

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA

Estudo Teórico da Autodifusão de Si e Ge na Liga Desordenada de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$.

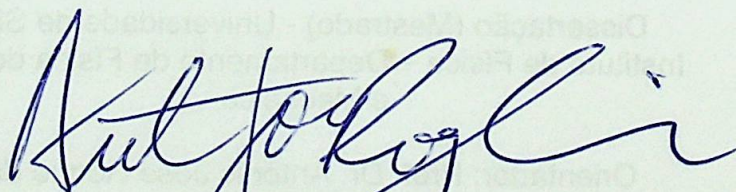
Fábio Campos Poderoso

Comissão Examinadora:

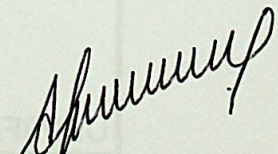
Prof. Dr. Antônio José Roque da Silva (IFUSP)

Prof. Dra. Maria Cecília B. da S. Salvadori (IFUSP)

Prof. Dr. Rodrigo Barbosa Capaz (UFRJ)



Dissertação realizada sob a orientação do Prof. Antônio José Roque da Silva apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física em preenchimento final dos requisitos para a obtenção do grau de Mestre em Ciências.



Prof. Armando Corbani Ferraz
Presidente da Comissão de Pós Graduação

São Paulo
2002

SBI-IFUSP



305M810T3720

INSTITUTO DE FÍSICA

Serviço de Biblioteca e Informação

Tempo: 37 20

ex. 1

P 742 2
M
ex. 1

FICHA CATALOGRÁFICA

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

Poderoso, Fábio Campos

Estudo Teórico da Autodifusão de Si e Ge na Liga
Desordenada de Si_(1-x)Ge_(x).
São Paulo 2002.

Dissertação (Mestrado) - Universidade de São Paulo
Instituto de Física – Departamento de Física dos Materiais
e Mecânica

Orientador: Prof. Dr. Antônio José Roque da Silva
Área de Concentração: Física

Unitermos: 1. Autodifusão;
2. Liga Desordenada;
3. Vacância

USP/IF/SBI-055/2002

Agradecimentos

Em primeiro lugar, gostaria de expressar meu agradecimento a todos os colegas e funcionários do Departamento de Física dos Materiais e Mecânica que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho, assim como aos amigos de sala Fred, Liliana e Carrijo pelo ambiente sadio e descontraído. Agradeço especialmente a Carrijo, Adriano e Juan pela amizade e apoio moral nos momentos mais difíceis deste projeto.

Gostaria de agradecer ao Prof. Antônio José Roque pela orientação e também ao Prof. Adalberto Fazzio pela oportunidade de trabalhar em seu grupo.

Finalmente agradeço ao CNPq pelo apoio financeiro e ao CENAPAD de Campinas pelo suporte computacional.

Abstract

In this work we simulate the self-diffusion of Si and Ge in the disordered $Si_{1-x}Ge_x$ alloy, using the Kinetic Monte Carlo Method (KMC). We performed simulations for temperatures between 1173K and 1323K and for Ge concentrations corresponding to $x = 0.10, 0.30, 0.50, 0.70$ and 0.90 . Moreover, we have also studied the self-diffusion of Si and Ge in their pure phases ($x = 0.00$ and $x = 1.00$). Our main hypothesis is a vacancy mediated mechanism for the self-diffusion, which should be correct for $x \geq 0,30$. All the necessary energy barriers for the KMC were obtained from the *ab initio* results of Venezuela *et al.* [1]. In particular, we are interested in studying the experimental hypothesis of Zangenberg *et al.* [2] that above $x = 0,50$ the Ge atoms would diffuse through similar paths as in pure Ge . We observe that in this concentration range the diffusion of Ge atoms is mostly mediated by two types of vacancies: with 3 and 4 Ge atoms in the first neighborhood. Moreover, we have obtained a linear increase in the Ge self-diffusion activation energy, as the Ge concentration is reduced. This behavior is in good agreement with recent experimental results of Strohm *et al.* [3].

Resumo

Neste trabalho simulamos computacionalmente a autodifusão de Silício e de Germânio na liga desordenada de $Si_{1-x}Ge_x$, usando o método de Monte Carlo Cinético (KMC). Trabalhamos numa faixa de temperatura de 1173K a 1323K, e com concentrações de Germânio na liga correspondentes a $x = 0,10; 0,30; 0,50; 0,70$ e $0,90$. Além disso investigamos a autodifusão de Si em Silício e de Ge em Germânio puro. Temos como hipótese de trabalho que o mecanismo de autodifusão na liga é mediado por vacâncias, o que deve ser razoável para concentrações de Ge maiores que 30%. Todas as barreiras de energia necessárias ao KMC foram extraídas de cálculos *ab initio* por Venezuela *et al.* [1]. Em particular, estamos interessados em analisar a hipótese experimental de Zangenberg *et al.* [2] de que para concentrações superiores a 50% de Ge na matriz, os átomos de Germânio estariam difundindo-se de modo semelhante a sua difusão em Ge puro. Observamos que para esta região de concentração, os átomos de Ge se difundem mediados por dois tipos principais de vacâncias: com 4 e 3 átomos de Ge na primeira vizinhança. Além disto, obtivemos um aumento linear da energia de ativação para autodifusão do Ge na liga a medida que a concentração de Ge diminui. Este comportamento está em bom acordo com os resultados experimentais recentes de Strohm *et al.* [3].

Índice

1	Introdução	1
2	Difusão nos Sólidos	4
2.1	As Equações Básicas	4
2.1.1	Soluções Fora do Estado Estacionário	6
2.2	Teoria Microscópica	8
2.2.1	Defeitos Pontuais	9
2.2.2	Mecanismos	12
2.2.3	Teoria do Movimento ao Acaso	14
2.3	Difusão em Silício e em Germânio	20
2.3.1	Autodifusão	21
2.3.2	Efeitos de Dopagem	22
3	Monte Carlo Cinético	24
3.1	Considerações Preliminares	24
3.2	Interpretação Dinâmica	27
3.3	Observações Finais	31
4	Autodifusão na liga $Si_{1-x}Ge_x$	33
4.1	Apresentação do Problema	33
4.2	Metodologia	39
4.3	Resultados e Discussões	45
4.4	Conclusões	59

A Soluções da Equação de Difusão	61
A.1 Solução Geral	61
A.2 Solução para uma distribuição delta de soluto	63
B Processo de Poisson	65

Lista de Figuras

2.1	No primeiro gráfico (Fig. 2.1a) trace $(\sigma/\delta) X$, no segundo (Fig. 2.1b) $(\sigma/\delta) X + \sigma$ no terceiro (Fig. 2.1c) $(\sigma/\delta) X + \sigma$.	3
2.2	Resumo dos principais defeitos pontuais.	10
2.3	Uma ilustração dos experimentos de difusão que ocorreram por via direta (a). Em (b) exibimos um diagrama termostato que difunde-se em (c), em (d) podemos ver uma troca direta e em (e) o mecanismo de anel.	13
2.4	Representação esquemática de mecanismos de vacâncias (a). O átomo originalmente na posição (a) realiza um salto para a nova posição (b).	15
2.5	Representação esquemática de difusão via uma divagação.	15
4.1	Gráfico da energia de ativação de difusão de Ge contra sua concentração na liga (Fig. 4.1). Os quadrados são os resultados de Langenberg, a seta indica o resultado da energia de ativação para auto-difusão de Ge em Ge puro e a linha tracejada é um modelo teórico para difusão de ^{69}Ge na liga.	34
4.2	Gráfico das energias de formação das vacâncias, como calculadas por Venkatesh et al. (1).	35
4.3	Transição 2 - 1, para o átomo de Ge.	37
4.4	Fluxograma do processo de Monte Carlo Crivello.	40
4.5	Gráfico através do qual calculamos o coeficiente de auto-difusão de Ge.	43
4.6	Coeficiente através dos quais calculamos os coeficientes de auto-difusão de Ge, para uma temperatura de 1173K. No eixo superior esquerda, temos simulações para $x = 0,10$, no eixo inferior para $x = 0,30$, abaixo a esquerda correspondente a $x = 0,50$, à direita para $x = 0,70$ e finalmente para $x = 0,90$.	46
4.7	Gráfico através dos quais calculamos os coeficientes de auto-difusão de Ge, para uma temperatura de 1223K. No eixo superior esquerda, temos simulações para $x = 0,10$, no eixo inferior para $x = 0,30$, abaixo a esquerda correspondente a $x = 0,50$, à direita para $x = 0,70$ e finalmente para $x = 0,90$.	47

