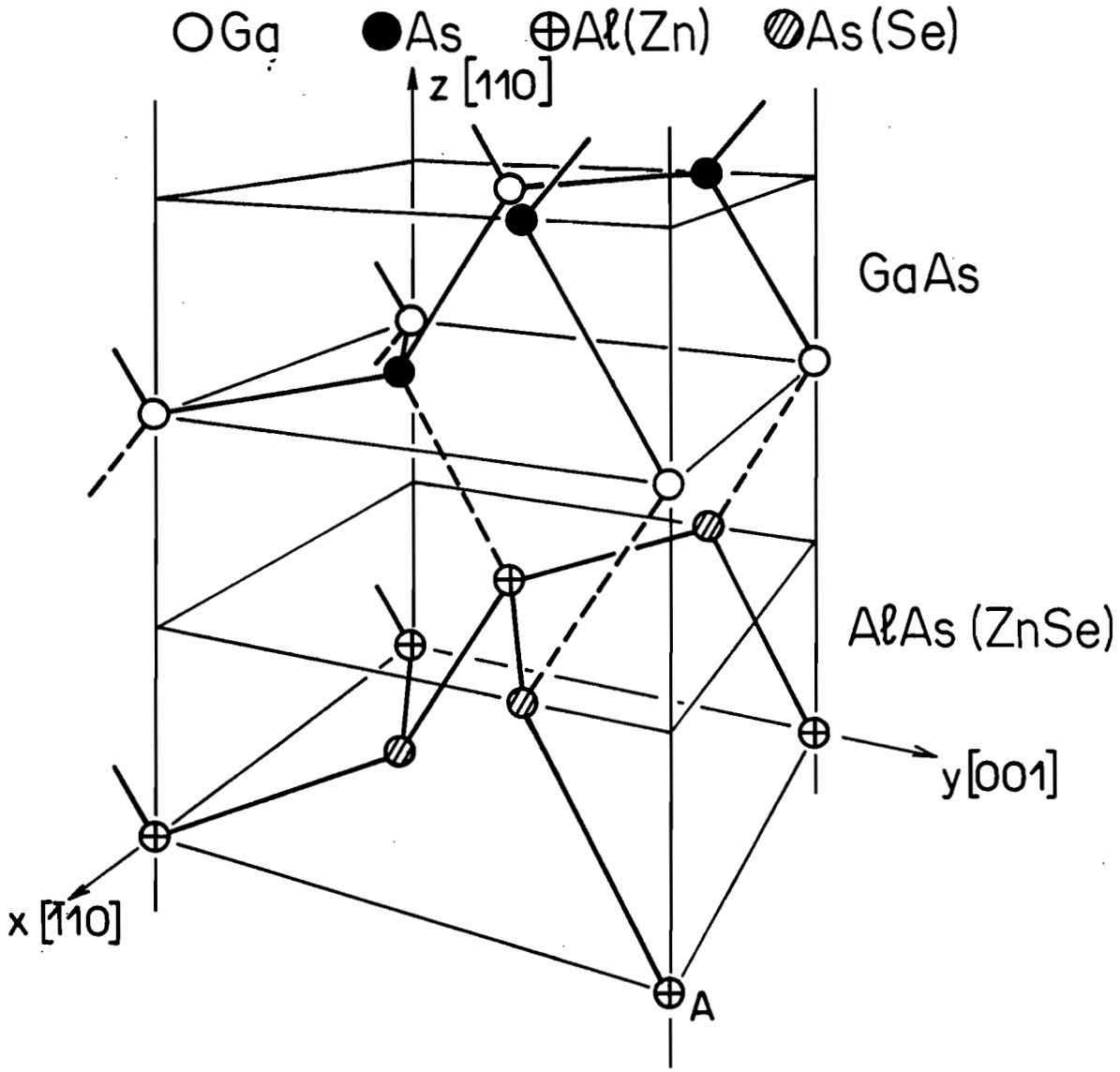


Figura II-1. Célula unitária das super-redes $(GaAs)_2(A\ell As)_2$ ou $(GaAs)_2(ZnSe)_2$, construida ao longo da direção (110) da estrutura cristalina.

balho, apresentaremos um estudo comparativo dos níveis de energia eletrônicos e energias de formação das SRs de $(GaAs)_n(A\ell As)_n$ e $(GaAs)_n(ZnSe)_n$ que formam redes tipo III-V/III-V e III-V/II-VI.

Conforme indicado na Figura II-1, consideramos uma super-rede periódica $(GaAs)_n(A\ell As)_n$ ou $(GaAs)_n(ZnSe)_n$, baseadas na face (110) dos materiais GaAs e AℓAs, ou GaAs e ZnSe. A construção experimental das super-redes é tão mais perfeita quanto mais próximo forem os parâmetros de rede dos materiais constituintes ("lattice matching"), a fim de se obter uma continuidade estrutural na interface. Do ponto de vista teórico, para aplicarmos técnicas de cálculo da estrutura eletrônica em sistemas periódicos, devemos considerar a super-rede como formada, na célula unitária, por duas redes com os mesmos parâmetros de rede.

A célula unitária para as diversas super-redes está ilustrada na Figura II-2, como um exemplo para a estrutura periódica $(GaAs)_5(A\ell As)_5$ ou $(ZnSe)_5$ constituida de 5 camadas de cada material. Se n é, então, o número de distâncias interplanares na célula, os vetores primitivos de translação para as diversas combinações de camadas de materiais na supercélula, são dados por

$$\vec{\tau}_1 = \frac{a}{2}(-\hat{i}, \hat{j}, 0)$$

$$\vec{\tau}_2 = a(0, 0, \hat{k}) \qquad \text{(II.1)}$$

$$\vec{\tau}_3 = n\frac{a}{4}(\hat{i}, \hat{j}, 0)$$

ou ainda,

$$\vec{\tau}_1 = \frac{a}{\sqrt{2}}(\hat{i}, 0, 0)$$

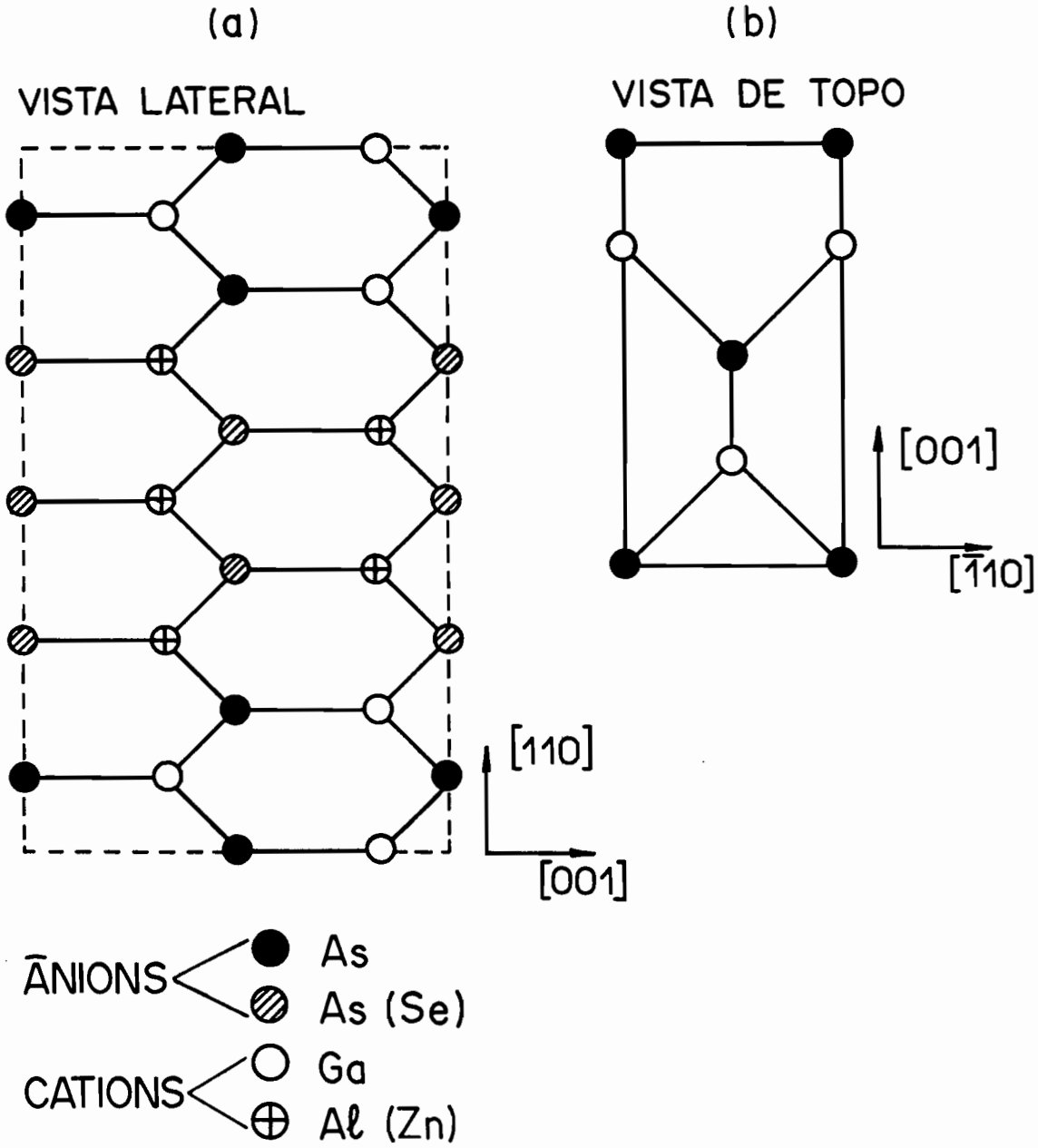


Figura II-2. Supercélula construida na direção perpendicular (110) da rede cristalina formada por 5 camadas de GaAs e 5 de AℓAs (ou ZnSe) em: (a) vista lateral, (b) vista de tôpo.

$$\vec{\tau}_2 = a\,(0\,,\hat{j}\,,0) \qquad \text{(II.2)}$$

$$\vec{\tau}_3 = n\,\frac{a\sqrt{2}}{4}\,(0\,,0\,,\hat{k})$$

onde a é o parâmetro único da rede. Com esta construção, os vetores da rede recíproca ficam representados por

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a}\,(\sqrt{2}\,\hat{i}\,,0\,,0)$$

$$\vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a}\,(0\,,\hat{j}\,,0) \qquad \text{(II.3)}$$

$$\vec{b}_3 = \frac{2\pi}{a}\,(0\,,0\,,\frac{2\sqrt{2}}{n}\,\hat{k})$$

os vetores $\hat{i}$, $\hat{j}$ e $\hat{k}$ são unitários e estão nas direções $(\bar{1}10)$, (001) e (110), respectivamente. As diversas supercélulas assim construidas, terão volumes n vezes maiores que a célula unitária da estrutura zincblend convencional com dois átomos. Aqui, como no caso da superfície (110) mostrado na Parte I deste trabalho, quando a célula é formada por um número ímpar de planos, ou seja, como $(GaAs)_1(A\ell As)_1$ ou $(GaAs)_3(A\ell As)_3$, podemos utilizar a vantagem da estrutura oferecer reflexação em z com relação ao plano central. Entretanto, quando estamos tratando de um número par de planos, não haverá mais esta reflexão.

Aplicamos então, o método de pseudopotencial local autoconsistente, com cálculo de energia total (Apêndices A e B), a estes sistemas periódicos. Os pseudopotenciais atômicos e iônicos para os elementos Ga, As, Zn e Se são os mesmos que aqueles construidos pelos coeficientes b_i e a_i da Tabela I-1. Para o pseudopotencial atômico do Aℓ utilizamos os valores $b_1 = 0.4489$, $b_2 = 1.88$, $b_3 = 0.65$, $b_4 = -0.3$, $a_1 = -0.56918$, $a_2 = 1.0468$, $a_3 =$

= -0.13389 , a_4 = -0.02944 , normalizados ao volume atômico de 152.9 u.a.[16].

Um conjunto de base de ondas planas até energia cinética de 2.8 Ry foi considerado, e ondas planas adicionais até energia cinética de 7.0 Ry foram tomadas via esquema de perburbação de Löwdin, conforme explicado na Parte I-1. A interação elétron-elétron foi considerada dentro do formalismo de densidade local Xα , com α = 0.85 .

Os pseudopotenciais mencionados, as energias cinéticas de corte e este α = 0.85 , foram utilizados, visando-se obter a máxima concordância possível entre as redes individuais e dados experimentais de estruturas de faixas de energia e parâmetros de rede. Com este procedimento, calculamos os parâmetros de rede de equilíbrio através da energia total e encontramos os valores de 5.658 Å, 5.667 Å e 5.661 Å para o GaAs, ZnSe e AℓAs, respectivamente. Sendo os valores experimentais respectivos de 5.654 Å, 5.668 Å e 5.662 Å, obtemos uma concordância excelente. Os gap's calculados foram de 1.48 eV para o GaAs, 2.80 eV para o ZnSe, e 1.75 eV para o AℓAs, que têm os respectivos valores experimentais de 1.50 eV , 2.81 eV e 2.2 eV[17]. GaAs e ZnSe apresentam um gap direto (Γ - Γ) enquanto AℓAs tem um gap indireto (Γ - X).

Na estrutura de super-redes, devemos considerar todos os materiais com o mesmo parâmetro de rede. Escolhemos então a = 5.66 Å como sendo este valor, oferecendo assim um desvio percentual de 0.2% (GaAs/Zn) e 0.04% (GaAs/AℓAs). Com este parâmetro de rede, mantendo α = 0.85 da iteração Xα e energias de corte de 2.8 Ry e 7.0 Ry, encontramos gap's de 1.51 eV (GaAs), 1.78 eV (AℓAs) e

2.90 eV (ZnSe). Estes serão então os valores de referência para os gap's calculados teoricamente das estruturas compostas. Convém neste ponto salientar que o gap experimental do AℓAs é obtido, no cálculo com o pseudopotencial, com um valor de α diferente do adotado aqui. A compatibilidade de α idênticos, é no sentido de se dar o mesmo tratamento da aproximação de exchange-correlação nas duas estruturas componentes da interface da SR.

Consideramos, como exposto na Parte I deste trabalho, o ponto especial de Baldereschi[18] $\vec{k}_o = \frac{1}{4}\vec{b}_1 + \frac{1}{4}\vec{b}_2$, para o cálculo da densidade de carga eletrônica no processo de autoconsistência, cujos critérios de convergência foram os mesmos que aqueles adotados na Parte I.

II-2. Resultados e Análise

Nesta seção, apresentaremos os resultados fornecidos pelas estruturas de faixas de energia eletrônica das super-redes $(GaAs)_n$ $(A\ell As)_n$ e $(GaAs)_n(ZnSe)_n$, onde n é o número de camadas do semicondutor considerado na SR. A Figura II-3 mostra os gap's de energia calculados para as diversas SR's como função do número de camadas n. I e D indicam a natureza indireta ou direta do gap encontrado, naquela região do gráfico. São representados também os gap's teóricos das estruturas puras de GaAs, AℓAs e da liga ordenada $A\ell_{0.5}Ga_{0.5}As$. Pelas figuras, é bem claro que para $n \geq 7$ ou 8 o gap em ambos os tipos de SRs, é praticamente aquele do composto GaAs. Isto sugere que o gap das super-redes, formadas com

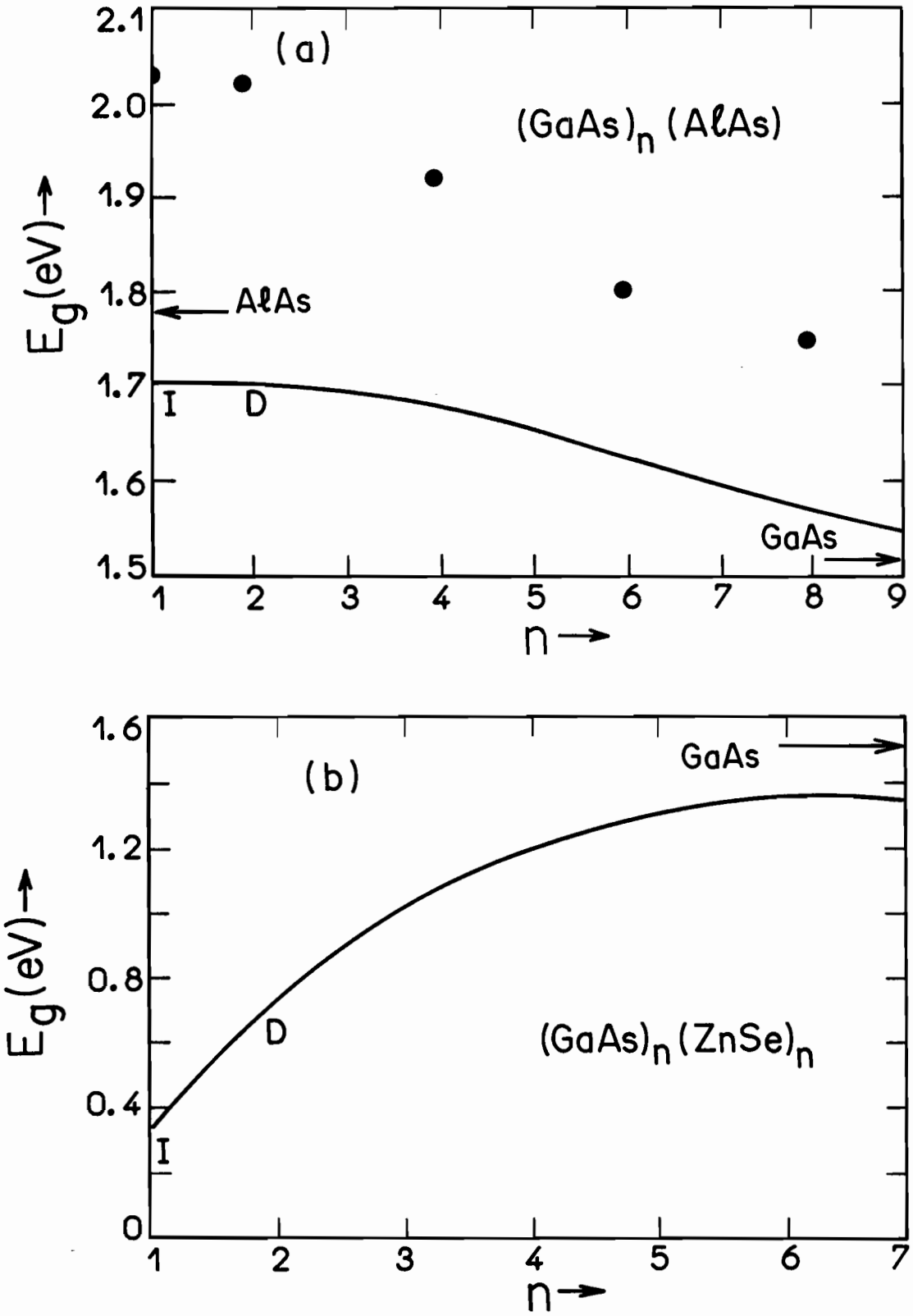


Figura II-3. Variação do gap das faixas de energia como função do número de camadas n para as super-redes: (a) $(GaAs)_n(A\ell As)_n$ e (b) $(GaAs)_n(ZnSe)_n$. Os resultados experimentais de Ishibashi et al para o $(GaAs)_n(A\ell As)_n$ são mostrados por circulos cheios. I e D representam a natureza indireta ou direta do gap na região.

várias camadas de cada material ($n \geq 8$), é controlado pelo constituinte de menor gap. Nas duas SRs consideradas, $(GaAs)_n(A\ell As)_n$ e e $(GaAs)_n(ZnSe)_n$, o gap é indireto para $n = 1$ e indireto para $n \geq 2$.

