

18/12/96

Universidade de São Paulo
Instituto de Física



Propriedades Eletrônicas e Estruturais de Elementos do Grupo V em Semicondutores Amorfos

Pedro Paulo de Mello Venezuela

SBI-IFUSP



305M810T2535

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

Comissão Examinadora:

Prof. Dr. Adalberto Fazzio (IFUSP-Orientador)

Prof. Dr. Alex Antonelli (Unicamp)

Prof. Dr. Helio Chacham (UFMG)

Profa. Dra. Lucy Credidio Assali (IFUSP)

Profa. Dra. Marcia Fantini (IFUSP)

São Paulo
1996

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

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

Venezuela, Pedro Paulo de Mello
Propriedades Eletrônicas e Estruturais de Elementos
do Grupo V em Semicondutores Amorfos.

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

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

Unitermos: 1. Semicondutores Amorfos; 2. Impurezas;
3. Estrutura Eletrônica; 4. Simulação Computacional.

USP/IF/SBI - 61/96

Dedico este trabalho aos meus pais e à Ju.

Agradeço a todos os amigos e amigas do departamento que tornaram os dias de trabalho mais agradáveis, em especial Tomé e Kintop. E também ao Claudio e ao Mario pelo apoio e companheirismo e à Kaline pela ajuda quando eu estava escrevendo o programa SICOV.

Um obrigado muito especial para Glaura, Mercedes, Anna, Rosa, Ismênia, Ivan, Gui, Lu, Odilon, Rô, Thomas e Elcio pelos momentos divertidos de lazer que tivemos nestes anos, fundamentais para recuperar as energias. A todos os meus familiares pelo contínuo suporte e em especial à Ju pela absoluta cumplicidade neste projeto.

Agradeço também ao Sylvio (permita-me chamá-lo de forma mais íntima do que talvez eu deveria Prof. Canuto!) que foi muito importante principalmente no início deste projeto, ao Prof. Roberto Car por ter cedido suas coordenadas do Silício amorfo para que comparássemos com as nossas e em especial ao Adalberto que cada dia mais eu respeito e admiro, esperando que possamos continuar trabalhando juntos por muitos anos.

Finalmente expressei meu reconhecimento pelo suporte financeiro da FAPESP.

Índice

Resumo	iv
Abstract	v
1 Introdução	1
2 Procedimentos Teóricos	7
2.1 O Método de Monte Carlo	8
2.1.1 O Algoritmo de Metropolis	9
2.1.2 Monte Carlo isotérmico-isobárico	10
2.1.3 Condições Periódicas de Contorno	11
2.2 O Potencial Interatômico de Tersoff	12
2.3 Teoria do Funcional da Densidade	14
2.4 O Método dos Pseudopotenciais	17
2.5 As Equações de Kohn-Sham e a Energia Total no Espaço Recíproco .	22
2.6 A Dinâmica Molecular de Car e Parrinello	26
2.7 As Forças de Hellmann-Feynman	27
3 Silício e Germânio Amorfos	30
3.1 A estrutura eletrônica do a-Si e do a-Ge	46
4 Elementos do Grupo V em Silício Amorfo	51
4.1 P e As em a-Si	53
4.2 N em a-Si	69
5 Elementos do Grupo V em Germânio Amorfo	78
5.1 P e As em a-Ge	79
5.2 N em a-Ge	91
6 Conclusões	101

Resumo

Apresentamos um estudo sistemático das propriedades eletrônicas e estruturais dos elementos N, P e As em Si e Ge amorfos. Primeiramente, utilizamos o método de Monte Carlo para gerar as configurações amorfas iniciais. Nesta etapa as interações atômicas são descritas pelos potenciais de Tersoff. A partir do modelo inicial para os sistemas desordenados, as propriedades eletrônicas e estruturais são determinadas usando a teoria do funcional da densidade e os pseudopotenciais de Bachelet-Hamann-Schlüter.

Concluimos que as impurezas de P e As são estáveis em sítios tricoordenados e metaestáveis em sítios tetraordenados para os dois sistemas hospedeiros. Por outro lado a impureza de N apresenta um comportamento diferente. Este átomo é estável em sítios tricoordenados para ambos os hospedeiros, mas em sítios tetraordenados ele é instável no a-Si e metaestável no a-Ge. Discutimos a relevância de nossos resultados relacionados com a dopagem tipo-n de semicondutores amorfos hidrogenados.

Abstract

The electronic and structural properties of the elements N, P and As in amorphous Si and Ge are systematically investigated. The calculation procedure is based on two approaches. First, we have used the Monte Carlo method to generate the initial amorphous configurations. A reliable description of the atomic interaction is provided by using the Tersoff potentials. Having the initial model for the amorphous structure, we analyzed the electronic and structural configurations within the framework of the density-functional theory and the Bachelet-Hamann-Schlüter pseudopotentials.

We found that the P and As impurities are stable in 3-fold coordinated sites and metastable in 4-fold coordinated sites for both host systems. On the other hand, the N impurity presents a different behavior. This atom is stable in 3-fold coordinated sites for both host systems but in 4-fold coordinated sites it is unstable in a-Si and metastable in a-Ge. The relevance of these results for the n-type doping in hydrogenated amorphous semiconductors is discussed.

Capítulo 1

Introdução

O objetivo principal deste trabalho é compreender a estabilidade estrutural e as propriedades eletrônicas de impurezas em Silício e Germânio amorfos (a-Si e a-Ge). Neste capítulo introdutório apresentaremos a motivação deste trabalho, discutiremos alguns trabalhos realizados por grupos teóricos e experimentais relacionados a este e mencionaremos de forma resumida as linhas metodológicas que utilizamos.

O termo semicondutor amorfo engloba basicamente duas famílias de materiais: os calcogênicos e os tetraedricamente coordenados. Os calcogênicos são ligas vítreas que possuem pelo menos um elemento da coluna VI da tabela periódica (TP) como, por exemplo, o selênio ou o enxofre. Neste trabalho estamos interessados apenas nos semicondutores amorfos tetraedricamente coordenados a-Si e a-Ge. Portanto usaremos aqui o termo semicondutor amorfo nos referindo apenas a estes dois materiais.

O adjetivo amorfo significa, literalmente, sem forma e passa a idéia de uma estrutura completamente aleatória. No entanto, os semicondutores amorfos possuem uma ordem de curto alcance significativa. Podemos imaginar que estes materiais são compostos por tetraedros interconectados. Todavia, estes tetraedros não são regulares como no cristal mas apresentam distâncias e ângulos de ligação com valores variando em torno de um valor médio. Nestes materiais a grande maioria dos átomos têm 4 primeiros vizinhos e uma pequena fração tem 3. A presença de átomos com coordenação 5 não é um consenso absoluto mas tem sido defendida por vários autores [1].

A estrutura eletrônica do a-Si e do a-Ge é semelhante à estrutura eletrônica dos cristais correspondentes em vários aspectos, porém há importantes diferenças. O fato destes materiais serem semicondutores tanto na fase amorfa como na cristalina é a semelhança mais importante. Esta propriedade é consequência do ordenamento de curto alcance que é similar nas duas fases. Por outro lado, a desordem estrutural de médio e longo alcance não permite que a estrutura eletrônica dos semicondutores

amorfos seja descrita por bandas de energia no espaço recíproco. Neste contexto é útil a utilização do conceito de densidade de orbitais eletrônicos (DOS) que mede a quantidade de orbitais num determinado intervalo de energia. Um semiconductor cristalino ideal possui um número finito de orbitais eletrônicos nas regiões das bandas de valência e de condução (BV e BC). No topo da banda de valência (TBV) esta densidade vai abruptamente a zero, no *gap* de energia ela é nula e no fundo da banda de condução (FBC) cresce abruptamente. No semiconductor amorfo há diferenças importantes. No TBV e no FBC a diminuição ou aumento da DOS é suave dando origem às chamadas caudas das bandas, sendo que estes estados das caudas são causados pela desordem de médio e longo alcance do material ou, em outras palavras, pelas distorções nos comprimentos e ângulos de ligação. Outra importante diferença refere-se ao fato de que a DOS na região entre as bandas de valência e condução não é nula. Devido aos chamados defeitos de coordenação, que são átomos de Si ou Ge com coordenação diferente de 4, surgem estados localizados nesta região. Logo a definição do que seria o *gap* teve de ser revista para os semicondutores amorfos. Usualmente se fala em *gap* de mobilidade, definido como a região na qual há os orbitais localizados provenientes dos defeitos de coordenação, ou *gap* óptico, definido a partir da probabilidade de transições de natureza óptica. Por este motivo é comum dizer-se que o semiconductor amorfo possui um *pseudo-gap*. A hidrogenação dos semicondutores amorfos leva a uma diminuição da DOS no *pseudo-gap* que é fundamental para a utilização destas matérias em dispositivos eletrônicos. Acredita-se que os átomos de H que compõem o material ligam-se geralmente a átomos com ligações pendentes sendo esta a explicação vigente para a diminuição da DOS no *pseudo-gap* dos semicondutores amorfos hidrogenados.

Pode-se utilizar o método de Tauc [2] para determinar o *gap* óptico de um semiconductor amorfo. Para isto é feita uma interpolação na parte aproximadamente linear da curva $(\alpha h\nu)^{1/2}$ versus $h\nu$, onde α é o coeficiente de absorção, h a constante de Planck e ν a frequência do fóton incidente na amostra. O valor do *gap*, que chamaremos aqui de E_{Tauc} , é determinado pelo cruzamento da reta interpolada com o eixo da energia do fóton. Para o a-Si:H $E_{Tauc} = 1.7 eV$, [3] e para o a-Ge:H $E_{Tauc} = 1.08 eV$ [4].

A desordem prejudica as propriedades eletrônicas destes materiais. Por exemplo, a condutividade máxima do Silício amorfo hidrogenado (a-Si:H) tipo-n é cerca de 5 ordens de grandeza inferior do que a do Silício cristalino (c-Si) tipo-n [5]. No entanto os semicondutores amorfos podem ser depositados uniformemente e em grandes áreas, com baixo custo, o que os torna competitivos para várias aplicações tecnológicas. Entre estas aplicações destacam-se as células solares que hoje são produzidas com eficiência de cerca de 15 %. Esta eficiência ainda é insuficiente para a utilização competitiva destas células na geração de energia elétrica em larga escala.

Porém células solares feitas com a-Si:H são hoje muito usadas para a alimentação de instrumentos eletrônicos como calculadoras, por exemplo. Além do problema da eficiência existem outros problemas com a utilização de semicondutores amorfos em células solares. O principal deles é o chamado efeito Staebler-Wronski [6] que está relacionado com a deterioração das qualidades eletrônicas do material quando este é exposto à luz. Outras aplicações incluem os transistores de filmes finos usados em conjunto com mostradores de cristal líquido de grandes dimensões, *scanners* ópticos utilizados, por exemplo, em máquinas de *fax* e fotoreceptores usados em máquinas fotocopiadoras. O a-Si:H é sem dúvida mais estudado e mais utilizado em aplicações tecnológicas do que o a-Ge:H. No entanto, recentemente tem crescido bastante o interesse em se utilizar o a-Ge:H e a liga a-Si_{1-x}Ge_x:H. A importância da utilização destes materiais alternativos está relacionada com a chamada engenharia de *gaps*, já que é possível variar o valor do *gap* da liga modificando a concentração dos componentes. Na área de conversão fotovoltaica de energia, este tipo de recurso pode ser utilizado na produção de células solares tipo *tandem* nas quais materiais com *gaps* diferentes podem ser crescidos uns sobre os outros de tal forma a se obter melhores eficiências na conversão da luz solar em energia elétrica.

O estudo de impurezas em semicondutores amorfos é muito importante por várias razões. Primeiramente, porque estas amostras são sempre produzidas com pequenas quantidades residuais de impurezas, principalmente resíduos ambientais como C, O e N. Além disso a dopagem, que está relacionada diretamente com a inclusão intencional de impurezas nestes materiais, é fundamental para a construção dos dispositivos eletrônicos.

Com relação à dopagem há vários aspectos interessantes a serem considerados. Em Silício e Germânio cristalinos (c-Si e c-Ge) é sabido que átomos como P e As são incorporados substitucionalmente, dando origem ao efeito da dopagem tipo-n. Estas impurezas têm cinco elétrons de valência, dos quais quatro encarregam-se das ligações com os átomos vizinhos do hospedeiro enquanto um deles ocupa um orbital delocalizado no *gap* com energia próxima ao FBC, sendo este nível responsável pelas alterações observadas na condutividade do material. Apesar de ter uma estrutura eletrônica bastante semelhante, o átomo de N apresenta propriedades distintas quando é introduzido em c-Si ou c-Ge, não havendo um efeito de dopagem relacionado a esta impureza. Acredita-se que este átomo pode se ligar aos pares formando complexos N₂ dentro do cristal que não produziriam o mesmo efeito de dopagem. Outra possibilidade é que esta impureza não estaria no sítio substitucional, mas sim deslocada na direção $\langle 111 \rangle$ da rede [7]. Nesta posição o átomo de N se ligaria a apenas 3 primeiros vizinhos e portanto sua configuração eletrônica seria tal que 3 elétrons participariam das ligações com os átomos do hospedeiro e os outros dois formariam um orbital localizado chamado de *lone pair*.

Uma regra empírica proposta por Mott [8], conhecida como regra do octeto ou regra do $8-N$, diz que um átomo com N elétrons de valência deve ter coordenação $8-N$ se $N \geq 4$ e coordenação N se $N \leq 4$. Portanto os átomos das colunas III e V da TP deveriam ligar-se quimicamente sempre a 3 outros átomos, segundo Mott. Então porque átomos como o P e o As ligam-se tetraedricamente no cristal? Devido a simetria rígida do cristal se estes átomos estiverem ligados a apenas 3 vizinhos no c-Si, por exemplo, haverá uma ligação pendente no quarto átomo de Si. Logo há uma competição entre dois fatores: A ligação pendente do átomo de Si aumenta a energia do sistema enquanto a ligação da impureza a 3 átomos a diminui. Para o P e o As a estrutura na qual as impurezas ligam-se tetraedricamente ganha a competição enquanto que para o caso do N a estrutura na qual a impureza liga-se trigonalmente é mais estável. É interessante notar, porém, que existem na natureza moléculas nas quais os átomos de P e As têm coordenação maior do que 3, como por exemplo, no PCl_4F , PF_5 e AsF_5 [9]. Já para o caso do N não há esta possibilidade, exceto, para a molécula positivamente carregada NH_4^+ .

Antes de 1975 acreditava-se que a dopagem em semicondutores amorfos era impossível porque os átomos das colunas III e V estariam sempre em sítios tricoordenados ($\langle 3 \rangle$) já que não haveria a imposição do vínculo de simetria da rede. (Neste trabalho usaremos o símbolo $\langle N \rangle$ quando nos referirmos a um sítio com N primeiros vizinhos). No entanto, os resultados experimentais de Spear e LeComber [10] mudaram esta visão. Eles mostraram que era possível crescer a-Si:H a partir de silano (SiH_4) e pequenas quantidades de fosfina (PH_3) ou diborano (B_2H_6) de tal forma que a condutividade era alterada drasticamente. Para o caso da dopagem com o P, por exemplo, a condutividade chegava a ser 7 ordens de grandeza maior do que a condutividade da amostra não intencionalmente dopada. Posteriormente os mesmos pesquisadores [11] mostraram que efeitos semelhantes ocorriam quando utilizava-se arsina no lugar da fosfina e quando o material hospedeiro era a-Ge:H e não a-Si:H.

A possibilidade de dopagem tipo-n e tipo-p em a-Si:H e a-Ge:H aumentou muito o interesse na área e uma grande quantidade de pesquisa passou a ser desenvolvida com estes materiais. Street [12] apresentou um modelo segundo o qual seria possível que átomos das colunas III e V da TP formassem ligações tetraédricas em semicondutores amorfos apesar de não haver o vínculo da simetria cristalina. Ele sugeriu que a regra do $8-N$ poderia ser estendida para impurezas carregadas. Um átomo positivamente carregado de P, por exemplo, contém apenas quatro elétrons de valência e portanto sua coordenação ideal seria 4. A posição do potencial químico no *gap* determinaria se o doador seria ionizado ou não e o elétron extra seria capturado por uma ligação pendente do material. As mudanças na condutividade seriam explicadas pelo deslocamento do potencial químico para energias mais altas e a consequente diminuição na energia de ativação para a excitação de elétrons para a BC e, portanto,

o mecanismo de dopagem no semicondutor amorfo seria diferente do que ocorre no cristal. Este modelo é o mais aceito para a explicação da dopagem em semicondutores amorfos e ele explica porque a dopagem causa um aumento na densidade de ligações pendentes eletricamente carregadas no material.

O entendimento do comportamento de impurezas de N em semicondutores amorfos é também relevante por vários motivos. Do ponto de vista da ciência básica é bastante natural que se procure investigar se esta impureza apresenta comportamento similar ao P e ao As ou não. Além disto a possível dopagem de semicondutores amorfos por N apresenta algumas vantagens técnicas importantes. Cabe destacar o fato de que os gases de fosfina e arsina que são tradicionalmente utilizados para a obtenção de semicondutores amorfos tipo-n são extremamente tóxicos e a substituição destes por N_2 ou amônia, por exemplo, seria desejável. Vários grupos experimentais mostraram que este elemento pode ter efeito de dopante em a-Si:H [13, 14] e no a-Ge:H [15, 16].

Nas últimas décadas vários grupos experimentais têm estudado as propriedades de impurezas em semicondutores amorfos. No entanto, o número de trabalhos teóricos nesta área é pequeno. Em um dos poucos trabalhos no qual foi feito um estudo sistemático de impurezas em a-Si:H, Robertson [17] utilizou uma Hamiltoniana empírica *tight-binding* para estudar os estados no *gap* provenientes de dopagem com átomos das colunas III e V da TP. Com relação aos doadores ele conclui que o único que é verdadeiramente raso é o N, sendo P, As, Sb e Bi associados a estados profundos. Este trabalho, que teve sua importância na época, utiliza métodos pouco precisos comparados aos disponíveis atualmente. Além disso a desordem não foi considerada diretamente mas sim através da interpolação dos resultados para vários politipos cristalinos do Si. Até hoje já foram relatados alguns trabalhos nos quais métodos *ab initio* são utilizados para se estudar semicondutores amorfos. Por exemplo, Stich *et al* [18] fizeram simulações através de dinâmica molecular de Car-Parrinello [19] para estudar a estrutura de a-Si e a-Si:H. Este método também foi aplicado por Kresse e Hafner [20] para estudar a-Ge. Com relação ao estudo de defeitos intrínsecos em a-Si e a-Si:H, podemos mencionar o trabalho de Orita *et al* [21] no qual as propriedades de defeitos de coordenação são investigadas usando métodos *ab initio*. Porém o único trabalho que temos conhecimento no qual as propriedades de impurezas em semicondutores amorfos são estudadas a partir de métodos *ab initio* é o relatado por Yang *et al* [22]. Neste trabalho o P e o B em a-Si:H são estudados e é enfatizado o deslocamento do potencial químico para próximo do FBC quando a impureza faz parte de um complexo com uma ligação pendente.

Neste trabalho realizamos um estudo sistemático da estabilidade estrutural e das propriedades eletrônicas das impurezas da coluna V da TP em a-Si e a-Ge. A desordem é considerada diretamente já que temos um modelo atomístico gera-

do através de simulação computacional que pode ser comparado diretamente com dados experimentais de difração de elétrons ou nêutrons. A partir das células modelo podemos determinar, através de cálculos quânticos *ab initio*, tanto a estrutura eletrônica como a estabilidade das diversas impurezas. Não há dúvidas sobre a importância do papel do H nestes sistemas. No entanto, este elemento não é incluído em nossos cálculos porque o estudo de impurezas em semicondutores amorfos não hidrogenados é um passo inicial fundamental para o posterior estudo de impurezas em materiais hidrogenados. Além disso os resultados que obtivemos são relevantes para o entendimento dos sistemas hidrogenados mesmo sem a inclusão do H.

No capítulo 2 apresentamos a metodologia utilizada neste trabalho, no capítulo 3 analisamos os resultados para o a-Si e o a-Ge sem a inclusão das impurezas. Inicialmente mostramos as simulações de Monte Carlo realizadas para determinar as estruturas desordenadas e então os resultados dos cálculos de energia total e estrutura eletrônica destes sistemas. No capítulo 4 analisamos as propriedades eletrônicas e estruturais de P, As e N em a-Si e no capítulo 5 as propriedades destas mesmas impurezas em a-Ge. Finalizamos resumando nossas principais conclusões no capítulo 6.

Capítulo 2

Procedimentos Teóricos

O estudo teórico-computacional é uma importante ferramenta para o entendimento do comportamento físico de novos materiais. Do ponto de vista conceitual, grande parte dos métodos já estavam desenvolvidos há algumas décadas. Porém, nos últimos anos, a utilização de computadores para a resolução destes problemas tem avançado muito. Algumas destas técnicas são utilizadas neste trabalho com o objetivo de se conseguir um melhor entendimento do papel desempenhado por impurezas em semicondutores amorfos. Neste capítulo vamos apresentar e discutir a metodologia aqui utilizada.

Estudamos materiais desordenados do ponto de vista atômico. Portanto é necessário o conhecimento das posições dos átomos nestes materiais. Num material cristalino é possível determinar experimentalmente a estrutura exata do material ideal. No entanto para o caso dos semicondutores amorfos a experiência fornece apenas uma idéia geral sobre a estrutura atômica, e na realidade a estrutura exata é diferente em cada amostra.

Para determinar arranjos atômicos que representem os semicondutores amorfos adequadamente realizamos resfriamentos simulados computacionalmente. Nestes resfriamentos a evolução dinâmica é determinada pelo algoritmo de Metropolis-Monte Carlo (MMC) que será discutido na seção 2.1. Para a implementação deste algoritmo é necessário o cálculo da energia total de milhões de estruturas atômicas para cada simulação realizada. Para calcular a energia total utilizamos os Potenciais Interatômicos de Tersoff (PIT) discutidos na seção 2.2.

Como parte deste trabalho, desenvolvemos um código computacional para a realização das simulações de MMC. O nome deste programa é *SICOV* (*SI*mulação *CO*valente). Neste trabalho o *SICOV* é utilizado para gerar células desordenadas de Si e Ge. No entanto, ele permite a simulação de quaisquer materiais que possuam átomos C, H, Si e Ge.

Tendo as estruturas iniciais do a-Si e do a-Ge podemos estudar as propriedades eletrônicas destes materiais. Inicialmente estudamos os hospedeiros puros e então incluímos impurezas substitucionais de N, P e As. Para isto utilizamos métodos quânticos que podem ser considerados o *estado-da-arte* no estudo de propriedades eletrônicas e estruturais de materiais. Estes métodos, que são discutidos nas seções 2.3 a 2.7, permitem a determinação da estrutura eletrônica, da energia total dos sistemas e das forças atuando em cada átomo. Utilizamos o código computacional FHI94MD desenvolvido por pesquisadores do *Fritz Haber Institute - Max Planck* de Berlim, Alemanha.

Apesar do grande desenvolvimento dos computadores, ainda não é possível o tratamento de sistemas grandes o suficiente para que os efeitos de superfície sejam desprezíveis. Por isso utilizamos condições periódicas de contorno tanto nas simulações de MMC como nos cálculos de estrutura eletrônica. Do ponto de vista das simulações de MMC, as condições periódicas são implementadas usando a convenção da imagem mínima que será discutida com detalhes na subseção 2.1.3. Já com relação aos cálculos de estrutura eletrônica as condições periódicas significam que utilizamos células unitárias aumentadas repetidas por todo o espaço \vec{r} , onde as funções de onda serão descritas por funções de Bloch, levando, na prática, a cálculos no espaço recíproco. A repetição periódica de células unitárias introduz, obviamente, uma periodicidade inexistente no material amorfo real. Porém a utilização deste recurso será adequada se nos determos ao estudo de propriedades locais do sistema e desde que sejam realizados testes para diversos tamanhos de células.

2.1 O Método de Monte Carlo

Nesta seção descreveremos o Método de MC. Este método é utilizado para o estudo de sistemas físicos em equilíbrio térmico. O comportamento deste tipo de sistema pode ser estudado a partir do cálculo de valores esperados de grandezas X que dependem da configuração do sistema:

$$\langle X \rangle_p = \sum_{\alpha=1}^A X_{\alpha} p_{\alpha} \quad (2.1)$$

onde $\langle X \rangle_p$ é a média da grandeza X com respeito a uma distribuição p , α indica a configuração em que se encontra o sistema, A é o número total de estados possíveis e p_{α} é a distribuição de probabilidades de Gibbs para a ocorrência de um estado α [23]:

$$p_{\alpha} = \frac{\exp[-\beta E_{\alpha}]}{\sum_{\alpha} \exp[-\beta E_{\alpha}]} \quad (2.2)$$

onde $\beta = 1/k_B T$ e E_α é a energia do sistema no estado α .

No entanto, só é possível calcular a somatória da equação 2.1 para sistemas que possuam um número pequeno de configurações possíveis. No caso deste trabalho cada configuração corresponde aos N átomos do sistema ocupando diferentes pontos no espaço, logo A é um número infinito. Mesmo que as possíveis posições atômicas fossem definidas por uma malha discreta teríamos um número tão grande de possíveis configurações que mesmo o mais potente supercomputador já construído seria insuficiente para realizar a somatória.

A somatória da equação 2.1 pode, no entanto, ser determinada através do conceito de amostragem por importância. Para introduzirmos este conceito vamos usar como exemplo o sistema que estudamos neste trabalho. Temos N átomos em uma caixa e cada configuração se refere às diferentes posições atômicas dos N átomos. Destas configurações possíveis a grande maioria terá uma energia tão alta que sua probabilidade de ocorrência, p_α , será praticamente desprezível mesmo que a temperatura do sistema seja razoavelmente alta. Portanto se conseguirmos selecionar as configurações mais importantes para as somatórias do tipo da equação 2.1 poderemos resolver este problema. Implementamos a amostragem por importância usando o algoritmo de Metropolis [24] que será descrito na subseção 2.1.1.

2.1.1 O Algoritmo de Metropolis

Antes de discutirmos o tema central desta subseção vamos definir o que é uma cadeia de Markov. Uma cadeia de Markov é uma regra para se gerar aleatoriamente uma nova configuração de um sistema a partir da configuração em que o sistema se encontra num determinado momento. Esta regra deve depender apenas do atual estado do sistema e não deve requerer o conhecimento de qualquer estado anterior. Neste trabalho utilizamos a seguinte cadeia de Markov: em uma caixa contendo N átomos deslocamos um destes de tal forma que ele permaneça em um cubo centrado em sua posição inicial e de lado igual a δr_{max} .

Vamos chamar o sistema antes do deslocamento do átomo de m e após o deslocamento de n . A diferença de energia entre os dois sistemas é $\Delta E_{nm} = E_n - E_m$. De acordo com o algoritmo de Metropolis se ΔE_{nm} for negativo este deslocamento será aceito caso contrário a probabilidade de aceitação do deslocamento será:

$$P_{nm} = \exp(-\beta \Delta E_{nm}) \quad (2.3)$$

Quando ΔE_{nm} for positivo, um número aleatório entre 0 e 1 é sorteado, se este número for maior que P_{nm} o deslocamento não é aceito e o átomo continua em sua posição original, caso contrário ele é deslocado. Em geral as subrotinas computacionais geram o que na verdade pode ser chamado de número pseudo-aleatório

porque, depois de um certo período, a sequência de números gerados se repete. No entanto, se este período for grande o bastante isto não causa problemas.

Este procedimento de tentativa de deslocamento dos átomos é repetido até que o sistema entre em equilíbrio térmico. No equilíbrio térmico a energia do sistema flutua em torno de um valor médio. Neste trabalho usaremos freqüentemente o termo passo de MC, um passo de MC compreende a realização do procedimento descrito acima para todos os átomos do sistema estudado.

Cabem aqui algumas considerações a respeito do parâmetro δr_{max} , que determina o tamanho máximo do deslocamento tentativa do átomo. Se δr_{max} é muito pequeno geralmente uma grande fração dos deslocamentos é aceita. Entretanto estes deslocamentos são pequenos e portanto o espaço de fase do sistema é percorrido muito lentamente já que os estados consecutivos serão altamente correlacionados. Por outro lado se δr_{max} for muito grande geralmente serão rejeitados a grande maioria dos deslocamentos e novamente a exploração do espaço de fase do sistema será lenta.

Como em grande parte dos códigos computacionais que utilizam o algoritmo de Metropolis, implementamos no programa *SICOV* um ajuste automático de δr_{max} no qual este parâmetro é diminuído se a taxa de aceitação for inferior a 45 % e aumentado se ela for superior a 55 % .

Tendo em vista que o potencial interatômico utilizado neste trabalho é de curto alcance, no cálculo de ΔE_{nm} não é necessário calcular a energia de todos os átomos da caixa antes e depois do deslocamento. Basta calcular a energia do átomo em questão e dos átomos que estiverem a uma distância menor que S deste, onde S é a distância na qual o potencial interatômico torna-se nulo.

2.1.2 Monte Carlo isotérmico-isobárico

Uma das vantagens do método de MC é que ele pode ser facilmente adaptado para qualquer ensemble termodinâmico. Até aqui discutimos a aplicação deste método no ensemble canônico ou *NVT*, ou seja, no ensemble em que o número de partículas, o volume e a temperatura são constantes. Nesta seção vamos discutir este método em um ensemble em que o volume pode variar mas a pressão aplicada ao sistema permanece constante. A primeira simulação de MC em que se utilizava o ensemble isotérmico-isobárico (*NPT*) foi realizada por Wood [25] há quase 20 anos. Ele estudou um sistema de esferas e discos rígidos.

No ensemble *NPT* a cadeia de Markov é especificada da seguinte forma: a partir de um estado m em que os átomos encontram-se numa caixa de lado L_m um novo estado n é gerado pelo deslocamento aleatório de um átomo ou pela alteração aleatória do volume da caixa. O deslocamento dos átomos é feito de forma idêntica ao que foi descrito para o ensemble *NVT*. O novo comprimento da caixa L_n é

determinado pela expressão:

$$L_n = L_m + \delta L_{max}(2\epsilon - 1) \quad (2.4)$$

Na expressão 2.4, δL_{max} é a amplitude máxima de variação do comprimento da caixa e ϵ é um número pseudo-aleatório entre 0 e 1. δL_{max} é ajustado de forma similar ao que é feito para δr_{max} .

Uma vez que um novo estado n é produzido calcula-se a variação da energia livre de Gibbs dos sistema, ΔH_{nm} , dada por:

$$\Delta H_{nm} = \Delta E_{nm} + P(V_n - V_m) - \frac{N}{\beta} \ln \frac{V_n}{V_m} \quad (2.5)$$

onde P é a pressão aplicada ao sistema, V_α é o volume do sistema no estado α e N o número de átomos do sistema. Se ΔH_{nm} for negativo a modificação no tamanho da caixa será aceita caso contrário a probabilidade de aceitação da modificação será:

$$P_{nm} = \exp(-\beta \Delta H_{nm}) \quad (2.6)$$

2.1.3 Condições Periódicas de Contorno

Nesta subsecção discutiremos como as condições periódicas de contorno [26] são implementadas nas simulações de MC aqui realizadas. A caixa na qual encontram-se os átomos é repetida periodicamente através do espaço, logo esta caixa deve ser um poliedro que, quando empilhado, complete o espaço totalmente. Neste trabalho utilizamos caixas cúbicas ou octaédricas truncadas.

Durante a simulação, quando um átomo move-se na caixa central, sua imagem periódica em cada caixa vizinha move-se da mesma forma. Portanto, se um átomo da caixa central ultrapassar a fronteira desta uma de suas imagens entrará nela através da face oposta.