Lista de Figuras

2.1	No primeiro gráfico (Fig.2.1a) temos $c(x) \times x$, no segundo (Fig.2.1b) $dc(x)/dx \times x$ e no terceiro (Fig.2.1c) $d^2c(x)/dx^2 \times x$	8
2.2	Sumário dos principais defeitos pontuais.	10
2.3	Uma ilustração dos mecanismos de difusão que ocorrem por via direta [5]. Em (a) exibimos um átomo forasteiro que difunde-se na rede, em (b) podemos ver uma troca direta e em (c) o mecanismo de anel.	13
2.4	Representação esquemática do mecanismo de vacâncias [5]. O átomo originalmente na posição (a) realiza um salto e vai para a nova posição (b).	14
2.5	Representação esquemática da difusão em uma dimensão.	15
4.1	Gráfico da energia de ativação do <i>Ge</i> contra sua concentração na liga [2]. Os quadrados são os resultados de Zangenberg, a estrela um resultado da energia de ativação para autodifusão de <i>Ge</i> em <i>Ge</i> puro e a linha tracejada é um modelo teórico para difusão de <i>Sb</i> na liga.	34
4.2	Gráfico das energias de formação das vacâncias, como calculadas por Venezuela <i>et al.</i> [1].	35
4.3	Transição $2 \rightarrow 1$, para o átomo de <i>Ge</i>	37
4.4	Fluxograma do programa de Monte Carlo Cinético.	40
4.5	Gráfico através do qual calculamos o coeficiente de autodifusão do <i>Ge</i>	43
4.6	Gráficos através dos quais calculamos os coeficientes de autodifusão do <i>Ge</i> , para uma temperatura de 1173K. No canto superior esquerdo, temos simulações para $x = 0,10$, ao seu lado para 0,30, abaixo à esquerda correspondente a $x = 0,50$, à direita para $x = 0,70$ e finalmente para $x = 0,90$	46
4.7	Gráficos através dos quais calculamos os coeficientes de autodifusão do <i>Ge</i> , para uma temperatura de 1223K. No canto superior esquerdo, temos simulações para $x = 0,10$, ao seu lado para 0,30, abaixo à esquerda correspondente a $x = 0,50$, à direita para $x = 0,70$ e finalmente para $x = 0,90$	47

4.8	Gráficos através dos quais calculamos os coeficientes de autodifusão do <i>Ge</i> , para uma temperatura de 1273K. No canto superior esquerdo, temos simulações para $x = 0,10$, ao seu lado para 0,30, abaixo à esquerda correspondente a $x = 0,50$, à direita para $x = 0,70$ e finalmente para $x = 0,90$	48
4.9	Gráficos através dos quais calculamos os coeficientes de autodifusão do <i>Ge</i> , para uma temperatura de 1323K. No canto superior esquerdo, temos simulações para $x = 0,10$, ao seu lado para 0,30, abaixo à esquerda correspondente a $x = 0,50$, à direita para $x = 0,70$ e finalmente para $x = 0,90$	49
4.10	Gráficos através dos quais realizamos os escalonamentos. No canto superior esquerdo, temos simulações para $x = 0,10$, ao seu lado para 0,30, abaixo à esquerda correspondente a $x = 0,50$, à direita para $x = 0,70$ e finalmente para $x = 0,90$. As cores preta, vermelha, verde e azul correspondem a 1173, 1223, 1273 e 1323K; respectivamente.	51
4.11	Na figura acima temos um Gráfico de Arrhenius para as nossas simulações. Abaixo um outro gráfico de Arrhenius de Zangenberg <i>et al.</i>	53
4.12	Gráfico das energias de ativação para autodifusão do <i>Ge</i>	54
4.13	Gráfico da soma das transições relevantes (transições 2→2, 2→3, 3→2 e 3→3) em função da concentração de <i>Ge</i> . Este gráfico refere-se aos dados da tabela 4.7.	55
4.14	Gráfico das diversas energias de ativação para difusão do <i>Ge</i> . Os quadrados pretos são os resultados de Zangenberg <i>et al</i> , os triângulos azuis são resultados de Strohm <i>et al</i> , os diamantes vermelhos são nossos resultados originais e as bolas verdes são resultados para as novas energias de formação das vacâncias.	58

Capítulo 1

Introdução

Em sólidos, a formação e a quebra de ligações químicas envolvem, em geral, algum movimento difusivo de íons ou átomos. Como resultado, os mecanismos de difusão controlam a cinemática de praticamente todas as reações químicas que ocorrem em sólidos. Considerando-se que estas reações incluem diversos fenômenos como metamorfismo geológico, temperamento do aço, a fabricação de semicondutores e a corrosão de metais e ligas, não é difícil perceber que a difusão é de considerável importância prática e econômica.

Particularmente em semicondutores, o processo difusivo desempenha um papel proeminente em vários aspectos da moderna tecnologia. A maior motivação para o estudo de difusão em Silício, por exemplo, é a importância tecnológica da difusão de dopantes como um passo elementar no processo de fabricação de circuitos integrados. Os átomos dopantes são introduzidos seletivamente no substrato do Silício durante alguns dos vários passos para fabricar estas estruturas, e as suas redistribuições por difusão são quase sempre inevitáveis nos passos seguintes.

O estudo da difusão em $Si_{1-x}Ge_x$ é de grande importância, já que a dopagem das ligas $Si_{1-x}Ge_x$ para controlar as suas propriedades elétricas é feita por difusão. Do ponto de vista científico, as ligas $Si_{1-x}Ge_x$ são únicas para testar e ampliar nosso entendimento da difusão em suas componentes Si e Ge . Isto é particularmente interessante para o sistema $Si_{1-x}Ge_x$ devido ao fato de que ele não possui um *gap* de miscibilidade, isto é, independentemente da composição, estas ligas são substitucionalmente desordenadas.

É geralmente aceito que Si e Ge diferem consideravelmente com respeito ao mecanismo microscópico de difusão. Em Ge , o defeito nativo que domina sob condições de

equilíbrio termodinâmico em toda a faixa de temperatura da fase sólida é a vacância, e então, a autodifusão em *Ge* é mediada por vacâncias. Em Silício, pelo contrário, em equilíbrio termodinâmico os auto-interstícios e as vacâncias coexistem. Para toda a faixa de temperaturas investigadas acima de 1000^oC, a autodifusão de *Si* ocorre via interstícios e através de vacâncias para temperaturas mais baixas. Investigações recentes têm demonstrado que também em $Si_{1-x}Ge_x$ para elevadas concentrações de *Si* os auto-interstícios têm um papel importante nos processos de autodifusão.

Recentemente, Zangenberg *et al.* [2] reportaram resultados experimentais sobre autodifusão de *Ge* em $Si_{1-x}Ge_x$ para $0,00 \leq x \leq 0,50$. Eles mediram o coeficiente de difusão do *Ge* através da técnica experimental de espectrometria de massa com íons secundários, tanto para ligas relaxadas quanto para ligas sob *stress*, numa faixa de temperatura de 850 a 1050^oC. Para ligas relaxadas eles reportam um decréscimo na energia de ativação com o aumento da concentração de *Ge*. Em particular, para $x = 0,00$ e $x = 0,50$ eles acham uma energia de ativação de 4,65 e 3,23 eV, respectivamente. Curiosamente, apenas com 50% de *Ge* na liga a energia de ativação para autodifusão de *Ge* em *Ge* é atingida, a qual vale 3,09eV [4]. Para explicar este resultado, os autores especulam que para $x \approx 0,50$ os átomos de *Ge* difundem-se por caminhos ricos em *Ge*, ou seja, de modo semelhante a sua difusão em *Ge* puro.

Neste trabalho estudamos a autodifusão de *Si* e de *Ge* na liga *SiGe*, onde somente o mecanismo via vacâncias é considerado. Nosso trabalho permite que investiguemos a hipótese experimental de Zangenberg *et al.* [2] realizando simulações computacionais. Calculamos coeficientes de difusão e energias de ativação para autodifusão de *Si* e de *Ge* na matriz de $Si_{1-x}Ge_x$ para concentrações correspondentes a $x = 0,10$; 0,30; 0,50; 0,70 e 0,90; além de estudarmos a autodifusão de *Si* em *Si* puro e *Ge* em *Ge* puro. Trabalhamos numa faixa de temperatura de 900 a 1050^oC. Para realizarmos as nossas simulações partimos de resultados de cálculos de primeiros princípios de Venezuela *et al.* [1].