Nas SRs $(GaAs)_n(A\ell As)_n$ (Figura II-3(a)), a mudança do gap E_g em função de n segue a mesma tendência observada nas experiências com fotoluminescência de Ishibashi et al[6], ou seja, E_g tem valor próximo ao gap do AℓAs para $n \leq 2$ e converge para o gap do GaAs para grandes valores de $n \geq 8$.

Neste último limite, nossos resultados são semelhantes aos apresentados por Pickett et al[16], para a estrutura eletrônica da heterojunção GaAs/AℓAs, em cujo cálculo, através do método de pseudopotencial, consideraram uma supercélula constituida por sete camadas de cada material. Este fato pode ser explicado considerando que, enquanto o GaAs tem uma baixa densidade de estados eletrônicos próximo ao seu gap direto, o composto AℓAs tem uma densidade de estados bastante alta na vizinhança de seu gap indireto. Assim, nas SRs ultra-finas ($n \leq 2$ ou 3), o valor de E_g praticamente poderia ser controlado pelo AℓAs, o material de alta densidade eletrônica próximo as faixas de condução. No caso das SRs de multi-camadas ($n \geq 8$), a densidade de estados das faixas de condução do GaAs seria suficiente para o controle de E_g. Quando $3 \leq n \leq 8$, as estruturas passam a apresentar um comportamento intermediário entre os gap's dos materiais constituintes. Ao considerarmos monocamadas ($n = 1$), o valor de E_g da SR (1.7 eV) fica 0.08 eV abaixo do E_g do AℓAs. Isto pode ser atribuido à presença da baixa densidade dos estados derivados do GaAs na região dominada pelo AℓAs.

Estequeometricamente a super-rede $(GaAs)_1(A\ell As)_1$ é idêntica à liga ordenada $A\ell_{0.5}Ga_{0.5}As$. Desta forma, é interessante comparamos os resultados obtidos para estas duas estruturas. A liga ordenada $A\ell_xGa_{1-x}As$ foi considerada então, na condição de cristal virtual. Para este cálculo, a estrutura é a mesma da do GaAs com 2 átomos por célula unitária (zincblend), onde tomamos no lugar do Ga, um átomo equivalente que tem um pseudopotencial dado pela composição $x\ V_{A\ell}(q) + (1-x)\ V_{Ga}(q)$. Desta forma, preservamos a forma zincblend das estruturas. Neste cálculo, encontramos para a liga $A\ell_{0.5}Ga_{0.5}As$ um valor para o gap E_g (indireto) de 1.6 eV. Isto sugere então que a SR ultra-fina $(GaAs)_1(A\ell As)_1$, com $E_g = 1.7$ eV, tem uma estrutura diferente da liga ordenada, constituindo um novo material. Este resultado concorda plenamente com a experiência de Ishibashi et al, que obteve um valor de gap para a estrutura $n = 1$ de $\simeq 2.05$ eV. Este valor é menor que o gap experimental do AℓAs (2.2 eV) e maior que o da liga com $x = 0.5$ ($\simeq 1.95$ eV)[19,20].

Teoricamente, esta super-rede tem sido objeto de estudo pelos métodos de Kronig-Penney, tight-binding empírico e pseudopotencial não autoconsistente. O modelo de Kronig-Penney[6] concorda com os resultados experimentais no limite de muitas camadas para a SR ($n \geq 10$), mas falha completamente para $n \leq 8$. Os cálculos de Schulman e McGill com o método tight-binding, explicam qualitativamente o gap das SRs com $2 \leq n \leq 8$. Entretanto, foi demonstrado por Mon[22] que uma versão extendida da teoria tight-binding (usando bases sp^3s^*) seria necessária para melhor explicar o gap da estrutura ultra-fina com $n = 1$. Mesmo assim, a relativa concor

dância experimental deste método, deve ser vista com reservas pelo fato de não ser um cálculo autoconsistente e assim, não levar em conta transferências de carga através da interface na SR. Finalmente, os cálculos de Andreoni e Car[23] com o pseudopotencial empírico não levam a nenhuma concordância com os resultados experimentais.

Pela Figura II-3(b) podemos verificar o comportamento distinto das SRs $(GaAs)_n(ZnSe)_n$. Apesar de convergir assintoticamente, como nas SRs anteriores, para o gap do composto GaAs, quando o número de camadas é grande ($n \geq 6$), na região anterior (n menores), as estruturas eletrônicas são bem diferentes. O gap da estrutura ultra-fina com $n = 1$ é bem próximo a 0.3 eV. Este valor de E_g é muito menor que o do ZnSe puro (2.9 eV, teórico), e cerca de um quinto do gap do GaAs. A variação do gap com relação a n, neste caso, é bem maior que o anterior e mais rápida na região $n \leq 2$. Outro dado interessante é o fato de neste limite obtermos um gap indireto para as super-redes, apesar dos dois materiais constituintes apresentarem um gap direto. Até o presente, não existe nenhuma observação experimental disponível do gap das SRs $(GaAs)_n$ $(ZnSe)_n$ constituido de poucas camadas de cada material. Contudo, os dados experimentais obtidos para a interface, no sistema de multi-camadas[24,25], confirmam a tendência da SR de ter o gap do GaAs. Do ponto de vista teórico, este mesmo resultado (n grande) foi obtido anteriormente em estudos de interface, através do método de pseudopotencial[26,27].

Uma possível explicação para esta curva da SR de $(GaAs)_n$ $(ZnSe)_n$ pode ser dada, como anteriormente, baseando-se na baixa

densidade de estados do GaAs próximo ao gap, em contraste com o ZnSe, que tem uma densidade mais alta. No limite ultra-fino ($n \leq 3$), devido à grande diferença de ionicidade dos compostos, há uma transferência acentuada de carga entre cátions e ânions da interface, fazendo com que os estados da faixa de condução do ZnSe, que se localizam abaixo dos do GaAs, se aproximem do tôpo da faixa de valência (dada pelo GaAs) e assim, reduzem drasticamente o gap. A medida que o número de camadas aumenta, a transferência de carga na interface passa a ser menor, e a concentração dos estados do GaAs começa a influir no processo, até que quase dominam, no limite $n \geq 7$.

Apesar das super-redes $(GaAs)_n(A\ell As)_n$ e $(GaAs)_n(ZnSe)_n$ apresentarem curvas bastante distintas, vemos que elas convergem para valores de gap ditado pelo composto de menor gap da SR, aumentando-se o número de camadas de cada constituinte. Ainda, no limite ultra-fino ($n \simeq 1$), o gap passa a ser controlado pelo material de maior densidade de estados da faixa de condução. Na estrutura GaAs/AℓAs os materiais têm mesma ionicidade III-V/III-V e, portanto, a transferência de carga é desprezível e o gap é só um pouco abaixo que a do AℓAs. Com relação a SR GaAs/ZnSe a diferença iônica (III-V/II-VI) reduz substancialmente o gap, mas regulado pelos estados da faixa de condução do material de maior gap.

No cálculo da energia total destas estruturas, conforme o formalismo de Ihm et al (Apêndice B), obtivemos para a super-rede $(GaAs)_1(A\ell As)_1$, um valor praticamente igual à média das energias totais dos semicondutores puros GaAs e AℓAs. Entretanto, este valor é cerca de 44 mRy/átomo menor do que a energia total da liga

do cristal virtual $A\ell_{0.5}Ga_{0.5}As$. Isto dá uma indicação, então, que esta SR seja um pouco mais estável que a liga. Comparando agora as energias totais entre o limite ultra-fino ($n = 1$) e o sistema de multi-camadas, verificamos que este último tem um valor 76 mRy/átomo menor que o primeiro. Desta forma, a SR formada com $n \geq 8$ para os compostos GaAs/AℓAs é de maior estabilidade que a liga ordenada e que a construida por monocamadas.

Em contraste, a energia total da SR $(GaAs)_n(ZnSe)_n$, na estrutura de multi-camadas ($n \geq 7$), é cerca de 40 mRy/átomo maior que o valor encontrado para a SR $(GaAs)_1(ZnSe)_1$. Assim, as super-redes construidas com várias camadas de GaAs e ZnSe apresentam uma estabilidade menor que o limite de camadas ultra-finas ($n \leq 2$). Este resultado é apoiado pelas observações experimentais de Tu e Kahn[25], que sugerem serem as interfaces GaAs/ZnSe heterojunções reativas, onde é favorecido a formação de um composto mais estável que qualquer dos dois semicondutores envolvidos na estrutura.

Neste ponto, podemos fazer uma análise comparativa entre os resultados da Parte I deste trabalho, e os obtidos com as super-redes. Verificamos lá, que a superfície iônica (ZnSe) comprimia mais sua estrutura que a superfície do GaAs, estando ambas em interface com o mesmo meio (o vácuo). Além disso, as distâncias das ligações entre os átomos da superfície eram mais deformadas, no primeiro caso. Assim, podemos assumir que a diferença existente entre as estruturas $(GaAs)_n(ZnSe)_n$ e $(GaAs)_n(A\ell As)_n$ se deve ao fato de, estando ambos os materiais, AℓAs e ZnSe em contato com o GaAs, haverá uma distorção maior nas ligações com o material mais iônico. Estas distorções seriam então responsáveis pela grande

redução do gap apresentado na SR $(GaAs)_1(ZnSe)_1$ (Figura II-3(b)). Como o AℓAs tem a mesma ionicidade que o GaAs, esta redução do gap é bem menos significativa (Figura II-3(a)).

Uma outra comparação entre a liga ordenada de cristal virtual $A\ell_{0.5}Ga_{0.5}As$ e a SR $(GaAs)_1(A\ell As)_1$ pode ser feita, analisando-se os níveis de faixas de energia destas duas estruturas. As Figuras II-4 (a) e (b) mostram as faixas de energia ao longo da direção ΓY para a super-rede e a liga, respectivamente. Usamos, aqui, o ponto da Zona de Brillouin Y como sendo $\frac{\pi}{a}(0, 0, \hat{k})$, onde a é o parâmetro da rede de valor 5.66 Å.

A estrutura das faixas de valência da super-rede, pode ser entendida em termos das faixas de energia da liga, exceto pela existência de gap's da faixa de valência da SR no extremo da zona. A origem destes gap's é a perturbação causada pela diferença de potencial $V_{Ga} - V_{A\ell}$ devido à presença ordenada dos dois diferentes cátions. Podemos notar, também, que as duas faixas de valência superiores (degeneradas) na SR (1,1) são quase que inteiramente planas, até metade do caminho ao longo de ΓY. Isto origina um pico na densidade de estados desta estrutura. Caruthers e Lin-Chung[28] verificaram o mesmo tipo de comportamento quando calcularam esta SR através da face (100), com o método de pseudopotencial empírico não autoconsistente. Entretanto, estes autores determinaram também, um outro pico, de relativa intensidade na curva de densidade de estados, em torno de -5.6 eV, o que não acontece com nossos resultados.

Mudanças mais pronunciadas podem ser vistas nas faixas de condução inferiores da SR (1,1). Estes estados não podem ser explica

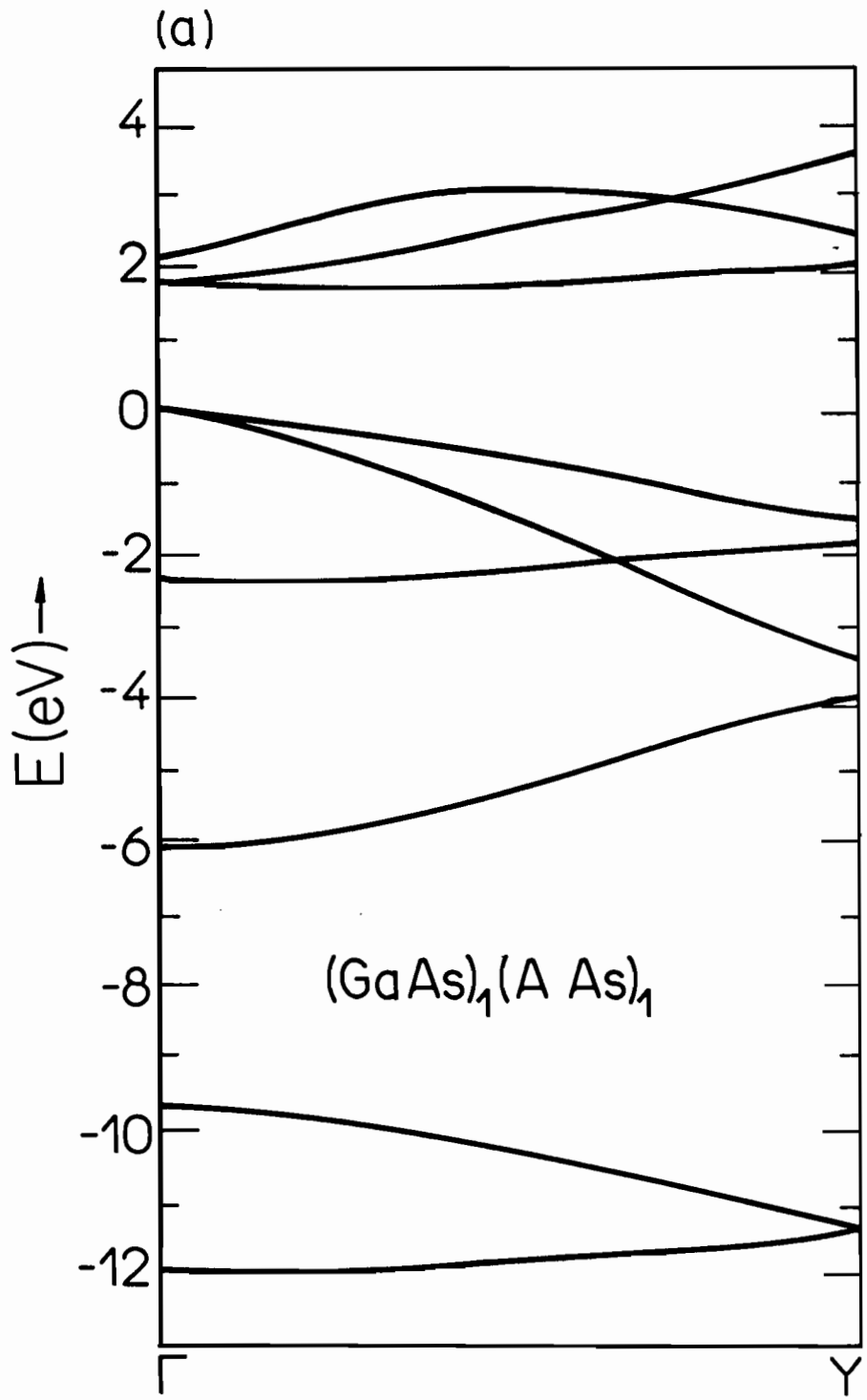
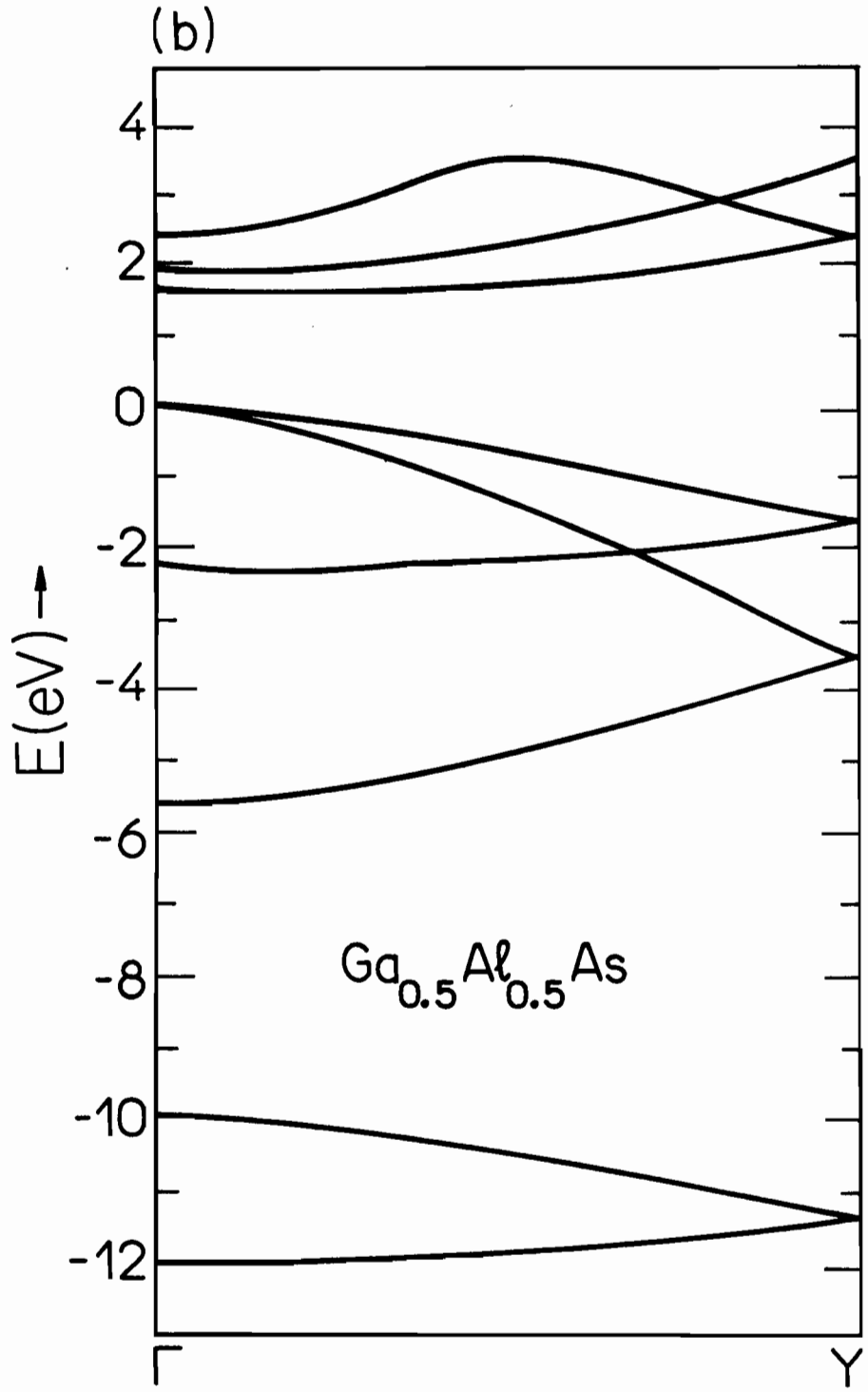


Figura II-4. Estrutura das faixas de energia da
(a) super-rede $(GaAs)_1(A\ell As)_1$,
(b) liga ordenada do cristal virtual $A\ell_{0.5}Ga_{0.5}As$.