Consideremos agora como serão calculadas as contribuições para a energia potencial de um átomo que encontra-se próximo à fronteira da caixa. Para que a energia potencial deste átomo não seja típica de um átomo de superfície devemos utilizar a convenção da imagem mínima [27]. Como neste trabalho usamos um potencial interatômico de curto alcance procedemos da seguinte forma para calcular a energia potencial de um átomo A : definimos uma esfera de raio S centrada na posição do átomo A , onde S é o raio para o qual o potencial torna-se nulo. De acordo com a convenção da imagem mínima o átomo A deve interagir com os átomos internos à esfera de raio S , não importando se estes átomos se encontram na caixa central ou nas caixas-imagem vizinhas.

2.2 O Potencial Interatômico de Tersoff

O cálculo da energia total de um sistema de N átomos em função de suas coordenadas atômicas é um problema de grande interesse em física dos materiais. Este tipo de problema tem sido estudado com bastante sucesso através de métodos de primeiros princípios. No entanto, para o estudo de sistemas com um grande número de átomos ($N \geq 10^3$) ou sistemas onde é necessária a realização de médias estatísticas, cálculos de primeiros princípios não são factíveis atualmente.

Uma solução para este problema é a construção de potenciais interatômicos empíricos que forneçam a energia total de um conjunto de átomos como uma função matemática explícita das coordenadas destes átomos. Obviamente a determinação da energia a partir de potenciais empíricos não é tão precisa quanto a partir de cálculos de primeiros princípios. Entretanto, se estes potenciais forem construídos e utilizados com cuidado, pode-se obter resultados bastante satisfatórios.

A energia total de um sistema de muitos átomos pode ser descrita a partir de uma expansão do tipo.

$$E = \sum_i V_i(\vec{r}_i) + \sum_{i<j} V_2(\vec{r}_i, \vec{r}_j) + \sum_{i<j<k} V_3(\vec{r}_i, \vec{r}_j, \vec{r}_k) + \dots \quad (2.7)$$

onde \vec{r}_n é a posição do n -ésimo átomo. O primeiro termo da expressão 2.7 corresponde a um potencial externo, não sendo relevante neste trabalho, e V_m é chamado de potencial de m -corpos.

O segundo termo em 2.7 é o mais importante para descrever a interação interatômica. Um potencial é chamado de potencial de pares quando leva em consideração apenas o segundo termo da equação 2.7 desprezando os outros. Um potencial de pares bastante conhecido é o potencial de Morse, que é dado por:

$$V_2 = A \exp(-2\lambda r_{ij}) - B \exp(-\lambda r_{ij}) \quad (2.8)$$

onde r_{ij} é a distância entre os átomos i e j e A, B e λ são parâmetros que variam para cada átomo. Na expressão 2.8 o primeiro termo é repulsivo e deve-se à ortogonalização e o segundo termo é atrativo e é o responsável pelas ligações químicas.

Uma das propriedades dos potenciais de pares é que eles favorecem estruturas com empacotamento fechado e portanto não são convenientes para o estudo de materiais covalentes. Para a descrição de sistemas covalentes um primeiro passo bastante natural seria a inclusão do terceiro termo da equação 2.7. Na verdade isto foi realizado por alguns autores, destacando-se a proposta de Stillinger e Weber [28] cujo potencial tem levado a resultados bastante razoáveis.

Tersoff [29], no entanto, propôs alterações ao potencial de Morse para que interações de 3 corpos fossem incluídas de forma implícita. A principal destas alterações foi a adição de um termo, b_{ij} , que multiplica o termo B da equação 2.8. De acordo com este autor o termo b_{ij} deve depender dos ângulos de ligação entre átomos vizinhos, ou seja, $b_{ij} = b(\theta_{ijk})$.

Escolhemos o potencial de Tersoff para a realização deste trabalho, basicamente por dois motivos. Primeiramente porque este potencial já foi bastante testado para vários tipos de sistemas, incluindo semicondutores amorfos [29], com resultados muito bons. Além disso este potencial foi parametrizado para vários elementos químicos, a saber: Si, Ge, C [29], H [30], Al, Ga e As [31]. Apesar de utilizarmos neste trabalho apenas os potenciais do Ge e do Si acreditamos que é importante que o potencial escolhido tenha alguma versatilidade que pode ser fundamental em trabalhos futuros.

Neste trabalho utilizamos o potencial relatado por Tersoff na referência [29]. A energia total de um sistema é dada por:

$$E = \sum_i E_i = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V_{ij}, \quad (2.9)$$

$$V_{ij} = f_C(r_{ij}) [f_R(r_{ij}) + b_{ij} f_A(r_{ij})], \quad (2.10)$$

$$f_R(r) = A \exp(-\lambda r), \quad (2.11)$$

$$f_A(r) = -B \exp(-\mu r), \quad (2.12)$$

$$b_{ij} = (1 + \beta^n \xi_{ij}^n)^{-1/2n}, \quad (2.13)$$

$$\xi_{ij} = \sum_{k(\neq i,j)} f_C(r_{ik}) g(\theta_{ijk}), \quad (2.14)$$

$$g(\theta) = 1 + \frac{c^2}{d^2} - \frac{c^2}{d^2 + (h - \cos \theta)^2}, \quad (2.15)$$

$$f_C(r) = \begin{cases} 1, & r < R \\ \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \cos \left[\frac{\pi(r-R)}{(S-R)} \right], & R < r < S \\ 0, & r > S, \end{cases} \quad (2.16)$$

Nas equações 2.9 a 2.16 consideramos o caso de sistemas que possuem apenas um tipo de elemento químico que é o caso dos sistemas estudados neste trabalho. Na equação 2.14 θ_{ijk} é o ângulo formado pelas ligações do átomo i com o átomo j e do átomo i com o átomo k . Os parâmetros R e S determinam o alcance do potencial. Eles foram escolhidos arbitrariamente de tal forma que sejam consideradas apenas interações entre primeiros vizinhos. Os demais parâmetros foram todos ajustados de tal forma a reproduzir uma base de dados composta por propriedades do Si e

Tabela 2.1: *Parâmetros utilizados no Potencial Interatômico de Tersoff*

	Si	Ge
$A(\text{eV})$	1830.8	1769.0
$B(\text{eV})$	471.18	419.23
$\lambda(\text{\AA}^{-1})$	2.4799	2.4451
$\mu(\text{\AA}^{-1})$	1.7322	1.7047
β	1.1×10^{-6}	9.0166×10^{-6}
n	7.8734×10^{-1}	7.5627×10^{-1}
c	1.0039×10^5	1.0643×10^5
d	16.217	15.652
h	-5.9825×10^{-1}	-4.3884×10^{-1}
$R(\text{\AA})$	2.7	2.8
$S(\text{\AA})$	3.0	3.1

do Ge calculadas por métodos de primeiros-princípios. Esta base de dados incluiu a energia de coesão da molécula diatômica e do sólido na estrutura do diamante e nas estruturas sólidas hipotéticas cúbica simples, cúbica de face centrada, cúbica de corpo centrado e grafite, além da distância interatômica de equilíbrio e do módulo de compressibilidade da estrutura do diamante. Na tabela 2.1 todos os parâmetros utilizados são explicitados.

2.3 Teoria do Funcional da Densidade

Desta seção até o final deste capítulo vamos descrever os métodos

que utilizamos nos cálculos de primeiros-princípios. A teoria do funcional da densidade (DFT) descreve um sistema de muitos elétrons interagentes sujeitos a um potencial externo em termos da densidade eletrônica. Esta teoria foi formulada por Hohenberg, Kohn e Sham [32, 33] e pode ser considerada como uma extensão da teoria de Thomas e Fermi [34], já que a densidade eletrônica é fundamental em ambas.

A justificativa formal para a DFT vem do teorema de Hohenberg-Kohn, que em sua formulação original é aplicável ao estado fundamental de um sistema de partículas que obedecem à estatística de Fermi-Dirac em um potencial externo. O

teorema diz que:

(i) *A densidade como variável básica* - A energia do estado fundamental de um sistema de elétrons sob a influência de um campo externo é um funcional único da densidade eletrônica.

(ii) *O Princípio variacional* - O funcional a que nos referimos em (i) tem seu valor mínimo para a densidade correta do estado fundamental, considerando-se a conservação do número de partículas do sistema.

O funcional da energia do estado fundamental pode ser escrito como:

$$E[n] = \int v_{ext}(\vec{r})n(\vec{r})d^3\vec{r} + F[n] \quad (2.17)$$

Em 2.17 v_{ext} é o potencial externo, o qual é também um funcional único da densidade eletrônica $n(\vec{r})$, a menos de uma constante aditiva. Neste trabalho v_{ext} é o potencial exercido pelos núcleos e pelos elétrons do caroço nos elétrons de valência e utilizamos os pseudopotenciais descritos na seção

2.4 para este termo. O funcional $F[n]$ inclui a energia cinética dos elétrons e todos os termos de interação intereletrônica. A forma exata deste funcional é desconhecida. Mas ele pode ser definido da seguinte forma:

$$F[n] = \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r}d^3\vec{r}' + T_s[n] + E_{XC}[n] \quad (2.18)$$

Em 2.18 utilizamos o sistema de unidades de Hartree, que será utilizado nesta seção e nas próximas seções deste capítulo. O primeiro termo do lado direito de 2.18 é devido à interação de Coulomb entre os elétrons e é chamado de energia de Hartree. $T_s[n]$ é a energia cinética de um sistema de elétrons não interagentes com densidade $n(\vec{r})$, e E_{XC} é, por definição, a energia de correlação e troca. É importante notar que além das contribuições de correlação e troca em E_{XC} , há também alguma contribuição devida à energia cinética dos elétrons já que o termo T_s representa apenas a parte da energia cinética devida a um sistema de elétrons não interagentes. Em 2.18 o problema do desconhecimento da forma exata de $F[n]$ não foi resolvido, mas apenas redefinido, já que a forma exata do funcional E_{XC} também não é conhecida.

A energia do estado fundamental é obtida minimizando-se $E[n]$ com respeito a densidade eletrônica, com o vínculo de conservação do número total de elétrons, dado por:

$$\int n(\vec{r})d^3\vec{r} = N \quad (2.19)$$

onde N é o número de elétrons. Portanto, teremos a seguinte equação variacional:

$$\delta\{E[n] - \epsilon \int n(\vec{r}) d^3\vec{r}\} = 0, \quad (2.20)$$

na qual o multiplicador de Lagrange ϵ é introduzido devido ao vínculo 2.19. A partir das equações 2.17, 2.18 e 2.20 podemos escrever:

$$v_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r}' + \frac{\delta E_{XC}[n]}{\delta n(\vec{r})} + \frac{\delta T_s[n]}{\delta n(\vec{r})} = \epsilon \quad (2.21)$$

Aqui $\delta A/\delta n$ representa a derivada funcional da função A em relação à densidade. Convencionalmente, ao se estudar um sistema de N elétrons adota-se o formalismo de uma partícula no qual um sistema é descrito por orbitais $\psi_i(\vec{r})$. Estes orbitais são preenchidos com dois elétrons cada, em ordem crescente de suas energias, de tal forma que a densidade eletrônica será:

$$n(\vec{r}) = 2 \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (2.22)$$

Substituindo 2.22 em 2.20 chegamos ao seguinte conjunto de equações de uma partícula:

$$\left\{-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{efet}[n]\right\}\psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i\psi_i(\vec{r}), \quad i = 1 \dots N \quad (2.23)$$

Em 2.23 ϵ_i são os autoestados de uma partícula relacionados com os orbitais ψ_i e o potencial efetivo v_{efet} é dado por:

$$v_{efet}(\vec{r}) = v_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r}' + \frac{\delta E_{XC}[n]}{\delta n(\vec{r})} \quad (2.24)$$

As equações 2.23 são chamadas de equações de Kohn-Sham (KS). Note que v_{efet} depende da densidade eletrônica, a qual só pode ser determinada em 2.22 se as equações de KS forem resolvidas. Logo as equações de KS devem ser resolvidas auto-consistentemente. Para que as equações de KS sejam resolvidas é necessário que seja adotada alguma forma explícita para $E_{XC}[n]$. Neste trabalho adotamos a aproximação da densidade local (LDA), na qual:

$$E_{XC} = \int \epsilon_{XC}(n(\vec{r}))n(\vec{r})d^3\vec{r} \quad (2.25)$$

onde $\epsilon_{XC}(n)$ é a densidade de energia de correlação e troca de um gás de elétrons interagentes com densidade uniforme n . Esta aproximação é chamada LDA porque ϵ_{XC} num ponto \vec{r} depende da densidade eletrônica apenas neste ponto.

Vários autores têm apresentado fórmulas explícitas para a determinação de ϵ_{XC} . Kohn e Sham, em seu trabalho original [33], propuseram que apenas o termo de troca fosse levado em conta já que ele deveria ser predominante. Teríamos:

$$\epsilon_{XC}(n) = \epsilon_X(n) = -0.4582/r_s \quad (2.26)$$

onde r_s é o raio de Wigner-Seitz dado por: $r_s = (3/4\pi n)^{1/3}$.

Neste trabalho utilizamos:

$$\epsilon_{XC}(n) = \epsilon_X(n) + \epsilon_C(n) \quad (2.27)$$

onde $\epsilon_X(n)$ é dado por 2.26 e para $\epsilon_C(n)$ utilizamos a forma parametrizada por Perdew e Zunger [35] a partir de simulações de Monte-Carlo quântico de um gás homogêneo de elétrons interagentes realizadas por Ceperley e Alder[36]. De acordo com [35] temos:

$$\epsilon_C(n) = \begin{cases} -0.1423/(1 + 1.0529r_s^{1/2} + 0.334r_s), & r_s \geq 1 \\ -0.048 + 0.0311 \ln r_s - 0.0116r_s + 0.002r_s \ln r_s, & r_s < 1 \end{cases} \quad (2.28)$$

2.4 O Método dos Pseudopotenciais

Nesta seção vamos discutir como trataremos a interação de uma nuvem eletrônica com o potencial formado pelos núcleos de um agregado de núcleos. Todos os conceitos aqui apresentados se aplicam a qualquer agregado de átomos, no entanto utilizaremos simplesmente o termo *sólido* para nos referir a estes agregados, já que neste trabalho estamos interessados apenas neste tipo de sistema.

Em um sólido, geralmente, podemos dividir os elétrons em duas classes distintas. Os elétrons do caroço¹ e os elétrons de valência. Os elétrons do caroço são elétrons que ocupam camadas completas nos átomos isolados e que no sólido permanecem localizados em torno do átomo. Os elétrons de valência, que a nível atômico pertencem a camadas parcialmente completas são geralmente os mais importantes para a determinação das ligações químicas nos sólidos. Esta divisão freqüentemente não é trivial de ser feita já que muitas vezes as funções de onda de elétrons de camadas atômicas completas sobrepõem-se consideravelmente às funções de onda de elétrons

¹O caroço é formado pelo núcleo atômico mais os elétrons que ocupam os orbitais mais internos. Neste trabalho consideramos como elétrons do caroço para o átomo de N os elétrons do orbital 1s, para os átomos do Si e do P os elétrons dos orbitais 1s, 2s e 2p e para os átomos de Ge e As os elétrons dos orbitais 1s, 2s, 2p, 3s, 3p e 3d.

provenientes de camadas atômicas incompletas. No entanto neste trabalho estudamos sistemas cujos átomos não apresentam problemas quanto à classificação dos elétrons como de valência ou de caroço.

Por outro lado, é muito difícil descrever as funções de onda com expansões de ondas planas nas regiões dos caroços porque nestas regiões estas funções geralmente apresentam uma grande quantidade de nós.

O objetivo do método dos pseudopotenciais (MPP) é a construção de potenciais que, para os elétrons de valência, tenham como soluções da equação de Schrödinger pseudofunções de onda cujas características sejam as mais parecidas possíveis com as funções de onda reais nas regiões do sólido ou da molécula em que ocorrem as ligações químicas. Neste sentido o primeiro pseudopotencial a aparecer na literatura foi proposto por Phillips e Kleinman (PK) [37] tendo por base o método das ondas planas ortogonalizadas (OPW) de Herring [38]. Nesta seção discutiremos alguns conceitos básicos relacionados com o MPP e apresentaremos o pseudopotencial que utilizamos neste trabalho.

Seja $|\psi\rangle$ a função de onda de um elétron em um sólido. Estes elétrons obedecem uma equação de Schrödinger do tipo:

$$H|\psi\rangle = (T + V)|\psi\rangle = \epsilon|\psi\rangle \quad (2.29)$$

onde, T é o operador de energia cinética e V é o potencial efetivo de campo médio. Vamos agora descrever o estado de um elétron de valência como:

$$|\psi\rangle_v = |\varphi\rangle - \sum_c |c\rangle\langle c|\varphi\rangle \quad (2.30)$$

onde, $|\varphi\rangle$ é uma pseudofunção de onda suave e $|c\rangle$ é a função de onda de um estado do caroço. Substituindo 2.30 em 2.29 teremos:

$$T|\varphi\rangle + V^{PK}|\varphi\rangle = \epsilon|\varphi\rangle \quad (2.31)$$

onde o termo V^{PK} é o chamado pseudopotencial de PK, que é uma combinação do potencial real, V , com um termo proveniente da ortogonalização :

$$V^{PK} = V + \sum_c (\epsilon - \epsilon_c)|c\rangle\langle c| \quad (2.32)$$

Notamos em 2.31 que, para os elétrons de valência, os autovalores da Hamiltoniana com o potencial real são idênticos aos autovalores da Hamiltoniana com pseudopotencial. Já em 2.32 fica claro que V^{PK} é mais suave que V porque o segundo termo do lado direito desta equação é repulsivo.

As equações 2.31 e 2.32 são bastante úteis para a introdução do problema dos pseudopotenciais mas seu uso prático é difícil pelo fato da existência do chamado

buraco de ortogonalização. Se multiplicarmos 2.30 por $\langle \psi |$ e $\langle \varphi |$, respectivamente, teremos duas equações que combinadas levarão a:

$$\langle \psi | \psi \rangle = \langle \varphi | \varphi \rangle - \sum_c | \langle \varphi | c \rangle |^2 \quad (2.33)$$

O segundo termo do lado direito da expressão acima é o buraco de ortogonalização. Portanto, de acordo com 2.33 não é possível ortogonalizar simultaneamente $|\psi\rangle$ e $|\varphi\rangle$ e conseqüentemente não é possível tornar a pseudofunção de onda igual à função de onda real na região de valência. Outro problema é que os pseudopotenciais de PK são geralmente muito repulsivos próximo da origem o que é bastante indesejável.

Em 1979 Hamann, Schlüter e Chiang (HSC) [39] propuseram um pseudopotencial de primeiros-princípios que resolvia simultaneamente os dois problemas apresentados pelo pseudopotencial de PK. Bachelet, Hamann e Schlüter (BHS) [40] propuseram posteriormente algumas pequenas modificações ao esquema de HSC. Neste trabalho utilizamos os pseudopotenciais de BHS. No entanto, vamos descrever aqui a construção de pseudopotenciais segundo o trabalho original de HSC. Eles partiram da premissa que um pseudopotencial deveria ter as seguintes propriedades:

1. Para uma configuração atômica escolhida que chamaremos de protótipo, os autovalores dos estados de valência do átomo descrito pelo pseudopotencial (pseudo-átomo) e do átomo descrito pelo potencial real (átomo real) devem ser iguais.
2. As funções de onda dos estados de valência do pseudo-átomo e do átomo real devem ser iguais para r maior que um raio de corte a ser escolhido, r_c .
3. As integrais de 0 a r das densidades eletrônicas do pseudo-átomo e do átomo real devem ser iguais para $r > r_c$.
4. As derivadas logarítmicas das funções de onda do pseudo-átomo e do átomo real e suas primeiras derivadas com relação a energia devem ser iguais para $r > r_c$.

A propriedade 3 garante, pelo teorema de Gauss, que o potencial eletrostático fora da esfera de raio r_c será idêntico para o pseudo-átomo e para o átomo real, e a propriedade 4 garante que as propriedades de espalhamento do pseudo-átomo e do átomo real serão reproduzidas com erro mínimo nas regiões de energia de interesse. Portanto estas duas propriedades são fundamentais para que o pseudopotencial construído seja transferível.

HSC propuseram a seguinte prescrição para a construção dos pseudopotenciais. Inicialmente um cálculo atômico *ab initio* com todos os elétrons é realizado. Deste cálculo será utilizado o potencial $V(r)$ e $u_l(r)$, definido como r multiplicado pela função de onda de valência de momento angular l . Então o seguinte potencial é formado:

$$V_{1l}^{ps}(r) = [1 - f(r/r_{cl})]V(r) + c_l f(r/r_{cl}) \quad (2.34)$$

Em 2.34 $f(x)$ é uma função de corte que vai a 1 quando x vai a zero, vai a 0 quando x vai a ∞ , e cai abruptamente em $x \sim 1$; r_{cl} é o raio de corte; e c_l é um parâmetro ajustado de tal forma que a solução sem nó ω_{1l} da equação de Schrödinger na qual o potencial é V_{1l}^{ps} tenha energia igual ao autovalor real ϵ_l . Com isto a propriedade 1 é satisfeita e a 2 é satisfeita a menos de uma constante multiplicativa.

Para satisfazer as propriedades 2 e 3 modifica-se ω_{1l} para:

$$\omega_{2l}(r) = \lambda_l[\omega_{1l}(r) + \delta_l g_l(r/r_{cl})] \quad (2.35)$$

onde, $\lambda_l = u_l/\omega_{1l}|_{r>r_{cl}}$, $g_l(x)$ é uma função de corte que comporta-se como x^{l+1} para x pequeno e vai a zero para $x > 1$ e δ_l é a menor solução da equação quadrática resultante da condição de que ω_{2l} seja normalizada.

Invertendo-se a equação radial de Schrödinger, com ω_{2l} como solução, obtém-se o pseudopotencial V_{2l}^{ps} . O pseudopotencial que será efetivamente utilizado no sólido é V_{2l}^{ps} menos as contribuições de correlação e troca e das interações de Coulomb. A propriedade 4 é então checada *a posteriori*, ou seja, os pseudopotenciais são construídos e posteriormente verifica-se se as derivadas logarítmicas da pseudofunção e da função real são semelhantes na região de energia de interesse.

Kleinman e Bylander (KB) [41] sugeriram uma modificação que pode se aplicar aos pseudopotenciais de BHS. Os pseudopotencias de BHS podem ser chamados de semi-locais porque eles dependem do momento angular l mas não dependem de $|\vec{r}|$ e $|\vec{r}'|$ separadamente. Geralmente o pseudopotencial de BHS pode ser dividido em uma parte local e uma parte semi-local, como:

$$V_l^{ion} = V_{local} + \delta V_{sl,l}^{ion} \quad (2.36)$$

Onde o potencial local, V_{local} , é escolhido de tal forma que os termos semi-locais sejam tão pequenos quanto possível. KB definiram um pseudopotencial verdadeiramente não-local (tnl) como:

$$\delta V_{tnl}(\vec{r}, \vec{r}') = \sum_{lm} \delta V_{sl,l}^{ion}(r) R_l^{ps}(r) Y_{lm}(\hat{r}) \langle \delta V_{sl,l} \rangle^{-1} Y_{lm}^*(\hat{r}') R_l^{ps}(r') \delta V_{sl,l}^{ion}(r') \quad (2.37)$$

Tabela 2.2: Raios de corte utilizados na construção dos pseudopotenciais e estados excitados utilizados para a determinação dos pseudopotenciais com momento angular 2.

	r_{cl}			configurações
	l=0	l=1	l=2	
Nitrogênio	1.088	0.622	1.637	$s^1 p^{1.75} d^{0.25}$
Silício	1.843	2.780	2.227	$s^1 p^{0.75} d^{0.25}$
Fósforo	1.638	2.354	1.885	$s^{1.25} p^{1.75} d^{0.25}$
Germânio	2.519	2.378	2.986	$s^1 p^{0.75} d^{0.5}$
Arsênio	2.048	2.196	2.626	$s^1 p^{1.75} d^{0.25}$

Onde a constante de normalização é dada por:

$$\langle \delta V_{sl,l} \rangle = \int d^3r R_l^{ps}(r) Y_{lm}^*(\hat{r}) \delta V_{sl,l}^{ion}(r) Y_{lm}(\hat{r}) R_l^{ps}(r) \quad (2.38)$$

Se o segundo termo do lado direito de 2.36 é substituído por δV_{tnl} o pseudopotencial passa a ter uma expressão mais complicada no espaço real mas isto leva a uma simplificação do cálculo no espaço recíproco.

Neste trabalho consideramos sempre a componente de momento angular $l = 2$ (orbital d) como local. Os raios de corte, r_{cl} , da tabela 2.2 são utilizados. Estes valores foram propostos por Stumpf *et al* [42] a partir de um estudo sistemático para vários átomos da TP. Em particular a utilização dos valores da tabela 2.2 evita o surgimento dos chamados estados fantasmas [43] que aparecem para o pseudopotencial do Ge, por exemplo, quando construído com os raios de corte propostos por BHS.

Para a obtenção de pseudopotenciais mais transferíveis algumas vezes é necessário que o cálculo com todos elétrons seja feito com uma configuração diferente do estado fundamental. Para os átomos que utilizamos neste trabalho isto deve ser feito para a obtenção das componentes $l = 2$ dos pseudopotenciais. Na coluna à direita da tabela 2.2 são apresentadas as configurações que utilizamos.

2.5 As Equações de Kohn-Sham e a Energia Total no Espaço Recíproco

Nesta seção vamos discutir como os formalismos da teoria do funcional densidade e do método dos pseudopotenciais são utilizados no espaço recíproco ou espaço dos momentos. A discussão aqui apresentada se baseia na relatada na referência [44]. Inicialmente as funções de onda de uma partícula são expandidas em uma somatória de ondas planas, como:

$$\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{n,\vec{k}}(\vec{G}) \exp[i(\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{r}] \quad (2.39)$$

Na expressão 2.39, os \vec{k} 's representam os pontos da Zona de Brillouin (ZB), os \vec{G} 's os pontos da rede recíproca e os n 's representam os diferentes orbitais em um mesmo ponto \vec{k} . Tomando as transformadas de Fourier das equações de KS no espaço real (expressão 2.23), chegamos ao seguinte conjunto de equações lineares para os coeficientes $C_{n,\vec{k}}(\vec{G})$.

$$\left[\frac{1}{2}(\vec{k} + \vec{G})^2 - \epsilon_n(\vec{k}) \right] C_{n,\vec{k}}(\vec{G}) + \sum_{\vec{G}'} V_{efet.}(\vec{k} + \vec{G}, \vec{k} + \vec{G}') C_{n,\vec{k}}(\vec{G}') = 0 \quad (2.40)$$

Onde,

$$V_{efet.}(\vec{k} + \vec{G}, \vec{k} + \vec{G}') = V^{ps}(\vec{k} + \vec{G}, \vec{k} + \vec{G}') + V_H(\vec{G} - \vec{G}') + V_{XC}(\vec{G} - \vec{G}') \quad (2.41)$$

Com

$$V^{ps}(\vec{k} + \vec{G}, \vec{k} + \vec{G}') = \sum_j S_j(\vec{G} - \vec{G}') * \left[V_{loc,j}(\vec{G} - \vec{G}') + \sum_l \Delta V_{l,j}(\vec{k} + \vec{G}, \vec{k} + \vec{G}') \right] \quad (2.42)$$

$$V_{loc,j}(\vec{G} - \vec{G}') = \frac{1}{\Omega_{at}} \int_{\Omega} \exp[-i(\vec{G} - \vec{G}') \cdot \vec{r}] V_{loc,j}(\vec{r}) d^3 \vec{r} \quad (2.43)$$

$$S_j(\vec{G} - \vec{G}') = \frac{\Omega_{at}}{\Omega_c} \exp[-i(\vec{G} - \vec{G}') \cdot \vec{t}^{(j)}] \quad (2.44)$$

$$\Delta V_{l,j}(\vec{k} + \vec{G}, \vec{k} + \vec{G}') = \frac{1}{\Omega_{at}} \int_{\Omega} \exp[-i(\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{r}] * \Delta V_{l,j}(\vec{r}) P_l \exp[-i(\vec{k} + \vec{G}') \cdot \vec{r}] d^3 \vec{r} \quad (2.45)$$

onde Ω_c é o volume da célula unitária, Ω_{at} é o volume por átomo, $\vec{t}^{(j)}$ são vetores da rede de Bravais e o termo do pseudopotencial, V^{ps} , é dividido em um termo local e um termo não local.

Neste trabalho chamaremos de energia total, E_{total} , a diferença entre a energia do sistema ligado e a energia de um sistema formado pelos caroços iônicos e os elétrons de valência infinitamente separados. Esta energia é:

$$E_{total} = E[n] + E_{CC} \quad (2.46)$$

onde $E[n]$ é a expressão 2.17 com v_{ext} sendo a soma dos pseudopotenciais iônicos e E_{CC} é a energia de interação de Coulomb entre os caroços, dada por:

$$E_{CC} = \frac{1}{2} \sum_{\vec{R}, j, \vec{R}', j'} \frac{Z_j Z_{j'}}{|\vec{R} + \vec{t}^{(j)} - \vec{R}' + \vec{t}^{(j')}|} \quad (2.47)$$

A expressão 2.47 é válida para caroços iônicos esfericamente simétricos que não se sobrepõem uns aos outros. No espaço recíproco E_{total} será:

$$E_{total} = E_{cin} + E_H + E_{XC} + E_{eC} + E_{CC} \quad (2.48)$$

$$E_{cin} = \Omega \sum_{n, \vec{k}, \vec{G}} |C_{n, \vec{k}}(\vec{G})|^2 \frac{1}{2} (\vec{k} + \vec{G})^2 \quad (2.49)$$

$$E_H = \frac{1}{2} \sum_{\vec{G}} V_H(\vec{G}) n^*(\vec{G}) \quad (2.50)$$

$$E_{XC} = \Omega \sum_{\vec{G}} \epsilon_{XC}(\vec{G}) n^*(\vec{G}) \quad (2.51)$$

$$\begin{aligned} E_{eC} &= \Omega \sum_{\vec{G}} n^*(\vec{G}) \sum_j S_j(\vec{G}) V_{loc, j}(\vec{G}) + \\ &\quad \Omega \sum_{n, \vec{k}, \vec{G}, \vec{G}'} C_{n, \vec{k}}^*(\vec{G}) C_{n, \vec{k}}(\vec{G}') \sum_j S_j(\vec{G} - \vec{G}') * \\ &\quad * \sum_l \Delta V_{l, j}(\vec{k} + \vec{G}, \vec{k} + \vec{G}') \end{aligned} \quad (2.52)$$

onde

$$n(\vec{G}) = \sum_{n, \vec{k}, \vec{G}''} C_{n, \vec{k}}^*(\vec{G}'') C_{n, \vec{k}}(\vec{G}'' + \vec{G}) \quad (2.53)$$

Os termos E_{eC} , E_H e E_{CC} divergem em $\vec{G} = 0$ devido ao longo alcance da interação de Coulomb. Para discutir como estas divergências são tratadas vamos

chamar o primeiro termo do lado direito de 2.52 de E_{eC}^L . Note que o segundo termo não diverge já que por construção a cauda de Coulomb do pseudopotencial aparece apenas no termo local deste. Vamos escrever E_{eC}^L como:

$$E_{eC}^L = PF + E_{eC}^{Coul} \quad (2.54)$$

$$E_{eC}^{Coul} = \int_{\Omega} n(\vec{r}) \sum_{\vec{R},j} \frac{-Z_j}{|\vec{r} - \vec{R} - \vec{t}(j)|} d^3\vec{r} \quad (2.55)$$

Nas expressões acima E_{eC}^{Coul} é a cauda de Coulomb e PF é a parte finita que resta. A soma de $E_{eC}^{Coul} + E_H + E_{CC}$ é a energia eletrostática, E_{elet} , de uma rede de íons pontuais j com carga $-Z_j$ em uma distribuição periódica de elétrons $n(\vec{r})$ neutralizante. De acordo com a teoria eletrostática [45]:

$$E_{elet} = \frac{1}{8\pi} \int_{\Omega} |\vec{E}(\vec{r})|^2 d^3\vec{r} \quad (2.56)$$

onde $\vec{E}(\vec{r})$ é o campo elétrico produzido por esta distribuição de carga. Este sistema pode ser dividido em dois: o sistema I composto pelo arranjo dos íons positivos em um fundo uniforme neutralizante de cargas negativas e o sistema II composto pela distribuição de elétrons $n(\vec{r})$ em um fundo uniforme neutralizante de cargas positivas. A energia eletrostática do sistema I é:

$$\begin{aligned} E_{elet}^I &= \frac{1}{2} \sum_{\vec{R},j,\vec{R}',j'} \frac{Z_j Z_{j'}}{|\vec{R} + \vec{t}(j) - \vec{R}' + \vec{t}(j')|} - \sum_{\vec{R},j} \int_{\Omega} \frac{Z_j n_0^-}{|\vec{r} - \vec{R} - \vec{t}(j)|} d^3\vec{r} \\ &+ \frac{1}{2} \int_{\Omega} \int_{\Omega} \frac{(n_0^-)^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r} d^3\vec{r}' \end{aligned} \quad (2.57)$$

Onde n_0^- é a densidade do fundo uniforme. E_{elet}^I é relacionado à energia de Ewald[46], γ_{Ewald} , por $E_{elet}^I = (\Omega/\Omega_{at})\gamma_{Ewald}$ e portanto pode ser determinado por técnicas que convergem rapidamente.