Em nosso estudo, empregamos o método de Monte Carlo Cinético. Este método tem como virtude a possibilidade de obter propriedades macroscópicas de um sistema, como o coeficiente de difusão, através de dados atomísticos. Ele permite estudar sistemas com um número de átomos da ordem de 10^6 , em uma escala de tempo de segundos, o que é proibitivo para os métodos de dinâmica molecular convencional e Monte Carlo contínuo. Com este número de átomos e uma escala de tempo de segundos, torna-se possível estudar processos de difusão em *bulk* e superfície, permitindo uma comparação direta com os resultados experimentais.

No segundo capítulo desta dissertação, descrevemos os aspectos essenciais da teoria de difusão nos sólidos, procurando nos ater aos resultados fundamentais que serão importantes em etapas posteriores do trabalho.

No terceiro capítulo descrevemos o método de Monte Carlo Cinético.

Finalmente no quarto e último capítulo desta dissertação, após descrevermos o nosso problema e a metodologia empregada, apresentamos e discutimos os nossos resultados seguidos da conclusão geral do trabalho.

Difusão nos Sólidos

Um bom entendimento do processo de difusão é um pré-requisito essencial para uma compreensão das reações que ocorrem nos sólidos. Como exemplos de tais reações podemos citar oxidação, corrosão, dopagem de semicondutores, etc. Todos estes processos são mediados por difusão, isto é, a velocidade com que as reações acontecem depende da razão com que os átomos ou íons podem difundir-se através do sólido.

Por outro lado, o estudo da difusão também está relacionado ao modo como os átomos ou íons movimentam-se na rede cristalina. Isto está intimamente vinculado ao estudo dos defeitos pontuais. Os defeitos pontuais são os tipos de defeitos mais simples em um sólido, aumentando sua concentração e movimento apenas são observados indiretamente. Teoricamente é possível estabelecer uma conexão entre o coeficiente de difusão e a concentração e os movimentos dos defeitos pontuais, razão pela qual os experimentos de difusão têm se tornado os mais frequentes meios de se estudar tais defeitos.

2.1 As Equações Básicas

Difusão é o transporte, devido ao movimento térmico, de átomos de uma impureza ou de um outro constituinte e pode ocorrer em qualquer fase, em qualquer que seja seu estado. Se uma liga homogênea com uma dada fase for aquecida, matéria flui de maneira a diminuir os gradientes de concentração. Se a concentração for superior a

Capítulo 2

Difusão nos Sólidos

Um bom entendimento do processo de difusão é um pré-requisito essencial para uma compreensão das reações que ocorrem nos sólidos. Como exemplos de tais reações podemos citar: oxidação, corrosão, dopagem de semicondutores, etc. Todos estes processos são mediados por difusão, isto é, a velocidade com que as reações acontecem depende da razão com que os átomos ou íons podem difundir-se através do sólido.

Por outro lado, o estudo da difusão também está relacionado ao modo como os átomos ou íons movimentam-se na rede cristalina. Isto está intimamente vinculado ao estudo dos defeitos pontuais. Os defeitos pontuais são os tipos de defeitos mais simples em um sólido, entretanto sua concentração e movimentos apenas são observados indiretamente. Teoricamente é possível estabelecer uma conexão entre o coeficiente de difusão e a concentração e os movimentos dos defeitos pontuais, razão pela qual os experimentos de difusão têm se tornado os mais frequentes meios de se estudar tais defeitos.

2.1 As Equações Básicas

Difusão é o transporte, devido ao movimento térmico, de átomos de uma impureza ou de um outro constituinte e pode ocorrer em qualquer material, qualquer que seja seu estado. Se uma liga inhomogênea com uma única fase for aquecida, matéria fluirá de maneira a diminuir os gradientes de concentração. Se a amostra for aquecida o suficiente,

torna-se homogênea, e o fluxo de matéria anula-se. A equação que nos permite determinar o fluxo produzido por um gradiente de concentração, como em nosso exemplo, é:

$$\mathbf{J} = -\mathbf{D} \cdot \nabla c. \quad (2.1)$$

Nesta equação \mathbf{J} é a corrente de difusão (com dimensões $ML^{-2}t^{-1}$), \mathbf{D} é o coeficiente de difusão (um tensor de segunda ordem, com dimensões L^2t^{-1}) e c é a concentração do ente que está difundindo-se (ML^{-3}). M é uma unidade de massa, L de comprimento e t de tempo.

A equação (2.1) foi descoberta pelo cientista alemão Fick, em 1855, e é conhecida como primeira lei de Fick [5]. Se houver qualquer outro gradiente de energia livre no sistema, como magnético, eletrostático, gravitacional, térmico ou gradiente de pressão, este deverá ser adicionado à equação (2.1). É importante perceber que no caso unidimensional o coeficiente de difusão é uma grandeza positiva, isto é, o fluxo ocorre contra o gradiente de concentração. Isto deve ser assim pois esta equação descreve o fato experimental de que o fluxo vai a zero quando a amostra torna-se homogênea. Há uma analogia entre a primeira lei de Fick e as leis de Ohm e de Fourier. Na lei de Ohm, a resistência é independente da queda de voltagem, e na lei de Fourier a condutividade é independente do gradiente de temperatura.

Se não existe um estado estacionário, ou seja, se a concentração em um ponto particular varia com o tempo, a equação (2.1) ainda é válida, mas não está numa forma conveniente. Embora (2.1) seja útil em alguns campos (como na física de nêutrons), esta equação raramente pode ser utilizada para o cálculo da difusividade de átomos em um sólido. Em geral não há um método simples de se medir o fluxo diretamente, exceto através da difusão de um gás para dentro ou fora de um sólido. Portanto precisamos de uma equação mais geral, que descreva a dependência da concentração, em cada ponto do espaço, com o tempo. A condição que nos possibilita obter esta relação mais geral, é a conservação da matéria. Em Física, sempre que alguma grandeza é conservada globalmente, está associada à mesma uma equação de continuidade:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{J}. \quad (2.2)$$

Na equação acima, c é a concentração da grandeza que se conserva, e \mathbf{J} é o fluxo associado a esta mesma grandeza. A equação mais geral, isto é, a segunda lei de Fick é uma combinação da primeira lei com a equação de continuidade:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \nabla \cdot (\mathbf{D} \cdot \nabla c). \quad (2.3)$$

Em particular, em uma dimensão e com D constante, a equação acima tem a forma:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_{xx} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}. \quad (2.4)$$

Esta última equação é conhecida como equação de difusão e possui as seguintes propriedades:

1- A equação de difusão satisfaz ao princípio de superposição. Se c_1, c_2, \dots, c_n são soluções linearmente independentes de (2.4), então uma combinação linear $a_1 c_1 + a_2 c_2 + \dots + a_n c_n$ também é solução, com a_1, a_2, \dots, a_n sendo constantes arbitrárias.

2- A equação de difusão é invariante por uma reflexão ($x \rightarrow -x$). Entretanto, não é simétrica em relação a uma inversão temporal ($t \rightarrow -t$). Esta última propriedade exprime a irreversibilidade do processo difusivo.

3- Na equação (2.4) a derivada temporal da concentração, $\frac{\partial c}{\partial t}$, é proporcional à derivada segunda da concentração em relação a x , $\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$. Como já havíamos observado D_{xx} é uma grandeza positiva. Isto faz com que na vizinhança de máximos locais, ($\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} < 0$), a concentração diminua, ($\frac{\partial c}{\partial t} < 0$). Inversamente, na vizinhança de mínimos locais, ($\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} > 0$), a concentração aumenta, ($\frac{\partial c}{\partial t} > 0$). Esta propriedade garante que para tempos suficientemente longos não haverá gradientes de concentração.

2.1.1 Soluções Fora do Estado Estacionário

É fácil perceber que uma solução geral da equação (2.4) pode ser obtida através do método de separação de variáveis. Como na equação de difusão temos uma derivada temporal e duas espaciais, para conseguirmos a solução de determinado problema, necessitamos de uma condição inicial e de duas de contorno. Em geral, as soluções da equação (2.4) têm duas formas. Quando a distância que o soluto percorre é pequena em comparação com a inhomogeneidade inicial, $c(x, t)$ pode ser descrita em termos de funções erro. Quando uma completa homogeneização é atingida, $c(x, t)$ pode ser representada pelos primeiros termos de uma série trigonométrica infinita [6]. Discutiremos aqui apenas um problema cuja solução pertence ao primeiro tipo.