(b)
4
2
0
-2
-4
-6
-8
-10
-12
E(eV) →
$Ga_{0.5}Al_{0.5}As$
Γ
Y

dos, simplesmente pelo esquema de degenerescência das faixas de condução da liga ordenada. Aparentemente, estes estados são uma mistura de várias faixas do GaAs e do AℓAs, sendo que a alta densidade de estados do AℓAs, no fundo de sua faixa de condução, praticamente controla o gap da SR (1,1). Observações idênticas foram feitas por Nakayama e Kamimura[5], estudando também pelo método de pseudopotencial, as faixas de condução da SR (2,2) baseada na face (100).

Uma das principais questões no estudo de heterojunções, se refere à descontinuidade, na junção, das faixas de energia de valência e de condução. Estas descontinuidades podem formar uma barreira para o transporte de carga através da interface; o conhecimento destas quantidades é, assim, essencial tanto no cálculo de propriedades de transporte da interface, quanto do potencial eletrostático em um dispositivo eletrônico com heterojunções. Entretanto, as medidas experimentais destes valores ainda não estão bem estabelecidas, apesar do considerável progresso acontecido com as técnicas de crescimento e análises de estruturas mistas.

A Figura II-5 mostra a variação da descontinuidade da faixa de valência na heterojunção $GaAs/A\ell_xGa_{1-x}As$, como função da concentração x calculada, usando a aproximação de cristal virtual para a liga ordenada. Inicialmente, verificamos que nossos resultados para $\Delta E_v(x)$ mostram o perfil de uma curva com concavidade para baixo em todo o intervalo de concentração de Aℓ na liga ($0 \leq x \leq 1$). Este comportamento não concorda com os dados experimentais de Batey e Wright[29] e de Wang[30], que apresentam um comportamento linear, $\Delta E_v = 0.5\ x$, mas está qualitativamente de acordo

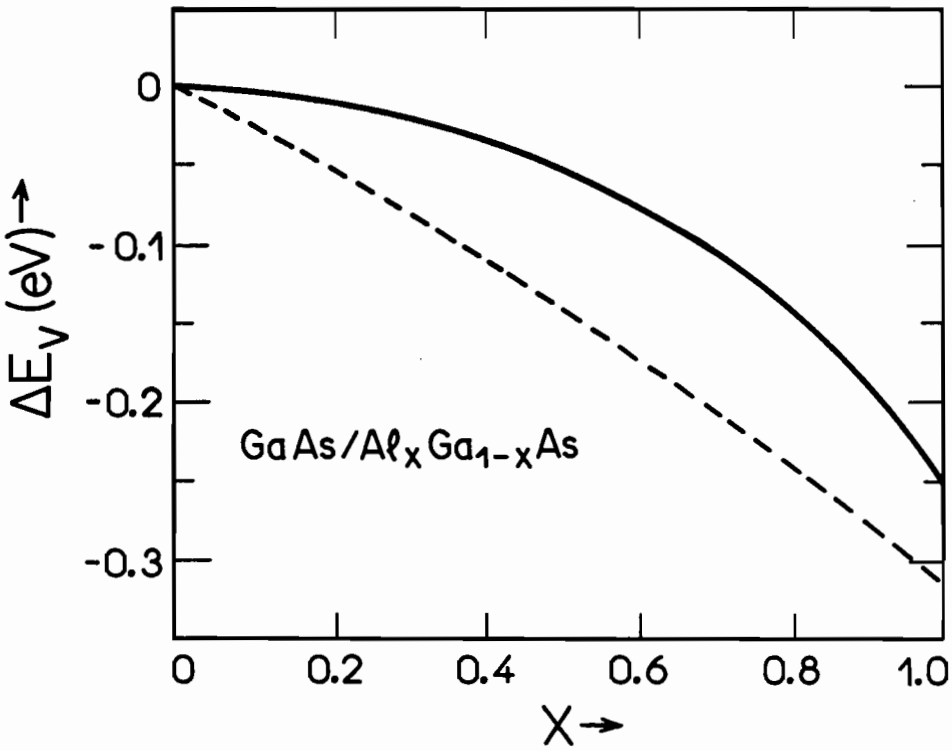


Figura II-5. Descontinuidade da faixa de valência calculada para a interface GaAs/Aℓ$_x$Ga$_{1-x}$As . Os resultados calculados por Caruthers e Lin-Chung são mostrados pela curva tracejada.

com os resultados de Caruthers e Lin-Chung[28] para o pseudopotencial não autoconsistente. A liga é um material com gap direto para valores baixos da concentração ($x \lesssim 0.45$) mas, muda para um material de gap indireto, para valores maiores. Além disso, é interessante notar que, apesar de ambos os materiais Aℓ$_{0.5}$Ga$_{0.5}$As e (GaAs)$_1$(AℓAs)$_1$ apresentarem um gap indireto, o gap da liga foi obtido como sendo 0.1 eV mais baixo que o da SR. Este resultado, entretanto, está em desacordo com os cálculos anteriores de Caruthers e Lin-Chung, que encontraram uma situação inversa, ou seja, a SR apresentava um gap inferior ao da liga ordenada.

O diagrama das faixas de energia da estrutura de multi-camadas do GaAs/AℓAs ($n \geq 8$) é mostrado na Figura II-6(a). Os valores calculados para as diferenças entre as faixas de valência e de condução, entre os semicondutores da estrutura ("band offsets"),

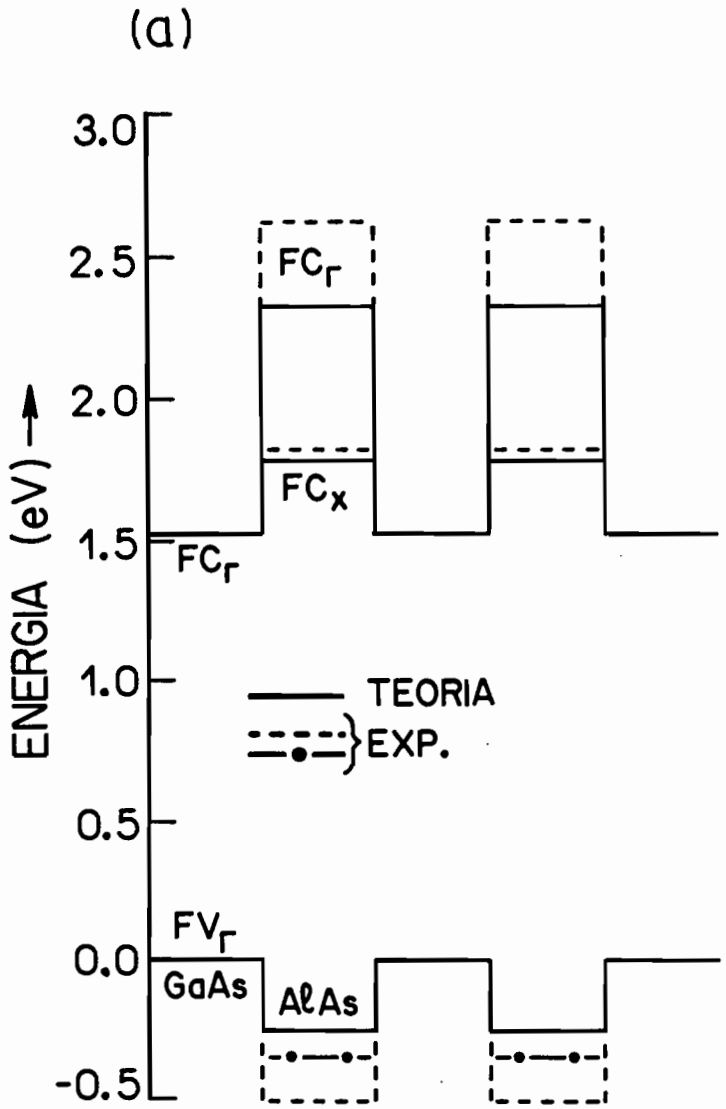
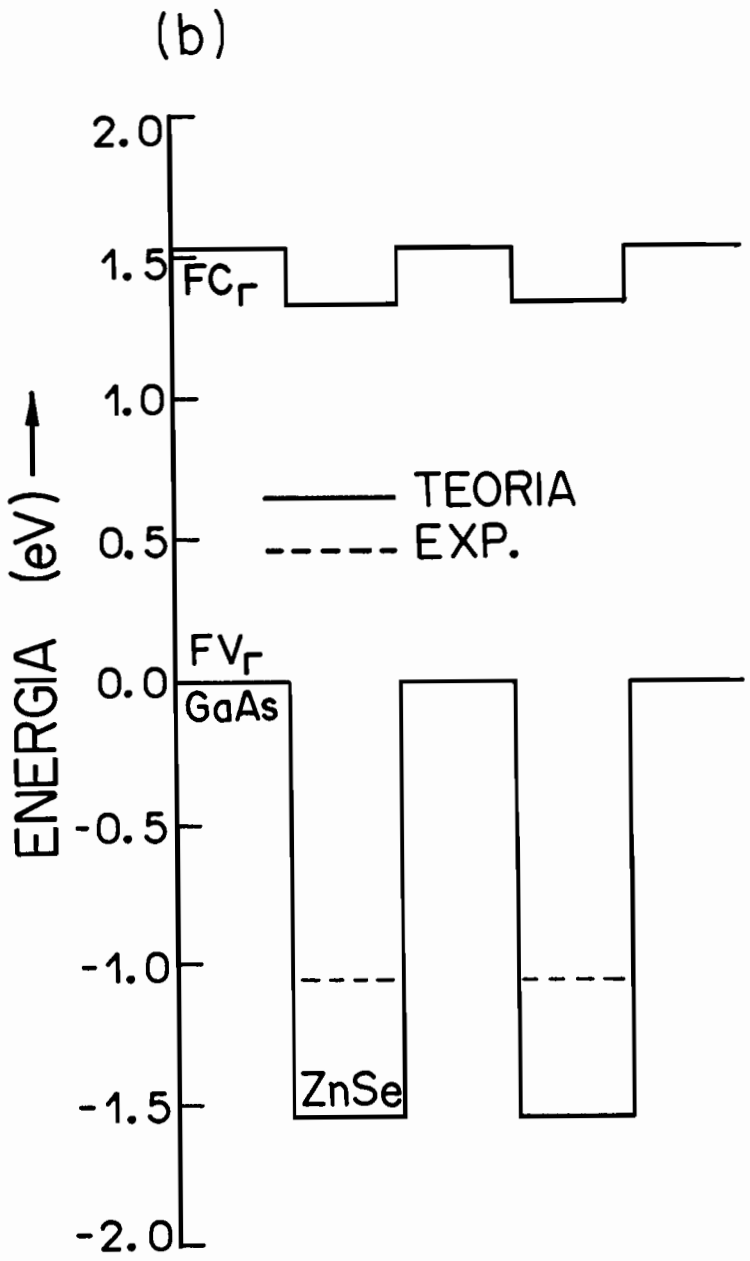


Figura II-6. Diagrama das faixas de energia calculadas para o sistema de multi-camadas. (a) GaAs/AℓAs, onde os resultados experimentais de Wang são apresentados pelas linhas tracejadas, e os de Dawson pelos pontos negros. (b) GaAs/ZnSe, indicando o resultado experimental de Kowalczyk.



foram de ΔE_v = 0.25 eV e ΔE_c = 0.26 eV , respectivamente. O valor para ΔE_v concorda muito bem com o primeiro resultado experimental de Dingle et al[31], bem como o mais recente resultado experimental (ΔE_v = 0.35 eV) de Dawson et al[32]. Entretanto, as análises experimentais de ΔE_v , feitas por Batey e Wright[29] (ΔE_v =

= 0.55 eV , ΔE_c = 0.32 - 0.36 eV), e por Wang[30] (ΔE_v = 0.5 eV) discordam de nossos resultados, apesar deste último ter obtido um ΔE_c de 0.24 eV , praticamente igual ao nosso. O novo cálculo teórico de Harrison[33] com o modelo de tight-binding, fornece valores de 0.03 e 0.12 eV para ΔE_v . Pickett et al[16] obtiveram, anteriormente, com outros pseudopotenciais, o mesmo valor de ΔE_v que nossos cálculos.

Na Figura II-6(b), mostramos o diagrama de faixas de energia para o sistema de multi-camadas do GaAs/ZnSe ($n \geq 7$). Para esta estrutura encontramos, em nossos cálculos, os valores de ΔE_c = = 0.16 eV e ΔE_v = 1.55 eV para os "band offsets" de condução e de valência, respectivamente. Com o uso de pseudopotenciais diferentes para o Zn e o Se, Ihm e Cohen[27] obtiveram, anteriormente, valores de ΔE_c = 0.7 eV e ΔE_v = 2.0 eV . O recente resultado experimental de Kowalczyk et al, para este sistema, apresenta um valor de ΔE_v = 1.1 eV , enquanto que o resultado teórico de Harrison[33] fornece valores de 1.35 e 1.42 eV para ΔE_v .

Esta grande diversidade entre valores teóricos e experimentais para ΔE_c e ΔE_v pode ser justificada pelo fato de a experiência considerar o sistema de multi-camadas, com cerca de 20-30 camadas de cada material, estrutura esta impossível, no momento, de ser estudada teoricamente por métodos "ab-initio" aplicados à sistemas periódicos. Esperamos que de um lado, o aperfeiçoamento de técnicas experimentais em sistemas de poucas camadas ($n \simeq 7 - 8$) e de outro, o uso de pseudopotenciais mais refinados, venham esclarecer estas diferenças.

- APÊNDICE A -

MÉTODO PSEUDOPOTENCIAL

A-1. O Conceito de Pseudopotencial

O desenvolvimento dos métodos de onda plana aumentada (APW)[1], de onda plana ortogonalizada (OPW)[2], e do "tight-binding" empírico[3,4], mostrou que qualitativamente era claro que existia uma estreita relação entre as estruturas de faixas de energia do silício e germânio e também entre a "rede vazia" e o "elétron livre"[5]. Isto então foi a base seguida por Phillips e Kleinman[6], em 1958, para formular esta idéia teoricamente em termos de pseudopotenciais[7]. Nesta aproximação, o problema de auto-valores de todos os elétrons (em unidades atômicas):

$$\left\{ - \nabla^2 + V_{c,v}(\vec{r},\vec{r}\,') \right\} \psi_j^{c,v}(\vec{r}) = \varepsilon_j \, \psi_j^{c,v}(\vec{r}) \, , \qquad (A.1)$$

onde $V_{c,r}(\vec{r},\vec{r}\,')$ é o potencial total dos elétrons de "caroço" e de valência e $\psi_j^{c,v}(\vec{r})$ as autofunções, é substituido pela equação

$$\left\{ - \nabla^2 + V_{ps}(\vec{r},\vec{r}\,') \right\} \Phi_j(\vec{r}) = \varepsilon_j \, \Phi_j(\vec{r}) \qquad (A.2)$$

aplicada somente ao subespaço de valência, onde $\Phi_j(\vec{r})$ e $V_{ps}(\vec{r},\vec{r}\,')$ são denominados de pseudofunção e "efetivo" ou pseudopotencial, respectivamente. Além disso, de maneira a conservar a característica do sistema original, isto é, os auto-valores ε_j e autofun-

ções Φ_j sem nós na região externa do "caroço", o pseudopotencial em geral é considerado dependente tanto da energia quanto do estado ou não-local, ou seja, V_{ps} é uma função das coordenadas $\vec{r},\vec{r}'$. Este fato é ilustrado invertendo a equação (A.2), ou

$$V_{ps}(\vec{r},\vec{r}') = \varepsilon_j + \frac{\nabla^2\Phi_j}{\Phi_j} \qquad (A.3)$$

O pseudopotencial assim definido, mostra explicitamente sua dependência ao estado de referência Φ_j e à energia ε_j. Na prática, várias simplificações e aproximações podem ser feitas, baseadas nesta flexibilidade ou não unicidade.