Por outro lado devemos fazer com que os campos elétricos dos sistemas I e II sejam ambos iguais a zero para $\vec{G} = 0$. O que é equivalente a fazer com que a média para a célula dos campos elétricos relacionados aos sistemas I e II sejam nulas. E portanto concluímos que devemos substituir $E_{eC}^{Coul} + E_H + E_{CC}$ por $E'_{eC}{}^{Coul} + E'_H + E'_{CC}$, onde $E'_{CC} = E'_{elet}$, dado pela expressão 2.57, e o apóstrofo nos outros dois termos indica que o termo em $\vec{G} = 0$ destes será tomado como nulo.

Resta discutir o termo em $\vec{G} = 0$ em PF (2.54). De 2.52, 2.54 e 2.55 e considerando a neutralidade do sistema temos que para $\vec{G} = 0$ este termo será:

$$\frac{\Omega}{\Omega_c} \sum_j \alpha_j \sum_j Z_j \quad (2.58)$$

onde

$$\alpha_j = \frac{1}{\Omega_c} \int_{\Omega} (V_{loc,j}(r) + Z_j) d^3\vec{r} \quad (2.59)$$

Logo a energia total pode ser escrita por uma soma de termos individualmente finitos como:

$$E_{total} = E_{cin} + E'_H + E_{XC} + E'_{eC} + \frac{\Omega_c}{\Omega_{at}} \lambda_{Ewald} + \sum_j \alpha_j \sum_j Z_j \quad (2.60)$$

Na expressão acima todos os termos foram divididos pelo número de células do cristal e portanto E_{total} refere-se a energia de uma célula unitária.

Até aqui supusemos a neutralidade da célula unitária. Desse modo seria esperado que não fosse possível tratar sistemas não neutros através da repetição periódica de infinitas células unitárias, já que haveria uma repulsão de Coulomb infinita entre as células que levaria a uma energia total divergente. No entanto, ao usar o formalismo descrito acima, esta divergência não ocorre, já que os termos em $\vec{G} = 0$ são omitidos. Quando isto é feito é como se, por exemplo, para uma célula unitária com carga líquida igual a +1, fosse introduzida uma densidade de carga uniforme de fundo, com carga total igual a -1. Portanto, ao estudar sistemas carregados, introduzimos um erro em nossos resultados relacionado com este fundo neutralizante. Este erro será maior quanto maior for a carga líquida do sistema e quanto menor for a célula unitária.

Para finalizar esta seção faremos mais algumas considerações técnicas. Inicialmente vamos definir o termo "Energia de corte para a expansão da função de onda em uma base de ondas planas", E_{cut} . Nesta seção tomamos todas as somatórias em \vec{G} como sendo infinitas. Porém é óbvio que elas devem ser truncadas em algum lugar para que os cálculos sejam factíveis. Ocorre que a quantidade de termos necessários nestas somatórias para se obter uma certa precisão nos cálculos depende, por exemplo, do volume da célula unitária. Para se evitar este tipo de problema é que o tamanho da expansão é definido por E_{cut} , que é a energia cinética relacionada ao último termo em \vec{G} que vai ser considerado nas somatórias, ou seja, $E_{cut} = (1/2)(\vec{k} + \vec{G}_{max})^2$. Pode-se estimar o número de ondas planas (N_{OP}) que vão ser tomadas para um determinado E_{cut} por:

$$N_{OP} \approx \frac{\Omega_c (2E_{cut})^{3/2}}{6\pi^2} \quad (2.61)$$

Outra somatória, formalmente infinita, devendo ser truncada, é a dos pontos da ZB: os \vec{k} 's. Em sistemas com alta simetria freqüentemente são utilizados os pontos de Chadi-Cohen (CC) [47] ou outros equivalentes para realizar esta somatória. Resumidamente CC propõem a utilização de apenas alguns pontos da ZB que devido à simetria representam um número maior de pontos. Outra possibilidade é considerar apenas a origem da ZB, $\vec{k} = (0, 0, 0)$, chamado de ponto Γ . Esta aproximação não tem uma justificativa formal elegante como a dos pontos de CC mas tem levado a bons resultados principalmente para células unitárias de tamanho significativo (> 30 átomos). Neste trabalho os sistemas com os quais vamos lidar não tem simetria de grupo pontual e portanto a utilização de pontos especiais como os de CC é inviável. Todos os cálculos são realizados tomando apenas o ponto Γ para representar a ZB.

2.6 A Dinâmica Molecular de Car e Parrinello

Na seção 2.5 mostramos que o problema da determinação da estrutura eletrônica e da energia total de um sistema composto por vários elétrons no campo produzido por um aglomerado de íons pode ser resolvido através da solução autoconsistente de um conjunto de equações lineares dado pela expressão 2.40. A forma mais convencional para a solução deste tipo de equação é através de diagonalização de matrizes. Na maioria dos sistemas de interesse neste trabalho teremos matrizes com cerca de 10^3 elementos e em alguns casos chegaremos a 10^4 elementos. Portanto usaremos o procedimento proposto por Car e Parrinello (CP)[19] para evitar a diagonalização de matrizes, que em geral, é muito mais rápido para matrizes deste tamanho.

O formalismo proposto por CP unifica a solução do problema eletrônico e da dinâmica dos núcleos ou íons num só formalismo. Inicialmente o Lagrangeano a seguir é considerado:

$$L = 2 \sum_i^{oc} \int \frac{1}{2} \mu_i |\dot{\psi}_i(\vec{r})|^2 + \frac{1}{2} \sum_I M_I \dot{R}_I^2 - E[\psi_i, R_I] + \\ + 2 \sum_{ij} \Lambda_{ij} \left(\int \psi_i^*(\vec{r}) \psi_j(\vec{r}) d\vec{r} - \delta_{ij} \right), \quad (2.62)$$

onde M_I e R_I são a massa e a posição do íon I , μ_i é um parâmetro fictício chamado de massa da função de onda eletrônica, $E[\psi_i, R_I]$ é a energia total do sistema e Λ_{ij} são multiplicadores de Lagrange usados para impor que as funções de onda sejam ortogonalizadas. Aplicando as equações de Lagrange ao Lagrangeano acima obtém-se as seguintes equações :

$$\mu\ddot{\psi}_i(\vec{r}, t) = -\frac{1}{2} \frac{\delta E}{\delta \psi_i^*(\vec{r}, t)} + \sum_j \Lambda_{ij} \psi_j(\vec{r}, t) \quad (2.63)$$

$$M_I \ddot{R}_i = \frac{-\partial E}{\partial R_I(t)} \quad (2.64)$$

As equações acima permitem que a estrutura eletrônica e a dinâmica dos íons de um sistema sejam determinados simultaneamente. Neste trabalho utilizamos este formalismo apenas para a determinação da estrutura eletrônica, ou seja, utilizamos apenas a expressão 2.63. É possível mostrar que quando o lado esquerdo de 2.63 é zero temos exatamente as equações de KS desde que seja feita uma transformação unitária adequada. Portanto se conseguirmos criar uma situação na qual $\ddot{\psi}_i$ seja nulo para qualquer i teremos solucionado as equações de KS sem a realização de diagonalização de matrizes. Isto é possível se as equações são transformadas em equações dinâmicas dissipativas. Se isto é feito o problema numérico passa a ser a integração de equações de movimento que geralmente pode ser resolvido com métodos de recorrência.

2.7 As Forças de Hellmann-Feynman

Neste trabalho várias vezes teremos que resolver o problema de dado uma determinada estrutura atômica saber se esta corresponde a um mínimo de energia. Uma forma de obter este mínimo seria calcular a energia nas coordenadas dadas e para várias configurações próximas de tal forma que teríamos uma superfície de energia. No entanto construir superfícies de energia para sistemas com muitos graus de liberdade utilizando métodos *ab initio* para o cálculo da energia é impraticável.

O Teorema de Hellmann-Feynman [48] abre a possibilidade de que dada uma configuração atômica possamos calcular não apenas a energia total equivalente mas também as forças em cada átomo sem que seja necessário um excessivo esforço computacional. Seja λ uma das coordenadas de um dos íons do sistema, a força neste íon na direção da coordenada λ será:

$$f_\lambda = \frac{-\partial E}{\partial \lambda} = \frac{-\partial}{\partial \lambda} \int \psi^* H \psi d^3 \vec{r} \quad (2.65)$$

Já que ψ depende de λ , a integral no último termo da expressão acima deve ser escrita como:

$$\int \psi^* \frac{\partial H}{\partial \lambda} \psi d^3 \vec{r} + \int \frac{\partial \psi^*}{\partial \lambda} H \psi d^3 \vec{r} + \int \psi^* H \frac{\partial \psi}{\partial \lambda} d^3 \vec{r} \quad (2.66)$$

Levando em conta os fatos de que o operador H é auto-adjunto e que as autofunções ψ são ortonormais pode-se mostrar que os dois últimos termos de 2.66 se cancelam e portanto:

$$f_\lambda = - \int \psi^* \frac{\partial H}{\partial \lambda} \psi d^3 \vec{r} \quad (2.67)$$

Ou seja, é possível construir um operador dado pela derivada parcial da Hamiltoniana em relação a cada uma das coordenadas atômicas que determinará a força naquele átomo e naquela direção .

dos pelo número de células do cristal e portanto E_{total} refere-se a energia de uma célula unitária.

Até aqui supusemos a neutralidade da célula unitária. Desse modo seria esperado que não fosse possível tratar sistemas não neutros através da repetição periódica de infinitas células unitárias, já que haveria uma repulsão de Coulomb infinita entre as células que levaria a uma energia total divergente. No entanto, ao usar o formalismo descrito acima, esta divergência não ocorre, já que os termos em $\vec{G} = 0$ são omitidos. Quando isto é feito é como se, por exemplo, para uma célula unitária com carga líquida igual a +1, fosse introduzida uma densidade de carga uniforme de fundo, com carga total igual a -1. Portanto, ao estudar sistemas carregados, introduzimos um erro em nossos resultados relacionado com este fundo neutralizante. Este erro será maior quanto maior for a carga líquida do sistema e quanto menor for a célula unitária.

Para finalizar esta seção faremos mais algumas considerações técnicas. Inicialmente vamos definir o termo "Energia de corte para a expansão da função de onda em uma base de ondas planas", E_{cut} . Nesta seção tomamos todas as somatórias em \vec{G} como sendo infinitas. Porém é óbvio que elas devem ser truncadas em algum lugar para que os cálculos sejam factíveis. Ocorre que a quantidade de termos necessários nestas somatórias para se obter uma certa precisão nos cálculos depende, por exemplo, do volume da célula unitária. Para se evitar este tipo de problema é que o tamanho da expansão é definido por E_{cut} , que é a energia cinética relacionada ao último termo em \vec{G} que vai ser considerado nas somatórias, ou seja, $E_{cut} = (1/2)(\vec{k} + \vec{G}_{max})^2$. Pode-se estimar o número de ondas planas (N_{OP}) que vão ser tomadas para um determinado E_{cut} por:

$$N_{OP} \approx \frac{\Omega_c (2E_{cut})^{3/2}}{6\pi^2} \quad (2.68)$$

Outra somatória, formalmente infinita, devendo ser truncada, é a dos pontos da ZB: os \vec{k} 's. Em sistemas com alta simetria freqüentemente são utilizados os pontos de Chadi-Cohen (CC) [47] ou outros equivalentes para realizar esta somatória. Resumidamente CC propõem a utilização de apenas alguns pontos da ZB que devido à

simetria representam um número maior de pontos. Outra possibilidade é considerar apenas a origem da ZB, $\vec{k} = (0, 0, 0)$, chamado de ponto Γ . Esta aproximação não tem uma justificativa formal elegante como a dos pontos de CC mas tem levado a bons resultados principalmente para células unitárias de tamanho significativo (> 30 átomos). Neste trabalho os sistemas com os quais vamos lidar não tem simetria de grupo pontual e portanto a utilização de pontos especiais como os de CC é inviável. Todos os cálculos são realizados tomando apenas o ponto Γ para representar a ZB.

Capítulo 3

Silício e Germânio Amorfos

Neste capítulo vamos apresentar e discutir os resultados que obtivemos para o a-Si e o a-Ge sem impurezas. Inicialmente vamos discutir os resultados obtidos com as simulações de MC e na seção 3.1 apresentaremos os resultados relativos à estrutura eletrônica destes materiais.

É importante salientar que realizamos as simulações de MC com o intuito de obter modelos conformacionais para descrever da melhor forma possível os materiais de interesse. Portanto, realizamos as simulações variando os parâmetros envolvidos e comparando os resultados obtidos com os dados experimentais disponíveis.

Em todas as simulações descritas nesta seção realizamos o procedimento chamado de *resfriamento simulado* [49]. Este procedimento consiste em elevar a temperatura de um sistema composto por N átomos e posteriormente diminuir esta temperatura lentamente até a temperatura ambiente ou zero. Com isto pretendemos introduzir uma quantidade significativa de desordem nas estruturas e posteriormente eliminar parte desta desordem através da diminuição da temperatura. Utilizamos para estas simulações o código computacional *SICOV* descrito na seção 2.1.

Os átomos de Si ou de Ge são inicialmente arranjados na estrutura do diamante e uma temperatura inicial T_i é fixada. O sistema evolui obedecendo ao algoritmo de MMC até que seja alcançado o equilíbrio térmico. Em todas as simulações discutidas neste capítulo utilizamos o ensemble NPT a menos que seja especificado o contrário. Este ensemble permite uma simulação mais fiel do que ocorre no laboratório, onde a pressão é mantida constante e o volume pode variar.

Quando o equilíbrio térmico é alcançado a temperatura é diminuída de um valor ΔT e o sistema evolui até que um novo equilíbrio térmico seja alcançado novamente. Repetimos este procedimento até a temperatura zero e então a estrutura encontrada é comparada com os dados experimentais.

Portanto vários parâmetros precisam ser especificados. T_i , por exemplo, deve

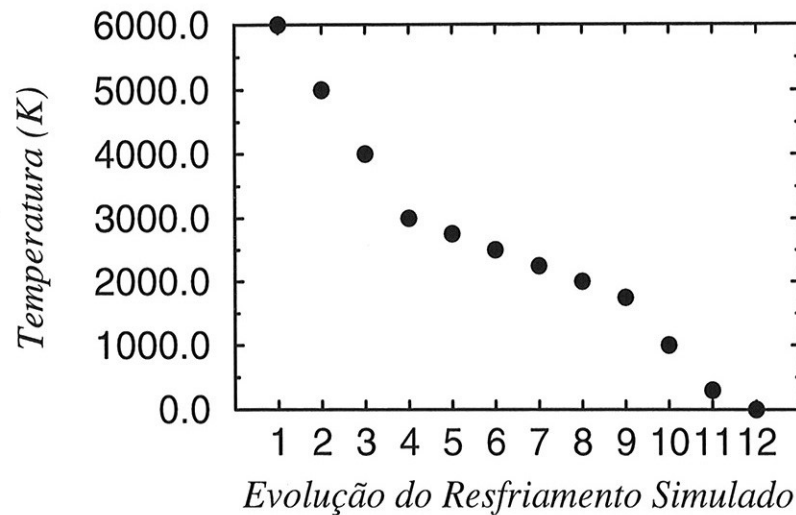


Figura 3.1: Sequência das temperaturas utilizadas nos resfriamentos simulados

ser superior à temperatura de fusão do material, ou seja, T_i deve ser maior que a temperatura na qual o material descrito pelos potenciais de Tersoff (PT) passa para o estado líquido. Experimentalmente as temperaturas de fusão do Si e do Ge são 1685 K e 1210 K [50], respectivamente. Porém a temperatura de fusão para o Si modelado pelos PT é 2547 K [51]. De acordo com vários testes que realizamos a utilização de $T_i = 6000\text{ K}$ leva aos melhores resultados para a construção das estruturas do a-Si e do a-Ge.

Outro parâmetro a ser especificado é o intervalo de variação da temperatura, ΔT . Inicialmente devemos notar que não há nada que obrigue a utilização de um ΔT fixo. Na verdade realizamos vários testes e concluímos que ΔT deve ser aproximadamente 250 K para temperaturas próximas à temperatura de fusão do material podendo chegar a 1000 K em outras regiões. Na figura 3.1 apresentamos as temperaturas utilizadas nos resfriamentos simulados aqui relatados.

Inicialmente vamos discutir com detalhes uma das simulações que realizamos. Trata-se do resfriamento de uma célula com 64 átomos de Ge a pressão zero, no qual a temperatura é variada a cada 20000 passos de MC. Nos próximos parágrafos chamaremos este sistema de *sistema exemplo*.

Na figura 3.2 (a) é mostrada a variação da energia por átomo para o sistema

exemplo. Não é possível distinguir no gráfico a energia inicial, equivalente a zero passos de MC, cujo valor é -3.85 eV. Esta é a energia de ligação por átomo do Ge cristalino. Nos primeiros passos de MC ocorre um aumento de energia bastante acentuado devido ao valor elevado da temperatura inicial ($T_i = 6000$ K). Como seria esperado a energia diminui com a diminuição da temperatura. Nos últimos 20000 passos a temperatura é zero e portanto apenas movimentos atômicos que levem à diminuição da energia são aceitos. Logo, nesta etapa da simulação o sistema se acomoda no mínimo local mais próximo da superfície de energia. Ao final da simulação o valor da energia por átomo é de -3.49 eV. Ou seja, o sistema tem uma energia proveniente da desordem de 0.36 eV por átomo.

Para proporcionar uma visualização mais clara do processo de termalização nesta simulação, mostramos na figura 3.2 (b) a energia por átomo do sistema exemplo nos primeiros 20000 passos de MC, ou seja, apenas para $T_i = 6000$ K. Verificamos que já nos primeiros milhares de passos de MC a energia do sistema passa a ter uma oscilação térmica em torno de um valor constante.

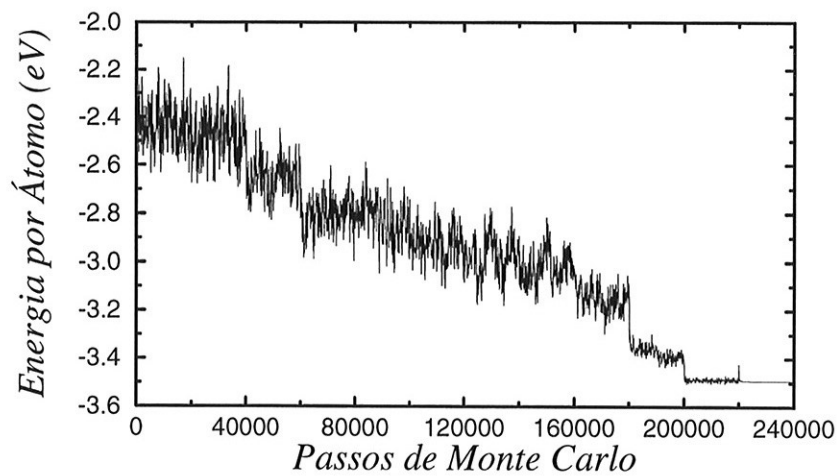
Além da energia, devemos também analisar cuidadosamente o comportamento da densidade do sistema, já que estamos trabalhando num ensemble no qual o volume pode variar. Tomando o sistema exemplo, mostramos na figura 3.3 (a) a densidade em função do número de passos de MC. A densidade inicial é a densidade experimental do Ge cristalino a temperatura ambiente, ou seja, 5.33 g/cm³. Nos primeiros passos de MC a densidade diminui sensivelmente mas ao final da simulação ela se estabiliza em 5.36 g/cm³.

Na figura 3.3 (b) mostramos em detalhe a densidade nos primeiros 20000 passos de MC da simulação exemplo. Comparando com a figura 3.2 (b) verificamos que a densidade requer mais passos de MC para se estabilizar em torno de um valor do que a energia. No entanto, fica claro que a utilização de 20000 passos de MC para cada temperatura é suficiente para a termalização.

O número de passos de MC necessários para a termalização pode variar em cada simulação. Para determinar este número em cada caso adotamos o seguinte critério: para um dado sistema a uma dada temperatura fazemos a simulação com 20000 passos de MC. Verificamos então se a média da densidade tomada a cada 100 passos converge, utilizando como critério de convergência o valor de $1.0 * 10^{-5}$ g/cm³. Em todas as simulações realizadas neste trabalho, 20000 passos de MC foram suficientes para atingir esta convergência.

Como foi discutido na seção 2.1 o algoritmo de Metropolis fornece uma prescrição na qual movimentos atômicos tentativos são aceitos ou não, dependendo da temperatura e da mudança que estes movimentos provocam no valor da energia total. Na figura 3.4 apresentamos a evolução da taxa de aceitação para o resfriamento do sistema exemplo. Esta taxa é superior a 0.5 no início da simulação devido às altas

A)



B)

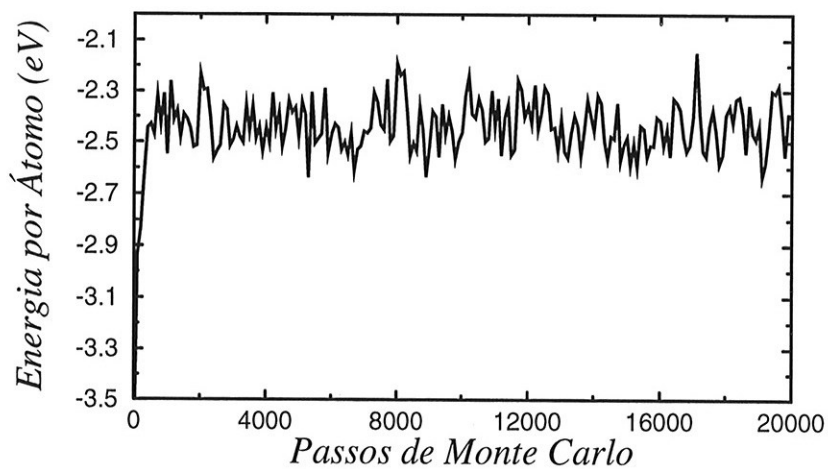
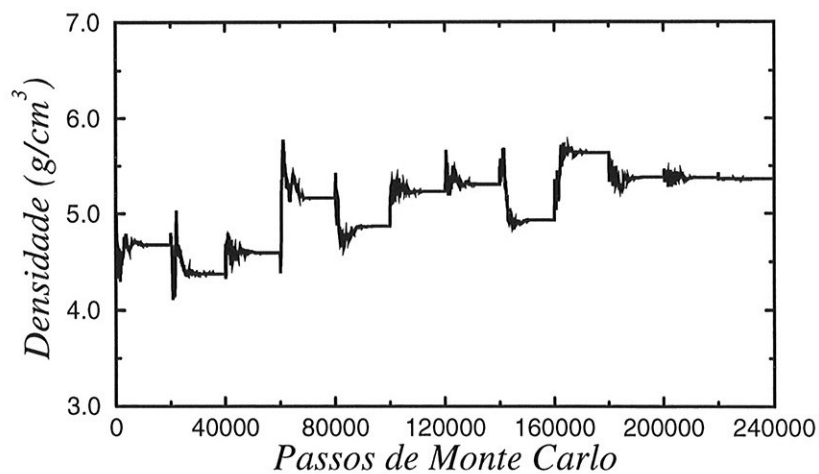


Figura 3.2: *Evolução da energia por átomo no resfriamento simulado do sistema exemplo. (a) Todas as temperaturas do resfriamento simulado. (b) Apenas os primeiros 20000 passos de MC.*

A)



B)

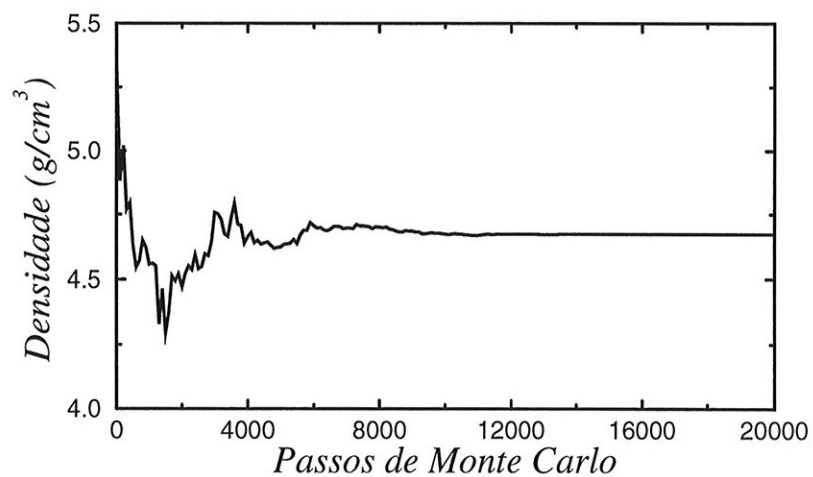


Figura 3.3: *Evolução da densidade no resfriamento simulado do sistema exemplo. (a) Todas as temperaturas do resfriamento simulado. (b) Apenas os primeiros 20000 passos de MC.*

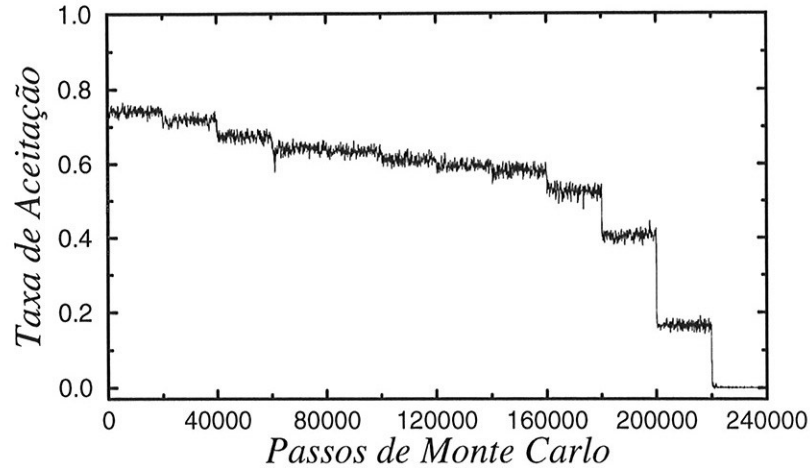


Figura 3.4: *Evolução da taxa de aceitação no resfriamento simulado do sistema exemplo.*

temperaturas e depois diminui bastante. Quando $T = 0 K$ a taxa de aceitação é praticamente nula porque nesta etapa da simulação o algoritmo de MC aceita apenas mudanças no sistema que diminuam a energia.

Apresentamos esta simulação detalhadamente para exemplificar o tipo de análise necessária para a realização de uma simulação bem sucedida. Esta mesma análise aqui discutida foi realizada para uma grande quantidade de sistemas, variando a quantidade de átomos e a pressão tanto para o Si como para o Ge.

Para se analisar a estrutura de um sistema desordenado é útil determinar sua função de distribuição de pares, $g(r)$. Esta função representa o número de átomos a uma distância r de um dado átomo comparado com o número de átomos, à mesma distância, em um gás ideal.

Na figura 3.5 apresentamos as funções de distribuição de pares para 32, 64 e 216 átomos de Ge a pressão zero. No gráfico 3.5 (a) temos $g(r)$ para $T = 6000 K$. Verificamos que mesmo a uma temperatura tão alta como esta $g(r)$ apresenta um pico bastante pronunciado próximo a $r_{cristal}^1$, onde $r_{cristal}^1 = 2.45 \text{ \AA}$ é a distância entre primeiros vizinhos no cristal. Para distâncias maiores que 3.0 \AA nenhuma estrutura é encontrada e portanto este sistema só apresenta um pequeno grau de ordem em

Tabela 3.1: Raios de corte, em Å , utilizados na definição de primeiros vizinhos para os sistemas da figura anterior.

	32 átomos	64 átomos	216 átomos
6000 K	3.03	3.01	3.00
3000 K	3.02	3.01	3.02
0 K	3.00	3.00	3.00

um alcance muito curto. No gráfico 3.5 (b) ($T = 3000 \text{ K}$) notamos que o vale encontrado na região onde $r \approx 3 \text{ Å}$ começa a se acentuar e alguma estrutura já pode ser notada na região onde $r \approx 4 \text{ Å}$. Já no gráfico 3.5 (c) ($T = 0 \text{ K}$) temos uma função de distribuição de pares característica de um sistema sólido. O primeiro pico tornou-se mais centrado em torno de r_{cristal}^1 e um novo pico torna-se nítido próximo à distância entre segundos vizinhos do cristal, $r_{\text{cristal}}^2 = 4.0 \text{ Å}$.

Cabe ressaltar a semelhança entre as funções $g(r)$ para os sistemas com diferente número de átomos. Isto é um forte indicativo de que podemos simular a estrutura do a-Ge sem que seja necessária a utilização de células muito grandes. A única diferença digna de nota ocorre para $r > 5 \text{ Å}$ onde $g(r)$ para as caixas cúbicas (64 e 216 átomos) é maior do que para as caixas octaédricas truncadas (32 átomos). No entanto, esta diferença é inerente ao formato das caixas. Lembramos que a caixa de 32 átomos pode ser imaginada como uma caixa de 64 átomos na qual cortes convenientes foram feitos.

A coordenação de um sistema é o número de primeiros vizinhos que cada átomo do sistema possui. O Si e o Ge cristalino têm coordenação 4, por exemplo. Num material amorfo o conceito de primeiros vizinhos não é estritamente definido. Para se definir quais são os primeiros vizinhos de um átomo em um sistema amorfo, primeiro escolhe-se um raio de corte r_c e todos os átomos contidos na esfera de raio r_c centrada no átomo em questão são contados. Neste trabalho assumimos a definição usual de r_c que é a distância na qual há o valor mínimo entre o primeiro e o segundo pico de $g(r)$. Fica claro portanto que r_c depende dos detalhes de cada estrutura. Na tabela 3.1 temos os valores dos raios de corte para o caso dos sistemas cujos $g(r)$'s são mostrados na figura 3.5.