Distribuição delta de soluto. Considere uma barra metálica de comprimento muito longo, onde em um dos extremos existe uma quantidade q de soluto, numa secção com espessura desprezível. Imagine agora que uma outra barra, idêntica à anterior e sem

soluto, seja soldada (de modo que não ocorra difusão) por um de seus extremos à primeira. O conjunto é então aquecido por um tempo suficiente para que ocorra difusão. A equação que descreve a distribuição do soluto ao longo da barra é ¹:

$$c(x, t) = \frac{q}{2\sqrt{\pi D_{xx}t}} \exp\left(-\frac{x^2}{4D_{xx}t}\right). \quad (2.5)$$

Nesta equação x é a distância, em qualquer uma das duas direções, normal à secção onde o soluto se encontrava inicialmente. Observe que esta solução satisfaz às seguintes condições de contorno :

Para $|x| > 0$, temos que $c \rightarrow 0$ qdo. $t \rightarrow 0$.

Para $x = 0$, temos que $c \rightarrow \infty$ qdo. $t \rightarrow 0$.

As características desta solução podem ser melhor entendidas com a ajuda da Fig.2.1. No primeiro gráfico temos a concentração contra a distância, depois do começo da difusão. À medida que o processo avança, o máximo da curva $c(x)$ “decrece” continuamente com o inverso da raiz quadrada do tempo. Entretanto, como a quantidade de soluto é fixa, o valor da área sob a curva não muda.

Na Fig.2.1b, temos a derivada da concentração, $\frac{dc}{dx}$, versus x . Esta é proporcional ao fluxo através de qualquer plano constante x . Pode ser visto que este fluxo vai a zero em $x = 0$ e para grandes valores de $|x|$.

Na Fig.2.1c temos $\frac{d^2c}{dx^2}$ contra x . Esta quantidade é proporcional à razão de acumulação de soluto na região de qualquer plano de abscissa constante x . A segunda derivada da concentração em relação a x também é proporcional à curvatura do primeiro gráfico. Pode ser notado que na região em torno de $x = 0$, $c(x)$ é côncava para baixo e a região está perdendo soluto. Inversamente, nos trechos em que $c(x)$ é côncava para cima, a região está ganhando soluto.

Antes de terminarmos esta seção, é interessante observar que (2.5) permite uma outra interpretação. Se admitirmos que as partículas que constituem o soluto executam um “passeio aleatório” independentemente umas das outras, e dividirmos ambos os membros de (2.5) por q , podemos olhar esta equação como a probabilidade de encontrarmos uma das partículas entre as abscissas x e $x + dx$, depois de um tempo t . A forma desta distribuição de probabilidades é gaussiana. Dois parâmetros especificam uma distribuição normal: o valor esperado a , que neste caso é 0, e o desvio quadrático médio σ . Através de uma comparação da forma da distribuição gaussiana [7] com (2.5), podemos relacionar o coeficiente de difusão (D_{xx}) com a média aritmética dos deslocamentos quadráticos das

¹veja o apêndice A

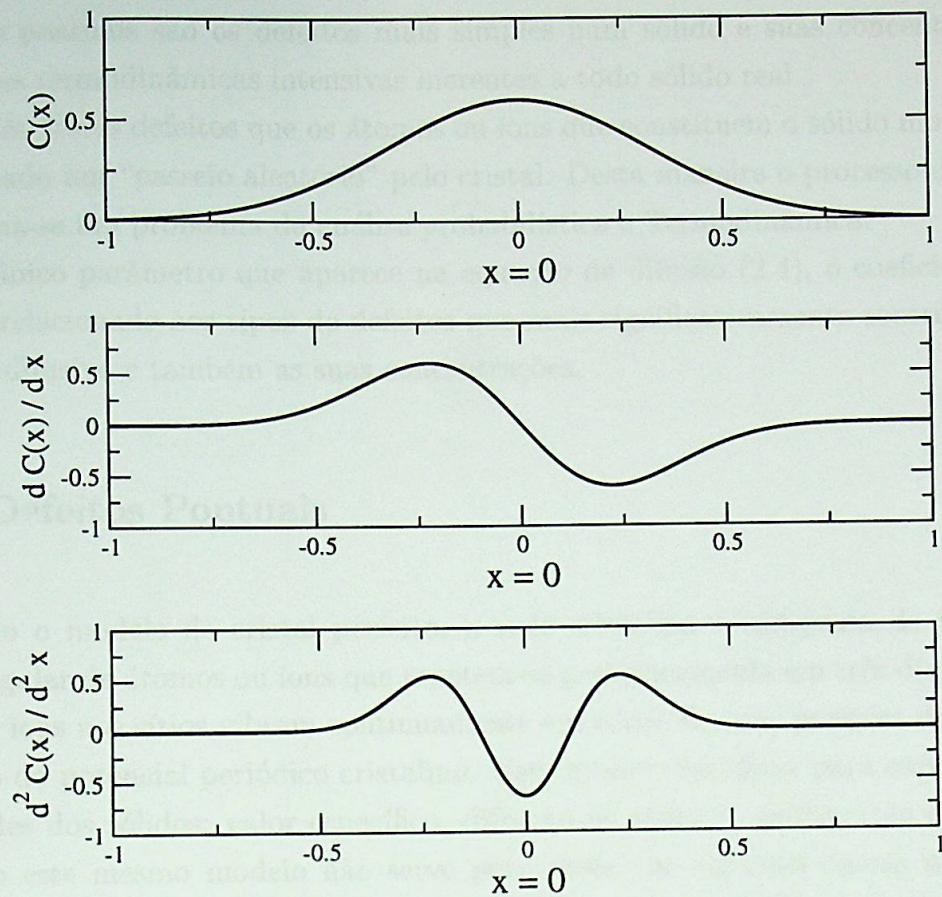


Figura 2.1: No primeiro gráfico (Fig.2.1a) temos $c(x)$ X x , no segundo (Fig.2.1b) $dc(x)/dx$ X x e no terceiro (Fig.2.1c) $d^2c(x)/dx^2$ X x .

partículas ($\overline{x^2}$):

$$\overline{x^2} = 2D_{xx}t. \quad (2.6)$$

Utilizamos uma relação análoga a (2.6) para determinarmos o coeficiente de difusão em nossas simulações. Este resultado será recuperado adiante.

2.2 Teoria Microscópica

Apesar da difusão ser um processo macroscópico, é bem estabelecido experimentalmente que apenas alguns mecanismos microscópicos contribuem efetivamente para a difusão em sólidos. Estes mecanismos estão intimamente associados aos defeitos pontuais.

Os defeitos pontuais são os defeitos mais simples num sólido e suas concentrações são propriedades termodinâmicas intensivas inerentes a todo sólido real.

É através destes defeitos que os átomos ou íons que constituem o sólido movimentam-se, executando um “passeio aleatório” pelo cristal. Desta maneira o processo difusivo em sólidos torna-se um problema de análise probabilística e Termodinâmica.

Como único parâmetro que aparece na equação de difusão (2.4), o coeficiente de difusão está relacionado aos tipos de defeitos que mais significativamente contribuem para o processo difusivo e também as suas concentrações.

2.2.1 Defeitos Pontuais

Segundo o modelo de cristal perfeito, a rede cristalina é composta de um arranjo espacial regular de átomos ou íons que repetem-se periodicamente em três dimensões. Os átomos ou íons nos sítios vibram continuamente em torno de suas posições de equilíbrio, sob a ação do potencial periódico cristalino. Este modelo foi eficaz para explicar muitas propriedades dos sólidos: calor específico, difração de raios X, propagação do som, etc. Entretanto este mesmo modelo não serve para descrever algumas outras propriedades como difusão e condução iônica. Estes processos envolvem o transporte de matéria e requerem algum tipo de mecanismo que não é encontrado no modelo do cristal ideal. Foi somente na década de 30 com a teoria cinética dos cristais reais de Frenkel, que um melhor entendimento do comportamento dos cristais reais foi alcançado.

Nos cristais reais, o arranjo regular dos átomos é modificado por um grande número de irregularidades. Estas irregularidades basicamente são de dois tipos: defeitos pontuais e discordâncias. Os defeitos extensos ou discordâncias resultam de um acidente durante o crescimento de cristais ou de uma subsequente deformação. Estes defeitos têm um papel secundário na teoria da difusão e não serão abordados aqui. Por outro lado, os defeitos pontuais podem ser definidos como qualquer ponto da rede cristalina que não é ocupado pelo átomo (ou íon) apropriado, ou seja, qualquer ponto que quebra a periodicidade do cristal. Geralmente, os defeitos pontuais são sítios vagos da rede (vacâncias) e átomos intersticiais, mas também usamos este termo para designar impurezas. É através da difusão destes defeitos pela estrutura cristalina que as ligações químicas são realizadas e quebradas; portanto, eles desempenham um papel fundamental nas reações químicas que ocorrem nos sólidos.