Em um cristal, as funções de onda eletrônicas são então decompostas em duas partes: uma função "suave" na região entre os átomos e outra do tipo de funções atômicas com componentes oscilatórias localizadas, na região circundante a cada átomo ("caroço"). Em muitas aplicações, somente a parte "suave" da função de onda é que é importante. Os estados de "caroço" são localizados e pequenos, pois os elétrons de valência ficam a maior parte do tempo na região de potencial praticamente constante entre os "caroços", onde a função de onda cristalina pode ser considerada tipo elétron livre (Figura A1). Entretanto, na região do "caroço", os elétrons de valência aumentam sua energia cinética e ficam sujeitos as grandes oscilações características dos estados de "caroço" "tight-binding".

Em 1940, Hering[8,9] sugeriu que podíamos tratar as funções de ondas dos elétrons que propagam no cristal, como uma combinação linear de estados de "caroço" e ondas planas, que podiam ser fei-

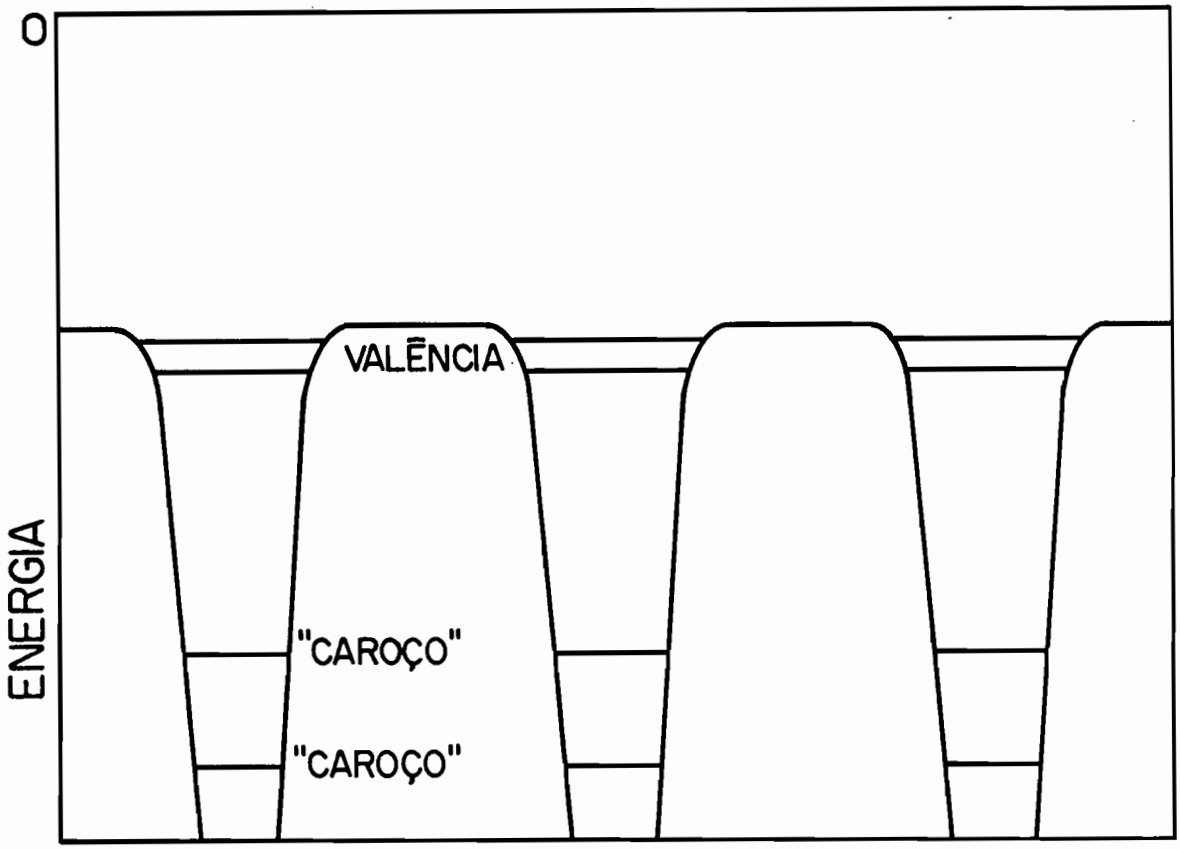


Figura A1. Potencial cristalino V(r) como superposição de potenciais atômicos (as linhas horizontais indicam níveis atômicos).

tas ortogonais aos estados de "caroço". Assim, esta aproximação de "ondas planas ortogonalizadas" (OPW) ou "princípio de exclusão" que descreve os estados de elétrons de valência, opera no sentido de previnir os elétrons de valência, de ter um contato muito íntimo com o caroço. A maior parte da densidade de carga está contida na parte "suave" da função de onda, e os efeitos dos termos ortogonalizados podem ser de pequena conseqüência.

A aproximação de pseudopotencial, é uma técnica de representar a interação entre os elétrons de "caroço" e de valência, de tal maneira que os termos provenientes da ortogonalização podem ser expressos mais explicitamente como um potencial "fraco".

A-2. Formulação Pseudopotencial - Transformação da Equação de Hartree-Fock

Em geral, o problema de determinação de estrutura de faixas de energia do cristal, requer a solução da equação de Schrödinger (SE) independente do tempo na aproximação de um elétron

$$\left[H_o + V(\vec{r}) \right] \psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = \varepsilon_{n\vec{k}} \, \psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) \, , \qquad (A.4)$$

onde $H_o = - \nabla^2$ é a energia cinética e $V(r)$ é o potencial cristalino assumido como periódico e podendo, desta forma, ser expresso como uma soma de potenciais atômicos individuais nos pontos $\vec{r}_j$ da rede.

$$V(\vec{r}) = \sum_j v(\vec{r} - \vec{r}_j) \qquad (A.5)$$

$\psi_{n\vec{k}}(\vec{r})$ e $\varepsilon_{n\vec{k}}$ são, respectivamente, a função e energia do estado do elétron com um específico vetor de onda $\vec{k}$ e índice de faixa n, definidos dentro do esquema de Zona de Brillouin reduzida.

Procuramos uma solução para a equação (A.4), fazendo a aproximação fundamental de que os níveis de energia do elétron podem ser separados em estados de "caroço" e estados de valência, ou de faixa de condução (aproximação adiabática). Em seguida, assumimos que os estados de "caroços" adjacentes não se superpõem. Adotando então a notação de Dirac, podemos escrever as funções de onda normalizadas do "caroço" como uma combinação linear de orbitais atômicos contendo a periodicidade requerida pelo teorema de Bloch,

$$|C\ W_j\rangle = \sum_j b_t(\vec{k})\ \Phi_j(\vec{k},\vec{r}) \tag{A.6}$$

tal que,

$$\Phi_j(\vec{k},\vec{r}) = N^{-1/2} \sum_m \exp(i\vec{k}.\vec{R}_m)\ w_j(\vec{r}-\vec{R}_m)\ , \tag{A.7}$$

onde o índice j corresponde aos estados de "caroço" w_j de todos os átomos, isto é, 1s , 2s , ... etc, e $\vec{R}_m$ é um vetor da rede direta.

Na região intersticial entre os átomos, a função de onda de estado $\psi_{n\vec{k}}(\vec{r})$, que é do tipo de Bloch, é assumida como sendo tipo elétron livre e pode, portanto, ser expandida em termos de ondas planas normalizadas

$$|P\ W_{\vec{k}+\vec{G}}\rangle = \Omega^{1/2} \exp\left[-i\ (\vec{k}+\vec{G}).\vec{r}\ \right] \tag{A.8}$$

onde $\vec{G}$ é um vetor de translação da rede recíproca e Ω é o volu

me do cristal (volume normalizado). O fator $\Omega^{1/2}$ assegura que as ondas planas individuais sejam normalizadas à unidade neste volume.

Herring[8,9] sugeriu que uma possível solução à equação (A.4) deveria incluir ondas planas $|OPW_{\vec{k}+\vec{G}}\rangle$ que seriam ortogonais aos estados de "caroço", tal que

$$\langle OPW_{\vec{k}+\vec{G}} | C\ W_j \rangle = 0 \qquad (A.9)$$

As funções de onda ortogonalizadas $\langle OPW_{\vec{k}+\vec{G}}|$ podiam então ser construídas, subtraindo-se os estados de "caroço" da função de onda plana. Assim, podemos definir a $|OPW_{\vec{k}+\vec{G}}\rangle$ como:

$$|OPW_{\vec{k}+\vec{G}}\rangle = |P\ W_{\vec{k}+\vec{G}}\rangle - \sum_j b_t(\vec{k})\ \Phi_j(\vec{k}.\vec{r}) \qquad (A.10)$$

Aplicando então a condição de ortogonalidade (A.9), podemos determinar os "coeficientes de ortogonalidade" $b_t(\vec{k})$ e escrever (A.10) como:

$$|OPW_{\vec{k}+\vec{G}}\rangle = |PW_{\vec{k}+\vec{G}}\rangle - \sum_j |CW_j\rangle \langle CW_j | PW_{\vec{k}+\vec{G}}\rangle \qquad (A.11)$$

A síntese da função de estado $|OPW_{\vec{k}+\vec{G}}\rangle$ é descrita esquematicamente na Figura A2. Aqui temos uma onda plana extendida através do cristal, e perto dos pontos da rede onde a solução é do tipo atômica, introduzimos as oscilações necessárias com o mesmo fator de fase da onda plana. As oscilações permitem aos estados de valência serem ortogonais ao "caroço".

É conveniente escrever a $|OPW_{\vec{k}+\vec{G}}\rangle$ em termos do operador de projeção $\hat{P}$ [10] que projeta qualquer função nos estados de "caro

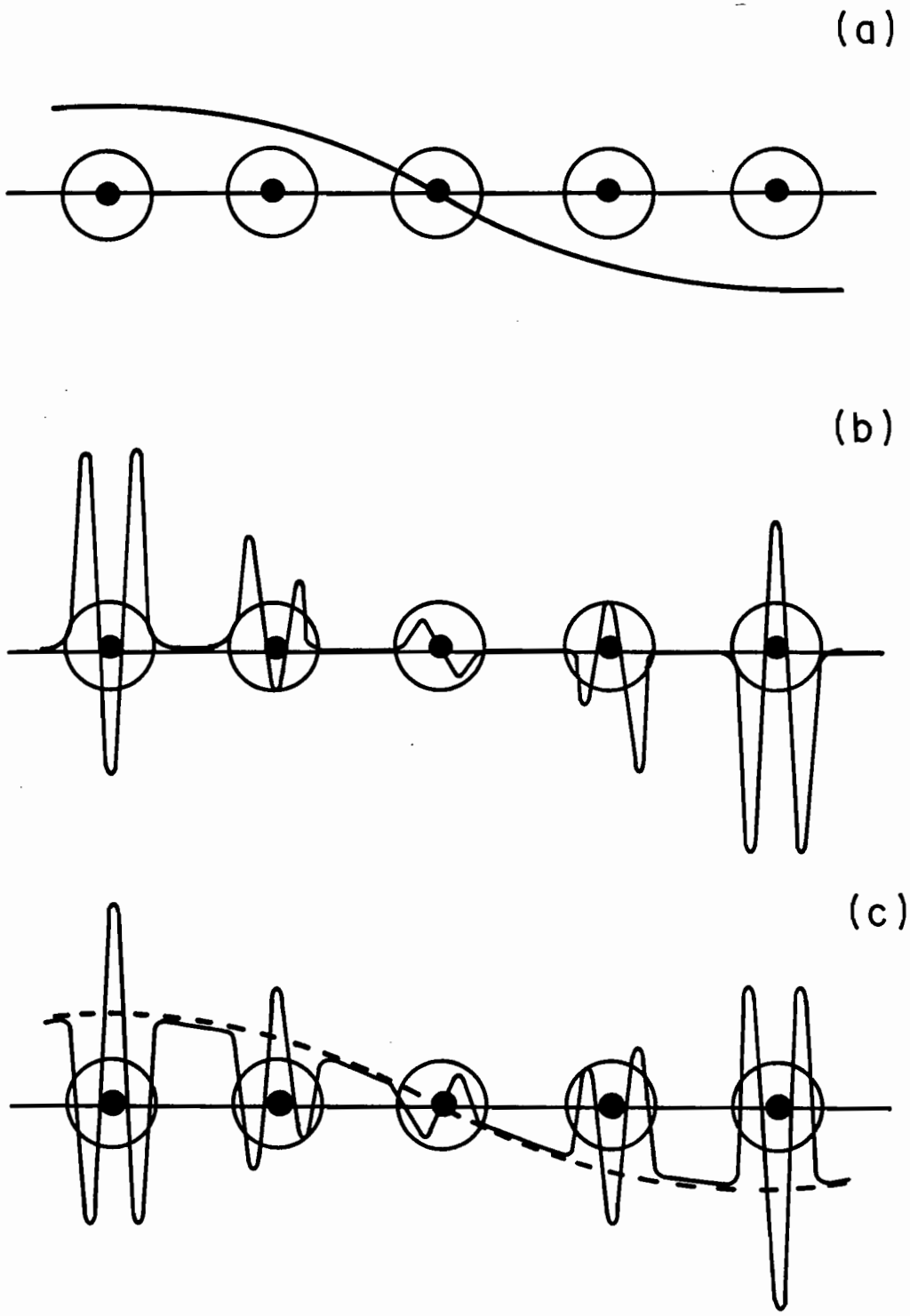


Figura A2. Síntese de uma onda plana ortogonalizada.
(a) Onda Plana
(b) Função de "caroço"
(c) OPW = onda plana - função de "caroço".

ço" onde

$$\hat{P} = \sum_{i,j} |CW_i\rangle\langle CW_j| \qquad (A.12)$$

Entretanto, desde que cada estado de "caroço" é considerado ortonormal, podemos escrever que

$$\hat{P} = \sum_{j} |CW_j\rangle\langle CW_j| \qquad (A.13)$$

Portanto, considerando o operador projeção, a equação (A.11) pode ser simplesmente escrita como:

$$|OPW_{\vec{k}+\vec{G}}\rangle = (1-\hat{P})|PW_{\vec{k}+\vec{G}}\rangle \qquad (A.14)$$

Podemos expandir os estados da faixa de valência em termos de uma combinação linear geral de OPW, que podem ser usadas como um conjunto de base da função de onda do cristal

$$\psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} a_{\vec{G}}(\vec{k})\ |OPW_{\vec{k}+\vec{G}}\rangle\ , \qquad (A.15)$$

$$= \sum_{\vec{G}} a_{\vec{G}}(\vec{k})\ (1-\hat{P})\ |PW_{\vec{k}+\vec{G}}\rangle \qquad (A.16)$$

Esta forma, equação (A.16), pode ser substituida então na equação de Schrödinger (A.4) para obtermos:

$$\left[H_o + V(\vec{r})\right]\ (1-\hat{P})|PW_{\vec{k}+\vec{G}}\rangle = \varepsilon_{n\vec{k}}\ (1-\hat{P})|PW_{\vec{k}+\vec{G}}\rangle \qquad (A.17)$$

$$\left[H_o + V(\vec{r})\right]|PW_{\vec{k}+\vec{G}}\rangle - \left[H_o + V(\vec{r})\right]\hat{P}\ |PW_{\vec{k}+\vec{G}}\rangle$$

$$= \varepsilon_{n\vec{k}}\ |PW_{\vec{k}+\vec{G}}\rangle - \varepsilon_{n\vec{k}}\ \hat{P}\ |PW_{\vec{k}+\vec{G}}\rangle$$

ou ainda,

$$\left[H_o + V(\vec{r})\right] \mid PW_{\vec{k}+\vec{G}}\rangle + \left[\varepsilon_{n\vec{k}} - H_o - V(\vec{r})\right] \hat{P} \mid PW_{\vec{k}+\vec{G}}\rangle$$

$$= \varepsilon_{n\vec{k}} \mid PW_{\vec{k}+\vec{G}}\rangle \qquad (A.18)$$

Esta última expressão é a transformação OPW da equação de Schroedinger dada em (A.4). Phillips e Kleinman[6] e Antonick[11] reconheceram que por simples rearranjo dos termos, a equação (A.18) podia ser mais formalmente expressa como:

$$\left[H_o + V(\vec{r}) + V_R\right] \mid PF_{\vec{k}+\vec{G}}\rangle = \varepsilon_{n\vec{k}} \mid PF_{\vec{k}+\vec{G}}\rangle \qquad (A.19)$$

onde $\mid PF_{\vec{k}+\vec{G}}\rangle$ é chamada de pseudofunção, e é definida por um conjunto de base de ondas planas

$$\mid PF_{\vec{k}+\vec{G}}\rangle = \sum_{\vec{G}} a_{\vec{G}}(\vec{k}) \mid PW_{\vec{k}+\vec{G}}\rangle \qquad (A.20)$$

A entidade V_R representa um operador pseudopotencial não localizado ou operador integral tal que:

$$V_R = \sum_j (\varepsilon_{n\vec{k}} - \varepsilon_j) \mid CW_j\rangle \langle CW_j \mid \qquad (A.21)$$

onde os ε_j são definidos como autovalores de "caroço" da Hamiltoniana cristalina. A soma sobre os estados de "caroço" representa o operador atuando na parte suave da função de onda. Agrupando então os termos de potencial na equação (A.19), podemos escrever a forma padrão da equação de pseudopotencial como

$$(H_o + V_p) \mid PF_{\vec{k}+\vec{G}}\rangle = \varepsilon_{n\vec{k}} \mid PF_{\vec{k}+\vec{G}}\rangle \qquad (A.22)$$

e V_p é denominado de pseudopotencial ou "potencial efetivo", e é considerado como um operador de autovalor não local, tal que

$$V_p \,|\, PF_{\vec{k}+\vec{G}}\rangle = V(\vec{r}) \,|\, PF_{\vec{k}+\vec{G}}\rangle + \sum_j (\varepsilon_{n\vec{k}} - \varepsilon_j) \,|\, CW_j\rangle \langle CW_j \,|\, PF_{\vec{k}+\vec{G}}\rangle \tag{A.23}$$

O pseudopotencial V_p assim definido, é consideravelmente mais fraco que o potencial atômico não modificado $V(\vec{r})$. Isto pode ser visto como uma consequência direta do cancelamento dos termos de potencial na equação (A.19). Austin et al[12], Cohen e Heine[13], e Sham[14] mostraram teoricamente porque isto deveria acontecer, e o resultado se tornou mais formalmente conhecido como o "Teorema do Cancelamento". Isto pode ser visto qualitativamente da equação (A.23). Essencialmente o potencial verdadeiro $V(\vec{r})$ que é atrativo, e portanto negativo para um elétron próximo a um núcleo atômico, é cancelado por V_R que se comporta como um potencial repulsivo. V_R é inferido como repulsivo, desde que a contribuição dominante na equação (A.21) pode ser esperada como proveniente da região externa dos orbitais de "caroço". Assim, o produto destas funções bem como as diferenças de energia, serão positivos. Em geral, os autovalores cristalinos da faixa de valência são esperados serem maiores do que aqueles que se localizam nos níveis de "caroço". A contribuição repulsiva distorce o potencial cristalino de tal forma que o pseudopotencial V_p, que incorpora V_R e o verdadeiro potencial do cristal $V(\vec{r})$, é efetivamente fraco.