Na figura 3.6 mostramos a distribuição de ângulos de ligação, $g_3(\theta)$, para 32 átomos de Ge a pressão zero. $g_3(\theta)$ é aqui definida como a distribuição de ângulos θ entre dois vetores que ligam um átomo central a dois vizinhos a uma distância menor

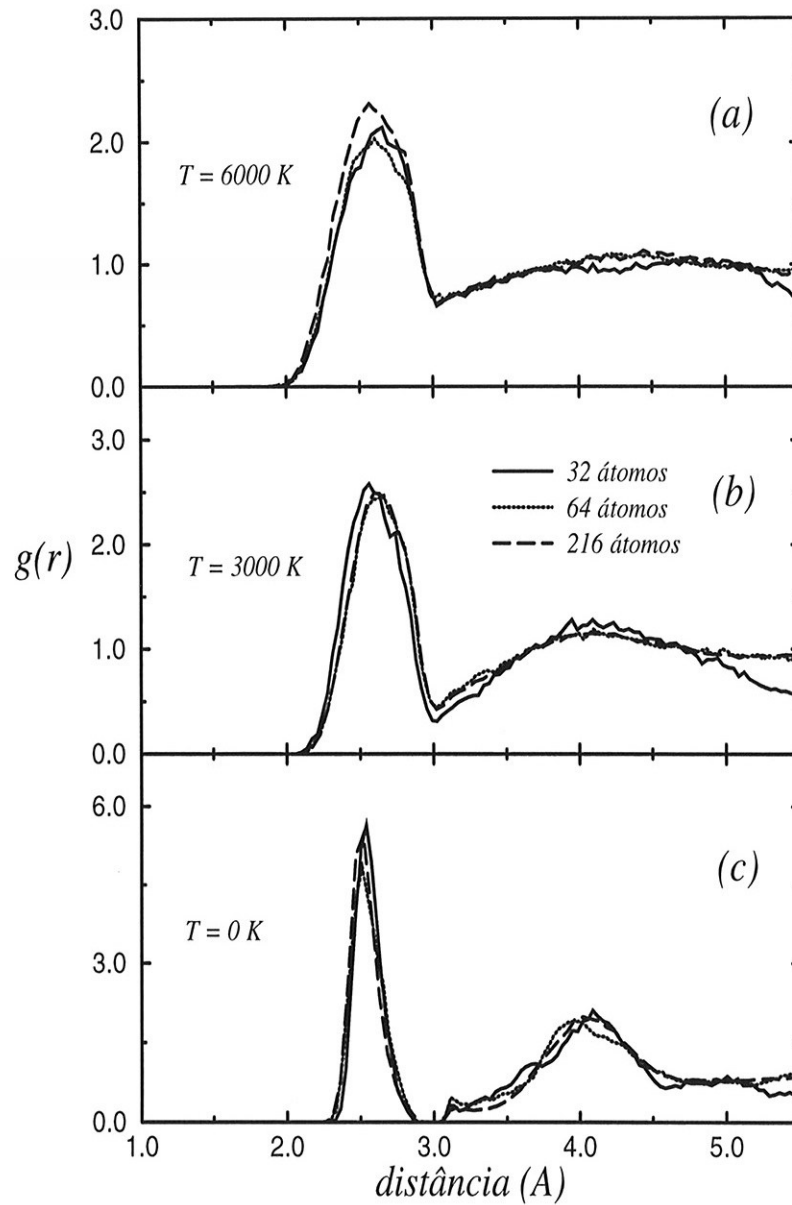


Figura 3.5: Funções de distribuição de pares, $g(r)$, para 32 (linhas sólidas), 64 (linhas pontilhadas) e 216 átomos (linhas tracejadas) de Ge a pressão zero. Tomamos 3 temperaturas representativas do resfriamento simulado. (a) $T = 6000\text{ K}$, (b) $T = 3000\text{ K}$ e (c) $T = 0\text{ K}$.

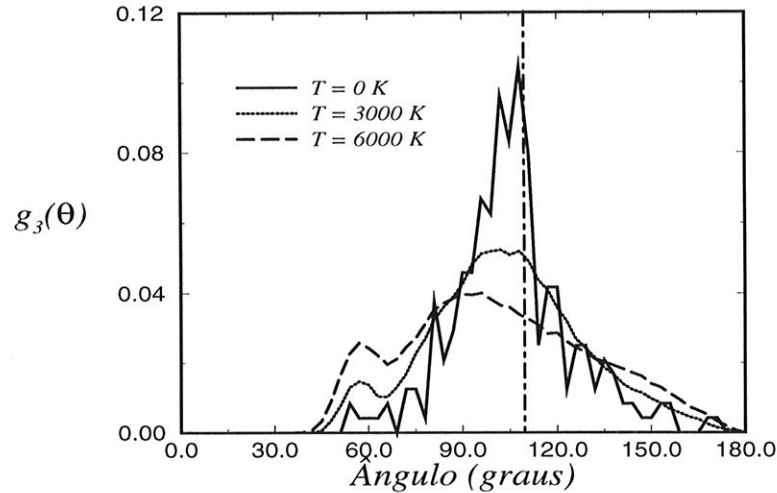


Figura 3.6: Distribuição de ângulos de ligação , $g_3(\theta)$, para 32 átomos de Ge a pressão zero. Tomamos 3 temperaturas representativas do resfriamento simulado.

que r_c . A linha vertical desenhada neste gráfico com pontos e traços representa a localização do ângulo de ligação do Ge cristalino ($\theta_{crist} = 109.5^\circ$). Verificamos que para altas temperaturas a distribuição angular tem um pico principal centrado em θ_{crist} que é bastante espalhado e um pico secundário centrado em $\theta \approx 60^\circ$. Com a diminuição da temperatura o pico secundário quase desaparece e o pico principal torna-se mais centrado em torno de θ_{crist} , evidenciando que a desordem diminui.

Na figura 3.7 (a) temos a função de correlação de pares para o a-Ge calculada por Kresse e Hafner [20] (KH). Os autores deste trabalho realizaram um resfriamento simulado em uma célula de 64 átomos de Ge através de dinâmica molecular onde as forças foram calculadas por métodos quânticos de primeiros-princípios. Nesta mesma figura os quadrados representam resultados experimentais obtidos por difração de nêutrons [52]. A figura 3.7 (a) deve ser comparada com os $g(r)$'s que mostramos no gráfico 3.5 (c), no entanto deve-se notar que as escalas são diferentes. Observamos que de uma forma geral os resultados que obtivemos são bastante semelhantes aos obtidos por KH. Na realidade a diferença mais notável é que $g(r)$ calculada por KH não se anula entre o primeiro e o segundo picos. Porém, com relação a este detalhe nossos resultados concordam melhor com os resultados experimentais. Na

Tabela 3.2: Coordenação média, N_c , distância média entre primeiros vizinhos, \bar{R}_1 , ângulo de ligação médio, $\bar{\theta}$, e respectivos desvios padrão, σ_{R_1} e σ_θ , para o α -Ge.

	N_c	\bar{R}_1 (\AA)	σ_{R_1} (10^{-2}\AA)	$\bar{\theta}$ (<i>graus</i>)	σ_θ (<i>graus</i>)
Este trabalho	4.15	2.52	4.9	108.3	15.8
KH ⁽¹⁾	4.01	2.47	7.0	108.1	15.6
Experimental ⁽²⁾	3.68	2.46	4.7	108.5	-

(1) Referência [20].

(2) Referência [52].

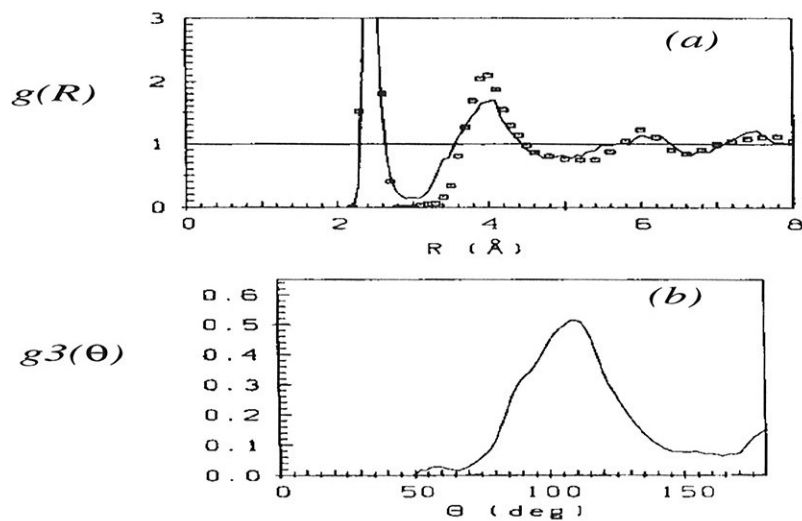


Figura 3.7: Resultados da simulação realizada por Kresse e Hafner (Ref. [20]): (a) Função de correlação de pares e (b) distribuição dos ângulos de ligação. Os quadrados no gráfico (a) representam os resultados experimentais de Etherington et al (Ref. [52]).

Tabela 3.3: *Distribuição do número de primeiros vizinhos para o a-Ge.*

	Coordenação (%)			
	3	4	5	6
Este trabalho:				
P = 10 kBar		71.87	25.00	3.13
P = 0 kBar		75.00	25.00	
P = -5 kBar	9.37	78.13	12.5	
P = -7 kBar	6.25	81.25	12.5	
P = -10 kBar	3.125	71.875	25.0	
KH ⁽¹⁾ :				
Configuração 1	4.7	84.4	10.9	
Configuração 2	6.3	90.6	3.1	

⁽¹⁾ Referência [20].

figura 3.7 (b) mostramos a distribuição de ângulos de ligação calculada por KH. Devemos comparar esta figura com o gráfico da figura 3.6 a $T = 0K$. Neste tipo de distribuição a unidade de $g_3(\theta)$ deve ser considerada arbitrária porque ela depende da forma como foi feita a normalização. Novamente podemos dizer que os nossos resultados e os de KH são bastante semelhantes.

Na tabela 3.2 comparamos quantitativamente os resultados que obtivemos para a estrutura do a-Ge com os resultados obtidos por KH e com os dados experimentais de Etherington *et al.* Os valores apresentados na primeira linha desta tabela referem-se às médias de todas as simulações que realizamos para 32, 64 e 216 átomos para pressões variando entre -10 e 10 kBar em $T = 0K$. Os valores apresentados na segunda linha referem-se às médias das duas configurações para $T = 0K$ relatados na referência [20] e os valores apresentados na terceira linha referem-se aos dados obtidos por difração de nêutrons na referência [52]. A diferença mais relevante entre os nossos resultados e os dados experimentais é a coordenação média do a-Ge. Esta diferença deve-se a dois fatos: as amostras experimentais provavelmente têm regiões com poros e na superfície destas regiões há uma tendência maior para o aparecimento de átomos subcoordenados e, por outro lado, ao fazer a média para várias pressões diferentes, em nossa simulação, os sistemas com maior quantidade de átomos com coordenação cinco predominam.

A variação da pressão aplicada no intervalo entre -10 e 10 kBar praticamente não

altera as funções $g(r)$ e $g_3(\theta)$ do a-Ge no final da simulação. Porém a quantidade relativa de átomos com diferentes coordenações altera-se significativamente. Na tabela 3.3 mostramos as coordenações relativas para as várias pressões que utilizamos e nas últimas linhas mostramos as coordenações relativas obtidas por KH nas duas configurações que eles obtiveram.

Para a realização do estudo das propriedades eletrônicas utilizaremos as estruturas amorfas que tiverem o máximo de átomos tetracoordenados. Portanto para o caso do a-Ge com 32 átomos usaremos a célula simulada com $P = -7kBar$. Daqui por diante chamaremos esta célula de a-Ge32.

Vamos agora discutir os resultados da simulação do a-Si. Na figura 3.8 Temos $g(r)$ para células com 32, 64 e 216 átomos de Si a pressão zero em três temperaturas representativas do resfriamento simulado. Podemos ver que esta figura é bastante semelhante à figura 3.5, como seria esperado. A principal diferença é um pequeno deslocamento para a esquerda das $g(r)$ do Si devido ao fato da distância interatômica do Si ser menor do que a do Ge. A partir dos gráficos da figura 3.8 podemos concluir que a estrutura do a-Si também não muda substancialmente com o tamanho e a forma da caixa utilizada na simulação.

Já na figura 3.9 temos $g_3(\theta)$ para o a-Si simulado com células de 32 átomos a pressão zero. Podemos notar o mesmo comportamento observado na figura 3.6, ou seja, quando a temperatura é alta há uma grande dispersão de ângulos, porém com a diminuição da temperatura a distribuição torna-se mais centrada em θ_{crist} . É interessante notar que para o a-Si o pico em $\theta \approx 60^\circ$ desaparece completamente em $T = 0 K$.

Na figura 3.10 são mostrados $g(r)$ e $g_3(\theta)$ para o a-Si calculados por Stich, Car e Parrinello [18]. Neste trabalho foram realizados resfriamentos simulados utilizando-se dinâmica molecular de primeiros-princípios. No gráfico (a) a linha tracejada refere-se a resultados obtidos por experimentos de difração de nêutrons por Fortner e Lannin [54]. Estes gráficos devem ser comparados com os gráficos que mostramos em 3.8 (c) e 3.9. No entanto, lembramos que as unidades não são as mesmas.

Comparando os resultados da figura 3.10 com os nossos resultados podemos concluir que as estruturas que obtivemos para o a-Si estão em concordância com os resultados experimentais disponíveis e com simulações realizadas por métodos *ab initio*. Na tabela 3.4 enfatizamos esta concordância mostrando algumas grandezas relevantes. Nela apresentamos também os resultados obtidos por Lee e Chang [53] num trabalho no qual foi utilizada dinâmica molecular de primeiros-princípios. Novamente, a principal diferença entre nossos resultados e os resultados experimentais se dá na coordenação média e a mesma discussão anterior referente ao a-Ge aplica-se agora para o caso do a-Si.

Na tabela 3.5 temos a quantidade relativa de átomos com diferentes coordenações

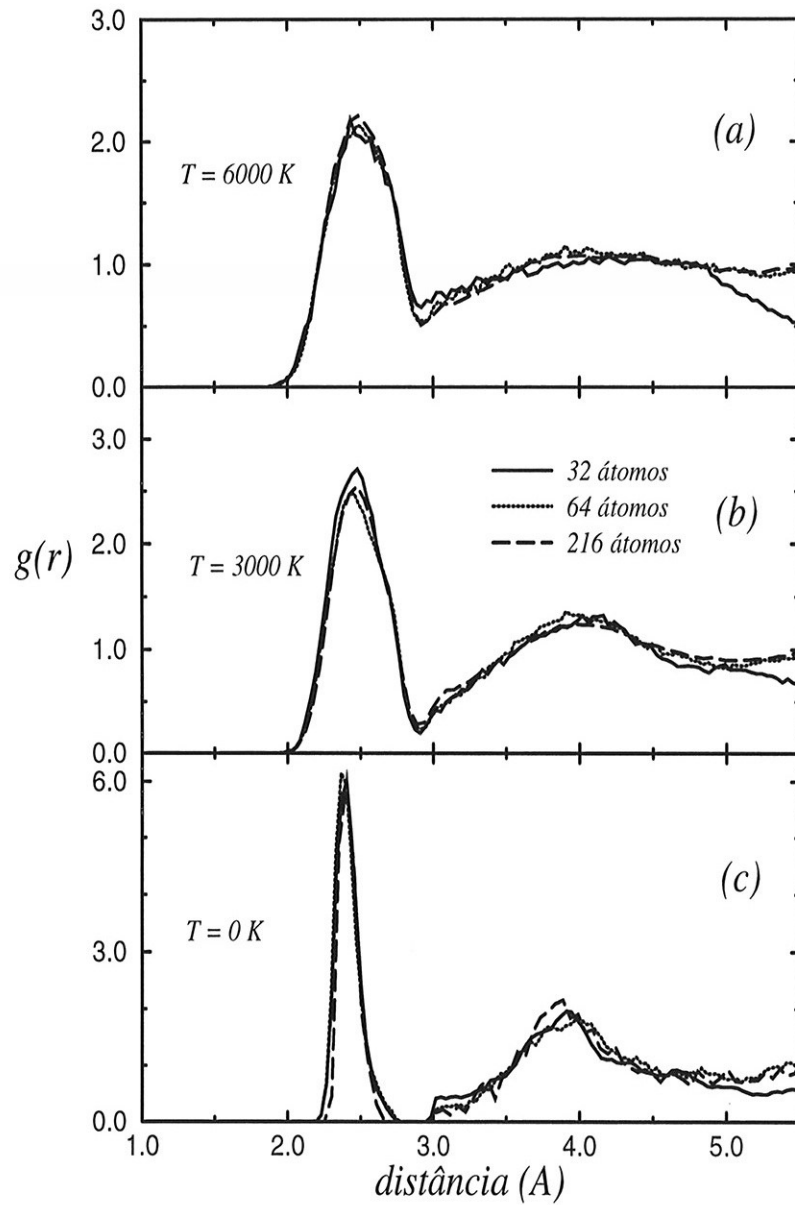


Figura 3.8: Funções de distribuição de pares, $g(r)$, para 32 (linhas sólidas), 64 (linhas pontilhadas) e 216 átomos (linhas tracejadas) de Si a pressão zero. Tomamos 3 temperaturas representativas do resfriamento simulado. (a) $T = 6000\text{ K}$, (b) $T = 3000\text{ K}$ e (c) $T = 0\text{ K}$.

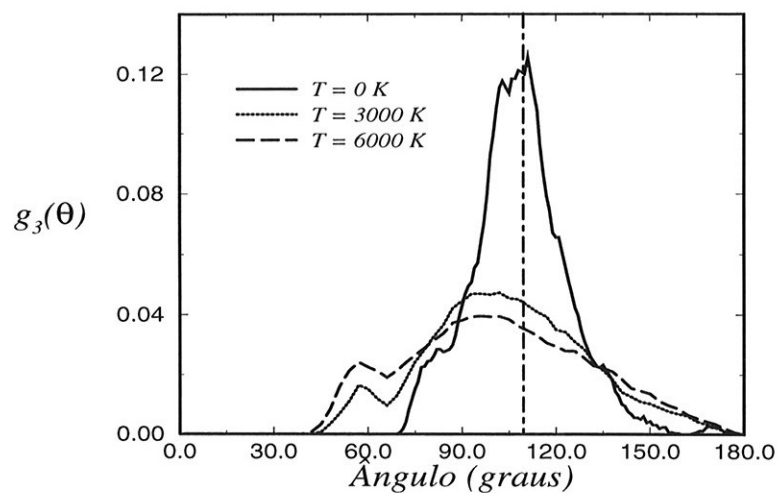


Figura 3.9: Distribuição ângulos de ligação para 32 átomos de Si a pressão zero. Tomamos 3 temperaturas representativas do resfriamento simulado.

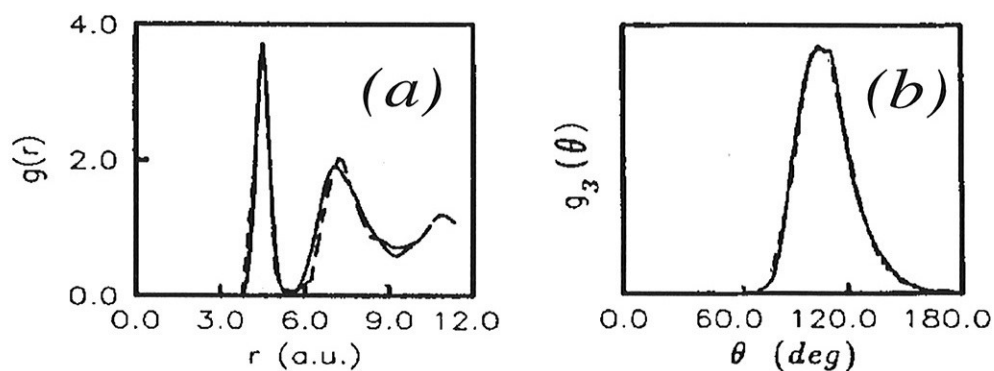


Figura 3.10: Resultados de simulações realizadas por Stich et al (Ref. [18]): (a) Função de correlação de pares e (b) distribuição dos ângulos de ligação . A linha tracejada do gráfico (a) refere-se aos dados experimetais de Fortner e Lannin (Ref. [54]).

Tabela 3.4: Coordenação média, N_c , distância média entre primeiros vizinhos, \bar{R}_1 , ângulo de ligação médio, $\bar{\theta}$, e respectivos desvios padrão, σ_{R_1} e σ_θ , para o α -Si.

	N_c	\bar{R}_1 (Å)	σ_{R_1} (10^{-2}Å)	$\bar{\theta}$ (graus)	σ_θ (graus)
Resultados teóricos					
Este trabalho	4.10	2.41	8.1	108.6	12.1
LC ⁽¹⁾	3.90	2.35	9.0	108.6	14.0
SCP ⁽²⁾	3.96	2.38	9.0	108.1	13.4
Resultados experimentais					
FL ⁽³⁾	3.90			108.6	11.3
Benfatto <i>et al</i> ⁽⁴⁾	3.97	2.36	7.0		9.6

(1) Referência [53].

(2) Referência [18].

(3) Referência [54].

(4) Referência [55].

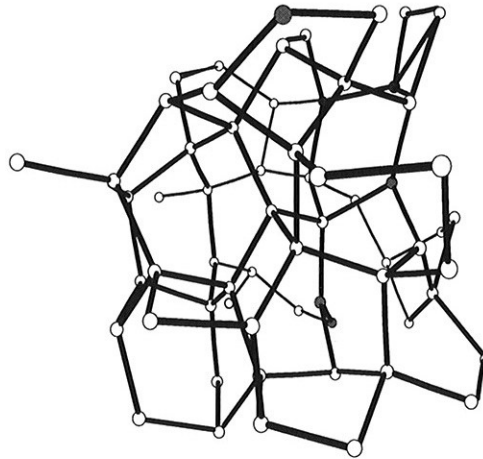


Figura 3.11: Estrutura atômica do α -Si simulado com célula de 64 átomos e $P = -5\text{kBar}$. As esferas brancas representam os átomos $\langle 4 \rangle$, as esferas cinza os átomos $\langle 3 \rangle$ e as esferas pretas representam os átomos $\langle 5 \rangle$.

Tabela 3.5: *Distribuição do número de primeiros vizinhos para o a-Si.*

	Coordenação (%)		
	3	4	5
Este trabalho:			
<i>32 átomos</i>			
P = 10 kBar		75.00	25.00
P = 5 kBar		75.00	25.00
P = 0 kBar		78.12	21.88
P = -5 kBar		81.25	18.75
P = -7 kBar		81.25	18.75
P = -9 kBar	9.37	87.50	3.13
P = -10 kBar	12.50	81.25	6.25
<i>64 átomos</i>			
P = 10 kBar		85.04	14.06
P = 5 kBar		89.23	10.77
P = 0 kBar	6.25	89.06	4.69
P = -5 kBar	6.25	90.62	3.13
P = -10 kBar	12.50	81.25	6.25
Stich <i>et al</i> ⁽¹⁾	2.7	90.6	6.5

⁽¹⁾ Referência [18].

para o a-Si, que simulamos com 32 e 64 átomos e para a simulação de Stich *et al* [18]. Adotando o mesmo critério, escolhemos os sistemas com maior quantidade de átomos $\langle 4 \rangle$. Portanto utilizamos, no estudo da estrutura eletrônica, o sistema simulado com pressão de -9 kBar para o a-Si com 32 átomos na célula e -5 kBar para o a-Si com 64 átomos na célula. Daqui por diante chamaremos estes sistemas de a-Si32 e a-Si64, respectivamente. Na figura 3.11 mostramos a estrutura configuracional para o sistema de 64 átomos, onde as esferas brancas representam os átomos $\langle 4 \rangle$, as esferas cinzas os átomos $\langle 3 \rangle$ e as esferas pretas os átomos $\langle 5 \rangle$. Nesta figura há alguns átomos que aparentam ter coordenação menor do que realmente têm. Por exemplo, à esquerda vemos um átomo $\langle 4 \rangle$ (esfera branca) que está ligado a apenas um átomo. No entanto é preciso lembrar que os átomos de células vizinhas não estão representados nesta figura e que eles são contados para a determinação do número de vizinhos.

3.1 A estrutura eletrônica do a-Si e do a-Ge

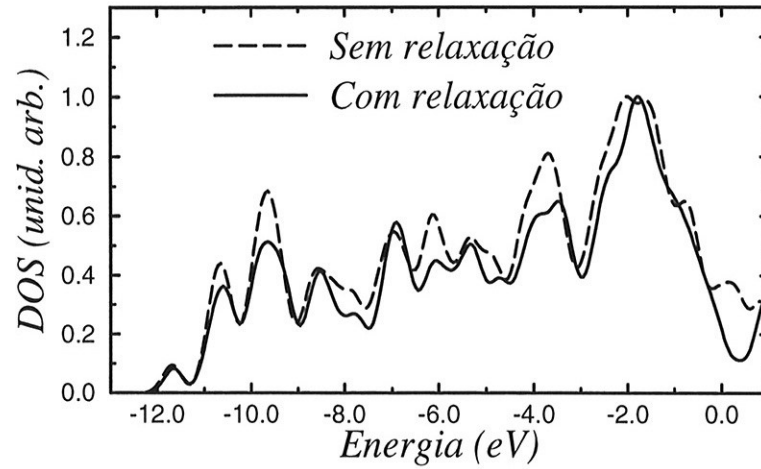
Nesta seção vamos apresentar os resultados a que chegamos ao aplicar os métodos descritos nas seções 2.3 a 2.7 ao a-Si e ao a-Ge sem inclusão de impurezas. Partimos das células determinadas pelas simulações de MC para fazer os cálculos. Para todos os cálculos dos sistemas sem impurezas utilizamos $E_{cut} = 12 Ry$. Este valor de E_{cut} leva a bases de ondas planas com pouco mais de 3000 termos para o caso das células de 32 átomos e de cerca de 7000 termos para o caso de células de 64 átomos.

Ao realizar os cálculos com as coordenadas atômicas obtidas na simulação de MC verificamos que as forças de HF estavam entre 0.1 e 0.7 eV/Å. Isto significa que apesar de termos chegado a um mínimo local na superfície de energia dada pelos Potenciais de Tersoff, as configurações obtidas não são mínimo local de energia para a superfície de energia calculada de forma *ab initio*.

Realizamos então um processo de relaxação das posições atômicas nestes sistemas, ou seja, os átomos foram movimentados na direção das forças de HF e um novo cálculo da energia total, da estrutura eletrônica e das forças de HF foi realizado. Este procedimento foi então repetido até que as forças de HF fossem menores que 0.05 eV/Å em todos os átomos do sistema. A energia de relaxação é a energia de um sistema antes da relaxação menos a energia deste depois da relaxação. Obtivemos energias de relaxação por átomo de 0.05, 0.08 e 0.06 eV, para a-Si32, a-Si64 e a-Ge32, respectivamente. Com a relaxação as mudanças estruturais são pequenas sendo que os átomos movimentam-se distâncias entre 0.05 e 0.3 Å.

É interessante notar, no entanto, que estas pequenas alterações na estrutura configuracional dos materiais leva a importantes modificações nas propriedades eletrônicas. Na figura 3.12 (a) temos a densidade eletrônica de estados (DOS) para o

A)



B)

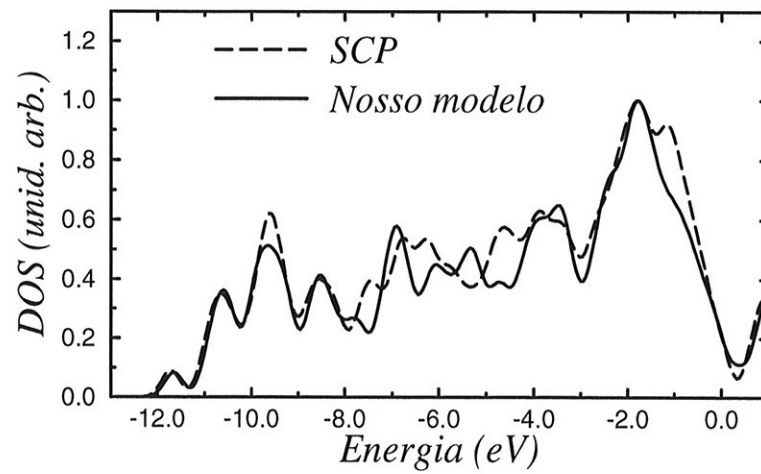


Figura 3.12: Densidade de estados eletrônicos (DOS) para o $a\text{-Si}_{64}$. (a) Antes e depois da relaxação. (b) Nosso resultado depois da relaxação comparado com a DOS da estrutura calculada por SCP (Ref. [18]).

a-Si₆₄ antes e depois da relaxação. Neste trabalho obtivemos as DOS a partir dos autovalores discretos calculados convoluindo uma curva com funções Gaussianas de 0.2 eV de largura. Em nossos cálculos são determinados todos os auto-estados da banda de valência e os primeiros auto-estados da banda de condução. Portanto, o que temos é um perfil da banda de valência e do fundo da banda de condução. No entanto, é preciso cautela ao comparar estes perfis com DOS determinadas experimentalmente porque temos apenas os autovalores no ponto Γ da ZB e precisaríamos uma descrição mais abrangente desta para fazer a comparação. Em todos os DOS apresentados neste trabalho colocamos o zero da escala de energia como sendo o autovalor do último orbital ocupado.

A diferença entre o autovalor do último orbital ocupado e o autovalor do primeiro orbital vazio é geralmente chamada de HOMO-LUMO. Para as células de a-Si₃₂, a-Si₆₄ e a-Ge₃₂ obtivemos os valores de 0.95, 0.88 e 0.75 eV, respectivamente, para o HOMO-LUMO após a relaxação. Como foi discutido no capítulo 1 o *gap* de energia do a-Si:H é de ≈ 1.7 eV, sendo de ≈ 1.1 eV para o a-Ge:H. Levando em conta o fato de que a aproximação da densidade local sistematicamente leva a *gaps* de energia menores do que os observados experimentalmente, podemos dizer que os resultados que obtivemos são razoáveis. O único cálculo *ab initio* que encontramos na literatura no qual é relatado o valor do HOMO-LUMO para estes materiais chega ao valor de 1.0 eV para o a-Si:H [22]. É interessante notar que pequenas concentrações de H não levam a alterações importantes no valor calculado do HOMO-LUMO.

Verificamos que na maior parte da BV ambas as DOS da figura 3.12 (a) são bastante parecidas. Nas duas curvas temos praticamente os mesmos picos, porém com alturas diferentes. No entanto, para energias próximas do zero, há uma alteração importante. Antes da relaxação a DOS nesta região é grande o que significa que o sistema é metálico. Na verdade o que ocorre é um aumento no valor do HOMO-LUMO com a relaxação já que antes desta o HOMO-LUMO é de apenas 0.15 eV.

Na figura 3.12 (b) comparamos a DOS que obtivemos para a estrutura a-Si₆₄, com a DOS obtida quando realizamos os mesmos cálculos para uma estrutura obtida por Stich, Car e Parrinello (SCP) [18]. As coordenadas atômicas deste sistema foram cedidas ao nosso grupo pelo Prof. R. Car e foram obtidas através de dinâmica molecular *ab initio*. Verificamos uma concordância bastante boa entre as duas DOS sendo isto mais um indicativo de que a metodologia que adotamos para simular as estruturas amorfas leva a bons resultados.

Na figura 3.13 temos as DOS para os outros dois sistemas que serão utilizados neste capítulo, o a-Si₃₂ e o a-Ge₃₂. Note que a DOS para o a-Si₃₂ é significativamente diferente da DOS para o a-Si₆₄. Isto é devido ao fato de estarmos usando apenas o ponto Γ em nossos cálculos.

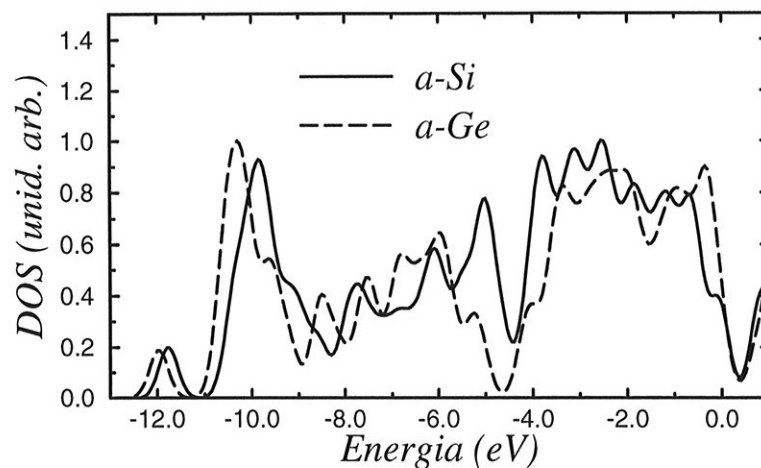


Figura 3.13: Densidade de estados eletrônicos (DOS) para o $a\text{-Si}_{32}$ e para o $a\text{-Ge}_{32}$ depois da relaxação .