Diferentemente das discordâncias, os defeitos pontuais são, geralmente, constituintes

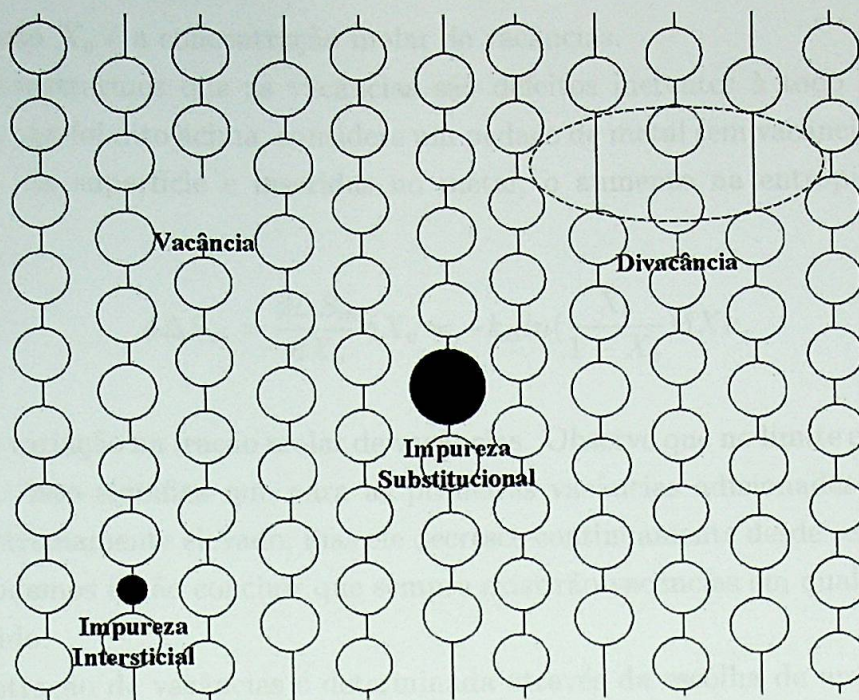


Figura 2.2: Sumário dos principais defeitos pontuais.

de todos os sólidos em equilíbrio e obedecem aos vínculos usuais da Termodinâmica. Na figura 2.2 apresentamos um breve sumário dos principais defeitos pontuais, em uma substância mono-elementar. Como dissemos acima, sítios vagos na rede cristalina são chamados vacâncias, enquanto que um par vacância-interstício é chamado “par de Frenkel”. Átomos intersticiais que são do mesmo tipo que os átomos da rede, são chamados “auto-interstícios”. Este tipo de defeito não pode existir na vizinhança imediata de uma vacância, pois os campos de *stress* de ambos têm sentidos opostos e interagem, causando o aniquilamento do par.

Concentração de Vacâncias no Equilíbrio. Para calcularmos a concentração de equilíbrio dos defeitos pontuais, utilizamos alguns conceitos de Termodinâmica e Mecânica Estatística. Para determinarmos a concentração de vacâncias em um sólido, podemos imaginá-las como um soluto bastante diluído que forma uma solução ideal, na estrutura cristalina, com os átomos hospedeiros. A variação da entropia com a fração molar de vacâncias adicionadas no sólido é dada simplesmente pela entropia ideal de mistura:

$$\Delta S_m = -k_B[(1 - X_v)\ln(1 - X_v) + (X_v)\ln(X_v)]. \quad (2.7)$$

Nesta expressão X_v é a concentração molar de vacâncias.

Para demonstrarmos que as vacâncias são defeitos inerentes à todo sólido real, de acordo com o que foi dito acima, considere um pedaço de metal sem vacâncias. Se algumas são retiradas da superfície e inseridas no metal, o aumento na entropia, por mol de vacâncias é:

$$\delta\Delta S_m = \frac{d\Delta S_m}{dX_v} \delta X_v = -k_B \ln\left(\frac{X_v}{1-X_v}\right) \delta X_v, \quad (2.8)$$

onde δX_v é a variação na fração molar de vacâncias. Observe que no limite em que $X_v \rightarrow 0$, $\frac{d\Delta S_m}{dX_v} \rightarrow \infty$. Isto significa que para as primeiras vacâncias adicionadas o aumento na entropia é extremamente elevado, mas ele decresce continuamente desde seu valor infinito, no início. Podemos então concluir que sempre existirão vacâncias em qualquer pedaço de metal aquecido.

A concentração de vacâncias é determinada através da escolha de um dos potenciais termodinâmicos, usando-se o fato de que todos são extremos no equilíbrio. Escolhemos a energia livre de Gibbs pelo fato de que sistemas em equilíbrio a temperatura e pressão constantes são os que mais se aproximam da condição experimental. Se δn_v vacâncias adicionais são inseridas no cristal, onde já existe uma determinada concentração molar X_v de vacâncias, a variação na energia livre de Gibbs será:

$$\delta G = \Delta H_v \frac{\delta n_v}{N} - T \frac{\partial S}{\partial X_v} \frac{\delta n_v}{N}, \quad (2.9)$$

onde N é o número de Avogadro e $\frac{\Delta H_v}{N}$ é o aumento na entalpia do cristal por vacância adicionada. O aumento na entropia da rede por vacância adicionada, $(\frac{\partial S}{\partial X_v})(\frac{1}{N})$, tem duas contribuições: a entropia ideal de mistura (2.8) e uma outra parte relacionada à mudança do espectro das frequências de vibração em torno da vacância criada. Esta última contribuição será denotada por $\frac{\Delta S_v}{N}$. Substituindo estes termos em (2.9), temos:

$$\delta G = [\Delta H_v - T\Delta S_v + k_B T \ln\left(\frac{X_v}{1-X_v}\right)] \frac{\delta n_v}{N}. \quad (2.10)$$

Ambos ΔH_v e ΔS_v serão independentes de X_v em soluções bastante diluídas. Neste limite $X_v \ll 1$ e a equação anterior torna-se:

$$\delta G = [\Delta H_v - T\Delta S_v + k_B T \ln(X_v)] \frac{\delta n_v}{N}. \quad (2.11)$$

Como dissemos acima, no equilíbrio, qualquer potencial termodinâmico é um extremo, isto é, $\delta G = 0$. Então temos:

$$X_v^e = \exp\left(\frac{\Delta S_v}{k_B}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_v}{k_B T}\right), \quad (2.12)$$

X_v^e é a concentração molar de vacâncias no equilíbrio.

2.2.2 Mecanismos

Em sólidos cristalinos os átomos (ou íons) que constituem a rede estão sempre vibrando em torno de suas posições de equilíbrio. De acordo com a distribuição de velocidades maxwelliana, em temperaturas finitas, sempre existirão átomos com energias suficientes para vencer a ação do potencial periódico do cristal e executar um salto. É através destes saltos que o processo difusivo acontece em sólidos. Diferentes tipos de saltos, como por exemplo os pulos de sítio em sítio dados por um determinado átomo, especificam diferentes mecanismos de difusão. Pode-se dizer que em sólidos reais frequentemente existirão alguns mecanismos que contribuem para o processo difusivo, entretanto, fatores como a temperatura e o tamanho do átomo ou íon que difunde-se definem a predominância de um dos mecanismos. Na figura 2.3 exibimos uma ilustração que representa uma outra classe de mecanismos de difusão, os que procedem por via direta.

O conhecimento do tipo de mecanismo que mais fortemente contribui para a difusão é fundamental para a realização de uma simulação. A seguir descreveremos dois tipos de mecanismos: o mecanismo intersticial e o de vacâncias.

Mecanismo Intersticial. Átomos que dissolvem-se naturalmente na matriz hospedeira ocupando posições intersticiais, podem difundir-se normalmente pelo cristal sem ocupar os sítios da rede cristalina. Os átomos intersticiais ocupam posições regulares sobre certos pontos intersticiais favorecidos energeticamente. Por exemplo, o carbono dissolvido em ferro ocupa posições octaédricas localizadas nos pontos médios entre dois átomos adjacentes de Fe ao longo das direções [100].