Matematicamente, não existe nada especificado sobre a forma ou natureza da pseudofunção $|\, PF_{\vec{k}+\vec{G}}\rangle$. Entretanto, tem sido práti

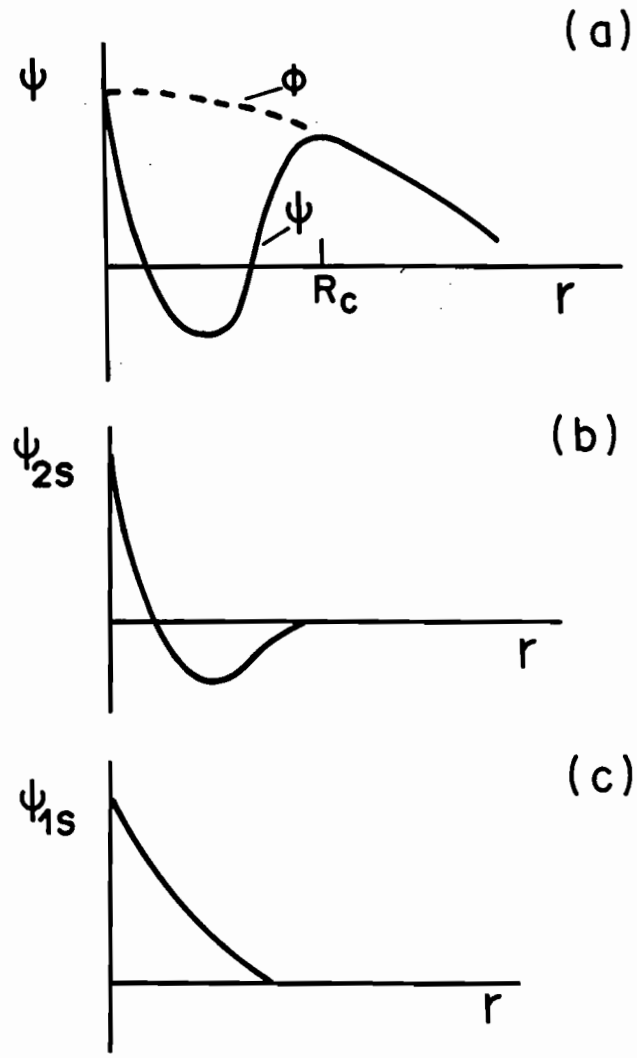


Figura A3. (a) Representação da função de onda real ψ por uma pseudofunção de onda suave Φ, com nenhuma oscilação dentro da região de "caroço" de raio R_c, mais (b) ψ_{2s} e (c) ψ_{1s}.

ca comum designar $|PF_{\vec{k}+\vec{G}}\rangle$ como sem nós e suave, se extendendo para dentro da região de "caroço", mas destituida das rápidas oscilações de dentro da região de "caroço" iônico (Figura A3). Consequentemente, renunciamos imediatamente à possibilidade de inferir propriedades do "caroço" (p.e., interações de contato, espectro de fotoemissão do "caroço", etc) de $|PW_{\vec{k}+\vec{G}}\rangle$, a menos que uma construção especial baseada em "primeiros princípios" desta últi-

ma for tomada. Além disso, podemos ver que qualquer combinação linear arbitrária dos estados de "caroço" adicionada a solução da equação de pseudoonda (A.22),

$$|PF_{\vec{k}+\vec{G}}\rangle + \sum_j b_j(\vec{k})\,|CW_j\rangle \qquad (A.24)$$

é também uma solução. De fato, a não unicidade e arbitrariedade das pseudoautofunções pode ser transformada em um operador pseudopotencial, introduzindo uma função arbitrária F_j, na qual definimos um pseudopotencial não-local geral

$$V_p\,|PF_{\vec{k}+\vec{G}}\rangle = \left\{ V(\vec{r}) + \sum_j |CW_j\rangle\langle CW_j|F_j \right\} |PF_{\vec{k}+\vec{G}}\rangle\,, \qquad (A.25)$$

onde a escolha de F_j determina a particular escolha de $|PF_{\vec{k}+\vec{G}}\rangle$ com autovalores $\varepsilon_{n\vec{k}}$ invariantes mesmo considerando a natureza arbitrária de F_j. Consequentemente, existem muitas formas nas quais o pseudopotencial pode ser escrito, cada qual reservando a propriedade fundamental de reter os mesmos autovalores para o potencial atômico dado na equação (A.4). Neste trabalho consideramos o pseudopotencial local empírico.

A-3. Aproximação do Pseudopotencial Local Empírico

A expressão do pseudopotencial V_p, definido na seção anterior (Eq.(A.23)), é uma função relativamente complicada. Ela depende de vários parâmetros, incluindo contribuições das componentes do momento angular dos estados de "caroço", não-localidade, isto é, é uma função de duas coordenadas espaciais $\vec{r}$ e $\vec{r}'$ e é energeticamente dependente pela presença dos autovalores $\varepsilon_{n\vec{k}}$ e ε_j.

Assumindo a periodicidade cristalina, podemos escrever o pseudopotencial não-local com dependência da energia, como a soma de pseudopotenciais atômicos individuais

$$V_p^{NL}(\vec{r}, \vec{r}', E) = \sum_j V(\vec{r} - \vec{r}_j, \vec{r}' - \vec{r}_j, E) , \qquad (A.26)$$

onde $\vec{r}_j$ é a posição atômica do j-ésimo átomo. Os elementos matriciais de cada um são dados por

$$V^{NL}(\vec{k} + \vec{G}_i, \vec{k} + \vec{G}_j) = \langle \vec{k} + \vec{G}_i | V_p^{NL}(\vec{r}, \vec{r}', E) | \vec{k} + \vec{G}_j \rangle \qquad (A.27)$$

onde $\vec{G}_i$, $\vec{G}_j$ são dois diferentes vetores da rede recíproca e $\vec{k}$ é o vetor de onda eletrônico. V^{NL} depende assim de $\vec{k}$, $\vec{G}_i$ e $\vec{G}_j$ e não do vetor diferença $\vec{q} = \vec{G}_j - \vec{G}_i$. Para simplificar os elementos matriciais, a fim de tornar seu cálculo mais acessível, é conveniente aproximar $V_p^{NL}(\vec{r},\vec{r}',E)$ por uma função que é local e energeticamente independente. Isto é feito, assumindo uma "aproximação na esfera de Fermi" que efetivamente reduz o número de variáveis na equação (A.27) para somente uma, $\vec{q} = |\vec{G}_j - \vec{G}_i|$. Reportando a equação (A.23), assumimos que a diferença de energias

$\varepsilon_{n\vec{k}} - \varepsilon_j$ é razoavelmente grande (da ordem de vários Rydbergs), tal que uma variação em $\varepsilon_{n\vec{k}} - \varepsilon_j$ pode ser desprezada, e pode então ser substituida por uma energia média tal como E_F (a energia de Fermi). Além disso, assumimos que o cancelamento dentro da equação (A.23) é equivalente para todas as componentes ℓ do momento angular dos estados de "caroço", isto é, o pseudopotencial é independente de qual estado eletrônico está agindo nele. Este caso é denominado de "aproximação local".

Assumindo assim, que o pseudopotencial local é simplesmente uma função da posição, podemos escrever

$$V_p^L(\vec{r}) = \sum_j V(|\vec{r} - \vec{r}_j|) \qquad (A.28)$$

tal que $V(|\vec{r} - \vec{r}_j|)$ são pseudopotenciais atômicos esfericamente simétricos, no senso de que não existe direcionamento preferencial. A separação do pseudopotencial, em uma soma de pseudopotenciais atômicos individuais, é uma característica importante e também essencial no tratamento dos elementos matriciais fora da diagonal do pseudopotencial.

Desde que $V_p^L(\vec{r})$ seja periódico, ele pode ser convenientemente expresso numa série de Fourrier

$$V_p^L(\vec{r}) = \sum_{\vec{q}} V(\vec{q})\, e^{i\vec{q}.\vec{r}} \qquad (A.29)$$

onde $\vec{q}$ é um vetor da rede recíproca, definido por $\vec{q} = \vec{G}' - \vec{G}$. Os elementos matriciais $V(\vec{q})$ podem, assim, ser escritos como

$$V(\vec{q}) = \langle \vec{k} + \vec{G} \,|\, V_p^L(\vec{r}) \,|\, \vec{k} + \vec{G} \rangle \qquad (A.30)$$

Substituindo (A.28) em (A.30), obtemos

$$V(\vec{q}) = \sum_j \langle \vec{k}+\vec{G} \mid V(|\vec{r}-\vec{r}_j|) \mid \vec{k}+\vec{G} \rangle$$

$$= \frac{1}{\Omega} \int d\tau \; e^{-i(\vec{k}+\vec{G}).\vec{r}} \sum_j V(|\vec{r}-\vec{r}_j|) \; e^{i(\vec{k}+\vec{G}').\vec{r}} \qquad (A.31)$$

onde Ω é o volume de normalização.

Introduzindo a variável $\vec{y} = \vec{r} - \vec{r}_j$ e rearranjando os termos em (A.31), temos:

$$V(\vec{q}) = \frac{1}{\Omega} \sum_j \int d\tau \; e^{-i(\vec{k}+\vec{G}).(\vec{y}+\vec{r}_j)} \; V(|\vec{y}|) \; e^{i(\vec{k}+\vec{G}').(\vec{y}+\vec{r}_j)}$$

$$= \frac{1}{\Omega} \sum_j \int d\tau \; e^{-i(\vec{k}+\vec{G}).\vec{r}_j} \; e^{-i(\vec{k}+\vec{G}).\vec{y}} \; V(|\vec{y}|)$$

$$\times \; e^{i(\vec{k}+\vec{G}').\vec{r}_j} \; e^{i(\vec{k}+\vec{G}').\vec{y}}$$

$$= \frac{1}{\Omega} \sum_j e^{-i(\vec{G}-\vec{G}').\vec{r}_j} \int d\tau \; e^{-i(\vec{k}+\vec{G}).\vec{y}} \; V(|\vec{y}|) \; e^{i(\vec{k}+\vec{G}).\vec{y}} \qquad (A.32)$$

Se escrevermos $\frac{N}{\Omega} = \frac{1}{\Omega_o}$, onde Ω_o é o volume atômico, e N é o número de átomos na célula unitária, a equação (A.32) se transforma em:

$$V(\vec{q}) = \left[\frac{1}{N} \sum_{j=1}^{N} e^{-i\vec{q}.\vec{r}_j} \right] \left[\frac{1}{\Omega_o} \int d\tau \; V(|\vec{y}|) \; e^{-i\vec{q}.\vec{y}} \right] \qquad (A.33)$$

E ainda, é conveniente reescrever os elementos matriciais na forma

$$V(\vec{q}) = V(\vec{G}-\vec{G}') = \langle \vec{k}+\vec{G} \mid V_p^L(\vec{r}) \mid \vec{k}+\vec{G}' \rangle$$

$$= S(\vec{q}) \langle \vec{k} + \vec{q} \mid V(r) \mid \vec{k} \rangle \qquad (A.34)$$

onde

$$S(\vec{q}) = \frac{1}{N} \sum_j e^{-i\vec{q}.\vec{r}_j} \qquad (A.35)$$

e

$$\langle \vec{k} + \vec{q} \mid V(r) \mid \vec{k} \rangle = \frac{1}{\Omega_o} \int e^{-i(\vec{k} + \vec{q}).\vec{r}} V(r) \, e^{-i\vec{k}.\vec{r}} \, d\tau \qquad (A.36)$$

Aqui, $S(\vec{q})$ é definido como o fator de estrutura e depende unicamente das posições atômicas e é, desta forma, determinado pela geometria da rede. $\langle \vec{k} + \vec{q} \mid V(r) \mid \vec{k} \rangle$ que é frequentemente abreviado por $V(q)$, é conhecido como fator de forma do pseudopotencial, ou fator de forma OPW (sua magnitude depende dos potenciais atômicos individuais).

A generalização da equação (A.34) para um composto de vários elementos α será:

$$V(\vec{q}) = \sum_\alpha S_\alpha(\vec{q}) \, V^\alpha(q) = \sum_\alpha \frac{1}{N_\alpha} \sum_j V^\alpha(q) \, e^{i\vec{q}.\vec{r}_j^\alpha} \qquad (A.37)$$

onde os pseudoatômicos fatores de forma $V^\alpha(q)$, são unicamente definidos por cada N_α das α espécies atômicas. Existem várias maneiras pelas quais podemos determinar os pseudoatômicos fatores de forma, e uma boa primeira aproximação pode ser obtida pelo estudo de átomos livres. Alternativamente, em particular para cristais do tipo diamante e "zincblend", os fatores de forma atômicos podem ser obtidos empiricamente a partir de níveis de energia observados experimentalmente. A aproximação resultante desta forma é chamada de método de pseudopotencial empírico (EPM)[15-17].

No caso do diamante ou de compostos "zincblend" ($X^N Y^{8-N}$), te

mos dois átomos por célula unitária (Figura A4(a) e (b)). Designando as posições atômicas dos átomos X e Y na célula unitária por $\vec{r}_X$ e $\vec{r}_Y$ respectivamente, a equação (A.37) se torna:

$$V(\vec{q}) = \frac{1}{2}\left(V_X(q)\, e^{-i\vec{q}.\vec{r}_X} + V_Y(q)\, e^{-i\vec{q}.\vec{r}_Y} \right) \qquad (A.38)$$

onde V_X e V_Y denotam os pseudoatômicos fatores de forma dos átomos X e Y, respectivamente.

Escolhendo a origem do sistema de coordenadas no ponto médio entre os átomos na célula unitária, tal que

$$\vec{R} = \vec{r}_X = -\vec{r}_Y ,$$

podemos escrever a equação (A.38) como

$$V(\vec{q}) = V_q^S \cos(\vec{q}.\vec{R}) + i\, V_q^A \operatorname{sen}(\vec{q}.\vec{R}) \qquad (A.39)$$

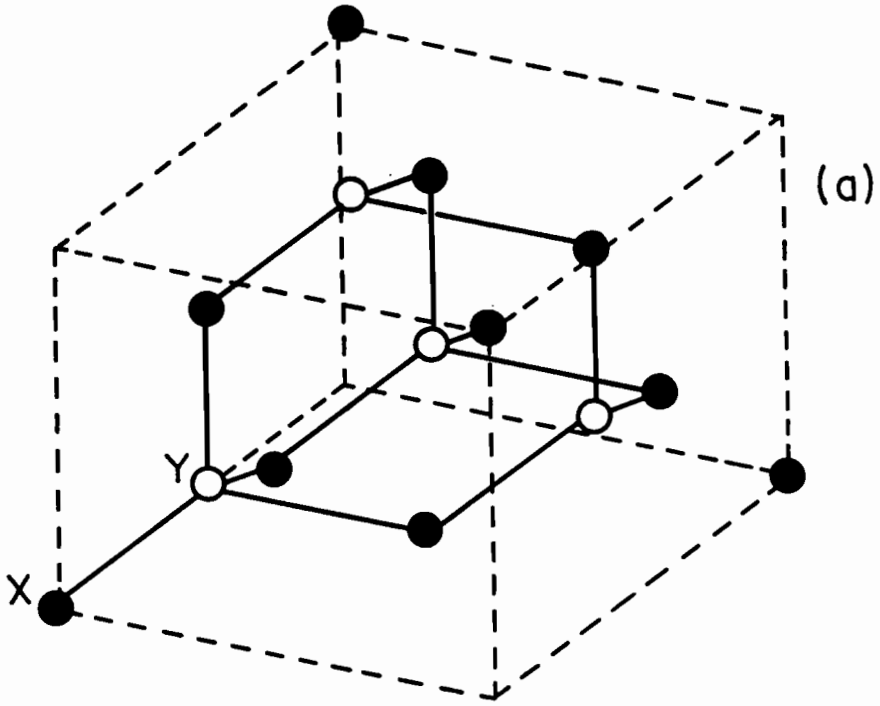
Os fatores de forma simétricos e entisimétricos são dados por:

$$\begin{aligned} V_q^S &= \frac{1}{2}\left[V_X(q) + V_Y(q) \right] , \\ V_q^A &= \frac{1}{2}\left[V_X(q) - V_Y(q) \right] \end{aligned} \qquad (A.40)$$

com V_X e V_Y definidos como na equação (A.36).