Outra ferramenta que utilizamos para a análise dos resultados obtidos é a densidade eletrônica. Inicialmente escolhemos um plano definido por três átomos na célula e então calculamos $|\psi(\vec{r})|^2$ para este plano. Obtemos então uma matriz xyz onde x e y definem um ponto no plano e z a densidade eletrônica neste ponto. Uma forma adequada de se visualizar a densidade é através de curvas de nível. Na figura 3.14 (a) e (b) mostramos as curvas de nível para a densidade eletrônica em dois planos distintos da célula $a\text{-Si}_{32}$ e na figura 3.14 (c) mostramos, para comparação, a densidade eletrônica no plano (110) do Si cristalino.

Na figura 3.14 (a) temos $d_{12} = 2.43\text{\AA}$ e $d_{13} = 2.37\text{\AA}$ e na figura 3.14 (b) temos $d_{45} = 2.30\text{\AA}$ e $d_{46} = 2.46\text{\AA}$, onde d_{ij} é a distância entre o átomo i e o átomo j . Podemos notar que uma consequência da desordem na estrutura eletrônica é que a densidade de carga entre os átomos mais distantes (1-2 e 4-6) é menor do que a densidade entre os átomos mais próximos (1-3 e 4-5).

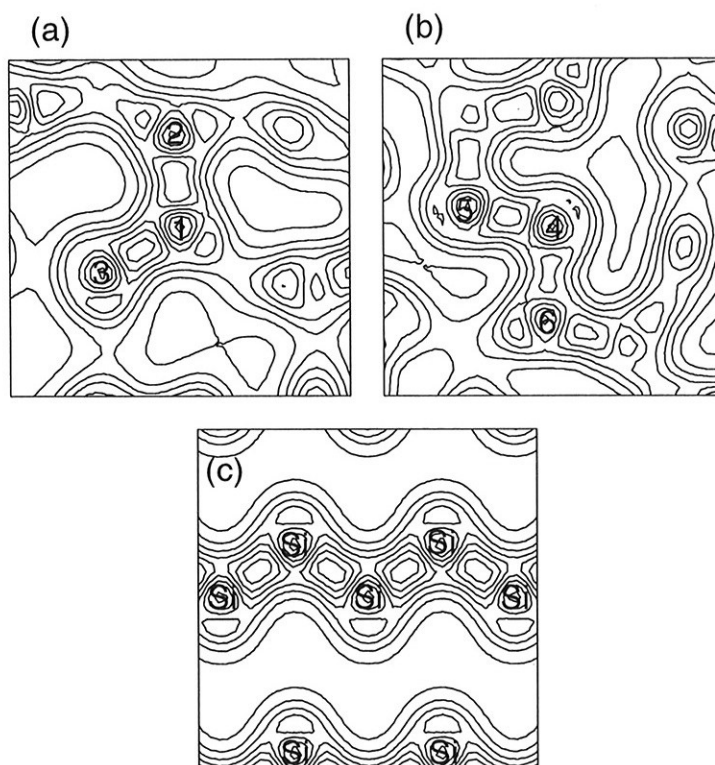


Figura 3.14: (a) e (b) densidade eletrônica em dois planos distintos do $a\text{-Si}_{32}$, os números de 1 a 6 estão nas posições dos átomos de Si que definem os planos, e (c) Plano (110) do Si cristalino. A diferença de densidade entre duas curvas de nível é de 50 elétrons por célula unitária.

Capítulo 4

Elementos do Grupo V em Silício Amorfo

Estudamos o comportamento dos elementos N, P e As como impurezas substitucionais em a-Si [56]. No entanto, em um material amorfo todos os sítios são não equivalentes, portanto para analisar o comportamento das impurezas devemos fazer a substituição em vários sítios.

Adotamos o procedimento de escolher átomos típicos do hospedeiro e substituí-los pelas impurezas. Para isto devemos classificar os átomos da célula de a-Si. A primeira classificação que podemos fazer se refere à coordenação de cada átomo da célula. Como foi visto no capítulo 3 a maioria dos átomos nas estruturas amorfas é $\langle 4 \rangle$, logo é conveniente que façamos, para o caso destes átomos, uma classificação adicional. Chamaremos de $\langle 4(4) \rangle$ os átomos com coordenação 4 que tenham todos os primeiros vizinhos com coordenação 4 e de $\langle 4(3, 5) \rangle$ os átomos com coordenação 4 que tenham pelo menos um primeiro vizinho com coordenação diferente de 4.

Nas colunas 2 e 4 da tabela 4.1 temos a porcentagem de átomos de cada um dos tipos definidos no parágrafo acima para as células a-Si₃₂ e a-Si₆₄, respectivamente. Além desta classificação com relação à coordenação atômica, podemos também calcular a quantidade de desordem ao redor dos átomos do material hospedeiro. Para isto, definimos o parâmetro de desordem σ :

$$\sigma_i = \frac{1}{2} \left\{ \frac{\sigma_{r_i}}{\bar{\sigma}_r} + \frac{\sigma_{\theta_i}}{\bar{\sigma}_\theta} \right\} \quad (4.1)$$

com,

$$\sigma_{r_i} = \left\{ \sum_j \frac{(r_{ij} - r_{crist})^2}{N_i} \right\}^{1/2} \quad (4.2)$$

$$\sigma_{\theta_i} = \left\{ \sum_{jk} \frac{(\theta_{jik} - \theta_{crist})^2}{N_i} \right\}^{1/2} \quad (4.3)$$

onde σ_i é o parâmetro de desordem do átomo i , $\bar{\sigma}_{r_i}$ e $\bar{\sigma}_{\theta_i}$ são as médias, tomadas para todos os átomos da célula, dos parâmetros definidos em 4.2 e 4.3. Em 4.2 a somatória é sobre os primeiros vizinhos do átomo i , r_{ij} é a distância entre os átomos i e j , r_{crist} é a distância entre dois átomos num cristal e N_i é a coordenação do átomo i . A somatória em 4.3 também refere-se apenas a primeiros vizinhos, θ_{jik} é o ângulo formado pelas ligações entre os átomos ij e os átomos ik e θ_{crist} é o ângulo de ligação no cristal. Nas colunas 3 e 5 da tabela 4.1 temos os parâmetros de desordem médios para cada tipo de átomo, nas células de a-Si com 32 e 64 átomos, respectivamente.

Ao analisarmos os resultados para os vários sítios substitucionais estudados é interessante que adotemos uma origem comum para comparar as energias relativas de formação destas impurezas. Devemos levar em consideração o fato de que estamos substituindo átomos de Si que têm energias ligeiramente diferentes. Por exemplo, é esperado que um átomo de Si tricoordenado tenha uma energia maior do que um átomo de Si tetracoordenado. Portanto para estudar a estabilidade relativa destas impurezas devemos fazer uma correção que leve em conta a energia do átomo que será substituído. Vamos supor que tenhamos uma célula amorfa com 32 átomos de Si, dos

Tabela 4.1: Concentração (C) e parâmetro de desordem médio ($\bar{\sigma}$) para cada tipo de átomo nas células de a-Si utilizadas. Os símbolos que representam os tipos de átomos estão definidos no texto.

	32 átomos		64 átomos	
	C (%)	$\bar{\sigma}$	C (%)	$\bar{\sigma}$
$\langle 3 \rangle$	9.37	1.12	6.25	1.29
$\langle 4(4) \rangle$	62.5	0.89	59.37	0.82
$\langle 4(3,5) \rangle$	25	1.05	31.25	1.02
$\langle 5 \rangle$	3.12	2.41	3.13	2.61

quais 31 são $\langle 4 \rangle$ e apenas um é $\langle 3 \rangle$. Este átomo $\langle 3 \rangle$ pode ser considerado um defeito nativo em uma célula amorfa ideal. Se substituímos uma impureza por este átomo teremos um sistema composto por 31 átomos de Si $\langle 4 \rangle$ e uma impureza, ou seja, teremos uma impureza em uma célula amorfa ideal. No entanto, se substituímos um átomo de Si $\langle 4 \rangle$ pela impureza teremos um sistema composto pela impureza mais o defeito nativo de Si $\langle 3 \rangle$ na célula ideal de Si amorfo. Portanto as energias que calculamos referem-se a defeitos com diferente números de componentes e para compararmos as energias de formação da impureza no sítio $\langle 3 \rangle$ e no sítio $\langle 4 \rangle$ devemos fazer uma correção. Uma forma de fazer esta correção é somar à energia de formação relativa da impureza a energia de formação relativa do átomo do hospedeiro no sítio em questão, portanto teremos:

$$E'_f(A_{sit}) = E_{total}(A_{sit}) - E_{total}(A_{ref}) + E'_f[hosp](sit) \quad (4.4)$$

Na expressão anterior $E'_f(A_{sit})$ é a energia de formação relativa da impureza A no sítio sit , $E_{total}(A_{sit})$ é a energia total para esta impureza calculada usando métodos *ab initio* e $E'_f[hosp](sit)$ é a energia de formação relativa do átomo do hospedeiro no sítio sit do sistema antes da inclusão da impureza. Calculamos esta energia como:

$$E'_f[hosp] = E_f[hosp](sit) - E_f[hosp](ref) \quad (4.5)$$

Onde $E_f[hosp](sit)$ é a energia de formação absoluta do hospedeiro no sítio sit e $E_f[hosp](ref)$ é a energia de formação absoluta do hospedeiro no sítio de referência. Para determinar estas energias de formação absolutas não é possível a utilização de métodos *ab initio*, portanto fazemos os cálculos com os potenciais de Tersoff [29]. Utilizamos o procedimento proposto na referência [57]. Para um átomo de coordenação N a energia deste átomo e de seus N vizinhos é calculada, vamos chamar esta energia de E_{N+1}^i , onde o índice i indica um átomo específico da célula. Seja $\bar{E}_{\langle 4 \rangle}$ a média dos valores de E_{N+1}^i para os átomos $\langle 4 \rangle$, esta média é uma estimativa da energia de um átomo em uma rede tetraédrica ideal. A energia de formação do átomo i será dada por:

$$E_f^i = E_{N+1}^i - \bar{E}_{\langle 4 \rangle} \quad (4.6)$$

4.1 P e As em a-Si

Para o caso do P e As na célula de 32 átomos de a-Si vamos escolher os seguintes sítios para fazer a substituição: todos os átomos $\langle 3 \rangle$ (tri1, tri2 e tri3), o átomo $\langle 5 \rangle$ (pent), o átomo $\langle 4(4) \rangle$ com menor valor de σ_i (tet1), os dois átomos $\langle 4(4) \rangle$ com σ_i mais próximos à média para este tipo de átomo (tet2 e tet3), o átomo $\langle 4(3,5) \rangle$

Tabela 4.2: *Intensidade da força induzida pelos átomos de Si nas impurezas de P e As na célula a-Si32 e energia que o sistema ganha com a relaxação.*

	P em a-Si32		As em a-Si32	
	F (eV/Å)	E_{rel} (eV)	F (eV/Å)	E_{rel} (eV)
tri1	0.60	0.46	0.90	0.36
tri2	0.90	0.33	1.19	0.35
tri3	0.69	0.37	1.02	0.37
tet1	0.55	0.18	0.67	0.25
tet2	0.39	0.23	0.42	0.30
tet3	0.23	0.13	0.37	0.25
tet4	0.35	0.20	0.60	0.28
tet5	0.54	0.26	1.07	0.36
pent	0.83	0.35	0.97	0.31

com σ_i mais próximo à média para este tipo de átomo (tet4) e o átomo $\langle 4(3,5) \rangle$ com σ_i máximo (tet5). Para nos referirmos a estes 9 sítios atômicos usaremos a nomenclatura definida nos parênteses acima. Chamamos atenção para o fato de que para os sítios $\langle 4 \rangle$ a desordem na vizinhança do sítio cresce do sítio tet1 para o tet5.

Ao introduzirmos as impurezas nos sítios acima aparecem forças significativas, principalmente na impureza e na vizinhança da impureza. Portanto após a introdução da impureza devemos relaxar as posições atômicas para determinar as configurações mais estáveis. Na tabela 4.2 temos as intensidades das forças na impureza e a energia de relaxação para o P e o As na célula a-Si32. Verificamos que de uma forma geral as intensidades das forças são menores para o P do que para o As. Isto era na verdade esperado já que o átomo de As introduz na rede uma perturbação maior do que o átomo de P.

Em praticamente todos os sítios nos quais as impurezas de P e As foram introduzidas o processo de relaxação não modifica a coordenação destas. As exceções ocorrem para os sítios tet5 e pent. No sítio tet5 há uma grande quantidade de desordem na vizinhança da impureza e esta passa a ter coordenação 3 após a relaxação e no sítio pent as impurezas relaxam para configurações na qual estão ligadas a 4 átomos de Si. É importante ressaltar que o rótulo que utilizamos neste trabalho para distinguir os vários sítios atômicos nos quais as impurezas são estudadas dependem da coordenação deste sítio no material puro, que não é necessariamente a mesma da

impureza. O sítio tet5, por exemplo, é $\langle 4 \rangle$ no a-Si puro, mas com a inclusão do P ou do As este sítio torna-se $\langle 3 \rangle$. No entanto, continuamos a chamá-lo de tet5. A distância média entre a impureza e os primeiros vizinhos desta diminui para o caso do P de 1,4 % e para o caso do As aumenta de 2,8 %. Na figura 4.1 mostramos as configurações estruturais obtidas para as impurezas de P e As nos sítios tril (a) e tet3 (b) na célula a-Si32. Em todas as figuras o átomo central é o sítio da impureza e mostramos apenas até a segunda vizinhança. Nas figuras da esquerda temos os sistemas antes da inclusão das impurezas, no centro e na direita temos os sistemas com P e As, respectivamente. Já na figura 4.2 mostramos as configurações estruturais obtidas para os sítios nos quais houve alteração na coordenação com a relaxação, ou seja, os sítios tet5 (a) e pent (b).

Na tabela 4.3 temos várias grandezas relevantes para os sistemas compostos pela impureza de P nos vários sítios estudados. E_{total} é a energia total depois da relaxação, este é o valor que obtivemos do cálculo *ab initio*. $E_f[hosp]$ é a energia de formação do Si naquele sítio dada pela expressão 4.6, E'_f é a energia relativa de formação da impureza calculada conforme a expressão 4.4, $\langle E'_f \rangle$ é a energia relativa de formação média para a impureza em sítios de mesma coordenação e ϵ_{def} é o autovalor do orbital que surge no *gap* de energia com a introdução do defeito, calculado tomando-se o TBV como zero. Para a determinação das energias relativas de formação tomamos o sítio tril como referência e ao calcular $\langle E'_f \rangle$ para os sítios $\langle 4 \rangle$ excluimos o caso tet5 porque neste sítio a impureza não apresenta um comportamento típico já que ela torna-se $\langle 3 \rangle$ depois da relaxação. Verificamos que as impurezas em sítios $\langle 3 \rangle$ são mais estáveis, tendo uma energia de formação média 0.35 eV menor do que em sítios $\langle 4 \rangle$.

Na tabela 4.4 temos as mesmas grandezas da tabela 4.3 mas agora para o caso do As em a-Si. Verificamos que as impurezas em sítios $\langle 3 \rangle$ também são mais estáveis, tendo uma energia de formação média 0.41 eV menor do que em sítios $\langle 4 \rangle$. Tendo por base os dados das tabelas 4.3 e 4.4 podemos dizer que quando introduzimos as impurezas de P e As em sítios similares do a-Si, estas apresentam propriedades similares. Os resultados mostrados nas tabelas 4.3 e 4.4 levam a algumas conclusões interessantes. Primeiramente, estas impurezas em sítios $\langle 3 \rangle$ são muito estáveis apresentando energias de formação menores do que em sítios com coordenações diferentes. Além disso, como era esperado estas impurezas não são estáveis em sítios $\langle 5 \rangle$, na verdade como podemos ver na figura 4.2 (b) os sistemas relaxam espontaneamente para uma configuração na qual as impurezas têm apenas 4 primeiros vizinhos. Já nos sítios $\langle 4 \rangle$ podemos dizer que os átomos de P e As em geral são metaestáveis, ou seja, na maioria dos sítios com esta coordenação estes átomos não relaxam para configurações com coordenações diferentes da inicial, porém a energia de formação destes centros é superior a apresentada pelos mesmos

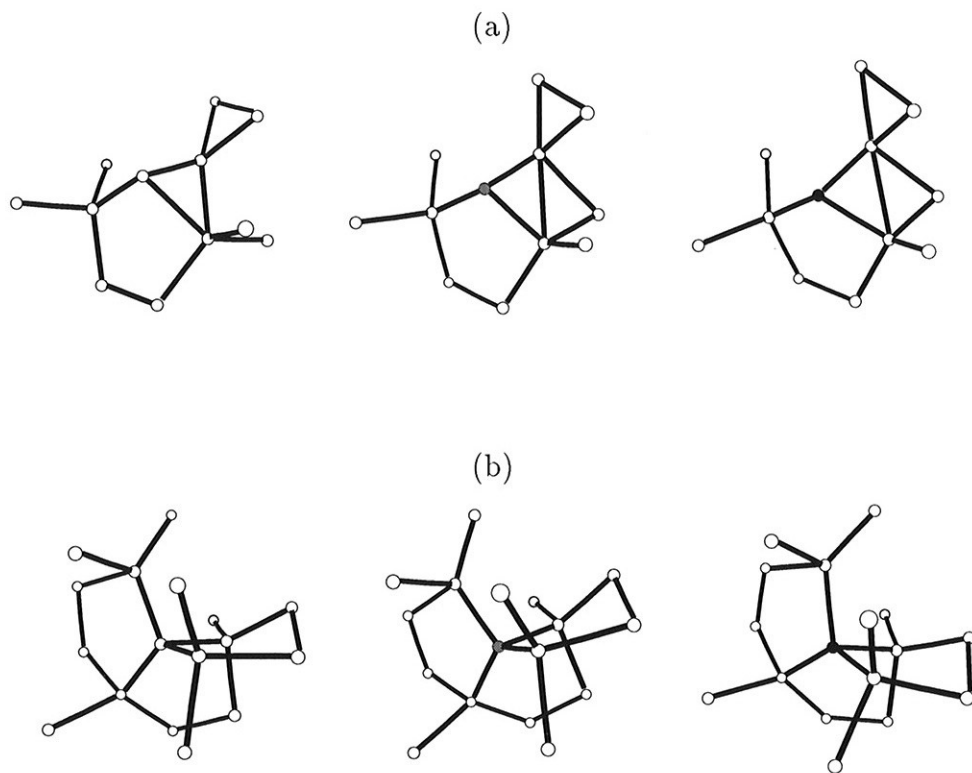


Figura 4.1: Representação esquemática das posições atômicas determinadas. As esferas brancas representam átomos de Si, as esferas cinza átomos de P e as esferas pretas átomos de As. Mostramos até a segunda vizinhança do átomo central. (a) sítio tri1 e (b) sítio tet3. Na coluna da esquerda representamos os sistemas antes da inclusão das impurezas e nas colunas centrais e da direita representamos os sistemas com as impurezas de P e As, respectivamente.

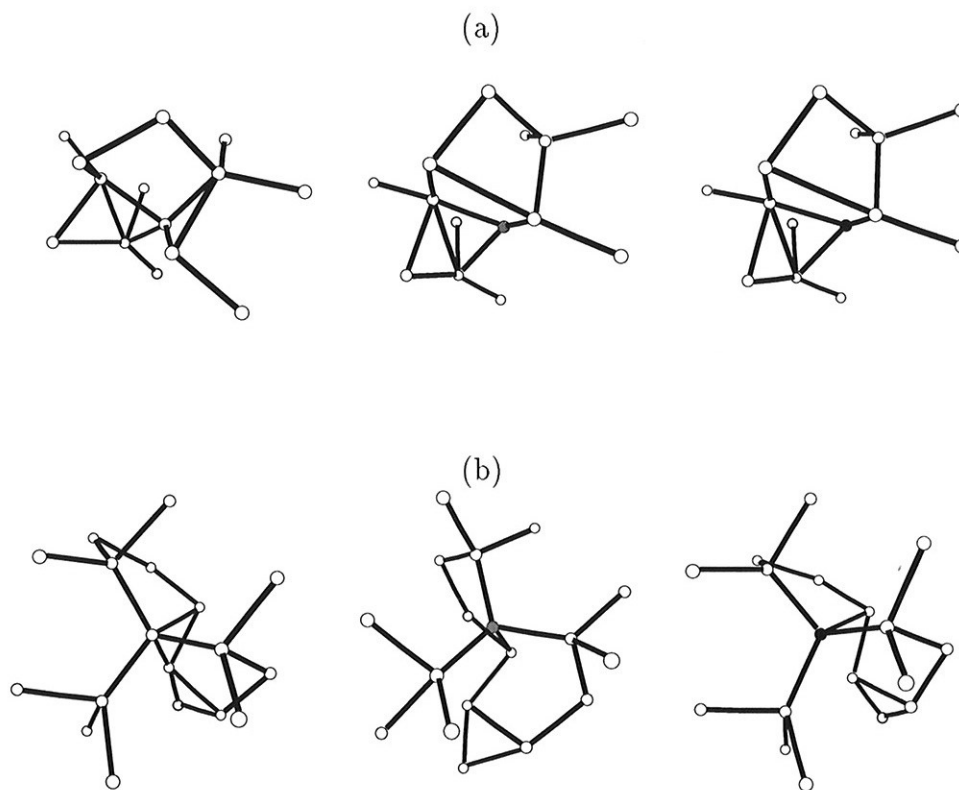


Figura 4.2: Representação esquemática das posições atômicas determinadas. As esferas brancas representam átomos de Si, as esferas cinza átomos de P e as esferas pretas átomos de As. Mostramos até a segunda vizinhança do átomo central. (a) sítio tet5 e (b) sítio pent. Na coluna da esquerda representamos os sistemas antes da inclusão das impurezas e nas colunas centrais e da direita representamos os sistemas com as impurezas de P e As, respectivamente.

Tabela 4.3: Fósforo em $a\text{-Si}32$. Energia total, E_{total} , energia de formação do átomo de Si no $a\text{-Si}$, $E_f[hosp]$, energia relativa de formação da impureza, E'_f , energia relativa de formação média para a impureza em sítios de mesma coordenação, $\langle E'_f \rangle$, e autovalor do estado do defeito, ϵ_{def} . Todos os valores são dados em eV e para o cálculo de E_{total} e E'_f o sítio *tri1* foi tomado como referência.

	E_{total}	$E_f[hosp]$	E'_f	$\langle E'_f \rangle$	ϵ_{def}
tri1	0.0	0.40	0.0		0.495
tri2	0.01	0.42	0.03	0.03	0.559
tri3	0.10	0.35	0.05		0.407
tet1	0.74	0.01	0.35		0.241
tet2	0.75	0.03	0.38	0.38	0.537
tet3	0.84	0.07	0.51		0.628
tet4	0.73	-0.05	0.28		0.525
tet5 ^a	0.17	0.10	-0.13		0.162
pent	0.71	0.30	0.61	0.61	0.294

^aEste sítio não foi incluído no cálculo de $\langle E'_f \rangle$.

Tabela 4.4: Arsênio em *a-Si32*. Energia total, E_{total} , energia de formação do átomo de Si no *a-Si*, $E_f[hosp]$, energia relativa de formação da impureza, E'_f , energia relativa de formação média para a impureza em sítios de mesma coordenação, $\langle E'_f \rangle$, e autovalor do estado do defeito, ϵ_{def} . Todos os valores são dados em eV e para o cálculo de E_{total} e E'_f o sítio *tri1* foi tomado como referência.

	E_{total}	$E_f[hosp]$	E'_f	$\langle E'_f \rangle$	ϵ_{def}
<i>tri1</i>	0.0	0.40	0.0		0.498
<i>tri2</i>	0.05	0.42	0.07	0.05	0.498
<i>tri3</i>	0.13	0.35	0.08		0.414
<i>tet1</i>	0.82	0.01	0.43		0.493
<i>tet2</i>	0.81	0.03	0.44	0.46	0.513
<i>tet3</i>	0.90	0.07	0.57		0.633
<i>tet4</i>	0.84	-0.05	0.39		0.588
<i>tet5</i> ^a	0.26	0.10	-0.04		0.274
<i>pent</i>	0.84	0.30	0.74	0.74	0.370

^aEste sítio não foi incluído no cálculo de $\langle E'_f \rangle$.

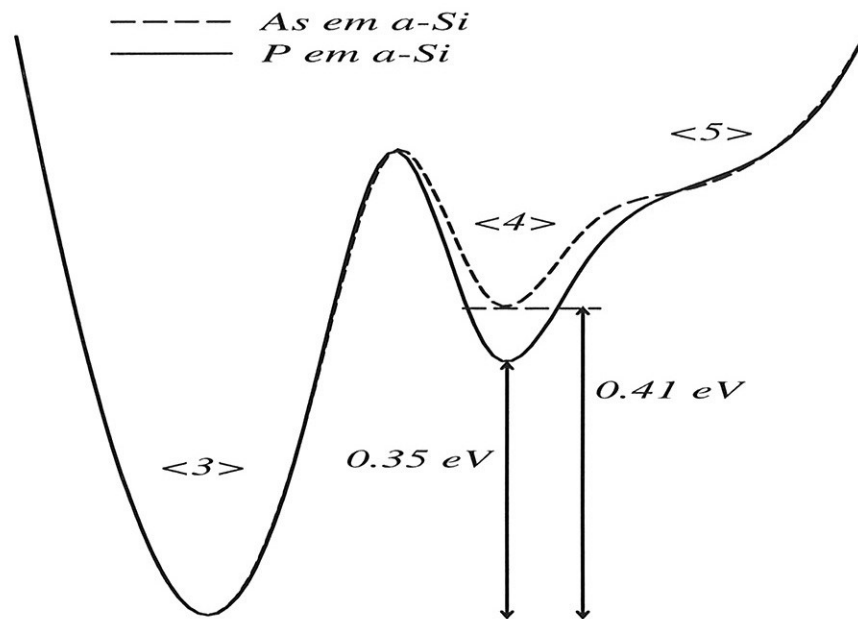


Figura 4.3: Diagrama de configurações representando a estabilidade do P e do As em *a-Si* em sítios $\langle 3 \rangle$, $\langle 4 \rangle$ e $\langle 5 \rangle$.

átomos em sítios $\langle 3 \rangle$. Representamos, através de um diagrama de configurações, na figura 4.3, as propriedades do P e do As em *a-Si* do ponto de vista da estabilidade nos três tipos de sítios estudados.

Vamos agora realizar uma análise mais detalhada das propriedades de P e As em dois sítios típicos: *tri1* e *tet3*. A densidade eletrônica na vizinhança das impurezas de P e As nos sítios *tri1* e *tet3* pode ser visualizada através das curvas de nível da figura 4.4. Daqui por diante, em todos os gráficos de densidade eletrônica, representaremos a posição dos átomos no plano escrevendo os respectivos símbolos no local. Nos gráficos (a) e (c) temos planos formados por P e As e dois primeiros vizinhos no sítio *tri1*. Este é o mesmo plano da figura 3.14 (a). Já nos gráficos (b) e (d) temos planos formados por P e As e dois primeiros vizinhos no sítio *tet3* e este é o mesmo plano da figura 3.14 (b). Verificamos que com a inclusão das impurezas há sempre um aumento na concentração de carga ao redor destas. Para o caso do P

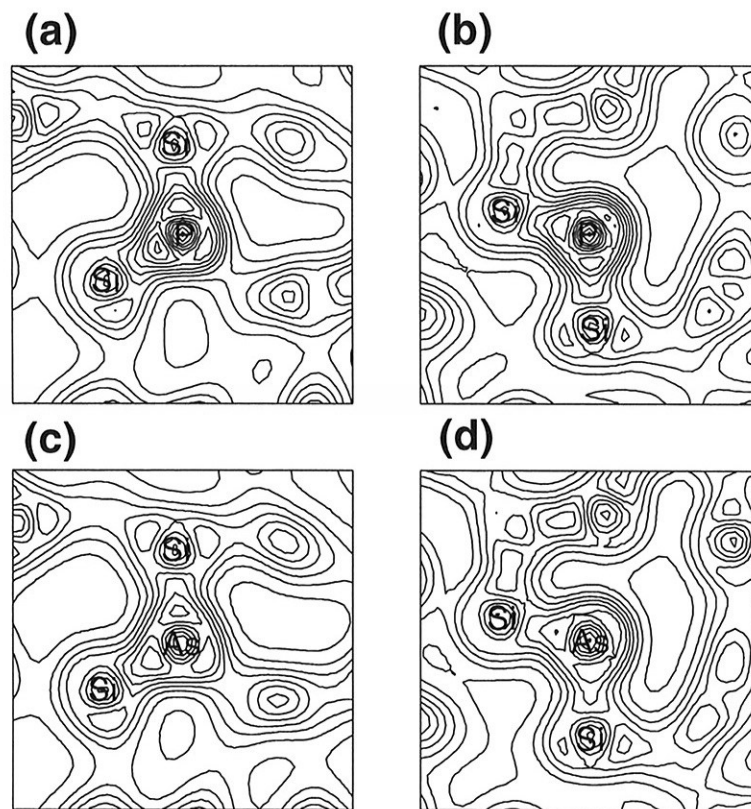
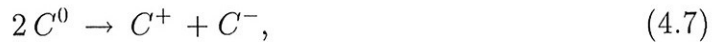


Figura 4.4: Densidade eletrônica total em planos definidos pela impureza e dois átomos de Si (primeiros vizinhos). Em (a) a impureza é o P no sítio tri1, em (b) o P no sítio tet3, em (c) o As no sítio tri1 e em (d) o As no sítio tet3. A diferença de densidade entre duas curvas de nível é de 50 elétrons por célula unitária.

esta concentração se dá de forma um pouco mais intensa do que para o As. Este comportamento é devido a diferença de eletronegatividade dos elementos envolvidos.

Em geral as impurezas em sólidos podem existir em vários estados de carga dependendo do potencial químico do material. Assumindo um defeito hipotético que pode estar no estados de carga C^+ (positivo), C^0 (neutro) ou C^- (negativo), se a reação:



é endotérmica, então a energia de interação Coulombiana efetiva de Mott-Hubbard (U) é positiva. Caso a reação descrita em 4.7 seja exotérmica dizemos que o sistema é U -negativo e como consequência C^0 nunca será o estado fundamental do sistema em equilíbrio térmico. Sistemas U -negativos foram primeiramente propostos por Anderson [58] para explicar as propriedades diamagnéticas de vidros calcogênicos.