Como deve-se esperar, os átomos que compõe o soluto e que são capazes de formar soluções intersticiais devem ser relativamente pequenos quando comparados aos átomos da matriz hospedeira; logo este mecanismo está geralmente confinado aos dez primeiros elementos da tabela periódica.

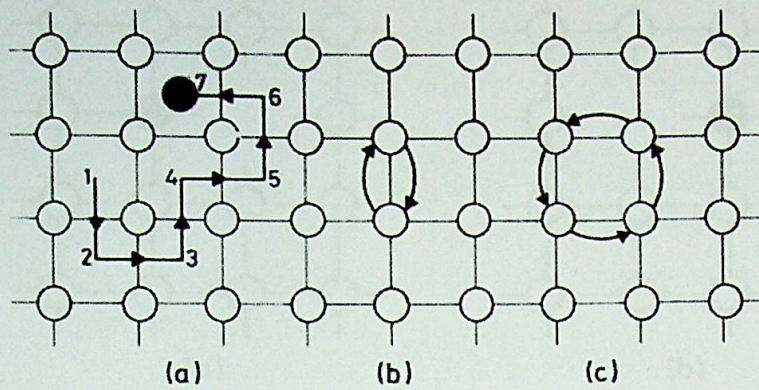


Figura 2.3: Uma ilustração dos mecanismos de difusão que ocorrem por via direta [5]. Em (a) exibimos um átomo forasteiro que difunde-se na rede, em (b) podemos ver uma troca direta e em (c) o mecanismo de anel.

2.2.3 Teoria do Movimento no Arranjo

Mecanismo de Vacância. O mecanismo de vacâncias é o mais importante e geral de todos os mecanismos de difusão. Todos os casos de difusão substitucional que tem sido investigados parecem operar através de um mecanismo via vacância. Como o próprio nome indica, um salto difusivo ocorre apenas através da simples troca de sítios entre um determinado átomo e uma vacância adjacente. Conseqüentemente, um fluxo de átomos que difundem-se em qualquer direção, requer um fluxo de vacâncias de igual magnitude e em sentido oposto. Na figura 2.4 apresentamos esquematicamente o mecanismo de vacâncias.

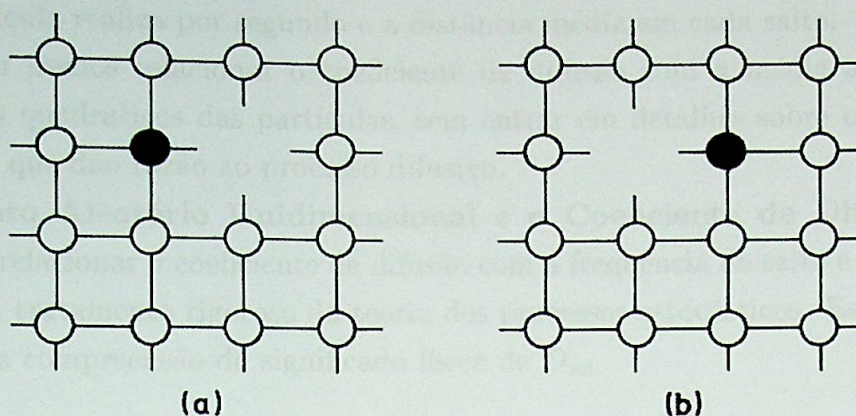


Figura 2.4: Representação esquemática do mecanismo de vacâncias [5]. O átomo originalmente na posição (a) realiza um salto e vai para a nova posição (b).

2.2.3 Teoria do Movimento ao Acaso

Se soltarmos uma gota de tinta em um copo com água observaremos, após um tempo suficientemente longo, que a solução adquire uma coloração uniforme. Esta tendência à homogeneização reflete apenas o fato de que a entropia é máxima no equilíbrio, para um sistema isolado. Quando observadas ao microscópio, as partículas que constituem o soluto executam, individualmente, um movimento desordenado e irregular produzido por sucessivas colisões com as outras moléculas maiores que compõe a solução. Este tipo de movimento não é peculiar à líquidos (ou gases), ocorrendo sempre que há difusão. Ele foi descoberto pelo botânico inglês Robert Brown, em 1828, e foi posteriormente estudado por Einstein e Smoluchovski [8]. A diferença em relação a sólidos é que nestes o movimento das partículas é confinado à estrutura do cristal, e como já dissemos, apenas alguns mecanismos microscópicos associados aos defeitos pontuais contribuem para o processo difusivo.

O problema da difusão em sólidos pode então ser tratado como um processo estocástico. Dentro da teoria dos processos estocásticos deveremos ser capazes de saber relacionar o único parâmetro macroscópico que aparece na equação de difusão (D_{xx}) com o movimento aleatório executado pelas partículas na rede cristalina. Deveremos estabelecer uma conexão entre o movimento aleatório das partículas e o deslocamento macroscópico das mesmas. Isto pode ser feito através de dois parâmetros: o número médio de saltos

que uma partícula realiza por segundo e a distância média em cada salto.

Neste ítem iremos relacionar o coeficiente de difusão com a média aritmética dos deslocamentos quadráticos das partículas, sem entrar em detalhes sobre os mecanismos microscópicos que dão razão ao processo difusivo.

Movimento Aleatório Unidimensional e o Coeficiente de Difusão. Neste ponto iremos relacionar o coeficiente de difusão com a frequência de salto e a distância de salto, sem um tratamento rigoroso da teoria dos processos estocásticos. Esta abordagem permitirá uma compreensão do significado físico de D_{xx} .

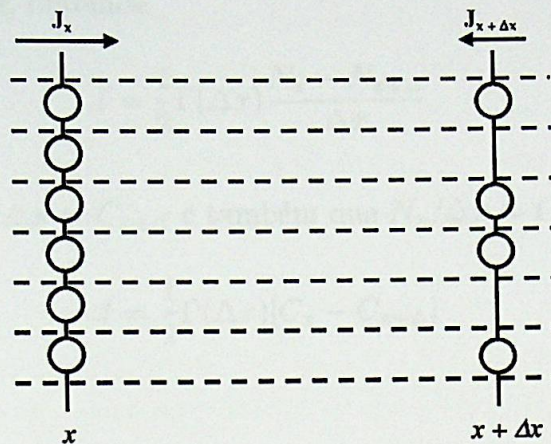


Figura 2.5: Representação esquemática da difusão em uma dimensão.

Considere dois planos adjacentes da rede localizados em x e $x + \Delta x$, como mostra a figura 2.5. Admitimos que as concentrações dos traçadores (os átomos que estão se difundindo) por unidade de área em x e $x + \Delta x$ são N_x e $N_{x+\Delta x}$, respectivamente. Todos os átomos são do mesmo elemento; logo, D_{xx} é independente da concentração. Além disto, os átomos estão confinados à saltos entre sítios que são primeiros vizinhos, fato que geralmente acontece em sólidos reais. Usando a frequência média de saltos Γ , isto é, o número médio de vezes que um átomo muda de sítio por segundo, podemos calcular o fluxo de átomos no sentido da esquerda para a direita como:

$$J_x = \frac{1}{2} \Gamma N_x. \quad (2.13)$$

e do plano $x + \Delta x$ para o plano x como :

$$J_{x+\Delta x} = \frac{1}{2}\Gamma N_{x+\Delta x}. \quad (2.14)$$

O fluxo resultante é dado simplesmente pela diferença:

$$J = J_x - J_{x+\Delta} = \frac{1}{2}\Gamma(N_x - N_{x+\Delta}). \quad (2.15)$$

Multiplicando e dividindo a última equação por Δx , para colocá-la em correspondência com a primeira lei de Fick, obtemos:

$$J = \frac{1}{2}\Gamma(\Delta x) \frac{N_x - N_{x+\Delta}}{\Delta x}. \quad (2.16)$$

Observe que: $N_{x+\Delta x}/\Delta x = C_{x+\Delta}$ e também que $N_x/\Delta x = C_x$, assim:

$$J = \frac{1}{2}\Gamma(\Delta x)[C_x - C_{x+\Delta}] \quad (2.17)$$

Entretanto, $C_x - C_{x+\Delta} = -\Delta x \frac{\partial c}{\partial x}$, logo temos:

$$J = -\frac{1}{2}\Gamma(\Delta x)^2 \frac{\partial c}{\partial x} = -D_{xx} \frac{\partial c}{\partial x}. \quad (2.18)$$

Observe que Δx é muito pequeno quando comparado ao deslocamento total das partículas, por isso ele deve ser igual à distância entre os primeiros vizinhos, a . Analisando a última expressão vemos que D_{xx} é igual a $\frac{1}{2}\Gamma a^2$.