Segue-se então das equações (A.29) e (A.39) que o pseudopotencial local para os cristais tipo "zincblend" pode ser escrito como:

$$V_p^L(\vec{r}) = \sum_{\vec{q}} \left[V_q^S \cos(\vec{q}.\vec{R}) + i \operatorname{sen}(\vec{q}.\vec{R}) \right] e^{i\vec{q}.\vec{r}} \qquad (A.41)$$



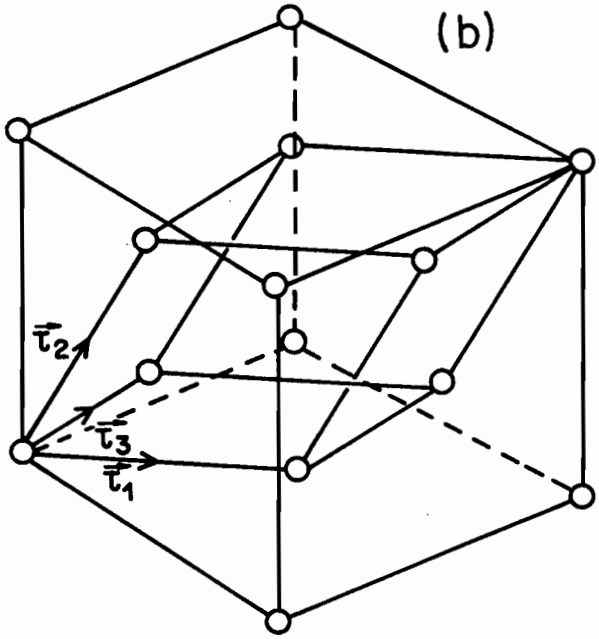


Figura A4. (a) A estrutura "zincblend" mostrando as coordenações tetraedrais características das ligações sp^3. (b) O cubo unitário e a célula unitária da rede cúbica de face centrada.

Na estrutura do diamante, onde todos os átomos são idênticos, o fator de forma antisimétrico é nulo, isto é, $V_q^A = 0$ e assim, $V_q^S = V_X(q) = V_Y(q)$. Desta forma, na EPM, ambos os parâmetros V_q^S e V_a^A são tratados como disponíveis, obtidos a partir de uns poucos vetores da rede recíproca, $\vec{q} = \vec{G}_i$ (i tipicamente variando de 3 a 5) e ajustados para reproduzir um conjunto de valores experimentais de transições entre-faixas, relacionados com os autovalores da energia $\varepsilon_{n\vec{k}}$.

Na literatura, Cohen e Bergstresser[15] listaram os fatores de forma de pseudopotencial para 14 semicondutores de estruturas tipo diamante e "zincblend". Ambos os fatores de forma simétricos e antisimétricos, podem ser determinados usando-se um pequeno momento de corte $|\vec{q}|^2 \leq (\frac{2\pi}{a})\ 11$. Esta truncagem é feita tal que S_q^S e S_q^A sejam igualmente nulos para $|\vec{q}|^2 > (\frac{2\pi}{a})\ 11$, implicando assim num fraco ou suave pseudopotencial. Ballani e Celli[18] publicaram algumas notas referentes a validade deste corte.

Para o elementar pseudopotencial atômico $V(q)$ para valores discretos de $|\vec{q}|$, uma curva suave pode ser obtida. A Figura A5 mostra um potencial típico, como os encontrados para vários elementos da tabela periódica. No limite $q \to 0$ (ou grande r), a transformada de Fourrier do potencial atômico é sempre dominada pelo potencial atrativo Coulombiano na região externa do "caroço". Para um metal isto implica que quando q se torna bastante pequeno, o potencial aproxima-se de 2/3 da energia de Fermi. Para grandes valores de q (ou r pequeno), o potencial se torna positivo por causa da natureza repulsiva do "caroço", e quando q é bem gran

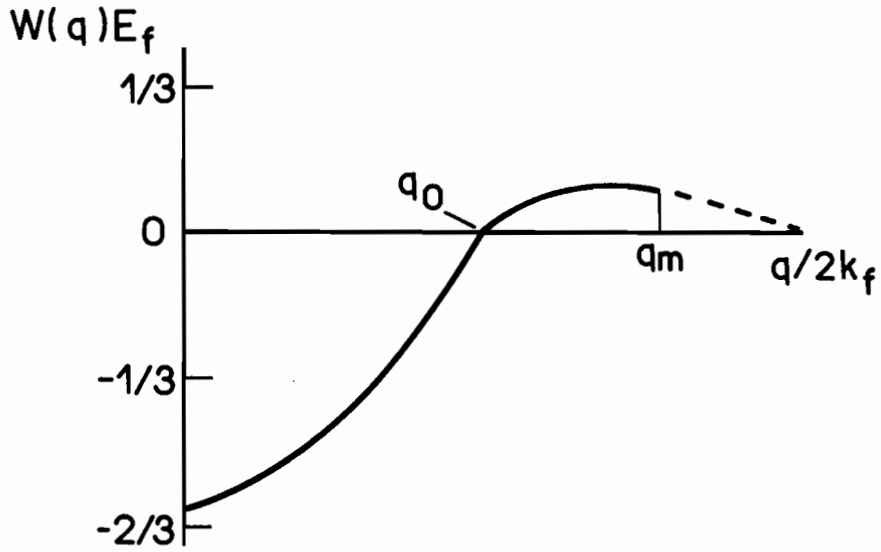


Figura A5. Forma esquemática de um típico pseudopotencial $V(q)$, mostrando o limite em $q = 0$, onde ele cruza o eixo em q_0, encontra um máximo em q_m e o corte indo a zero.

de, o potencial vai a zero (aproximação suave de pseudopotencial). A posição de q_0 define onde a curva cruza o eixo das abscissas ($V(q = q_0) = 0$), dando alguma indicação do tamanho do pseudopotencial de "caroço". De fato, por investigação detalhada do modelo e de valores empiricamente obtidos de q_0, foi sugerido por Tsang e Cohen[19] que a magnitude do pseudopotencial de "caroço" está relacionada a eletronegatividade do elemento.

A truncagem de $V(q)$ é possível para qualquer particular valor de $|\vec{q}|$, tal que o número de valores discretos de $|\vec{q}|$ possa ser maior que 5 se desejável. Em princípio, podemos construir uma forma funcional para o pseudopotencial que na prática possa ser truncado em um q_{max}. A partir da lista de fatores de forma apresentados por Cohen e Heine[20], e utilizando o ajuste analítico da forma sugerida por Falicov e Lin[21], o pseudopotencial atômico

adquire a forma

$$V(q) = \frac{b_1(q^2 - b_2)}{1 + \exp[\, b_3(q^2 - b_4)\,]} \qquad (A.42)$$

onde os b_i são ajustados a partir de considerações das faixas de energia, fornecendo uma forma adequada para o pseudopotencial atômico. É interessante notar que nehuma restrição é imposta às funções de onda resultante. Consequentemente, um total de quatro e oito parâmetros (b_i) são necessários para os cristais tipo diamante ou "zincblend", respectivamente. Desta forma, a expressão analítica para $V(q)$ construida desta maneira, pode facilmente ser transferida e implementada em grandes células unitárias e cálculos de superfícies planas. Além disso, como a expressão algébrica (A.42) é suave e continua no senso matemático, nenhuma restrição tem sido imposta à truncagem de $|\vec{q}|$. Em particular neste trabalho, consideramos a truncagem em até $g^2_{max} = 24\,(\frac{2\pi}{a})^2$.

A-4. Cálculo das Faixas de Energia do Sólido

Da seção anterior assumimos que o pseudopotencial é simplesmente uma função dependente da posição e reescrevendo a equação (A.29) definimos

$$V(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}''} V(\vec{G}'')\, e^{i\vec{G}''.\vec{r}} \qquad (A.43)$$

onde $\vec{G}''$ é um vetor da rede recíproca. De (A.20), podemos reescrever a pseudofunção de onda que é do tipo função de Bloch como,

$$|PF_n\rangle = \sum_{\vec{G}} a_n(\vec{G})\, e^{i(\vec{k}+\vec{G}).\vec{r}} \tag{A.44}$$

onde n é o índice de faixas.

Desta forma, agora construimos as equações matriciais de pseudopotencial, usando um conjunto de base de ondas planas, substituindo as equações (A.43) e (A.44) na equação de autovalores:

$$\left[H_o + V(\vec{r})\right] |PF_n\rangle = \varepsilon_{n\vec{k}}\, |PF_n\rangle \tag{A.45}$$

Assim,

$$\left[H_o + \sum_{\vec{G}''} V(\vec{G}'')\, e^{i\vec{G}'.\vec{r}} - \varepsilon_{n\vec{k}} \right] \sum_{\vec{G}} a_n(\vec{G})\, e^{i(\vec{k}+\vec{G}).\vec{r}} = 0 \tag{A.46}$$

e fazendo um rearranjo dos termos, esta equação se torna

$$\sum_{\vec{G}} a_n(\vec{G}) \left[(\vec{k}+\vec{G})^2 - \varepsilon_{n\vec{k}} + \sum_{\vec{G}''} V(\vec{G}'')\, e^{i\vec{G}''.\vec{r}} \right] e^{i(\vec{k}+\vec{G}).\vec{r}} = 0 \tag{A.47}$$

Esta forma da equação de Schroedinger, é mista entre o espaço real e o recíproco. É interessante, contudo, expressá-la somente em termos do espaço recíproco e isto é obtido multiplicando a equação (A.47) por $e^{-i(\vec{k}+\vec{G}').\vec{r}}$ e integrando sobre o volume do cristal. Logo,

$$\sum_{\vec{G}} a_n(\vec{G}) \int d\tau\, e^{-i(\vec{k}+\vec{G}').\vec{r}} \left[(\vec{k}+\vec{G})^2 - \varepsilon_{n\vec{k}} + \sum_{\vec{G}''} V(\vec{G}'')\, e^{i\vec{G}''.\vec{r}} \right] \times$$

$$\times\, e^{i(\vec{k}+\vec{G}).\vec{r}} = 0 \tag{A.48}$$

Rearranjando os termos, esta equação pode ser fatorada na forma de Bloch como

$$\sum_{\vec{G}} a_n(\vec{G}) \left[\left\{ (\vec{k}+\vec{G})^2 - \varepsilon_{n\vec{k}} \right\} \int d\tau \; e^{i(\vec{G}-\vec{G}').\vec{r}} + \right.$$

$$\left. + \sum_{\vec{G}''} V(\vec{G}'') \int d\tau \; e^{i(\vec{G}+\vec{G}''-\vec{G}').\vec{r}} \right] = 0 \qquad (A.49)$$

mas

$$\int d\tau \; e^{i(\vec{G}-\vec{G}').\vec{r}} = \Omega \; \delta_{\vec{G},\vec{G}'} \quad ,$$

e (A.50)

$$\int d\tau \; e^{i(\vec{G}+\vec{G}''-\vec{G}').\vec{r}} = \Omega \; \delta_{\vec{G}+\vec{G}'',\vec{G}'}$$

onde Ω é o volume do sólido. Com as condições (A.50), a equação (A.49) se torna

$$\sum_{\vec{G}} a_n(\vec{G}) \left[\left\{ (\vec{k}+\vec{G})^2 - \varepsilon_{n\vec{k}} \right\} \delta_{\vec{G},\vec{G}'} + V(\vec{G}'-\vec{G}) \right] = 0 \qquad (A.51)$$

onde a soma em $\vec{G}''$ é removida finalmente ((A.50)). Esta equação (A.51) constitui um conjunto de equações algébricas lineares homogêneas, com coeficientes desconhecidos $a_n(\vec{G})$, um para cada valor particular de $\vec{k}$. Existem tantas equações quanto for o número de coeficientes, e elas têm a solução não trivial ($a_n(\vec{G}) \neq 0$) se o determinante dos coeficientes da equação (A.51) for nulo. Desta forma,

$$\det \left| \left\{ (\vec{k}+\vec{G})^2 - \varepsilon_{n\vec{k}} \right\} \delta_{\vec{G},\vec{G}'} + V(\vec{G}'-\vec{G}) \right| = 0 \qquad (A.52)$$

ou, mais convenientemente,

$$\det \left| H^{L}_{\vec{G},\vec{G}'} - \varepsilon_{n\vec{k}} \; \delta_{\vec{G},\vec{G}'} \right| = 0 \qquad (A.53)$$

onde definimos

$$H^{L}_{\vec{G},\vec{G}'} = (\vec{k}+\vec{G})^2 \, \delta_{\vec{G},\vec{G}'} + V(\vec{G}'-\vec{G}) \qquad (A.54)$$

Esta equação secular somente será nula para certos valores de $\varepsilon_{n\vec{k}}$ que constituem os autovalores da equação original (A.45). Assim, a solução desta equação para todos os valores possíveis de $\vec{k}$ na Zona de Brillouin, nos permite determinar a estrutura de faixas de energia do cristal.

- APÊNDICE B -

AUTOCONSISTÊNCIA, ENERGIA TOTAL E FORÇA DE HELLMANN-FEYNMAN

B-1. Autoconsistência

Enquanto em cristais "puros" o menor vetor $\vec{G}$ tem comprimento da ordem de 1.0 u.a. , em problemas de superfície e interfaces onde grandes células unitárias são utilizadas, são necessários vetores $\vec{G}$ menores até que décimos de unidades atômicas de comprimento. Com isto, o pseudopotencial dado pela relação (A.42) é bastante impreciso para tais vetores $\vec{G}$ tão pequenos, e grandes variações são esperadas no decurso da autoconsistência. As flutuações de longo alcance correspondentes a estes pequenos $\vec{G}$ estão ausentes nos cristais "puros"; entretanto, por exemplo nos casos de superfície, elas formam a barreira de potencial da superfície e determinam as funções de trabalho e os potenciais de ionização. Desta forma, Schlüter, Cohen et al[1-3] apresentaram uma forma analítica de pseudopotencial iônico, semelhante a expressão (A.42) para o pseudopotencial atômico, considerando então o longo alcance coulombiano de potenciais iônicos, que no caso de superfícies e interfaces é de grande importância.

Neste potencial iônico foi utilizado o modelo de Heine e Abarenkov[4] para o potencial de "caroço" ajustando a valores atômicos. Como tais valores são dependentes do momento angular ℓ , uma aproximação local na esfera de Fermi foi realizada na obtenção da transformada de Fourrier do potencial. O pseudopotencial iônico assim obtido tem a forma

$$V_{ion}(q) = (a_1/q^2) \left[\cos(a_2 q) + a_3 \right] e^{a_4 q^4} \qquad (B.1)$$

onde os parâmetros a_i's que se ajustam ao potencial de "caroço" de Heine-Abarenkov, foram obtidos para vários elementos constantes na literatura científica. Obtemos para este potencial uma forma semelhante à obtida na Figura (A.5). Entretanto, mantém uma forma $1/q^2$ para pequenos valores de q, representando um comportamento Coulombiano, e decresce exponencialmente para grandes valores de q. Este tipo de potencial iônico tem produzido excelentes resultados em cálculos autoconsistentes de cristais "puros", superfícies e interfaces[5-7].

O processo de autoconsistência, propriamente dito, é iniciado com um potencial empírico da forma:

$$V(\vec{r}) = \sum_{\alpha,\vec{G}} V^{\alpha}_{at}(G)\, S_{\alpha}(\vec{G})\, e^{i\vec{G}.\vec{r}} \qquad (B.2)$$

onde $V^{\alpha}_{at}(G)$ é obtido pela expressão atômica do pseudopotencial (A.42), $S_{\alpha}(\vec{G})$ é o fator de estrutura e α o índice de espécies atômicas. Com este potencial inicial e a geometria especificada, as funções de onda são expandidas em termos dos vetores da rede recíproca e, tanto autovalores como autovetores, determinados pela solução da equação secular (A.51). Pelas funções de onda obtidas, a densidade de carga é calculada em função de seus componentes de Fourrier, $\rho(\vec{G})$.

Determinada esta densidade, os potenciais tipo Hartree-Fock V_H e V_{xc} podem ser avaliados. V_H, conhecido como potencial de Hartree, é o potencial repulsivo Coulombiano visto por um elétron

e é gerado por todos os elétrons de valência. Ele está relacionado à densidade de carga, pela equação de Poisson

$$\nabla^2 V_H(\vec{r}) = -4\pi e^2 \rho(\vec{r}) \tag{B.3}$$

e escrito como uma série de Fourrier, fica

$$V_H(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} V_H(\vec{G}) e^{i\vec{G}.\vec{r}} \tag{B.4}$$

com

$$V_H(\vec{G}) = 4\pi e^2 \rho(\vec{G}) / G^2 \tag{B.5}$$

O potencial de exchange V_{xc} é aproximado usando o modelo de Slater[8] na sua forma local

$$V_{xc}(\vec{r}) = -\alpha \frac{3}{2\pi} (3\pi^2)^{1/3} e^2 [\rho(\vec{r})]^{1/3} \tag{B.6}$$

A função $[\rho(\vec{r})]^{1/3}$ é obtida calculando-se

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} \rho(\vec{G}) e^{i\vec{G}.\vec{r}} \tag{B.7}$$

em uma rede tridimensional de 2^{14} pontos $\vec{r}$ no espaço real da célula unitária (supercélula). A raiz cúbica é feita em cada ponto $\vec{r}$ da rede e a função resultante $[\rho(\vec{r})]^{1/3}$ pode ser transformada de volta ao espaço de Fourrier por

$$\rho^{1/3}(\vec{G}) = \frac{1}{N} \sum_{\vec{r}_i} [\rho(\vec{r}_i)]^{1/3} e^{-i\vec{G}.\vec{r}_i} \tag{B.8}$$

Com isto o potencial de exchange terá a forma

$$V_{xc}(\vec{r}) = -\alpha \left(\frac{3}{2\pi}\right) e^2 (3\pi^2)^{1/3} \sum_{\vec{G}} \rho^{1/3}(\vec{G}) e^{i\vec{G}.\vec{r}} \tag{B.9}$$

onde α é uma constante.

Os coeficientes de Fourrier $\rho(\vec{G})$ da densidade de carga de valência podem ser determinados usando-se o esquema de Baldereschi[9] para um ponto especial $\vec{k}$ ou de alguns pontos como proposto por Chadi e Cohen[10].

A partir da densidade, o potencial eletrônico blindado

$$V_b(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} \left[V_H(\vec{G}) + V_{xc}(\vec{G}) \right] e^{i\vec{G}.\vec{r}} \qquad (B.10)$$

é obtido em cada iteração do processo de autoconsistência.