Para a grande maioria das impurezas observadas, o custo energético para ionizar o centro C^+ é maior do que para ionizar o centro C^0 , isto é, a energia efetiva de Mott-Hubbard,

$$U = E^+ + E^- - 2E^0, \quad (4.8)$$

é positiva (E^q é a energia total do centro C^q). Se E^+ e E^- são obtidas a partir da configuração estrutural de E^0 então, $U = E^+(Q^0) + E^-(Q^0) - 2E^0(Q^0)$, será sempre positivo! Entretanto se houver um forte acoplamento elétron-rede os sistemas ionizados relaxarão para outras configurações (Q^- e Q^+) e eventualmente poderá acontecer de:

$$U = E^+(Q^+) - E^-(Q^-) - 2E^0(Q^0) < 0 \quad (4.9)$$

A seguir estudamos o comportamento do P e do As nos sítios tril e tet3 quando adicionamos ou removemos um elétron do sistema. Esta simples alteração na carga provoca mudanças pequenas porém importantes no valor das forças de HF. Logo, faz-se necessária a realização de novos processos de relaxação. Na tabela 4.5 temos os valores calculados para U nos sistemas de P e As nos sítios tril e tet3 antes e depois da realização das relaxações das posições atômicas. Antes da relaxação os valores obtidos são pequenos e positivos. Para defeitos muito delocalizados como por exemplo P e As em Si cristalino o valor de U é aproximadamente zero, por outro lado, para defeitos profundos em Si cristalino o valor de U pode ser bastante grande em comparação aos valores que obtivemos em nossos cálculos antes da relaxação. Em nosso trabalho temos uma situação intermediária e portanto chegamos a valores positivos e pequenos antes da relaxação. Devemos lembrar também que um semiconductor amorfo é uma estrutura metaestável e a modificação da carga pode

Tabela 4.5: *Energia de interação Coulombiana efetiva de Mott-Hubbard (U), em eV, para o P e o As nos sítios tri1 e tet3 do a-Si32 antes e depois da relaxação.*

	Sem relaxação		Relaxado	
	P	As	P	As
tri1	0.14	0.11	-0.12	-0.19
tet3	0.05	0.06	-0.10	-0.10

levar a pequenas alterações estruturais. Para todos os casos relatados nesta seção as energias de relaxação causada por modificações da carga do sistema são da ordem de 0.1 eV. Como já tínhamos um U pequeno antes da relaxação valores da ordem de 0.1 eV são suficientes para tornar o U negativo depois da relaxação.

Nas figuras 4.5 a 4.8 mostramos as densidades eletrônicas para os mesmos planos da figura 4.4 mas agora tomando as densidades parciais por orbital. Nestas 4 figuras apresentamos o nível do TBV e o nível que aparece no *gap* com a introdução do defeito (ND). O TBV é sempre ocupado com dois elétrons e a ocupação do ND é igual a 2, 1 e 0 para os sistemas negativos, neutros e positivos, respectivamente. Notamos nestas figuras que de uma forma geral não há variações importantes das densidades com a inclusão ou remoção de elétrons, o que é reflexo da pequena relaxação estrutural que ocorre com a mudança da carga do sistema. Outro fato importante é que qualitativamente P e As possuem as mesmas características para estes estados. Por outro lado o nível introduzido no *gap* pela impureza tem características totalmente distintas quando comparamos os sítios tri1 com os tet3. No sistema tet3 este estado é bastante localizado na vizinhança da impureza assemelhando-se a um orbital anti-ligante de um defeito profundo típico de materiais cristalinos, já para os sistemas tri1 praticamente não há carga na região da impureza e o estado é mais delocalizado.

Para verificar a dependência de nossos cálculos com o tamanho da célula unitária, estudamos o As em a-Si em células de 64 átomos. Fizemos estes cálculos em 6 diferentes sítios: os 3 sítios $\langle 3 \rangle$ com σ_i 's mais próximos do $\bar{\sigma}$ para este tipo de átomo (tri1, tri2 e tri3) e os 3 sítios $\langle 4 \rangle$ com σ_i 's mais próximos do $\bar{\sigma}$ para este tipo de sítio. Apesar de escolhermos os sítios da mesma forma e usarmos a mesma nomenclatura para defini-los, os sítios não são iguais. O sítio tet1 no a-Si32, por exemplo, é semelhante ao sítio tet1 no a-Si64, mas estes não são idênticos.

Ao introduzirmos as impurezas nos sítios acima descritos há o surgimento de

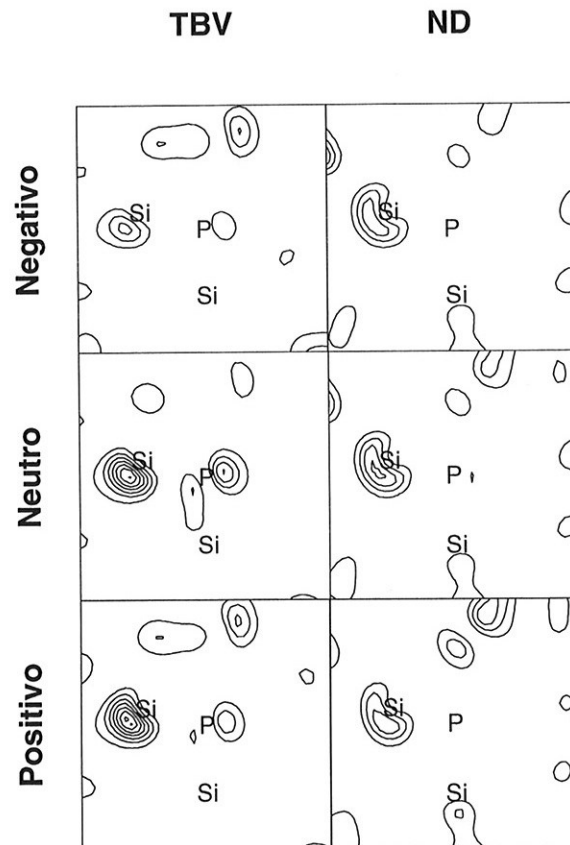


Figura 4.5: Densidade eletrônica calculada em planos definidos pela impureza de P no sítio $tri1$ e dois átomos de Si (primeiros vizinhos). Na coluna da esquerda temos o último nível da banda de valência e na coluna da direita o nível que aparece no gap de energia com a inclusão do defeito. As duas figuras do topo referem-se ao sistema negativamente carregado e as figuras do meio e de baixo aos sistemas neutro e positivo, respectivamente. A diferença de densidade entre duas curvas de nível equivale a 4 elétrons por célula unitária.

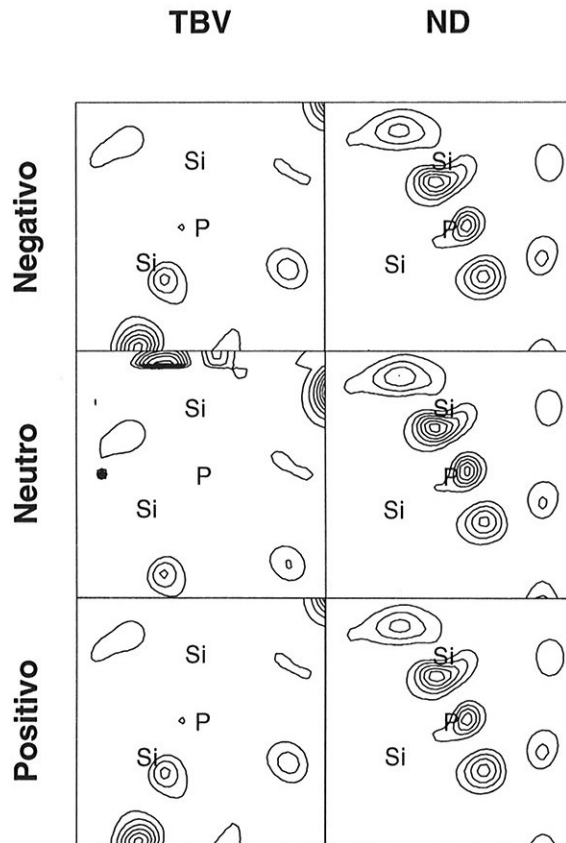


Figura 4.6: Densidade eletrônica calculada em planos definidos pela impureza de P no sítio $tet3$ e dois átomos de Si (primeiros vizinhos). Na coluna da esquerda temos o último nível da banda de valência e na coluna da direita o nível que aparece no gap de energia com a inclusão do defeito. As duas figuras do topo referem-se ao sistema negativamente carregado e as figuras do meio e de baixo aos sistemas neutro e positivo, respectivamente. A diferença de densidade entre duas curvas de nível equivale a 4 elétrons por célula unitária.

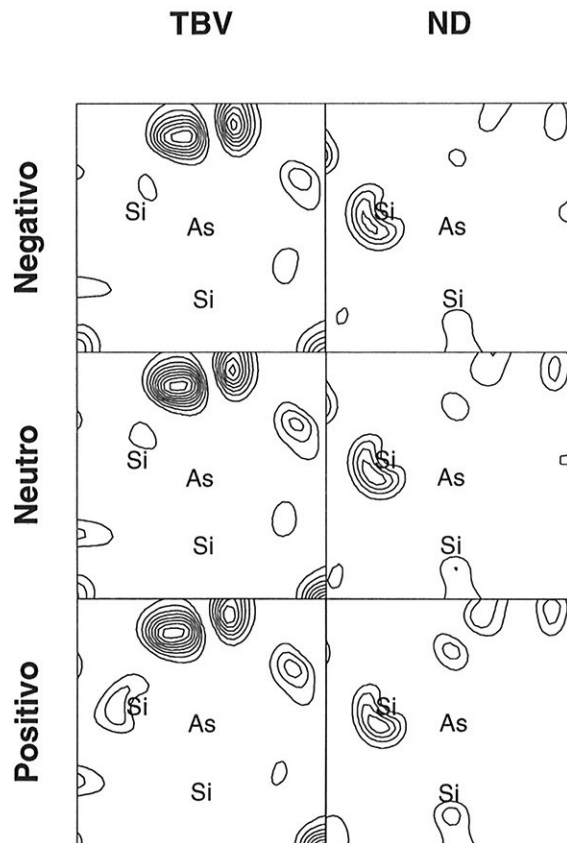


Figura 4.7: Densidade eletrônica calculada em planos definidos pela impureza de As no sítio tri1 e dois átomos de Si (primeiros vizinhos). Na coluna da esquerda temos o último nível da banda de valência e na coluna da direita o nível que aparece no gap de energia com a inclusão do defeito. As duas figuras do topo referem-se ao sistema negativamente carregado e as figuras do meio e de baixo aos sistemas neutro e positivo, respectivamente. A diferença de densidade entre duas curvas de nível equivale a 4 elétrons por célula unitária.

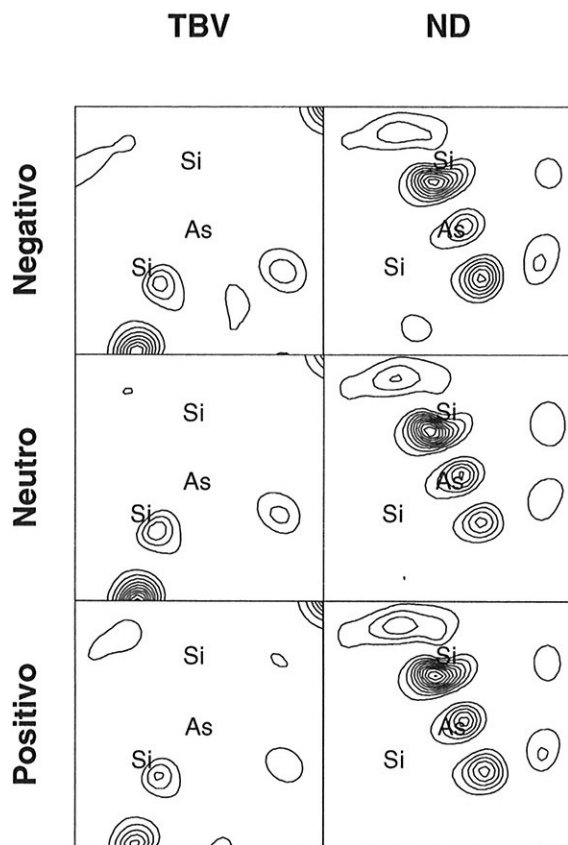


Figura 4.8: Densidade eletrônica calculada em planos definidos pela impureza de As no sítio tet³ e dois átomos de Si (primeiros vizinhos). Na coluna da esquerda temos o último nível da banda de valência e na coluna da direita o nível que aparece no gap de energia com a inclusão do defeito. As duas figuras do topo referem-se ao sistema negativamente carregado e as figuras do meio e de baixo aos sistemas neutro e positivo, respectivamente. A diferença de densidade entre duas curvas de nível equivale a 4 elétrons por célula unitária.

Tabela 4.6: Arsênio em $a\text{-Si64}$. Energia total, E_{total} , energia de formação do átomo de Si no $a\text{-Si}$, $E_f[hosp]$, energia relativa de formação da impureza, E'_f , energia relativa de formação média para a impureza em sítios de mesma coordenação, $\langle E'_f \rangle$, e autovalor do estado do defeito, ϵ_{def} . Todos os valores são dados em eV e para o cálculo de E_{total} e E'_f o sítio *tri1* foi tomado como referência.

	E_{total}	$E_f[hosp]$	E'_f	$\langle E'_f \rangle$	ϵ_{def}
<i>tri1</i>	0.0	0.47	0.0		0.276
<i>tri2</i>	0.11	0.37	0.01	-0.01	0.424
<i>tri3</i>	0.04	0.40	-0.03		0.437
<i>tet1</i>	0.70	0.05	0.28		0.388
<i>tet2</i>	0.73	-0.03	0.23	0.30	0.299
<i>tet3</i>	0.83	0.02	0.38		0.276

forças de HF na vizinhança destes, e um processo de relaxação é necessário. Para os 6 sítios estudados no $a\text{-Si64}$ não houve alteração na coordenação das impurezas com a relaxação. Na tabela 4.6 temos as mesmas grandezas que foram mostradas nas tabelas 4.3 e 4.4 mas agora para células de 64 átomos. Verificamos que qualitativamente os resultados não dependem do tamanho da célula já que o átomo de As é estável em sítios $\langle 3 \rangle$ e metaestável em sítios $\langle 4 \rangle$, tanto no cálculo com 32 átomos como no cálculo com 64 átomos. Do ponto de vista quantitativo notamos que a diferença entre as energias de formação médias dos sítios $\langle 4 \rangle$ e $\langle 3 \rangle$ passa a ser 0.31 eV. Lembramos que para 32 átomos havíamos obtido o valor de 0.41 eV. Portanto podemos dizer que a utilização de células de 32 átomos para a determinação das propriedades destas impurezas se justifica.

Fizemos alguns testes para estudar a dependência de nossos resultados com a energia de corte e o critério de convergência para as forças que adotamos. Para isto recalculamos as propriedades do P no sítio *tri1* com $E_{cut} = 25$ Ry. Para comparar este cálculo com o realizado com $E_{cut} = 12$ Ry usamos a energia de relaxação porque a determinação desta depende também da correta descrição das forças de HF que é muito mais sensível a variação de E_{cut} . A energia de relaxação para o cálculo com $E_{cut} = 12$ Ry é de 0.46 eV e para o cálculo com $E_{cut} = 25$ Ry é de 0.47 eV. Além disto verificamos que as posições para as quais os átomos relaxam são praticamente as mesmas para as duas E_{cut} 's utilizadas e portanto podemos dizer que a energia de corte de 12 Ry é suficiente para o estudo destes sistemas. O pseudopotencial do As

é mais raso do que o do P, portanto para o caso de sistemas contendo átomos de As a energia de corte de 12 Ry também deve ser suficiente.

Outro teste realizado está relacionado com o critério de convergência adotado para as forças de HF. Para um dos sistemas estudados utilizamos um critério uma ordem de grandeza menor do que o anterior e a estrutura configuracional permaneceu praticamente a mesma.

4.2 N em a-Si

Para o caso de N em a-Si o cálculo a ser realizado é computacionalmente muito mais custoso do que para o P e o As. Isto porque o pseudopotencial do N é muito mais profundo do que os pseudopotenciais do P e do As. Para o P e As utilizamos E_{cut} igual a 12 Ry o que equivale, para células de 32 átomos, a utilização de 3151 ondas planas para cada orbital de uma-partícula a ser determinado. Para o N devemos utilizar E_{cut} igual a 45 Ry, o que equivale, para o mesmo tamanho de célula, a utilização de 23215 ondas planas por estado. Além disso observamos que para os sistemas com N as relaxações são maiores do que nos casos do P e do As. Desse modo foram necessários mais passos no processo de relaxação para a obtenção das configurações energeticamente favoráveis. Portanto, podemos dizer que comparando sistemas com células unitárias do mesmo tamanho os cálculos com o N são uma ordem de grandeza mais custosos do que os cálculos com P ou As. Tendo isto em mente, realizamos o mesmo procedimento de estudo que havíamos utilizado para o P e o As, nos sítios tri1, tri2, tet1, tet2 e tet3.

Na tabela 4.7 temos as intensidades das forças nos átomos de N antes da relaxação e a energia que o sistema ganha com a relaxação. Se compararmos estes valores com os apresentados na tabela 4.2 verificamos que a perturbação que o átomo de N introduz no sistema é muito maior do que a introduzida por P e As.

Nas figuras 4.9 e 4.10 mostramos as configurações energeticamente mais favoráveis antes e depois da inclusão do N. Na figura 4.9 (a) temos o sítio tri1, e neste caso verificamos que o N continua $\langle 3 \rangle$ depois da relaxação posicionando-se em uma configuração mais planar. Nas figuras 4.9 (b) e 4.10 (a) e (b) temos os sítios tet1, tet2 e tet3; ou seja, todos os sítios $\langle 4 \rangle$ nos quais introduzimos a impureza de N. Notamos que a impureza de N não se estabiliza em sítios $\langle 4 \rangle$ neste material, pelo menos para os três tipos de sítios que estudamos, sempre havendo uma relaxação configuracional no sistema de tal forma que o N torna-se inevitavelmente ligado a apenas três átomos de Si. É interessante notar que a estrutura do N sempre é estabilizada numa configuração quase planar com relação aos 3 vizinhos de Si. Lembramos que no caso do P e As em sítios $\langle 3 \rangle$ a configuração mais estável era piramidal. Este resultado é coerente com o fato de que nas ligas cristalinas de Si

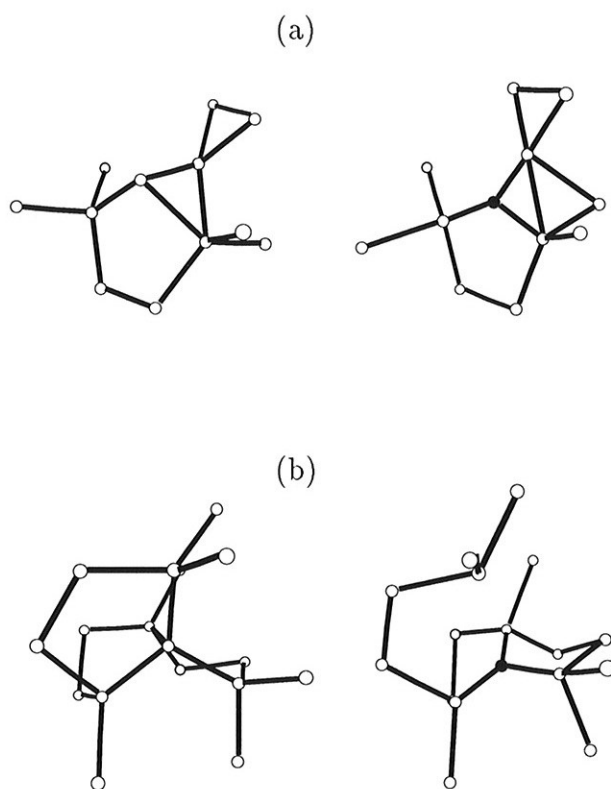


Figura 4.9: Representação esquemática das posições atômicas determinadas. As esferas brancas representam átomos de Si e as esferas pretas átomos de N. Mostramos até a segunda vizinhança do átomo central. (a) sítio tri1 e (b) sítio tet1. Na coluna da esquerda representamos os sistemas antes da inclusão das impurezas e na coluna da direita representamos os sistemas com as impurezas.

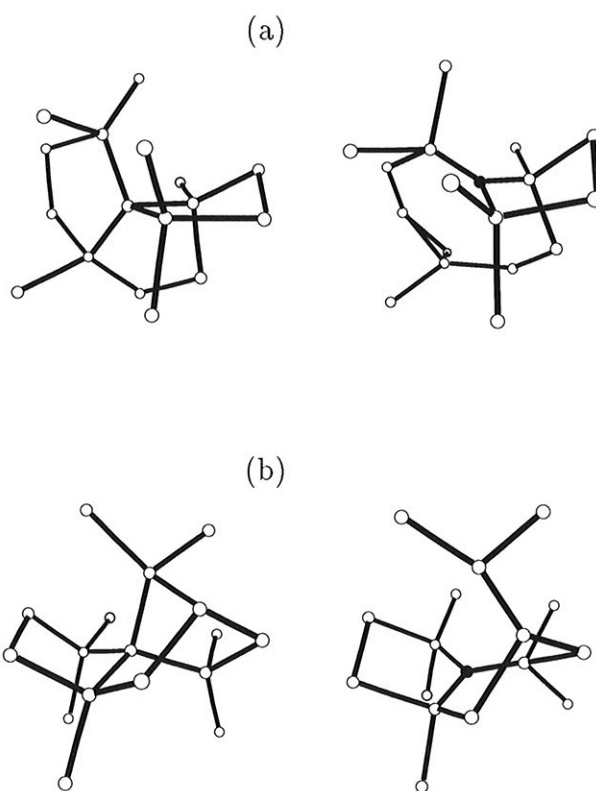


Figura 4.10: Representação esquemática das posições atômicas determinadas. As esferas brancas representam átomos de Si e as esferas pretas átomos de N. Mostramos até a segunda vizinhança do átomo central. (a) sítio tet2 e (b) sítio tet3. Na coluna da esquerda representamos os sistemas antes da inclusão das impurezas e na coluna da direita representamos os sistemas com as impurezas.

Tabela 4.7: *Intensidade da força induzida pelos átomos de Si na impureza de N na célula a-Si32 e energia que o sistema ganha com a relaxação*

	F (eV/Å)	E_{rel} (eV)
tri1	3.52	3.65
tri2	3.02	3.95
tet1	1.07	2.58
tet2	1.55	3.78
tet3	0.77	2.85

e N, como no α e no β -Si₃N₄, o átomo de N e seus 3 primeiros vizinhos, que são átomos de Si, fazem parte de um mesmo plano. A distância média entre o N e os primeiros vizinhos nas configurações mais estáveis que obtivemos é de 1.8 Å. Nas ligas de Si₃N₄ a distância entre os átomos de N e os de Si é de 1.75 Å[59]. Na figura 4.11 representamos a estabilidade do N em sítios $\langle 3 \rangle$ e $\langle 4 \rangle$ do a-Si através de um diagrama de configurações.

Na tabela 4.8 mostramos várias grandezas relevantes obtidas depois da relaxação dos sistemas contendo a impureza de N. Verificamos que a energia relativa de formação varia bastante para cada sítio. Quando estudamos as impurezas de P e As notamos que em geral a energia relativa de formação era uma característica do tipo de sítio estudado variando pouco em torno de um valor médio, mas para o caso do N as energias relativas de formação variam bastante.

A densidade eletrônica na vizinhança do N nos sítios tri1 e tet3 pode ser visualizada através das curvas de nível dadas na figura 4.12. Nos gráficos (a) e (b) temos planos formados pelo N e dois primeiros vizinhos no sítio tri1 e tet3, respectivamente. Verificamos que há um aumento na concentração de carga ao redor do N bem maior do que havíamos observado para P e As. Isto se deve ao fato do N ser muito mais eletronegativo que P e As. Como foi colocado anteriormente o N e seus três primeiros vizinhos encontram-se numa configuração quase planar. Portanto é possível distinguir claramente nos gráficos da figura 4.12 não apenas a densidade na região dos dois átomos de Si que definem o plano mas também do terceiro que está ligeiramente afastado deste plano. Neste gráfico chamamos este átomo que não está exatamente no plano de Si^F.

A seguir estudamos o comportamento do N nos sítios tri1 e tet3 quando adicionamos ou removemos um elétron do sistema. Na tabela 4.9 temos os valores

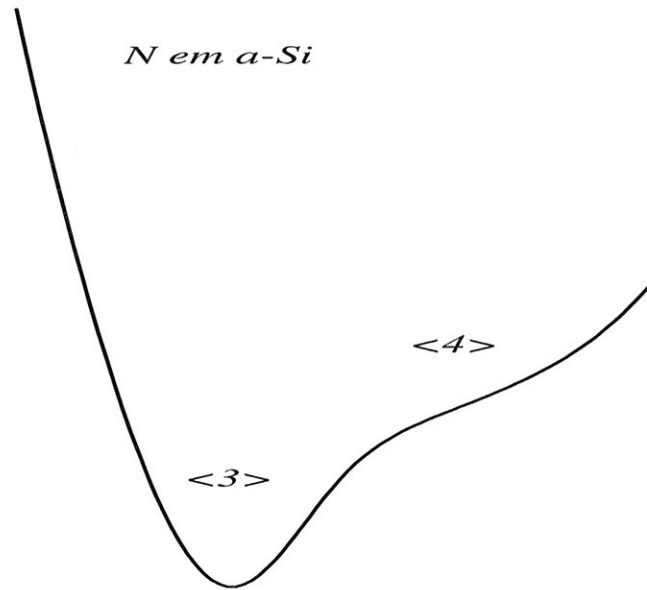


Figura 4.11: Diagrama de configurações representando a estabilidade do N em sítios $\langle 3 \rangle$ e $\langle 4 \rangle$ do a-Si.

Tabela 4.8: Nitrogênio em a-Si₃₂. Energia total, E_{total} , energia de formação do átomo de Si no a-Si, $E_f[hosp]$, energia relativa de formação da impureza, E'_f , energia relativa de formação média para a impureza em sítios de mesma coordenação, $\langle E'_f \rangle$, e autovalor do estado do defeito, ϵ_{def} . Todos os valores são dados em eV e para o cálculo de E_{total} e E'_f o sítio tri1 foi tomado como referência.

	E_{total}	$E_f[hosp]$	E'_f	ϵ_{def}
tri1	0.0	0.40	0.0	0.586
tri2	-0.73	0.42	-0.75	0.828
tet1	1.40	0.01	1.01	0.496
tet2	0.26	0.03	-0.11	0.506
tet3	1.05	0.07	0.72	0.442

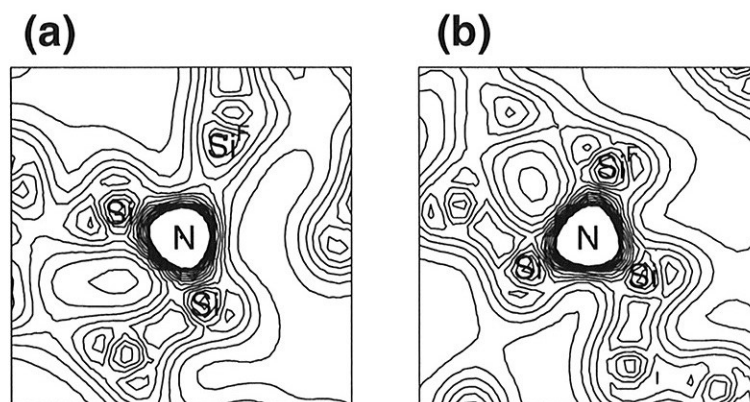


Figura 4.12: Densidade eletrônica calculada em planos definidos pela impureza e dois átomos de Si (primeiros vizinhos). Em (a) o N está no sítio *tri1* e em (b) no sítio *tet3*. O símbolo Si^F denota o átomo de Si que está ligeiramente deslocado do plano da figura. A diferença de densidade entre duas curvas de nível é de 50 elétrons por célula unitária.

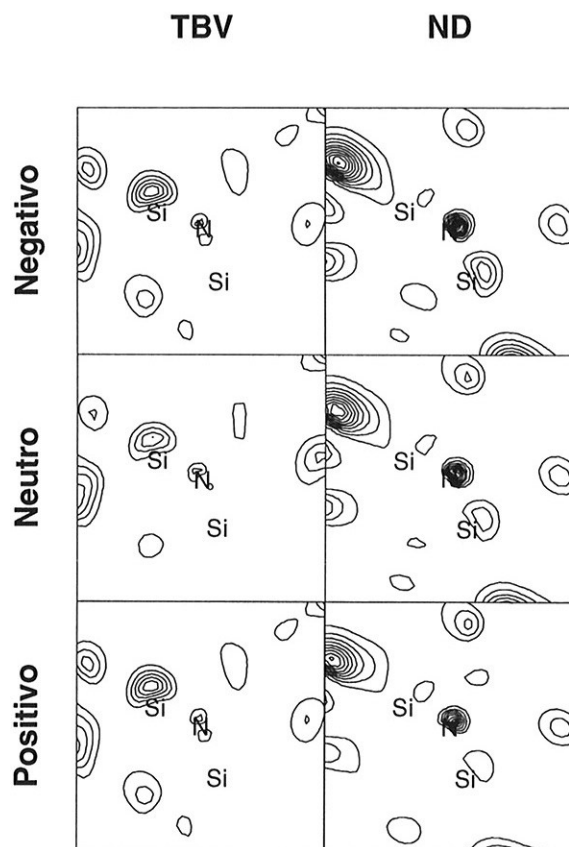


Figura 4.13: Densidade eletrônica calculada em planos definidos pela impureza de N no sítio $tri1$ e dois átomos de Si (primeiros vizinhos). Na coluna da esquerda temos o último nível da banda de valência e na coluna da direita o nível que aparece no gap de energia com a inclusão do defeito. As duas figuras do topo referem-se ao sistema negativamente carregado e as figuras do meio e de baixo aos sistemas neutro e positivo, respectivamente. A diferença de densidade entre duas curvas de nível equivale a 4 elétrons por célula unitária.

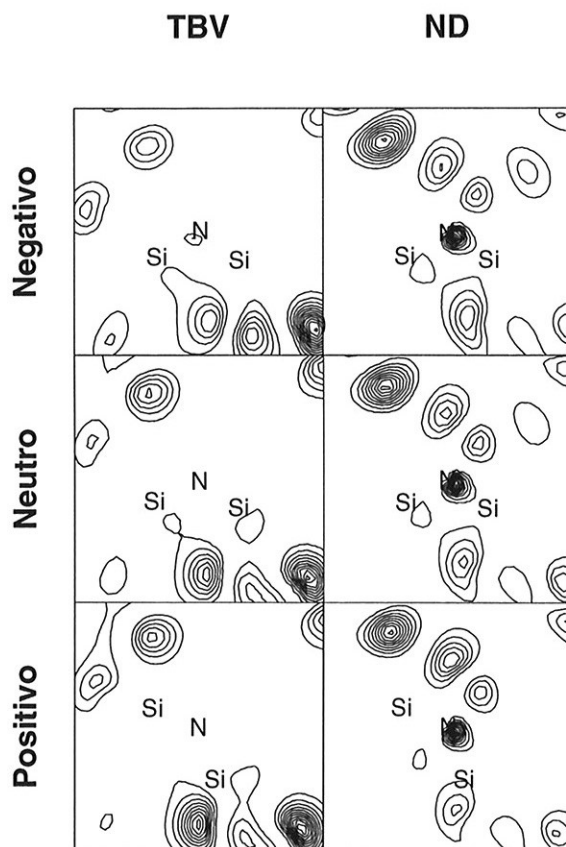


Figura 4.14: Densidade eletrônica calculada em planos definidos pela impureza de N no sítio $tet3$ e dois átomos de Si (primeiros vizinhos). Na coluna da esquerda temos o último nível da banda de valência e na coluna da direita o nível que aparece no gap de energia com a inclusão do defeito. As duas figuras do topo referem-se ao sistema negativamente carregado e as figuras do meio e de baixo aos sistemas neutro e positivo, respectivamente. A diferença de densidade entre duas curvas de nível equivale a 4 elétrons por célula unitária.

Tabela 4.9: *Energia de interação Coulombiana efetiva de Mott-Hubbard (U), em eV, para o N nos sítios tril e tet3 do a-Si32 antes e depois da relaxação .*

	Sem relaxação	Relaxado
tril	0.15	-0.16
tet3	0.17	-0.11

calculados para U para estes sistemas antes e depois da realização das relaxações das posições atômicas. Os argumentos anteriormente colocados com relação aos valores de U para P e As em a-Si também são válidos para o caso do N. Ou seja, antes da relaxação temos energias efetivas de Mott-Hubbard positivas e pequenas e com a relaxação estas energias tornam-se negativas. A energia de relaxação devida a modificação das cargas do sistema varia entre 0.09 e 0.18 eV para o N nos sítios tril e tet3 do a-Si.