A maior parte do trabalho experimental e teórico relaciona-se principalmente com a medição e interpretação de Γ . Apenas para adquirirmos uma noção da ordem de magnitude de Γ , façamos uma estimativa simples. Suponhamos a como sendo da ordem de 1 \AA , uma dimensão interatômica típica. Se D_{xx} for da ordem de $10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, coeficiente de autodifusão do *Ge* próximo a temperatura de fusão [10], então $\Gamma \approx 10^4 \text{ s}^{-1}$. Isto significa que cada átomo de Germânio dá, em média, 10mil saltos por segundo!

Movimento Aleatório em Três Dimensões. Sabe-se que próximo à temperatura de fusão de muitos metais cada um dos átomos realiza em torno de 10^8 saltos por segundo. Em um período de horas ou semanas o número médio de saltos torna-se astronômico. A questão que nos propomos aqui é: dados o número médio de saltos por segundo e a distância média de salto, qual a distância que uma determinada partícula estará em

relação a uma origem arbitrária, depois de um grande número de saltos? Devido à aleatoriedade do movimento não há resposta à esta questão. Entretanto, precisamente devido a natureza aleatória do processo e ao grande número de saltos, veremos que é possível calcular-se a distância média que um grupo de átomos migrará a partir de suas posições iniciais.

Antes de prosseguirmos é importante esclarecermos um ponto. Experimentalmente não há como acompanharmos as migrações atômicas individualmente, passo a passo. Esta é a razão pela qual em um experimento de difusão o soluto é distribuído inicialmente, em geral, em forma de delta. Assim de posse da solução apropriada da equação de difusão, do tempo em que ocorreu o processo e da distribuição do soluto ao longo da amostra, podemos determinar o coeficiente de difusão. Por outro lado, em nossas simulações temos não só como acompanhar individualmente os átomos que irão migrar, mas também como distingui-los dos demais. Por isso, podemos distribuir os átomos que fazem parte do soluto de uma maneira aleatória² pelo cristal, e ainda assim, determinar o coeficiente de difusão.

Começaremos com uma equação geral e faremos restrições apenas quando necessário. Considere um átomo que está, no instante inicial, em um determinado ponto e executa n saltos. O vetor que liga a origem à posição final da partícula será notado \mathbf{R}_n e é dado pela equação:

$$\mathbf{R}_n = \mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2 + \mathbf{r}_3 + \dots = \sum_{i=1}^n \mathbf{r}_i. \quad (2.19)$$

Onde os vetores \mathbf{r}_i 's representam os vários saltos. Calculamos a magnitude de \mathbf{R}_n , através da relação $\mathbf{R}_n \cdot \mathbf{R}_n = R_n^2$, que é igual a :

$$\begin{aligned} &= \mathbf{r}_1 \cdot \mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_1 \cdot \mathbf{r}_2 + \mathbf{r}_1 \cdot \mathbf{r}_3 + \dots + \mathbf{r}_1 \cdot \mathbf{r}_n \\ &+ \mathbf{r}_2 \cdot \mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2 \cdot \mathbf{r}_2 + \mathbf{r}_2 \cdot \mathbf{r}_3 + \dots + \mathbf{r}_2 \cdot \mathbf{r}_n \\ &\dots\dots\dots \\ &+ \mathbf{r}_n \cdot \mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_n \cdot \mathbf{r}_2 + \mathbf{r}_n \cdot \mathbf{r}_3 + \dots + \mathbf{r}_n \cdot \mathbf{r}_n. \end{aligned}$$

Reescrevamos esta matriz como uma série de somas em que a primeira delas é a soma dos termos da diagonal, $\sum \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{r}_i$. A segunda soma consistirá dos termos com forma $\mathbf{r}_i \cdot \mathbf{r}_{i+1}$ e $\mathbf{r}_{i+1} \cdot \mathbf{r}_i$. Há $n - 1$ para cada um de tais termos e como pode ser visto da equação acima eles estão ao longo das semidiagonais. Procedendo desta maneira temos:

²Isto será discutido no capítulo 4

$$\mathbf{R}_n^2 = \sum_{i=1}^n \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{r}_i + 2 \sum_{i=1}^{n-1} \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{r}_{i+1} + 2 \sum_{i=1}^{n-2} \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{r}_{i+2} + \dots = \sum_{i=1}^n r_i^2 + 2 \sum_{j=1}^{n-1} \sum_{i=1}^{n-j} \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{r}_{i+j}. \quad (2.20)$$

Sendo $\theta_{i,i+j}$ o ângulo entre os dois vetores \mathbf{r}_i e \mathbf{r}_{i+j} , podemos escrever a última relação na forma:

$$\mathbf{R}_n^2 = \sum_{i=1}^n r_i^2 + 2 \sum_{j=1}^{n-1} \sum_{i=1}^{n-j} |\mathbf{r}_i| |\mathbf{r}_{i+j}| \cos \theta_{i,i+j}. \quad (2.21)$$

Como estamos interessados no problema da difusão em cristais e em particular em cristais com simetria cúbica, os vários vetores \mathbf{r}_i têm a mesma magnitude e a expressão anterior torna-se:

$$\mathbf{R}_n^2 = nr^2 + 2r^2 \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{i=1}^{n-j} \cos \theta_{i,i+j} = nr^2 \left(1 + \frac{2}{n} \sum_{j=1}^{n-1} \sum_{i=1}^{n-j} \cos \theta_{i,i+j} \right). \quad (2.22)$$

Esta equação nos dá o deslocamento quadrático \mathbf{R}_n^2 de um átomo a partir de uma origem arbitrária, depois de n saltos. Para obtermos a média do valor de \mathbf{R}_n^2 , devemos considerar muitos átomos, cada um deles dando n saltos. A quantidade nr^2 será a mesma para cada um dos átomos, mas \mathbf{R}_n^2 será diferente, devido as diferenças de magnitude nas duplas somatórias. A média aritmética dos deslocamentos quadráticos das partículas é então dada por:

$$\overline{\mathbf{R}_n^2} = nr^2 \left(1 + \frac{2}{n} \overline{\sum_{j=1}^{n-1} \sum_{i=1}^{n-j} \cos \theta_{i,i+j}} \right). \quad (2.23)$$

Se a direção de cada um dos saltos for independente da direção dos saltos precedentes e se cada vetor \mathbf{r}_i e o seu negativo forem igualmente prováveis, então os valores positivos e negativos de $\cos \theta_{i,i+j}$ ocorrerão com a mesma frequência, e o valor médio da dupla somatória será igual a zero. Quando estas hipóteses forem válidas teremos:

$$\overline{\mathbf{R}_n^2} = nr^2. \quad (2.24)$$

É esta relação que utilizamos para obter a média aritmética dos deslocamentos quadráticos em nossas simulações.

Coefficiente de Difusão e Movimento Aleatório. Existem diversas maneiras de relacionarmos o coeficiente de difusão (D) com a frequência média de salto e a distância

média de salto. Na seção 2.1 vimos como calcular o coeficiente de difusão unidimensional (D_{xx}) a partir de uma distribuição laminar de soluto. Através de uma comparação entre a lei gaussiana de probabilidades e a solução apropriada da segunda lei de Fick, determinamos D_{xx} . Se escrevermos a média aritmética dos deslocamentos quadráticos $\overline{x_m^2}$, como $\overline{x_m^2} = ma^2$, onde m é o número de saltos e a é distância média de salto, ficamos com:

$$\overline{x_m^2} = ma^2 = 2D_{xx}t. \quad (2.25)$$

Em particular, em três dimensões ³, temos:

$$\overline{R_n^2} = na^2 = 6Dt. \quad (2.26)$$

A diferença de um fator 3 entre a última e a penúltima equações vem do fato de que na equação (2.25) os saltos ocorrem apenas em uma direção. É a relação acima que utilizamos para o cálculo do coeficiente de difusão em nossas simulações. Observe que podemos interpretar $\frac{n}{t}$ como a frequência média de salto, Γ , logo:

$$D = \frac{1}{6}\Gamma a^2. \quad (2.27)$$

Relações para o coeficiente de Difusão. O coeficiente de difusão é um parâmetro específico de um material e caracteriza a razão com que o soluto difunde-se. Para sólidos, este coeficiente cresce com o aumento da temperatura segundo a lei exponencial:

$$D = D_0 \exp(-Q/k_B T). \quad (2.28)$$

Na equação acima k_B é a constante de Boltzmann, T é a temperatura absoluta, e D_0 e Q são parâmetros básicos da difusão. A quantidade Q é chamada energia de ativação e D_0 de fator pré-exponencial. Ambos podem variar com a composição do material mas são independentes da temperatura. A equação (2.28) é uma relação empírica. Experimentalmente D_0 e Q são obtidos através do gráfico de $\ln D$ versus $1/T$. A inclinação desta curva nos dá :

$$\frac{d \ln D}{d(1/T)} = -Q/k_B, \quad (2.29)$$

enquanto que $\ln D_0$ é determinado pela interseção em $1/T = 0$.