Após a obtenção do potencial blindado, o processo de autoconsistência é continuado, adicionando-se a V_b o potencial iônico $V_{ion}(\vec{G})$ da forma de um potencial total que será feito autoconsistente,

$$V_T(\vec{G}) = \sum_{\alpha} \left[V^{\alpha}_{ion}(G)\, S_{\alpha}(\vec{G}) + V_H(\vec{G}) + V_{xc}(\vec{G}) \right] \qquad (B.11)$$

Esquematicamente o processo é obtido como mostra a Figura B1.

Normalmente, nos processos de autoconsistência, se utiliza uma combinação linear entre os potenciais inicial e final de cada iteração para ser o novo potencial de partida para a interação seguinte. Ao invés disso, em nosso trabalho, utilizamos o método de Broyden[11], desenvolvido inicialmente por Bendt e Zunger[12] e modificado por Srivastava[13], para acelerar o processo de autoconsistência, fazendo com que o número de interações se reduza a menos de 1/3 daquelas necessárias para se obter a mesma convergência com aproximação linear dos potenciais.

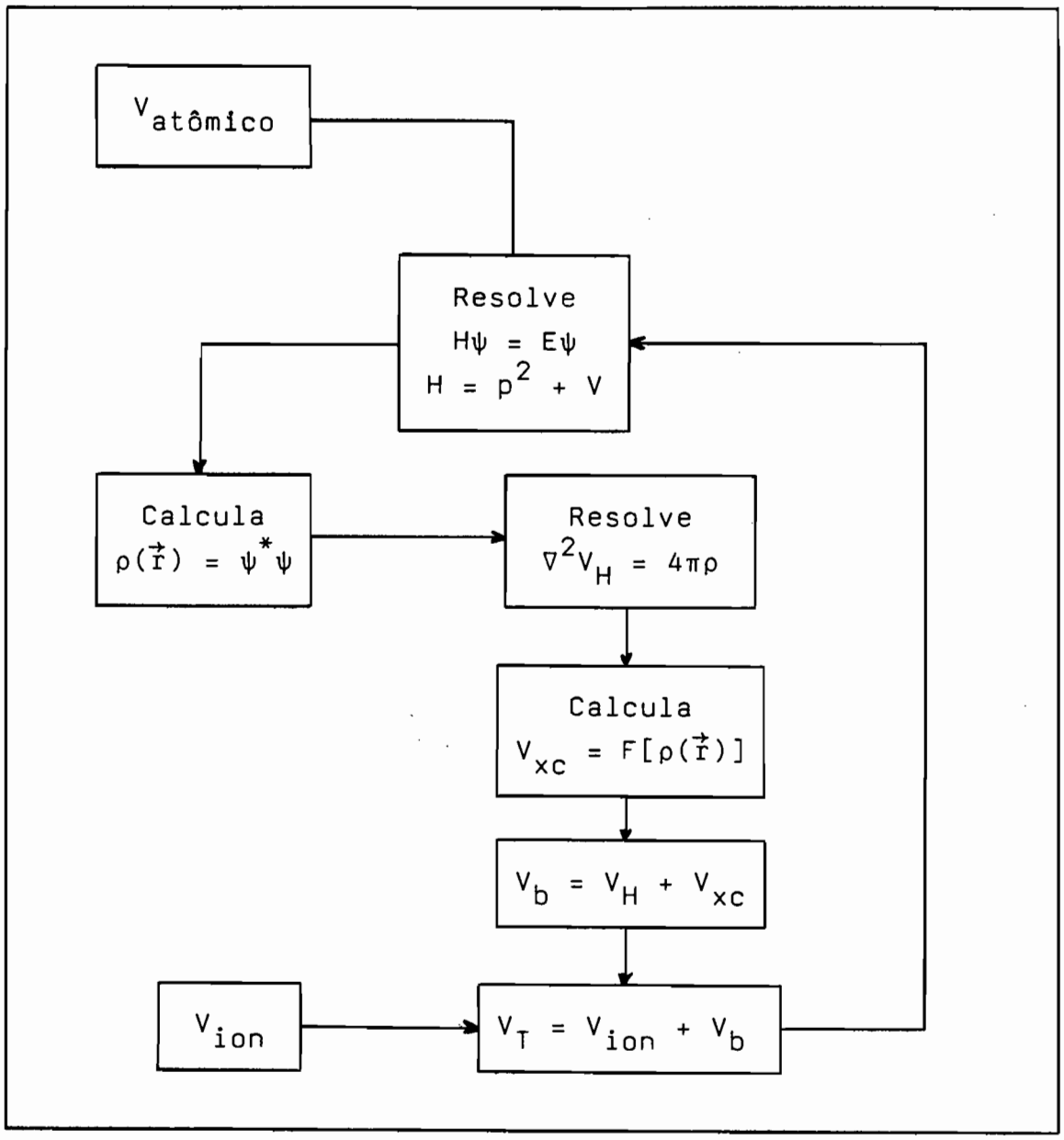


Figura B1. Esquema do ciclo de autoconsistência do pseudopotencial.

B-2. Energia Total e Força de Hellmann-Feynman

No formalismo do funcional densidade desenvolvido por Hohenberg-Kohn-Sham[14], a energia total do estado fundamental de um sistema de muitos corpos pode ser escrita como:

$$E_T = \int V_{ion}(\vec{r})\, \rho(\vec{r})\, d^3\vec{r} + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}\,')}{|\vec{r} - \vec{r}\,'|}\, d^3\vec{r}\, d^3\vec{r}\,' + F(\rho) + E_{ion-ion} \qquad (B.12)$$

onde $\rho(\vec{r})$ é a densidade eletrônica, $F(\rho)$ um funcional universal da densidade e $E_{ion-ion}$ é a energia eletrostática de interação entre os íons. Esta energia é mínima para a correta função densidade $\rho(\vec{r})$.

Devido a complexidade inerente aos sistemas de partículas, na prática esta expressão de energia total é reduzida a

$$E_T = \sum_{i=1}^{N} \varepsilon_i - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}\,')}{|\vec{r} - \vec{r}\,'|}\, d^3\vec{r}\, d^3\vec{r}\,' + \int \rho(\vec{r}) \left[\varepsilon_{xc}(\rho) - \mu_{xc}(\rho) \right] d^3\vec{r} + E_{ion-ion} \qquad (B.13)$$

onde ε_{xc} e μ_{xc} são, respectivamente, a densidade de energia e o potencial de exchange-correlação para os elétrons, onde

$$\mu_{xc} = \frac{\partial}{\partial \rho}\, \varepsilon_{xc}(\rho) \qquad (B.14)$$

A densidade ρ e os autovalores ε_i são determinados autoconsistentemente resolvendo-se a equação de Schroedinger de um elétron (em unidades atômicas)

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO
1038
e.1
INSTITUTO DE FÍSICA

$$\left\{ -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{ion}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + \mu_{xc}\,[\rho(\vec{r})] \right\} \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i \tag{B.15}$$

com

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N} |\psi_i(\vec{r})|^2 \tag{B.16}$$

onde N é o número de elétrons, V_{ion} é um potencial externo visto pelos elétrons devido ao núcleo e V_H é o usual potencial de Hartree,

$$V_H(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}\,')}{|\vec{r} - \vec{r}\,'|}\, d^3\vec{r}\,' \tag{B.17}$$

Para uma aplicação particular do método de pseudopotencial autoconsistente, Ihm et al[15] obtiveram um formalismo no espaço dos momentos para o cálculo da energia total de sólidos, a partir da expressão (B.13) da teoria de Hohenberg-Kohn-Sham. Este formalismo expressa a energia no espaço dos momentos e faz a transformada de Fourrier do potencial e da densidade de carga para este espaço. A energia total para cada átomo é escrita então na aproximação local como

$$E_T = \Omega_a \left[\sum_{i,\vec{G}} |\psi(\vec{k}_i + \vec{G})|^2 (\vec{k}_i + \vec{G})^2 + \sum_{\vec{G}\neq 0} S(\vec{G})\, V_{ion}(\vec{G})\, \rho(\vec{G}) \right.$$
$$\left. + \frac{1}{2} \sum_{G\neq 0} V_H(\vec{G})\, \rho(\vec{G}) + \sum_{\vec{G}} V_{xc}(\vec{G})\, \rho(\vec{G}) + \alpha_1 Z + \gamma_{Ewald} \right] \tag{B.18}$$

onde Ω_a é o volume atômico da célula unitária, Z a valência, os $\vec{G}$'s são vetores da rede recíproca e $S(\vec{G})$ é o fator de estrutura. As quantidades $\psi(\vec{k}_i + \vec{G})$, $V_H(\vec{G})$, $\rho(\vec{G})$, $V_{xc}(\vec{G})$ e $V_{ion}(\vec{G})$

são respectivamente as transformadas de Fourrier da função de onda, do potencial de Hartree, da densidade de carga, do potencial de exchange-correlação e do pseudopotencial. O índice i representa tanto o vetor de onda $\vec{k}_i$ quanto o índice de faixa n, e a soma se dá sobre todos os estados ocupados. α_1 mede o grau de repulsividade do pseudopotencial iônico, ou grau de cancelamento da energia cinética na região de "caroço"[16], e é dado por:

$$\alpha_1 = \lim_{\vec{G}\to 0} \left[V_{ion}(\vec{G}) + \frac{8\pi Z}{\Omega_a G^2} \right] = \frac{1}{\Omega_a} \int \left[V_{ion}(r) + \frac{2Z}{r} \right] d^3r \tag{B.19}$$

γ_{Ewald} é a energia Coulombiana devido a interação íon-íon

$$\gamma_{Ewald} = \frac{1}{2} \sum_j{}' \frac{2Z^2}{|\vec{R}_j|} - \frac{1}{2} \lim_{\vec{G}\to 0} \frac{8\pi Z^2}{\Omega_a G^2} =$$

$$= \frac{1}{2} \left[\sum_j{}' \frac{2Z^2}{|\vec{R}_j|} - \frac{1}{\Omega_a} \int \frac{2Z^2}{r} d^3r \right] \tag{B.20}$$

onde os $\vec{R}_j$'s são vetores da rede dos sítios iônicos e o primo na somatória significa que é excluido $\vec{R}_j = 0$. Assumindo que o valor médio do potencial eletrostático é nulo,

$$\lim_{\vec{G}\to 0} \Omega_a \left[\frac{1}{2} V_H(\vec{G})\, \rho(\vec{G}) + V_{ion}(\vec{G})\, \rho(\vec{G}) \right] + \frac{1}{2} \sum_j{}' \frac{2Z^2}{|\vec{R}_j|}$$

$$= \alpha_1 Z + \gamma_{Ewald} \tag{B.21}$$

Utilizando a forma apresentada para o pseudopotencial iônico dada em (B.1), podemos obter uma relação simples para α_1, ou seja:

$$\alpha_1 = \lim_{q \to 0} \left\{ \left[\frac{a_1}{q^2} \cos(a_2 q) + a_3 \right] e^{-a_4 q^4} + \frac{8\pi Z}{\Omega_a q^2} \right\}$$

$$\simeq \frac{a_1}{q^2} \left[\left(1 - \frac{1}{2} a_2^2 q^2\right) + a_3 \right] + \frac{8\pi Z}{\Omega_a q^2}$$

$$= - \frac{8\pi Z}{\Omega_a q^2} - \frac{1}{2} a_1 a_2^2 + \frac{8\pi Z}{\Omega_a q^2}$$

ou $$\alpha_1 = - \frac{1}{2} a_1 a_2^2 \qquad (B.22)$$

A equação (B.18) para a energia total pode ser escrita simbolicamente como

$$E_T = E_c + V_{ion}(\vec{G} \neq 0) + \frac{1}{2} V_H(\vec{G} \neq 0) + E_{xc} + \alpha_1 Z + \gamma_{Ewald} \qquad (B.23)$$

onde E_c é a energia cinética. Uma forma alternativa de se calcular esta energia total é[16]:

$$E_T = \sum_{\vec{k},n} \varepsilon_n(\vec{k}) - \Omega_a \left[\frac{1}{2} \sum_{\vec{G} \neq 0} V_H(\vec{G})\, \rho(\vec{G}) + \frac{1}{4} \sum_{\vec{G}} V_{xc}(\vec{G})\, \rho(\vec{G}) \right]$$

$$+ \alpha_1 Z + \gamma_{Ewald} \qquad (B.24)$$

onde n é o índice de faixa, $\vec{k}$ um vetor da rede de Brillouin e a soma dos autovalores se dá sobre todos os estados ocupados. Podemos escrever ainda que,

$$E_T = E_c + \frac{1}{2} \sum_{\vec{G} \neq 0} V_H(\vec{G})\, \rho(\vec{G}) + \frac{3}{4} \sum_{\vec{G}} V_{xc}(\vec{G})\, \rho(\vec{G}) +$$

$$+ \sum_{\vec{G} \neq 0} S(\vec{G})\, V_{ion}(\vec{G})\, \rho(\vec{G}) + \alpha_1 Z + \gamma_{Ewald} \qquad (B.25)$$

Utilizamos neste trabalho, a expressão (B.24) para o cálculo da energia total por átomo.

O cálculo da força é feito utilizando-se o teorema de Hellmann-Feynman[17], que conecta a derivada do valor esperado quântico da energia total, à força (eletrostática) clássica. Este teorema foi formulado para sólidos, independentemente da aproximação de exchange-correlação utilizada[18], e adaptado ao método de pseudopotencial[15]. Assim,

$$\vec{F}_\mu = - \vec{\nabla}_{R_\mu}(E_T) \tag{B.26}$$

é a força que age em cada átomo e $\vec{R}_\mu$ um vetor da rede e E_T a energia total por átomo, dada pelas expressões (B.24) ou (B.25).

Podemos separar esta força em duas partes distintas: uma devido a dependência explícita de E_T com $\vec{R}_\mu$, dado pelo termo de Ewald, e uma parte que depende implicitamente de $\vec{R}_\mu$, através da função de onda. Com isto, o primeiro termo fica:

$$\vec{F}_{ion} = - \vec{\nabla}_{R_\mu} \left[\frac{1}{2} \sum_{\substack{p,\nu \\ p \neq \nu}} \frac{2Z^2}{|\vec{R}_p - \vec{R}_\nu|} \right] = - \vec{\nabla}_{R_\mu} \sum_{\substack{\nu \\ \nu \neq \mu}} \frac{2Z^2}{|\vec{R}_\mu - \vec{R}_\nu|}$$

$$= 2Z^2 \sum_{\substack{\nu \\ \nu \neq \mu}} \frac{\vec{R}_\mu - \vec{R}_\nu}{|\vec{R}_\mu - \vec{R}_\nu|^3} \tag{B.27}$$

nos dando a força iônica exercida no íon em $\vec{R}_\mu$ devida aos outros íons. Esta componente da força, bem como o termo γ_{Ewald} da energia total, são facilmente calculados utilizando-se o método de Ewald[19].

A força exercida nos íons pelos elétrons, é bem mais compli-

cada que a expressão anterior, e tem uma interpretação única no formalismo de pseudopotencial. Neste contexto, Ihm et al[15] obtiveram a seguinte expressão para a força eletrônica no espaço dos momentos:

$$\vec{F}_{el} = -\vec{\nabla}_{R_\mu}\,\Omega \sum_{i,\vec{G},\vec{G}'} \psi^*(\vec{k}_i+\vec{G})\psi(\vec{k}_i+\vec{G}') \sum_{\nu} \exp\left[\, i(\vec{G}'-\vec{G}).\vec{R}_\nu \,\right] \times$$

$$\times\, N^{-1}\, V^{NL}_{ion}(\vec{k}_i+\vec{G}\,,\,\vec{k}_i+\vec{G}')$$

$$= -i\,\Omega_a \sum_{i.\vec{G},\vec{G}'} (\vec{G}'-\vec{G})\; V^{NL}_{ion}(\vec{k}_i+\vec{G}\,,\,\vec{k}_i+\vec{G}')\; \psi^*(\vec{k}_i+\vec{G})\psi(\vec{k}_i+\vec{G}) \times$$

$$\times\, \exp\left[\, i(\vec{G}'-\vec{G}).\vec{R}_\mu \,\right] \qquad (B.28)$$

onde o pseudopotencial é considerado na sua forma não local. Na aproximação local, a expressão (B.28) toma a forma

$$\vec{F}_{el} = -\vec{\nabla}_{R_\mu}\,\Omega \sum_{\nu,\vec{G}} \exp(i\vec{G}.\vec{R}_\nu)\; N^{-1}\; V_{ion}(\vec{G})\; \rho(\vec{G})$$

$$= -i\,\Omega_a \sum_{\vec{G}} \vec{G}\; \exp(i\vec{G}.\vec{R}_\mu)\; V_{ion}(\vec{G})\; \rho(\vec{G}) \qquad (B.29)$$

Desta forma, o teorema de Hellmann-Feynman, que nos dá a força agindo no átomo $\vec{R}_\mu$, é dada por:

$$\vec{F}_\mu = 2Z^2 \sum_{\substack{\nu \\ \nu\neq\mu}} \frac{\vec{R}_\mu - \vec{R}_\nu}{|\vec{R}_\mu - \vec{R}_\nu|^3} - i\,\Omega_a \sum_{\vec{G}} \vec{G}\; \exp(i\vec{G}.\vec{R}_\mu)\; V_{ion}(\vec{G})\; \rho(\vec{G}) \qquad (B.30)$$

Podemos escrever ainda a expressão acima como[20]:

$$\vec{F}_s = -2Z_s \sum_{s' \neq s} \frac{Z_{s'}(\vec{R} + \vec{\tau}_s - \vec{\tau}_{s'})}{|\vec{R} + \vec{\tau}_s - \vec{\tau}_{s'}|^3} + i\,\Omega_a\, N^{-1} \sum_{\vec{G}} \rho^*(\vec{G})\, \vec{G}\, V^s_{ion}(\vec{G}) \times$$

$$\times \exp(-i\vec{G}.\vec{\tau}_s) \qquad (B.31)$$

onde $\vec{F}_s$ é a força de Hellmann-Feynman que age no átomo s da célula unitária, $\rho(\vec{G})$ é a componente de Fourrier da densidade eletrônica autoconsistente, normalizada a $\rho(\vec{G}=0)$ = número de elétrons de valência na célula unitária, $V^s_{ion}(\vec{G})$ é a componente de Fourrier do pseudopotencial local para o íon s , $\vec{R}$ é o vetor da rede de Bravais, $\vec{\tau}_s$ é um dos N vetores da base e Z_s é a carga de valência do íon s .