Nas figuras 4.13 e 4.14 mostramos as densidades eletrônicas para os mesmos planos da figura 4.12 mas agora tomando as densidades parciais por orbital. Nestas duas figuras apresentamos o nível do TBV e o nível que aparece no *gap* com a introdução do defeito. Pode-se ver que as densidades para os mesmos sistemas quando variamos as cargas são bastante similares. Em ambos os sítios as densidades dos níveis no *gap* são localizadas na região da impureza, sendo os níveis do TBV delocalizados. É interessante notar também que as densidades por estado do N são muito diferentes das do P e do As. Este resultado, assim como os resultados relativos a estabilidade estrutural desta impureza mostram que o átomo de N possui um comportamento totalmente distinto dos comportamentos de P e As.

Para verificar a dependência de nossos cálculos com o E_{cut} utilizado para sistemas com N refizemos os cálculos do sistema tril com uma energia de corte de 60 Ry. Este E_{cut} implica na utilização de 36270 ondas planas e portanto o cálculo torna-se extremamente lento. Portanto para evitar a realização do procedimento de relaxação com um sistema tão grande, tomamos a configuração estabilizada com $E_{cut} = 45 Ry$ do N no sítio tril e fizemos o cálculo com $E_{cut} = 60 Ry$ mas sem uma nova relaxação. Para comparar os cálculos analisamos as forças de HF e verificamos que as diferenças entre elas eram sempre menores do que $0.02 eV/\text{Å}$. Portanto concluímos que a utilização de $E_{cut} = 45 Ry$ é suficiente para os sistemas com o pseudopotencial do N.

Capítulo 5

Elementos do Grupo V em Germânio Amorfo

Neste capítulo vamos apresentar e discutir os resultados relacionados ao comportamento dos elementos N, P e As como impurezas substitucionais em a-Ge. Vamos fazer uma classificação dos átomos da célula a-Ge₃₂ e substituir o átomo de Ge pelas impurezas em vários sítios típicos. Na tabela 5.1 temos a quantidade relativa para cada tipo de átomo da célula a-Ge₃₂ e o respectivo parâmetro de desordem médio. No capítulo 4 definimos os símbolos usados nesta tabela assim como o parâmetro de desordem (equações 4.1 a 4.3).

Tabela 5.1: *Concentração (C) e parâmetro de desordem médio ($\bar{\sigma}$) para cada tipo de átomo na célula a-Ge₃₂. Os símbolos que representam os tipos de átomos estão definidos no texto.*

	C (%)	$\bar{\sigma}$
$\langle 3 \rangle$	6.25	1.25
$\langle 4(4) \rangle$	50.0	0.78
$\langle 4(3, 5) \rangle$	37.5	1.06
$\langle 5 \rangle$	6.25	2.15

5.1 P e As em a-Ge

Para os casos do P e do As na célula de 32 átomos de a-Ge vamos escolher os seguintes sítios para fazer a substituição: Os 2 átomos $\langle 3 \rangle$ (tri1 e tri2), o átomo $\langle 4(4) \rangle$ com σ_i mínimo (tet1), os dois átomos $\langle 4(4) \rangle$ com σ_i mais próximos à média, para este tipo de átomo, (tet2 e tet3), e o átomo $\langle 4(3,5) \rangle$ com σ_i mais próximo à média para este tipo de átomo (tet4). Para nos referirmos a estes 6 sítios atômicos usaremos a nomenclatura definida nos parênteses acima. Nos sítios $\langle 4 \rangle$ a desordem cresce do tet1 para o tet4.

Ao introduzirmos as impurezas nos sítios acima aparecem forças significativas, principalmente nas impurezas e na vizinhança destas. Portanto devemos relaxar as posições atômicas do sistema para obter as configurações estáveis. Na tabela 5.2 temos as intensidades das forças que são induzidas na impureza e a energia de relaxação para as impurezas de P e As na célula a-Ge32. De uma forma geral a relaxação é mais pronunciada para o caso do P porque esta impureza provoca uma perturbação maior no sistema.

Tabela 5.2: *Intensidade da força induzida pelos átomos de Ge nas impurezas de P e As na célula a-Ge32 e energia que o sistema ganha com a relaxação.*

	P em a-Ge32		As em a-Ge32	
	F (eV/Å)	E_{rel} (eV)	F (eV/Å)	E_{rel} (eV)
tri1	0.47	0.25	0.37	0.30
tri2	0.69	0.28	0.25	0.21
tet1	0.18	0.24	0.12	0.18
tet2	0.47	0.26	0.28	0.20
tet3	0.54	0.21	0.30	0.20
tet4	0.73	0.33	0.36	0.29

Nas figuras 5.1 e 5.2 mostramos as configurações estruturais mais estáveis obtidas para as impurezas de P e As nos sítios tri1, tet1 e tet4 da célula a-Ge32. Nestas figuras o átomo central é o sítio da impureza e mostramos apenas até a segunda vizinhança. Nas figuras da esquerda temos os sistemas antes da inclusão das impurezas, no centro e na direita temos os sistemas com P e As, respectivamente. Verificamos nestas figuras que a inclusão do P e do As muda muito pouco a estrutura atômica destes sistemas. A coordenação das impurezas, por exemplo, não muda com a relaxação em nenhum dos casos apresentados nas figuras 5.1 e 5.2, assim como acontece para os outros sítios estudados. A distância média entre a impureza e os

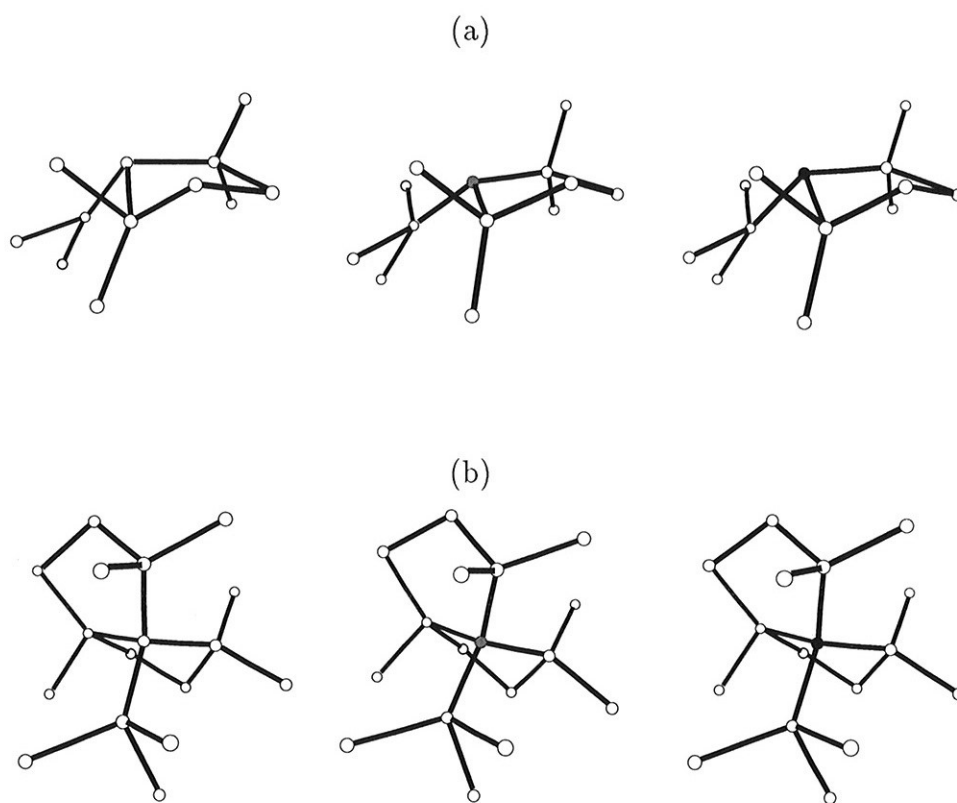


Figura 5.1: Representação esquemática das posições atômicas determinadas. As esferas brancas representam átomos de Ge, as esferas cinza átomos de P e as esferas pretas átomos de As. Mostramos até a segunda vizinhança do átomo central. (a) sítio *tri1* e (b) sítio *tet1*. Na coluna da esquerda representamos os sistemas antes da inclusão das impurezas e nas colunas centrais e da direita representamos os sistemas com as impurezas de P e As, respectivamente.

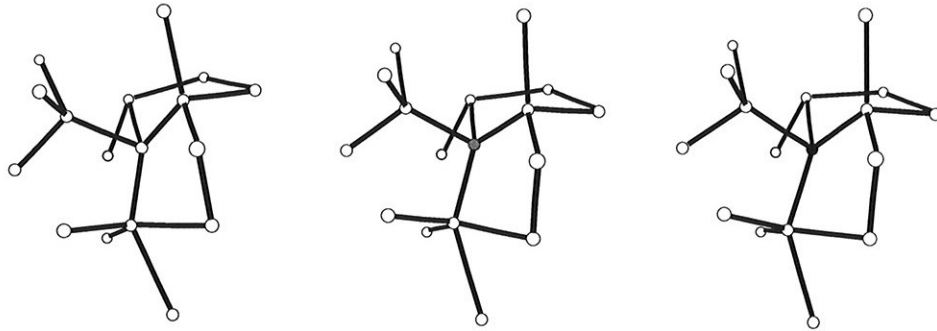


Figura 5.2: Representação esquemática das posições atômicas determinadas para o sítio tet_4 . As esferas brancas representam átomos de Ge, as esferas cinza átomos de P e as esferas pretas átomos de As. Mostramos até a segunda vizinhança do átomo central. Na coluna da esquerda representamos os sistemas antes da inclusão das impurezas e nas colunas centrais e da direita representamos os sistemas com as impurezas de P e As, respectivamente.

primeiros vizinhos nos seis sítios estudados era de 2.49\AA antes da relaxação. Com a relaxação esta distância diminui 2.5% para o caso do P passando a ser de 2.43\AA e aumenta 1.6% para o caso do As passando a ser de 2.53\AA .

Na tabela 5.3 temos várias grandezas relevantes para os sistemas compostos pela impureza de P nos sítios estudados depois da relaxação. E_{total} é a energia total depois da relaxação, este é o valor que obtemos do cálculo *ab initio*. $E_f[hosp]$ é a energia de formação do átomo de Ge no sítio correspondente do a-Ge puro calculada usando a expressão 4.6, E'_f é a energia relativa de formação calculada conforme a expressão 4.4, $\langle E'_f \rangle$ é a energia relativa de formação média para sítios de mesma coordenação e ϵ_{def} é o autovalor do estado que surge no *gap* de energia com a introdução do defeito, calculado tomando-se o TBV como zero. Para a determinação das energias relativas de formação tomamos o sítio $tril$ como referência. Verificamos que as impurezas em sítios $\langle 3 \rangle$ são mais estáveis, tendo uma energia de formação média 0.14 eV menor do que em sítios $\langle 4 \rangle$.

Na tabela 5.4 temos as mesmas grandezas da tabela 5.3 mas agora para o caso do As em a-Ge. Verificamos que as impurezas em sítios $\langle 3 \rangle$ também são mais estáveis, tendo uma energia de formação média 0.15 eV menor do que em sítios $\langle 4 \rangle$. Tendo por base os dados das tabelas 5.3 e 5.4 podemos dizer que o P e o As têm comportamento parecidos. Comparando o comportamento destas impurezas no a-Si

Tabela 5.3: Fósforo em α -Ge32. Energia total, E_{total} , energia de formação do Ge no α -Ge, $E_f[hosp]$, energia relativa de formação da impureza, E'_f , energia relativa de formação média da impureza em sítios de mesma coordenação, $\langle E'_f \rangle$, e autovalor do estado do defeito, ϵ_{def} . Todos os valores estão em eV.

	E_{total}	$E_f[hosp]$	E'_f	$\langle E'_f \rangle$	ϵ_{def}
tri1	0.0	0.32	0.00		0.514
tri2	0.05	0.29	0.02	0.01	0.572
tet1	0.42	0.03	0.13		0.999
tet2	0.53	-0.02	0.19		0.508
tet3	0.37	0.10	0.15	0.15	0.605
tet4	0.45	-0.01	0.12		0.600

Tabela 5.4: Arsênio em α -Ge32. Energia total, E_{total} , energia de formação do Ge no α -Ge, $E_f[hosp]$, energia relativa de formação da impureza, E'_f , energia relativa de formação média da impureza em sítios de mesma coordenação, $\langle E'_f \rangle$, e autovalor do estado do defeito, ϵ_{def} . Todos os valores estão em eV.

	E_{total}	$E_f[hosp]$	E'_f	$\langle E'_f \rangle$	ϵ_{def}
tri1	0.0	0.32	0.00		0.498
tri2	0.07	0.29	0.04	0.02	0.498
tet1	0.44	0.03	0.15		0.513
tet2	0.52	-0.02	0.18		0.633
tet3	0.41	0.10	0.19	0.17	0.493
tet4	0.49	-0.01	0.16		0.647

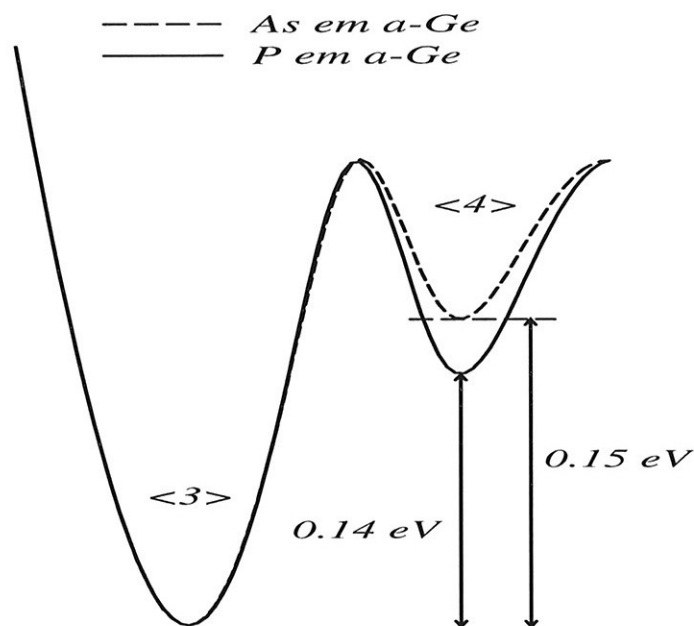


Figura 5.3: Diagrama de configurações representando a estabilidade de P e As em a-Ge

e no a-Ge notamos que também há semelhança nos comportamentos, sendo que para o caso do a-Ge a diferença nas energias médias de formação para sítios $\langle 3 \rangle$ e $\langle 4 \rangle$ são menores. Na figura 5.3 resumimos o comportamento do P e do As em a-Ge nos sítios $\langle 3 \rangle$ e $\langle 4 \rangle$ através de um diagrama de configurações.

A densidade eletrônica total na vizinhança das impurezas de P e As nos sítios tr1l e tet1 pode ser visualizada através das curvas de nível da figura 5.4. Nos gráficos (a) e (c) temos planos formados por P e As e dois primeiros vizinhos no sítio tr1l. Já nos gráficos (b) e (d) temos planos formados por P e As e dois primeiros vizinhos no sítio tet1. Analogamente ao relatado para estas impurezas em a-Si no capítulo 4, notamos que há um aumento na concentração de carga ao redor das impurezas. Para o caso do P esta concentração é um pouco mais intensa do que para o As.

A seguir estudamos o comportamento dos sistemas de P e As nos sítios tr1l e tet1 quando adicionamos ou removemos um elétron do sistema. Esta simples alteração na carga provoca mudanças no valor das forças de HF, logo faz-se necessária a realização de novos processos de relaxação. Na tabela 5.5 temos os valores das energias de relaxação para os sistemas estudados. Nesta tabela verificamos que as relaxações para

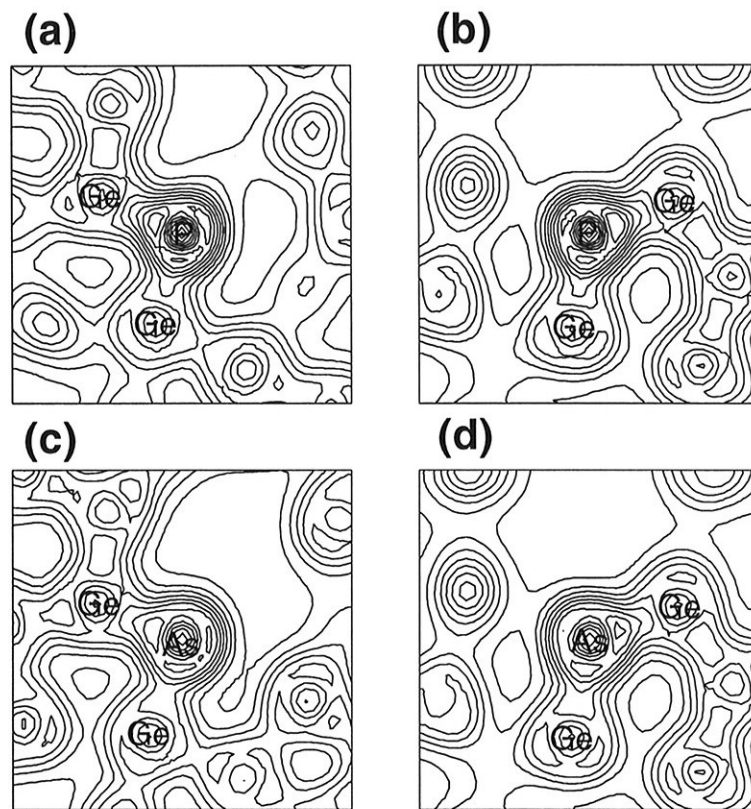


Figura 5.4: Densidade eletrônica total em planos definidos pela impureza e dois átomos de Ge (primeiros vizinhos). Em (a) a impureza é o P no sítio tri1, em (b) o P no sítio tet1, em (c) o As no sítio tri1 e em (d) o As no sítio tet1. A diferença de densidade entre duas curvas de nível é de 50 elétrons por célula unitária.

Tabela 5.5: *Energia de relaxação em eV, para o P e o As nos sítios tri1 e tet1 quando um elétron é colocado ou retirado do sistema.*

	Fósforo		Arsênio	
	Positivo	Negativo	Positivo	Negativo
tri1	0.12	1.03	0.08	0.88
tet1	0.13	0.49	0.14	0.49

Tabela 5.6: *Energia de interação Coulombiana efetiva de Mott-Hubbard (U), em eV, para o P e o As nos sítios tri1 e tet1 do α -Ge32 antes e depois da relaxação.*

	Sem relaxação		Relaxado	
	P	As	P	As
tri1	0.09	0.06	-1.06	-0.90
tet1	0.04	0.05	-0.58	-0.58

os sistemas negativamente carregados são bastante grande levando a diminuições da energia total entre 0.5 e 1.0 eV. Isto ocorre pelo fato da estrutura amorfa ser metaestável, ou seja, a célula que utilizamos para os cálculos é um mínimo local de energia em uma superfície que têm muitos outros mínimos possíveis. A carga extra colocada no sistema funciona como um catalisador para um processo de relaxação. Na figura 5.5 mostramos esta relaxação para o caso do P no sítio tri1. Nesta figura as esferas brancas representam os átomos de Ge, a esfera cinza o átomo de P, e a esfera preta representa o átomo de Ge em cuja vizinhança ocorreu a maior parte do rearranjo estrutural. À esquerda temos o sistema neutro e a direita o sistema com carga negativa. A figura 5.5 da esquerda é a igual á figura 5.1 (a) da direita, no entanto ângulos de visão diferentes são tomados. O átomo de Ge representado pela esfera preta é $\langle 4 \rangle$ quando o sistema é neutro porém com a introdução da carga extra ele relaxa para uma posição na qual ele esta ligado a 5 vizinhos. É interessante notar que a vizinhança imediata do P permanece praticamente inalterada.

Na tabela 5.6 temos os valores calculados para U , que foi definido no capítulo

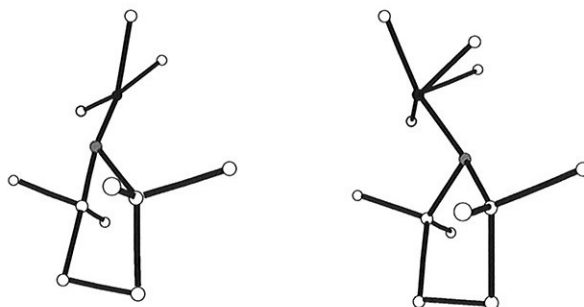


Figura 5.5: Representação esquemática das posições atômicas determinadas para o P no sítio *tri1*. As esferas brancas representam átomos de Ge, as esferas cinza o átomo de P e as esferas pretas representam o átomo de Ge em cuja vizinhança ocorreram os maiores efeitos da relaxação. Mostramos até a segunda vizinhança do átomo central. A esquerda representamos o sistema neutro e a direita o sistema negativamente carregado.

4, para os sistemas de P e As nos sítios *tri1* e *tet1* antes e depois da realização das relaxações das posições atômicas. Com a relaxação os valores destas energias tornam-se negativos devido basicamente às grandes relaxações que ocorrem para os sistemas negativamente carregados.

Nas figuras 5.6 a 5.9 mostramos as densidades eletrônicas parciais nos mesmos planos da figura 5.4. Nestas 4 figuras apresentamos o TBV e o ND. A respeito das densidades eletrônicas destas figuras podemos fazer várias considerações. Inicialmente ressaltamos a semelhança entre as densidades parciais do P e do As principalmente para o sítio *tet1*. Com relação as densidades parciais para o P no sítio *tri1* verificamos que o orbital no *gap* de energia é bastante localizado. Além disso, podemos notar que de uma forma geral as densidades para os sistemas neutros e positivos são semelhantes. No entanto, as densidades dos sistemas negativos diferem bastante das outras. Isto é uma consequência natural da grande relaxação que ocorre quando introduzimos um elétron no sistema.

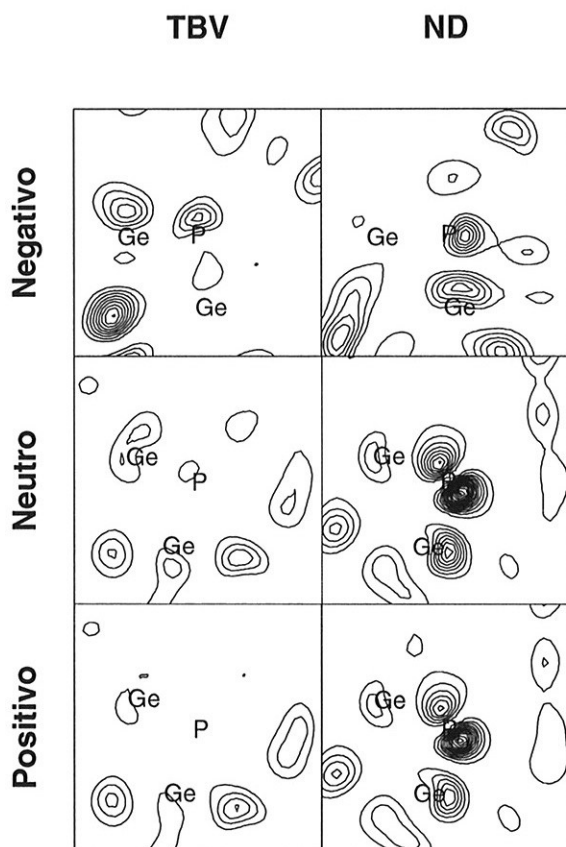


Figura 5.6: Densidade eletrônica calculada em planos definidos pela impureza de P no sítio $tri1$ e dois átomos de Ge (primeiros vizinhos). Na coluna da esquerda temos o último nível da banda de valência e na coluna da direita o nível que aparece no gap de energia com a inclusão do defeito. As duas figuras do topo referem-se ao sistema negativamente carregado e as figuras do meio e de baixo aos sistemas neutro e positivo, respectivamente. A diferença de densidade entre duas curvas de nível equivale a 4 elétrons por célula unitária.

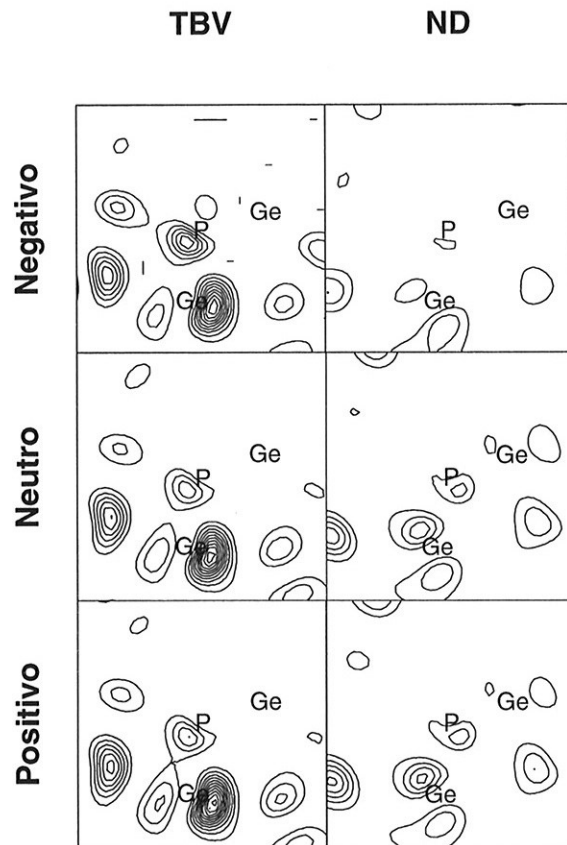


Figura 5.7: Densidade eletrônica calculada em planos definidos pela impureza de *P* no sítio *tet1* e dois átomos de *Ge* (primeiros vizinhos). Na coluna da esquerda temos o último nível da banda de valência e na coluna da direita o nível que aparece no gap de energia com a inclusão do defeito. As duas figuras do topo referem-se ao sistema negativamente carregado e as figuras do meio e de baixo aos sistemas neutro e positivo, respectivamente. A diferença de densidade entre duas curvas de nível equivale a 4 elétrons por célula unitária.

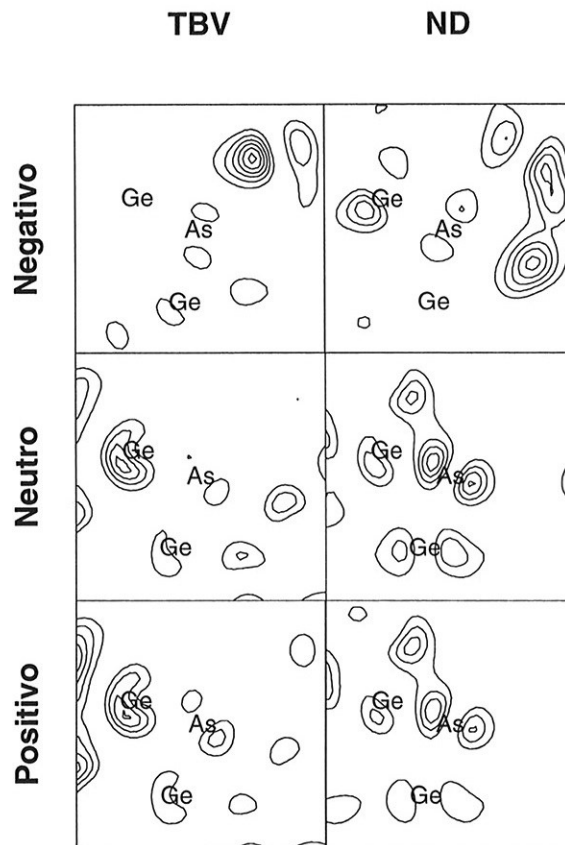


Figura 5.8: Densidade eletrônica calculada em planos definidos pela impureza de As no sítio *tri1* e dois átomos de Ge (primeiros vizinhos). Na coluna da esquerda temos o último nível da banda de valência e na coluna da direita o nível que aparece no gap de energia com a inclusão do defeito. As duas figuras do topo referem-se ao sistema negativamente carregado e as figuras do meio e de baixo aos sistemas neutro e positivo, respectivamente. A diferença de densidade entre duas curvas de nível equivale a 4 elétrons por célula unitária.

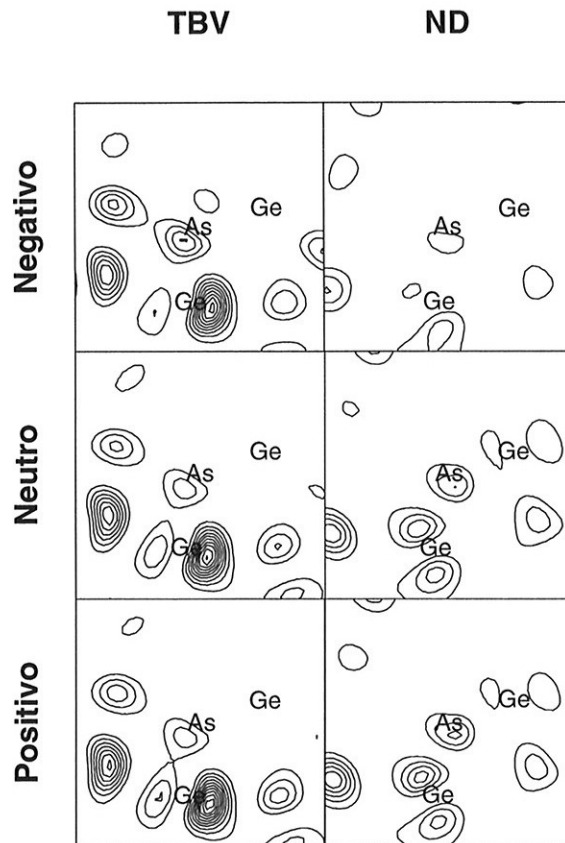


Figura 5.9: Densidade eletrônica calculada em planos definidos pela impureza de As no sítio tet1 e dois átomos de Ge (primeiros vizinhos). Na coluna da esquerda temos o último nível da banda de valência e na coluna da direita o nível que aparece no gap de energia com a inclusão do defeito. As duas figuras do topo referem-se ao sistema negativamente carregado e as figuras do meio e de baixo aos sistemas neutro e positivo, respectivamente. A diferença de densidade entre duas curvas de nível equivale a 4 elétrons por célula unitária.

5.2 N em a-Ge

Para o caso de N em a-Ge [60] incluímos a impureza nos mesmos sítios que havíamos escolhido para o P e o As. Na tabela 5.7 temos as forças nos átomos de N antes da relaxação e a energia que o sistema ganha com a relaxação. Se compararmos estes valores com os apresentados na tabela 5.2 verificamos que a perturbação que o átomo de N introduz no sistema é muito maior do que a introduzida por P e As.

Na maioria dos sítios estudados o processo de relaxação não altera a coordenação do N. A única exceção é o sítio tet4 no qual a impureza torna-se $\langle 3 \rangle$ depois da relaxação. No capítulo 4 mostramos que o átomo de N não é estável em sítios $\langle 4 \rangle$ do a-Si. Para o N em a-Ge obtivemos um comportamento distinto já que para a maioria dos sítios $\langle 4 \rangle$ estudados esta impureza é metaestável. Nas figuras 5.10 e 5.11 mostramos as configurações energeticamente mais favoráveis para os sítios tri1, tet1, tet2 e tet4 antes e depois da inclusão do N. Nestas figuras as esferas pretas representam as impurezas e as esferas brancas os átomos de Ge. A distância entre os átomos de N e seus primeiros vizinhos é de 2.15 Å depois das relaxações, ou seja, ocorre uma diminuição nestas distâncias de ligação de cerca de 16 %.

Na tabela 5.8 mostramos várias grandezas relevantes obtidas depois da relaxação dos sistemas contendo a impureza de N. Para o cálculo das energias relativas de formação médias não consideramos o sítio tet4 porque este não é um sítio $\langle 4 \rangle$ típico já que o N neste sítio torna-se $\langle 3 \rangle$ com a relaxação. Pelos valores da tabela 5.8 podemos concluir que no a-Ge o átomo de N é estável em sítios $\langle 3 \rangle$ e metaestável em sítios $\langle 4 \rangle$ havendo uma diferença de 0.52 eV entre as energias de formação médias para estes dois tipos de sítios. Na figura 5.12 sumarizamos através de um diagrama de configurações os resultados relacionados à estabilidade do N em sítios $\langle 3 \rangle$ e $\langle 4 \rangle$ de a-Ge.

Tabela 5.7: *Intensidade da força induzida pelos átomos de Ge na impureza de N na célula a-Ge32 e energia que o sistema ganha com a relaxação.*

	F (eV/Å)	E_{rel} (eV)
tri1	0.72	0.92
tri2	0.67	0.85
tet1	0.63	1.23
tet2	1.50	1.80
tet3	1.07	1.56
tet4	1.78	2.03

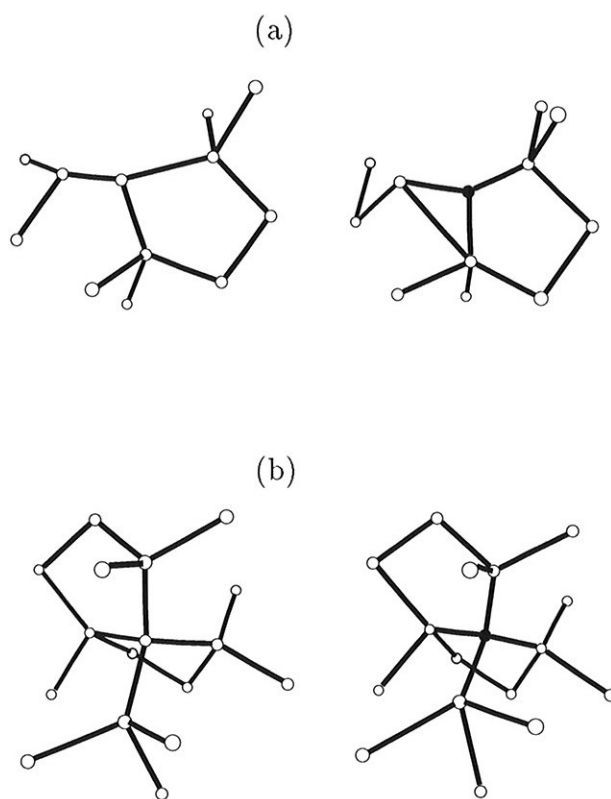


Figura 5.10: Representação esquemática das posições atômicas determinadas. As esferas brancas representam átomos de Ge e as esferas pretas átomos de N. Mostramos até a segunda vizinhança do átomo central. (a) sítio tri1 e (b) sítio tet1. Na coluna da esquerda representamos os sistemas antes da inclusão das impurezas e na coluna da direita representamos os sistemas com as impurezas.

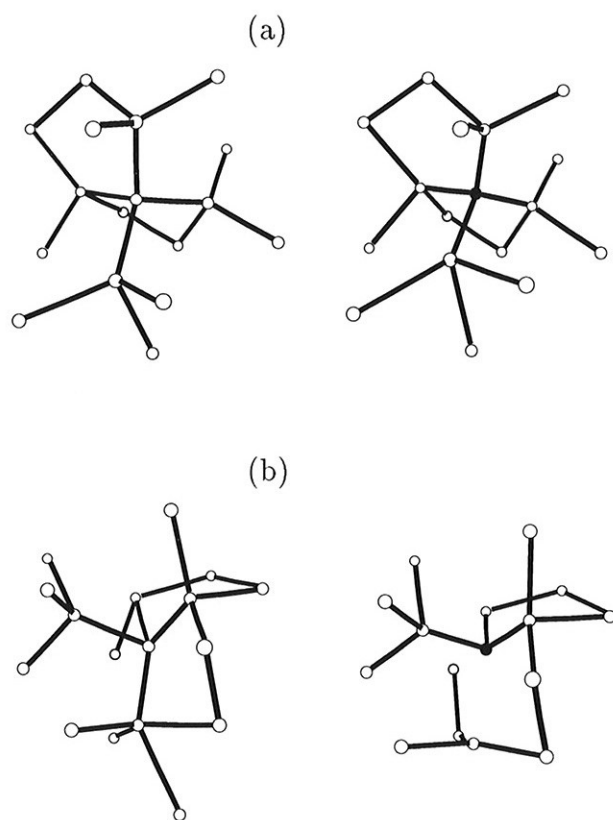


Figura 5.11: Representação esquemática das posições atômicas determinadas. As esferas brancas representam átomos de Ge e as esferas pretas átomos de N. Mostramos até a segunda vizinhança do átomo central. (a) sítio tet2 e (b) sítio tet4. Na coluna da esquerda representamos os sistemas antes da inclusão das impurezas e na coluna da direita representamos os sistemas com as impurezas.

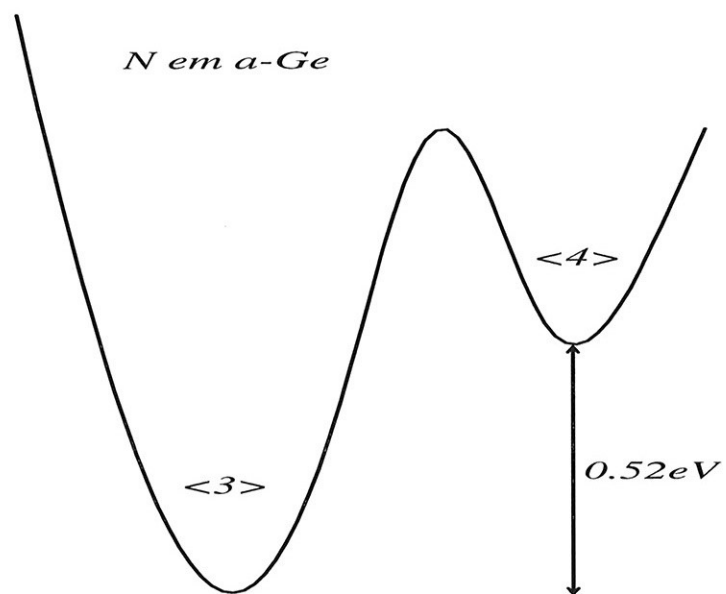


Figura 5.12: Diagrama de configurações representando a estabilidade do N em sítios $\langle 3 \rangle$ e $\langle 4 \rangle$ do $\alpha\text{-Ge}$.

Tabela 5.8: Nitrogênio em *a-Ge32*. Energia total, E_{total} , energia de formação do Ge no *a-Ge*, $E_f[hosp]$, energia relativa de formação da impureza, E'_f , energia relativa de formação média da impureza em sítios de mesma coordenação, $\langle E'_f \rangle$, e autovalor do estado do defeito, ϵ_{def} . Todos os valores estão em eV.

	E_{total}	$E_f[hosp]$	E'_f	$\langle E'_f \rangle$	ϵ_{def}
tri1	0.0	0.32	0.0	0.05	0.318
tri2	0.13	0.29	0.10		0.373
tet1	0.87	0.03	0.58		0.618
tet2	0.80	-0.02	0.46	0.57	0.537
tet3	0.89	0.10	0.67		0.586
tet4 ^a	0.43	-0.01	0.10		0.409

^aEste sítio não foi incluído no cálculo de $\langle E_f^{rel} \rangle$.

A densidade eletrônica na vizinhança do N nos sítios tri1 e tet1 pode ser visualizada através das curvas de nível da figura 5.13. Nos gráficos (a) e (b) temos planos formados pelo N e dois primeiros vizinhos no sítio tri1 e tet1, respectivamente. Verificamos que há um aumento na concentração de carga ao redor do N bem maior do que havíamos observado para P e As.

A seguir estudamos o comportamento do N nos sítios tri1 e tet1 quando adicionamos ou removemos um elétron do sistema. Na tabela 5.9 temos os valores calculados de U para estes sistemas antes e depois da realização das relaxações das posições atômicas. Verificamos que antes da relaxação os valores de U determinados para o N em *a-Ge* são maiores do que os que haviam sido determinados para P e

Tabela 5.9: Energia de interação Coulombiana efetiva de Mott-Hubbard (U), em eV, para o N nos sítios tri1 e tet1 do *a-Ge32* antes e depois da relaxação .

	Sem relaxação	Relaxado
tri1	0.23	-0.30
tet1	0.15	-0.50

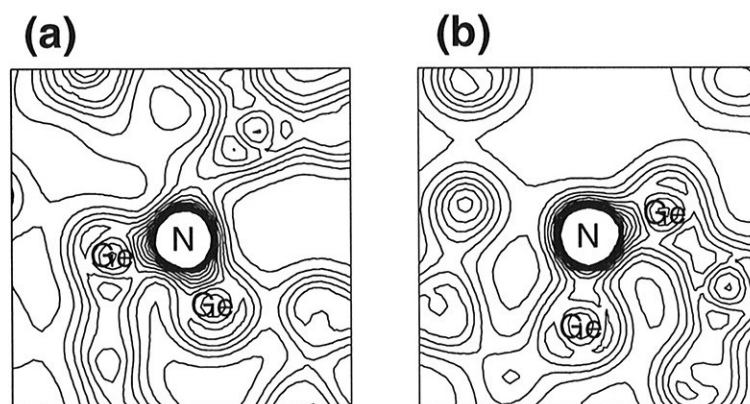


Figura 5.13: *Densidade eletrônica calculada em planos definidos pela impureza e dois átomos de Ge (primeiros vizinhos). Em (a) o N está no sítio tri1 e em (b) no sítio tet1. A diferença de densidade entre duas curvas de nível é de 50 elétrons por célula unitária.*

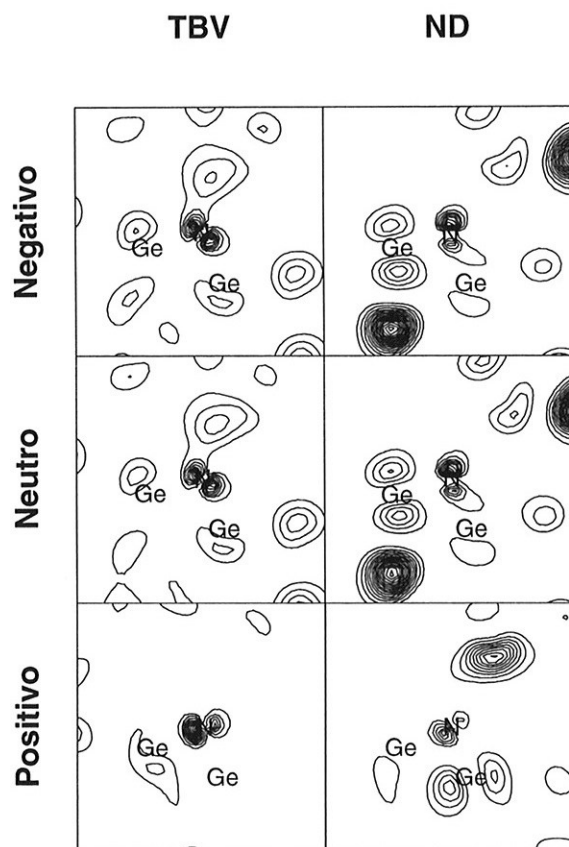


Figura 5.14: Densidade eletrônica calculada em planos definidos pela impureza de N no sítio $tri1$ e dois átomos de Ge (primeiros vizinhos). Na coluna da esquerda temos o último nível da banda de valência e na coluna da direita o nível que aparece no gap de energia com a inclusão do defeito. As duas figuras do topo referem-se ao sistema negativamente carregado e as figuras do meio e de baixo aos sistemas neutro e positivo, respectivamente. A diferença de densidade entre duas curvas de nível equivale a 4 elétrons por célula unitária.

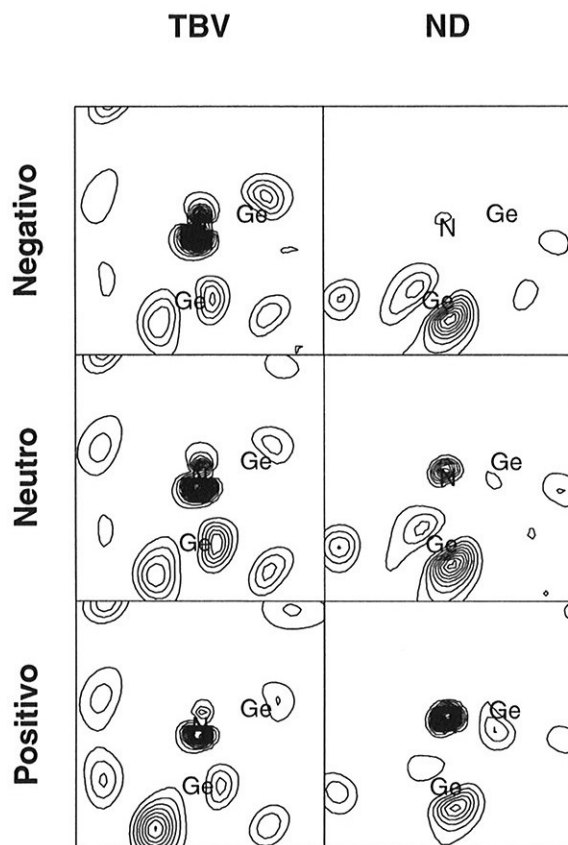


Figura 5.15: Densidade eletrônica calculada em planos definidos pela impureza de N no sítio $tet1$ e dois átomos de Ge (primeiros vizinhos). Na coluna da esquerda temos o último nível da banda de valência e na coluna da direita o nível que aparece no gap de energia com a inclusão do defeito. As duas figuras do topo referem-se ao sistema negativamente carregado e as figuras do meio e de baixo aos sistemas neutro e positivo, respectivamente. A diferença de densidade entre duas curvas de nível equivale a 4 elétrons por célula unitária.

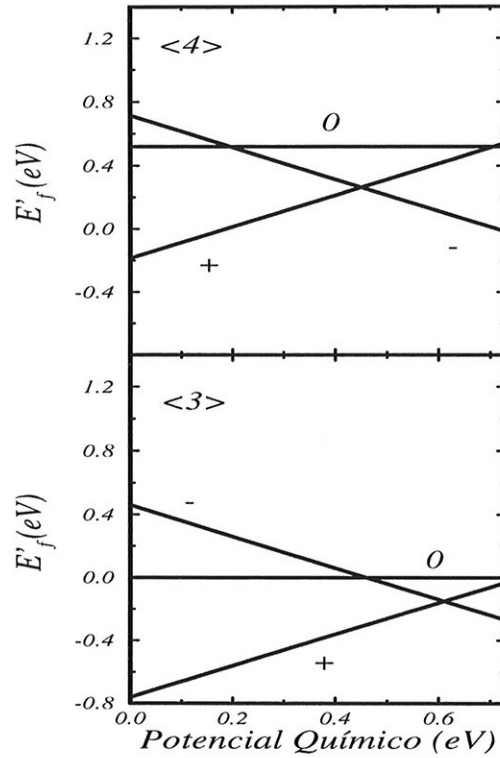


Figura 5.16: Energia relativa de formação em função do potencial químico para o N em α -Ge. Nas figuras de cima e de baixo temos os sítios tet1 e tri1, respectivamente.

As em α -Ge. Isto é consequência da maior localização do ND para o caso do N. Por outro lado, as relaxações causadas pela alteração da carga também são maiores para o N em α -Ge e portanto o valor de U torna-se negativo.

Para comparar a estabilidade de sistemas com cargas diferentes podemos supor que estes estão em contato com reservatórios de elétrons livres. A energia de um elétron nestes reservatórios é igual ao potencial químico do material, μ , e portanto a dependência das energias de formação com μ será dada por:

$$E_f^q(\mu) = E_f^q + q\mu \quad (5.1)$$

Na expressão acima, E_f^q é energia de formação para a impureza com carga q . Na figura 5.16 temos as energias de formação relativas em função do potencial químico



para o N nos sítios tri1 e tet1 do a-Ge. Estas energias de formação são relativas porque a energia de formação no sítio tri1 neutro é tomada como zero nestes gráficos. Para baixas concentrações de N o potencial químico do material é tal que a reação: $N \rightarrow N^+ + D^-$ é exotérmica, tanto para sítios $\langle 4 \rangle$ como para sítios $\langle 3 \rangle$. Para o caso do a-Ge, os elétrons doadores tornam-se localizados em ligações pendentes o que explica a condutividade por *hopping* que é observada [61]. Com o aumento da concentração de N, o potencial químico é deslocado para mais perto da BC e então a reação mais favorável passa a ser: $N^+ + 2 D^- \rightarrow N^-$ e a condutividade então decresce abruptamente fato que também foi observado na referência [61].

Nas figuras 5.14 e 5.15 mostramos as densidades eletrônicas parciais por orbital para os mesmos planos da figura 5.13. Nestas 2 figuras apresentamos o nível do TBV e o ND. Na figura 5.14 pode-se notar que o ND é, basicamente, um orbital não ligante tipo-p localizado na região da impureza. Por outro lado a densidade eletrônica do sistema tet1, figura 5.15, é tal que o nível no TBV é mais localizado na região do N que o ND. O orbital do TBV tem caráter p_z e a concentração de carga neste nível aumenta quando acrescentamos carga no sistema e o orbital do ND é antiligante e a concentração de carga diminui quando elétrons são adicionados ao sistema.

Capítulo 6

Conclusões

Neste capítulo vamos sumarizar as principais conclusões a que chegamos neste trabalho. Inicialmente discutiremos um resultado que é importante do ponto de vista da técnica de estudo teórico-computacional de sistemas desordenados. Tendo por base os resultados apresentados no capítulo 3, podemos dizer que é possível obter estruturas para o a-Si e o a-Ge, utilizando simulações de MC e os potenciais de Tersoff, em boa concordância com os resultados experimentais e com simulações realizadas com dinâmica molecular *ab initio*. Este resultado é importante porque as simulações de MC requerem recursos computacionais, tanto de memória como de tempo, muito menores do que seria necessário para a realização de simulações *ab initio*. Portanto, para um sistema formado por elementos para os quais houverem potenciais interatômicos confiáveis, pode ser vantajosa a utilização destes para a determinação de estruturas desordenadas.

Com relação às propriedades das impurezas nestes semicondutores amorfos há uma série de conclusões interessantes. De uma forma geral podemos dizer que as propriedades do P e do As são bastante semelhantes nestes materiais, sendo as propriedades do N diferentes em vários aspectos. Portanto vamos sempre discutir os resultados para o P e o As em conjunto neste capítulo.

Do ponto de vista da estabilidade do P e do As em a-Si podemos dizer que estas impurezas são estáveis em sítios $\langle 3 \rangle$, ou seja, quando as impurezas são introduzidas substitucionalmente nestes sítios o processo de relaxação, que vai determinar a estabilidade daquela configuração, provoca pequenas modificações na vizinhança das impurezas mas a coordenação destas não muda. Na maioria dos sítios $\langle 4 \rangle$ o P e o As são metaestáveis, ou seja, neste caso também não há mudança na coordenação com a relaxação, porém as energias de formação médias para o P e o As nestes sítios são, respectivamente, 0.35 e 0.41 eV maiores do que para os sítios $\langle 3 \rangle$. Este comportamento metaestável ocorre para 4 dos 5 sítios $\langle 4 \rangle$ que estudamos. Para o

caso do sítio $\langle 4 \rangle$ que apresentava maior desordem em sua vizinhança a coordenação muda de 4 para 3 com a relaxação. Portanto, neste tipo de sítio as impurezas de P e As são instáveis. Nos sítios $\langle 5 \rangle$ estas impurezas são instáveis, ou seja, com a relaxação a coordenação destas muda de 5 para 4.

As propriedades do P e do As em a-Ge, no que se refere a estabilidade, são parecidas com as apresentadas por estas impurezas em a-Si. Neste caso as impurezas também são estáveis em sítios $\langle 3 \rangle$ e metaestáveis em sítios $\langle 4 \rangle$. Porém, as energias de formação médias para o P e o As em sítios $\langle 4 \rangle$ no a-Ge são, respectivamente, 0.14 e 0.15 eV, maiores do que em sítios $\langle 3 \rangle$.

Tendo em vista os resultados apresentados nos dois parágrafos anteriores podemos dizer que a grande maioria dos átomos de P e As serão $\langle 3 \rangle$ em a-Si e a-Ge, porém no processo de crescimento deste material uma pequena quantidade destas impurezas deve ser incorporada em sítios $\langle 4 \rangle$. No a-Ge deve haver uma fração um pouco maior destas impurezas ligadas tetraedricamente do que no a-Si. Estes resultados eram esperados já que a maioria dos modelos aceitos para explicar a dopagem em a-Si:H supõe que uma pequena quantidade de átomos se ligam em sítios $\langle 4 \rangle$. No entanto não há até o momento nenhuma medida experimental direta comprovando este comportamento e este trabalho é o primeiro estudo teórico que analisa esta questão utilizando métodos *ab initio*.

A estabilidade do N em a-Ge também tem características semelhantes aos sistemas já discutidos neste capítulo. Esta impureza é estável em sítios $\langle 3 \rangle$ e metaestável na maioria dos sítios $\langle 4 \rangle$, havendo uma diferença entre as energias de formação médias para estes dois tipos de sítio de 0.52 eV. Por outro lado o N em a-Si apresenta comportamento diferente. Verificamos que para todos os sítios $\langle 3 \rangle$ e $\langle 4 \rangle$ nos quais esta impureza foi introduzida ela se estabiliza em uma configuração na qual fica ligada a apenas 3 átomos de Si. Portanto é difícil entender a dopagem de a-Si:H por N a menos que a estabilização do N em sítios $\langle 4 \rangle$ seja favorecida por algum complexo da impureza com o H.

Finalizando a discussão de nossos resultados, com relação à estabilidade das impurezas cabe uma comparação dos dois sistemas hospedeiros estudados, o a-Si e o a-Ge. De uma forma geral nossos resultados levam à conclusão de que no a-Ge as impurezas aqui estudadas teriam maior facilidade em se estabilizar tetraedricamente do que no a-Si. Portanto, a porcentagem de uma dada impureza ligada tetraedricamente no a-Si deve ser menor do no a-Ge, se a dinâmica do crescimento for parecida. No entanto é preciso cautela ao utilizar este resultado para comparar a condutividade nos dois materiais. Devemos levar em conta, primeiramente, que os processos utilizados para o crescimento de a-Si:H e a-Ge:H de boa qualidade eletrônica são diferentes e além disso os materiais possuem densidades de estados localizados no *gap* diferentes.

Para todos os sistemas estudados neste trabalho obtivemos energias de interação Coulombiana efetiva de Mott-Hubbard (U) negativas. Para o N, o P e o As em a-Si o valor de U é da ordem de -0.1 a -0.2 eV, para o P e o As em a-Ge o valor de U é da ordem de -0.5 a -1.0 eV e para o N em a-Ge é de cerca de -0.3 a -0.5 eV. Há dois fatores principais que determinam o valor de U nestes sistemas. Um é a repulsão eletrônica que vai levar a um valor positivo de U e que, em geral, deve crescer com a localização dos orbitais criados pelas impurezas no *gap*. Vamos chamar este termo de U_C neste capítulo. Por outro lado a relaxação sempre vai contribuir com um fator negativo para U , que será chamado de U_R aqui. Podemos estimar U_C calculando os valores de U antes das relaxações provocadas pelas alterações de carga. De uma forma geral U_C é pequeno para o P e o As e um pouco maior para o N. Isto é coerente com a localização dos níveis destas impurezas. As relaxações que calculamos são, na maioria dos casos, moderadas, sendo grandes para o P e o As em a-Ge. O que ocorre num material desordenado é que o nível presente no *gap* de energia, no qual ocorre as alterações de carga, em geral tem uma concentração importante de carga na região da impureza mas também pode ter contribuições de outras regiões da célula. Como um material amorfo é metaestável, estas alterações de carga podem levar a relaxações importantes que vão contribuir para tornar o valor de U negativo. É sabido que o potencial químico num semiconductor amorfo não hidrogenado é praticamente fixo e não se altera com a inclusão de impurezas. Acredita-se que o principal fator que leva a esta fixação do potencial químico é a grande densidade de orbitais localizados no *gap* provenientes de ligações pendentes. Nossos resultados indicam que o U negativo das impurezas aqui estudadas pode ser mais um fator a contribuir para a fixação do potencial químico. Por outro lado, os semicondutores hidrogenados são sistemas mais estáveis tanto do ponto de vista eletrônico como do estrutural, portanto a presença de H deve levar à diminuição do termo U_R de tal forma que teríamos $U \approx 0$ neste caso.

Bibliografia

- [1] S. T. Pantelides, Phys. Rev. Lett. **57**, 2979 (1986).
- [2] J. Tauc, R. Grigorovici e A. Vancu, Phys. Stat. Sol. **15**, 627 (1966).
- [3] *Semiconductors and Semimetals*, G. D. Cody, vol. 21B, capítulo 2 (Academic Press, Orlando, 1984).
- [4] *Tese de Doutorado apresentada ao Inst. de Física Gleb Wataghin da UNICAMP*, F. Fajardo, 1994.
- [5] *Hydrogenated Amorphous Silicon*, R. A. Street (Cambridge University Press, Cambridge, 1991).
- [6] D. L. Staebler e C. R. Wronski, Appl. Phys. Lett. **31**, 292 (1977).
- [7] K. L. Brower, Phys. Rev. B **26**, 6040 (1982); P. A. Schultz e R. P. Messmer, Phys. Rev. B **34**, 2532 (1986); C. Cunha, S. Canuto e A. Fazzio, Phys. Rev. B **48**, 17806 (1993).
- [8] N. F. Mott, Adv. Phys. **16**, 49 (1967).
- [9] *Advanced Inorganic Chemistry*, F. A. Cotton e G. Wilkson (John Wiley and Sons, New York, 1972).
- [10] W. E. Spear e P. G. Le Comber, Solid State Commun. **17**, 1193 (1975).
- [11] W. E. Spear e P. G. Le Comber, Phil. Mag. **33**, 935 (1976).
- [12] R. A. Street, Phys. Rev. Lett. **49**, 1187 (1982).
- [13] A. Morimoto, M. Matsumoto, M. Yoshita, M. Kumeda e T. Shimizu, Appl. Phys. Lett. **59**, 2130 (1991).
- [14] J.-H. Zhou, K. Yamaguchi, Y. Yamamoto e T. Shimizu, J. Appl. Phys. **74**, 5086 (1993).

- [15] I. Chambouleyron e A. R. Zanatta, Appl. Phys. Lett. **62**, 58 (1993).
- [16] T. Drüsedau, J. Non-Cryst. Solids **137-138**, 821 (1991).
- [17] J. Robertson, Phys. Rev. B, **28**, 4647 (1983).
- [18] I. Stich, R. Car e M. Parrinello, Phys. Rev. B **44**, 11092 (1991).
- [19] R. Car e M. Parrinello, Phys. Rev. Lett. **55**, 2471 (1985).
- [20] G. Kresse e J. Hafner, Phys. Rev. B **49**, 14251 (1994).
- [21] N. Orita, T. Matsumura e H. Katayama-Yoshida, J. Non-Cryst. Solids **198-200**, 347 (1996).
- [22] L. H. Yang, C. Y. Fong e C. S. Nichols, Phys. Rev. Lett. **66**, 3273 (1991).
- [23] *The Theory of Critical Phenomena*, J. J. Binney, N. J. Dowrick, A. J. Fisher e M. E. J. Newman (Clarendon Press, Oxford, 1992).
- [24] N. Metropolis e S. Ulam, J. Am. Stat. Ass. **44**, 335 (1949).
- [25] W. W. Wood, J. Chem. Phys. **48**, 415 (1968).
- [26] M. Born e Th. Von Karman, Physik Z. **13**, 297 (1912).
- [27] *Computer Simulation of Liquids*, M. P. Allen e D. J. Tildesley (Clarendon Press, Oxford, 1987).
- [28] F. Stillinger e T. Weber, Phys. Rev. B **31**, 5262 (1985).
- [29] J. Tersoff, Phys. Rev. B **39**, 5566 (1989).
- [30] J. Tersoff, Phys. Rev. B **44**, 12039 (1991) e M. V. Ramana Murty e Harry A. Atwater, Phys. Rev. B **51**, 4889 (1995).
- [31] M. Sayed, J. H. Jefferson, A. B. Walker e A. G. Cullis, Nuc. Inst. and Met. Phys. Res. **B**, 218 (1995).
- [32] P. Hohenberg e W. Kohn, Phys. Rev. **136**, B864 (1964).
- [33] W. Kohn e L. J. Sham, Phys. Rev. **140**, A1133 (1965).
- [34] L. H. Thomas, Proc. Cambr. Philos. Soc. **23**, 542 (1926); e E. Fermi, Z. Phys. **48**, 73 (1928).

- [35] J. Perdew e A. Zunger, Phys. Rev. B **23**, 5048 (1981).
- [36] D. M. Ceperley e B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. **45**, 566 (1980).
- [37] J. C. Phillips e L. Kleinman, Phys. Rev. **116**, 287 (1959).
- [38] W. C. Herring, Phys. Rev. **57**, 1169 (1940).
- [39] D. R. Hamann, M. Schlüter e C. Chiang, Phys. Rev. Lett. **43**, 1494 (1979).
- [40] G. B. Bachelet, D. R. Hamann e M. Schlüter, Phys. Rev. B, **26** 4199 (1982).
- [41] L. Kleinman e D. M. Bylander, Phys. Rev. Lett. **48**, 1425 (1982).
- [42] R. Stumpf, X. Gonze e M. Scheffler, *Research Report of the Fritz Haber Institute* (1990).
- [43] X. Gonze, R. Stumpf e M. Scheffler, Phys. Rev. B **44**, 8503 (1991).
- [44] J. Ihm, A. Zunger e M. L. Cohen, J. Phys. C **12**, 4409 (1979).
- [45] *Classical Eletrodynamics*, J. D. Jackson (Wiley, New York, 1975).
- [46] P. P. Ewald, Ann. Physik **64**, 253 (1921).
- [47] D. J. Chadi e M. L. Cohen, Phys. Rev. B **8**, 5747 (1973).
- [48] R. P. Feynman, Phys. Rev. **56**, 340 (1939).
- [49] P. P. M. Venezuela, S. Canuto e A. Fazzio, Braz. J. Phys. **24**, 942 (1994).
- [50] *Selected Values of the Thermodynamic Properties of the Elements*, R. Hultgren, P. D. Desai, D. T. Hawkins, M. Gleiser, K. K. Kelley e D. D. Wagman (American Society for Metals, Ohio, 1973).
- [51] S. J. Cook e P. Clancy, Phys. Rev. B **47**, 7686 (1993).
- [52] G. Etherington, A. C. Wright, J. T. Wentzel, J. C. Dore, J. H. Clarke, e R. N. Sinclair, J. Non-Cryst. Solids **48**, 265 (1982).
- [53] I-H. Lee e K. J. Chang, Phys. Rev. B **50**, 18083 (1994).
- [54] J. Fortner e S. Lannin, Phys. Rev. B **39**, 5527 (1989).
- [55] M. Benfatto, C. R. Napoli e A. Filipponi, Phys. Rev. B **40**, 9629 (1989).

- [56] P. P. M. Venezuela e A. Fazio, *Proceedings of the 7th International Conference on Shallow-Level Centers in Semiconductors*, Amsterdam (1996).
- [57] P. C. Kelires e J. Tersoff, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 562 (1988).
- [58] P. W. Anderson, *Phys. Rev. Lett.* **34**, 953 (1975).
- [59] R. Grün, *Acta Cryst. B* **35**, 800 (1979).
- [60] P. P. M. Venezuela e A. Fazio, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 546 (1996).
- [61] Y. Takano, T. Sato, N. Kitaoka e H. Ozaki, *J. Non-Cryst. Solids* **55**, 325 (1983).