Calculando-se então a força em cada átomo, para um dado deslocamento Δx numa direção escolhida, a constante de força K e a frequência de fonon[21] são facilmente obtidas por

$$K = \frac{F}{\Delta x} \qquad e \qquad f = \frac{\sqrt{K/M}}{2\pi} \qquad (B.32)$$

onde M é a massa do íon.

CONCLUSÃO

Usando os métodos de energia total e forças de Hellmann-Feynman, no esquema de pseudopotencial e densidade local, determinamos as geometrias de equilíbrio das superfícies (110) dos semicondutores GaAs e ZnSe, e estudamos a estrutura de faixas eletrônicas das super-redes $(GaAs)_n(A\ell As)_n$ e $(GaAs)_n(ZnSe)_n$. Em ambos os casos, a diferença de ionicidade entre os materiais contribui de maneira decisiva.

Nas superfícies, o principal fator que contribui para a estabilidade da superfície relaxada é a interação elétron-íon, enquanto que as forças restauradoras são provenientes dos termos de Ewald e de Hartree na energia total. Nossos cálculos sugerem que os deslocamentos atômicos, laterais e verticais, na superfície podem ser de até 0.5 Å para o GaAs, mas apresentam menores valores na estrutura mais iônica do ZnSe. A partir destes deslocamentos, foi encontrado que a superfície relaxada de equilíbrio apresentava uma rotação de $\simeq 31^o$ para a estrutura GaAs (110) e de $\simeq 25^o$ para a de ZnSe (110), descartando a possibilidade destas rotações acontecerem em baixos ângulos, como sugerido por algumas análises experimentais. Os estados de energia de superfície, calculadas a partir das posições de equilíbrio encontradas, estão em excelente concordância com os resultados experimentais.

No estudo das super-redes, nossos resultados explicam com sucesso a variação observada para o gap das faixas de energia eletrônicas das estruturas $(GaAs)_n(A\ell As)_n$. Fazemos também uma pre-

visão para a variação do gap nas super-redes $(GaAs)_n(ZnSe)_n$. Apresentamos as energias de formação para ambas as estruturas $(GaAs)_n(A\ell As)_n$ e $(GaAs)_n(ZnSe)_n$. É feita uma comparação detalhada entre a estrutura de faixas e a estabilidade da super-rede $(GaAs)_1(A\ell As)_1$ e da liga ordenada $A\ell_{0.5}Ga_{0.5}As$. Finalmente, é calculada a descontinuidade das faixas de condução e de valência para a interface $GaAs/A\ell_{0.5}Ga_{0.5}As$ e para os sistemas de heterojunções com multi-camadas de GaAs/AℓAs e GaAs/ZnSe.

REFERÊNCIAS

INTRODUÇÃO

1. H.M. Rosemberg, "The Solid State", 2nd ed. (Clarendon Press, Oxford, 1978).
2. M. Schlüter, J.R. Chelikowsky, S.G. Louie and M.L. Cohen, Phys. Rev. B 12, 4200 (1975).
3. J.R. Chelikowsky and M.L. Cohen, Phys. Rev. B 13, 826 (1976).
4. S.G. Louie and M.L. Cohen, Phys. Rev. B 13, 2461 (1976).
5. J. Ihm, A. Zunger and M.L. Cohen, J. Phys. C 12, 4409 (1979).
6. J. Ihm and M.L. Cohen, Solid State Commun. 29, 711 (1979).
7. J. Ihm and M.L. Cohen, Phys. Rev. B 21, 1527 (1980).
8. B.A. Joyce, Rep. on Progress in Physics 48, 1637 (1985).
9. T. Nakayama and H. Kamimura, J. Phys. Soc. Japan 54, 4726 (1985).
10. A. Ishibashi, Y. Mori, M. Itabashi and N. Watanabe, J. Appl. Phys. 58, 2691 (1985).
11. A.C. Ferraz and G.P. Srivastava, Semic. Sci. Technol. 1, 169 (1986).
12. C.G. van der Walle and R.M. Martin, Phys. Rev. B 35, 8154 (1987).
13. T.G. Gilbert and S.J. Gurman, Superlatt. and Microstruc. 3, 17 (1987).
14. J. Tersoff, Surface Sci. 168, 275 (1986).
15. C.B. Duke and A. Paton, J. Vac. Sci. Technol. B2, 366 (1984).
16. C.B. Duke and A. Paton, Surface Sci. 164, L797 (1985).

17. P.G. Cowell, M. Prutton and S.P. Tear, Surface Sci. 177, L915 (1986).

18. L. Smit, T.E. Derry and L.F. van der Veen, Surface Sci. 150, 245 (1985).

19. D.J. Chadi, Phys. Rev. B 18, 1800 (1978).

20. C. Mailhiot, C.B. Duke and Y.C. Chang, Phys. Rev. B 30, 1109 (1984).

21. A. Kahn, Surface Sci. Rept. 3, 193 (1983).

22. J.R. Chelikowsky and M.L. Cohen, Phys. Rev. B 20, 4150 (1979).

23. G.P. Srivastava, J. Singh, V. Montgomery and R.H. Willians, J. Phys. C 16, 3627 (1983).

24. F. Manghi, E. Molinari, C.M. Bertoni and C. Calandra, J. Phys. C 15, 1099 (1982).

25. A.C. Ferraz and G.P. Srivastava, Surface Sci. 182, 161 (1987).

PARTE I

1. M. Schlüter, J.R. Chelikowsky, S.G. Louie and M.L. Cohen, Phys. Rev. B 12, 4200 (1975).

2. J.R. Chelikowsky and M.L. Cohen, Phys. Rev. B 20, 4150 (1979).

3. M.L. Cohen and V. Heine, Solid State Phys. 24, 37 (Academic Press, New York, 1970).

4. J.R. Chelikowsky and M.L. Cohen, Phys. Rev. B 13, 826 (1976).

5. J. Ihm and M.L. Cohen, Phys. Rev. B 20, 729 (1979).

6. Handbook of Chemistry and Physics. 1977 ed., R.C. Weast, 58th ed. (Cleveland, Ohio: Chemical Rubber).

7. R.A. Evasrestov and V.P. Smirnov, Phys. Status Solidi 119(b), 9 (1983).

8. D.J. Chadi and M.L. Cohen, Phys. Rev. B 8, 5747 (1973).

9. A. Kahn, Surface Science Rept. 3, 193 (1983).

10. D.J. Chadi, Phys. Rev. B 18, 1800 (1978).

11. C. Mailhiot, C.B. Duke and Y.C. Chang, Phys. Rev. B 30, 1109 (1984).

12. D.V. Froelich, M.E. Lapeyre, D.J. Dow and R.E. Allen, Superlattices Microstruct. 1, 87 (1985).

13. D.J. Chadi, Phys. Rev. B 19, 2074 (1979).

14. A.C. Ferraz and G.P. Srivastava, J. Phys. C 19, 5987 (1986).

15. A.C. Ferraz and G.P. Srivastava, Surface Sci. 182, 161 (1987).

16. G.P. Srivastava, J. Singh, V. Montgomery and R.A. Williams, J. Phys. C 16, 3627 (1983).

17. F. Manghi, E. Molinari, C.M. Bertoni and C. Calandra, J. Phys. C 15, 1099 (1982).

18. J.A. Knapp, D.E. Eastman, K.C. Pandey and F. Petella, J. Vac. Sci. Technol. 15, 1252 (1978).

19. S.Y. Tong, W.N. Nei and G. Xu, J. Vac. Sci. Technol. B2, 393 (1984).

20. C.B. Duke and A. Paton, Surface Sci. 164, L797 (1985).

21. C.B. Duke and A. Paton, J. Vac. Sci. Technol. B2, 327 (1984).

22. C.B. Duke, S.L. Richardson, A. Paton and A. Kahn, Surface Sci. 127, L135 (1983).

23. M.W. Puga, G. Xu and S.Y. Tong, Surface Sci. 164, L789 (1985).

24. P. Mark, G. Cisneros, M. Bonn, A. Kahn, C.B. Duke, A. Paton and A.R. Lubinsky, J. Vac. Sci. Technol. 14, 910 (1977).

25. A. Kahn, E. So, P. Mark, C.B. Duke and R.J. Meyer, J. Vac. Sci. Technol. 15, 1223 (1978).

26. V. Dose, H.J. Grossmann and D. Straub, Phys. Rev. Letters 47, 608 (1981).

27. D.J. Miller and D. Haneman, Surface Sci. 82, 102 (1979).

28. H.J. Grossmann and W.M. Gibson, J. Vac. Sci. Technol. B2, 343 (1984).

29. L. Smit, T.E. Derry and J.F. van der Veen, Surface Sci. 150, 245 (1985).

30. J. Ihm and M.L. Cohen, Phys. Rev. B 21, 1527 (1980).

31. A. Huijser, J. van Laar and T.L. van Rooy, Phys. Letters A 65, 337 (1978).

32. J. van Laar and A. Huijser, J. Vac. Sci. Technol. 13, 769 (1976).

33. A. Ebina, T. Unno, Y. Suda, H. Koinuma and T. Takahasi, J. Vac. Sci. Technol. 19, 301 (1981).

34. C.B. Duke, A. Paton, A. Kahn and D.W. Tu, J. Vac. Sci. Technol. B2, 366 (1984).

35. D.J. Chadi, J. Vac. Sci. Technol. B2, 383 (1984).

36. C. Calandra, F. Manghi and C.M. Bertoni, J. Phys. C 10, 1911 (1977).

37. A. Zunger, Phys. Rev. B 22, 959 (1980).

38. R.P. Beres, R.E. Allen and J.D. Dow, Solid State Commun. 45, 13 (1983).

PARTE II

1. L. Esaki and R. Tsu, IBM Res. Note RC-2418 (1969).

2. A.G. Milnes and D.L. Feucht, "Heterojunctions and Metal-Semiconductors Junctions" (Academic Press, New York, 1972).

3. B.L. Sharma and R.K. Porohit, "Semiconductor Heterojunctions" (Pergamon Press, New York, 1974).
4. B.A. Joyce, Reports on Progress in Physics 48, 1637 (1985).
5. T. Nakayama and H. Kamimura, J. Phys. Soc. Japan 54, 4726 (1985) and references therein.
6. A. Ishibashi, Y. Mori, M. Itabashi and N. Watanabe, J. Appl. Phys. 58, 2691 (1985).
7. N. Watanabe and Y. Mori, Surface Sci. 174, 10 (1986).
8. J.Y. Marzin, L. Goltstein, F. Glas and M. Quillec, Surface Sci. 174, 586 (1986).
9. G. Margaritondo, Phys. Rev. B 31, 2526 (1985).
10. S.R. Forrest, P.H. Schmidt, R.B. Wilson and M.L. Kaplan, Appl. Phys. Letters 45, 1199 (1984).
11. A.G. Milnes, Solid-State Electronics 29, 99 (1986).
12. A.C. Ferraz and G.P. Srivastava, Semic. Sci. Technol. 1, 169 (1986).
13. C.G. van der Walle and R.M. Martin, Phys. Rev. B 35, 8154 (1987).
14. P. Perfetti, F. Patella, F. Sette, C. Quaresmina, A. Savoia and G. Margaritondo, Phys. Rev. B 30, 4533 (1984).
15. J. Tersoff, J. Vac. Sci. Technol. B4, 1066 (1986).
16. W.E. Pickett, S.G. Louie and M.L. Cohen, Phys. Rev. B 17, 815 (1978).
17. Handbook of Chemistry and Physics, 1977 ed., R.C. Weast, 58th ed. (Cleveland, Ohio: Chemical Rubber).
18. R.A. Evarestov and V.P. Smirnov, Phys. Status Solidi 119(b), 9 (1983).

19. R. Dingle, R.A. Logan and J.R. Arthur, Inst. Phys. Conf. Ser. 33A, 210 (1977).

20. D.J. Wolford, W.Y. Hsu, J.D. Dow and B.G. Streetman, J. Lumin. 18/19, 863 (1979).

21. J.N. Schulman and T.C. McGill, Phys. Rev. B 19, 6341 (1979).

22. K.K. Mon, Solid State Commun. 41, 699 (1982).

23. W. Andreoni and R. Car, Phys. Rev. B 21, 3334 (1980).

24. S.P. Kowalczyk, E.A. Kraut, J.R. Waldrop and R.W. Grant, J. Vac. Sci. Technol. 21, 482 (1982).

25. D.-W. Tu and A. Kahn, J. Vac. Sci. Technol. A3, 922 (1985).

26. W.R. Frensley and H. Kroemer, Phys. Rev. B 16, 2642 (1977).

27. J. Ihm and M.L. Cohen, Phys. Rev. B 20, 729 (1979).

28. Ed Caruthers and P.J. Lin-Chung, J. Vac. Sci. Technol. 15, 1459 (1978).

29. J. Batey and S.L. Wright, J. Appl. Phys. 59, 200 (1986).

30. W.I. Wang, Solid State Electron. 29, 133 (1986).

31. R. Dingle, A.C. Gossard and W. Wiegmann, Phys. Rev. Letters 34, 1327 (1975).

32. P. Dawson, B.A. Wilson, C.W. Tu and R.C. Millar, Appl. Phys. Letters 48, 541 (1986).

33. W.A. Harrison and J. Tersoff, J. Vac. Sci. Technol. B4, 1068 (1986).

APÊNDICE A

1. J.C. Slater, Phys. Rev. 92, 603 (1953).

2. F. Herman, Phys. Rev. 88, 1210 (1952).

3. G.G. Hall, Phil. Mag. 43, 338 (1952).

4. J.C. Slater and G.F. Koster, Phys. Rev. 94, 1498 (1954).
5. F. Herman, Rev. Mod. Phys. 30, 102 (1958).
6. J.C. Phillips and L. Kleinman, Phys. Rev. 116, 287, 880 (1958).
7. W.A. Harrison, "Pseudopotentials in the Theory of Metals" (Benjamin Press, New York, 1966).
8. C. Herring, Phys. Rev. 57, 1169 (1940).
9. C. Herring and A.G. Hill, Phys. Rev. 58, 132 (1940).
10. R. Pick and G. Sarma, Phys. Rev. 135A, 1363 (1964).
11. E. Antonick, J. Phys. Chem. Sol. 10, 314 (1959).
12. B.J. Austin, V. Heine and L.J. Sham, Phys. Rev. 127, 276 (1962).
13. M.L. Cohen and V. Heine, Phys. Rev. 122, 1821 (1961).
14. L.J. Sham, Proc. Phys. Soc. (London) 78, 895 (1961).
15. M.L. Cohen and T.K. Bergstresser, Phys. Rev. 141, 789 (1966).
16. D. Brust, Phys. Rev. 134A, 1337 (1964).
17. T.K. Bergstresser and M.L. Cohen, Phys. Rev. 164, 1069 (1967).
18. F. Bassini and V. Celli, J. Phys. Chem. Sol. 20, 64 (1961).
19. Y.W. Tsang and M.L. Cohen, Phys. Rev. B 9, 3541 (1974).
20. M.L. Cohen and V. Heine, Solid State Phys. 24, 37 (1970).
21. L.M. Falicov and P.J. Lin, Phys. Rev. 141, 562 (1966).

APÊNDICE B

1. M. Schlüter, J.R. Chelikowsky, S.G. Louie and M.L. Cohen, Phys. Rev. B 12, 4200 (1975).
2. J.R. Chelikowsky and M.L. Cohen, Phys. Rev. B 13, 826 (1976).
3. S.G. Louie and M.L. Cohen, Phys. Rev. B 13, 2461 (1976).

4. I.V. Abarenkov and V. Heine, Philos. Mag. 12, 529 (1965).

5. J.R. Chelikowsky and M.L. Cohen, Phys. Rev. B 20, 4150 (1979).

6. J.R. Chelikowsky and M.L. Cohen, Phys. Rev. B 29, 3470 (1984).

7. A.C. Ferraz and G.P. Srivastava, Surface Sci. 182, 161 (1987).

8. J.C. Slater, Phys. Rev. 81, 385 (1951); W. Kohn and L.J. Sham, ibid. 140, A1133 (1965).

9. A. Baldereschi, Phys. Rev. B 7, 5212 (1973).

10. D.J. Chadi and M.L. Cohen, Phys. Rev. B 8, 5747 (1973).

11. C.G. Broyden, Math. Comput. 19, 577 (1965).

12. P. Bendt and A. Zunger, Phys. Rev. B 26, 3114 (1982).

13. G.P. Srivastava, J. Phys. A: Math. Gen. 17, L317 (1984).

14. P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. 136, B863 (1964); W. Kohn and L.J. Sham, ibid. 140, A1133 (1965); L.J. Sham and W. Kohn, ibid. 145, 651 (1966).

15. J. Ihm, A. Zunger and M.L. Cohen, J. Phys. C 12, 4409 (1979); J. Ihm and M.L. Cohen, Solid State Commun. 29, 711 (1979).

16. J. Ihm and M.L. Cohen, Phys. Rev. B 21, 1527 (1980).

17. H. Hellmann, "Einführung in die Quantenchemie" (Leibzig, Deutch, 1937); R.P. Feynman, Phys. Rev. 56, 340 (1939).

18. J.C. Slater, J. Chem. Phys. 57, 2389 (1972).

19. A.A. Maradudin, E.W. Montroll, G.H. Weiss and I.P. Ipatova, Solid State Phys. Suppl. 3, 2nd ed. (Academic Press, New York, 1971).

20. A.C. Ferraz and G.P. Srivastava, J. Phys. C 19, 5987 (1986).

21. J. Ihm, M.T. Yin and M.L. Cohen, Solid State Commun. 37, 491 (1981).