³Por simplicidade estamos considerando uma rede isotrópica.

2.3 Difusão em Silício e em Germânio

As propriedades elétricas de um semicondutor são intermediárias entre as de um metal e as de materiais iônicos. Os metais têm as suas bandas parcialmente preenchidas com elétrons delocalizados, que formam uma corrente mesmo sob a ação de potenciais elétricos fracos. No outro extremo, compostos puramente iônicos têm elétrons fortemente localizados, logo possuem uma banda de condução vazia e por isso são isolantes. Em temperaturas muito baixas os semicondutores também são isolantes mas seu aquecimento, mesmo para baixas temperaturas, promove elétrons da banda de valência para a banda de condução, tornando-o um condutor.

A diferença de energia entre o fundo da banda de condução e o topo da banda de valência é chamada de *gap*, E_g . Um elétron que foi excitado termicamente para a banda de condução deixa para trás um “buraco” com uma carga virtual positiva na banda de valência. Ambos o elétron e o buraco podem servir como portadores e a sua relativa importância depende de suas mobilidades individuais. Semicondutores nos quais a corrente é principalmente devida a elétrons são chamados tipo *n* e aqueles em que há uma contribuição maior dos buracos são chamados tipo *p*.

As impurezas podem ter um grande efeito sobre a concentração de portadores na banda de condução (ou de valência), e como em semicondutores os defeitos nativos podem existir frequentemente em diferentes estados de carga, elas podem influir, por exemplo, sobre a concentração e difusividade de vacâncias. Os níveis de energia de uma impureza podem ocorrer dentro do *gap* do material e podem também estar perto do topo da banda de valência ou do fundo da banda de condução.

A adição de impurezas geralmente faz variar a razão com que ocorre a autodifusão na matriz. Em semicondutores, este efeito pode ser muito maior que em metais. A adição de um átomo com uma valência diferente à uma rede metálica é blindada por uma redistribuição dos elétrons livres sobre uma distância comparável a distância entre primeiros vizinhos. Se este átomo não for de um tamanho muito diferente dos átomos da matriz metálica, sua interação com os defeitos estruturais presentes em equilíbrio térmico ocorrerá apenas sobre uma distância pequena. O efeito de uma pequena adição de impurezas no coeficiente de autodifusão será então pequeno. Já em semicondutores, o efeito de impurezas aceitadoras ou doadoras pode ser muito grande. Estas impurezas, em geral, mudam a posição do nível de Fermi (potencial químico) e assim influenciam o *bulk* do cristal. Considere, por exemplo, um material tipo *p* que contém uma concentração de equilíbrio de monovacâncias com um nível aceitador próximo ao meio do *gap* da banda. Se

impurezas doadoras com níveis próximos a banda de condução forem adicionadas, o nível aceitador das vacâncias será preenchido e o estado de carga (e outras propriedades) das vacâncias será alterado. A partir deste exemplo podemos ver que uma pequena adição de impurezas pode mudar consideravelmente a energia livre de formação (e assim a concentração de equilíbrio) e a mobilidade dos defeitos pontuais intrínsecos em semicondutores. Se estes defeitos forem reponsáveis pela autodifusão, os efeitos descritos acima resultarão numa mudança do coeficiente de autodifusão. Através de uma análise da magnitude destas mudanças pode-se extrair conclusões a respeito da natureza e propriedades do mecanismo de autodifusão.

2.3.1 Autodifusão

A questão básica relativa a autodifusão em semicondutores elementares é a mesma que aparece em metais: A autodifusão ocorre diretamente (através de uma troca direta entre primeiros vizinhos, por exemplo) ou indiretamente (via vacâncias ou interstícios)? A maneira usual de responder a esta pergunta é determinar a difusividade e a concentração de equilíbrio dos defeitos pontuais intrínsecos separadamente como uma função da temperatura e investigar se estes dois fatores dão conta de explicar a autodifusão como determinada experimentalmente. Até agora não foi possível obter uma informação realmente confiável sobre a concentração de equilíbrio dos defeitos pontuais em semicondutores por quaisquer das técnicas disponíveis para estudar defeitos em metais (expansão térmica, calor específico, aniquilação de pósitrons). Logo, para *Si* e *Ge* a questão anterior deve ser respondida através do emprego de técnicas indiretas, particularmente através de uma análise minuciosa da difusão de impurezas nestes materiais.

Aparentemente, as técnicas convencionais para estudar defeitos intrínsecos em equilíbrio térmico falham no caso de semicondutores elementares, devido ao fato de que nestes materiais as concentrações de equilíbrio dos defeitos são extremamente baixas, presumivelmente $\approx 10^{-6} \text{ cm}^{-3}$ para temperaturas próximas ao ponto de fusão. Isto está implícito nas relativamente baixas autodifusividades dos semicondutores elementares, que podem ser atribuídas, pelo menos até certo ponto, às altas entalpias de formação de vacâncias e auto-interstícios.

Apenas para efeito de comparação, listamos as autodifusividades de *Si* e de *Ge* ao lado das autodifusividades de alguns metais com estrutura fcc na tabela 2.1 [10]. Próximo ao ponto de fusão *Ni* e *Pt* mostram um notório desvio da lei de Arrhenius. Há evidências

Elemento	Temperatura °C	$D_0(\text{cm}^2\text{s}^{-1})$	$Q^{AD}(\text{eV})$	$D(T_F)(\text{cm}^2\text{s}^{-1})$
Ge	766 a 928	$7,8 \pm 3,4$	$2,95 \pm 0,04$	$6,1 \times 10^{-12}$
Si	1220 a 1400	1800	4,86	$2,5 \times 10^{-12}$
Cu	765 a 1062	0,327	2,08	$2,1 \times 10^{-8}$
Ag	630 a 935	0,40	1,91	$8,1 \times 10^{-9}$
Au	704 a 1048	0,09	1,81	$1,18 \times 10^{-8}$
Ni	870 a 1250	$\approx 0,50$	2,83	$2,7 \times 10^{-9}$
Pt	1325 a 1600	0,33	2,94	$1,9 \times 10^{-8}$

Tabela 2.1: Parâmetros da difusão para o *Si*, *Ge* e alguns metais com estrutura fcc. Acima, $D(T_F)$ é uma extrapolação para o valor do coeficiente de difusão próximo a temperatura de fusão do material.

claras de que nos metais exibidos na tabela 2.1 o mecanismo predominante para autodifusão é o de vacâncias, obedecendo a lei de Arrhenius. O desvio, observado para altas temperaturas, é devido à contribuição de divacâncias, que é de crescente importância com o aumento da temperatura.

Uma comparação com os dados apresentados na tabela 2.1 mostra as seguintes diferenças entre metais e semicondutores:

a) A autodifusão é muito mais lenta nos semicondutores do que nos metais. Observe que próximo ao ponto de fusão, a razão entre os coeficientes de autodifusão dos metais e dos semicondutores é da ordem de 10^3 a 10^4 , e maior para baixas temperaturas.

b) Os fatores pré-exponenciais são significativamente maiores nos semicondutores, particularmente em *Si*, do que em metais.

c) Os dois fatos acima têm a consequência de que as energias de ativação são consideravelmente maiores nos semicondutores do que em metais com estrutura fcc.

2.3.2 Efeitos de Dopagem

Em sistemas metálicos o efeito de dopagem com átomos forasteiros no coeficiente de autodifusão dos átomos hospedeiros é bem compreendido. Nestes sistemas, para baixas

Sistema	Tipo	Conc. do Dopante (cm^{-3})	Temperatura (K)	$D(C_s)/D(0)$	Ref.
^{71}Ge em Ge	n:As	6×10^{18}	1023-1156	≈ 1	[11]
	p:Ga	5×10^{19}	1023-1156	$\approx 0,6$	[11]
^{71}Ge em Ge	n:Sb	$1,5 \times 10^{18}$	894	1,19	[12]
^{71}Ge em Ge	p:Ga	$1,7 \times 10^{18}$	894	0,92	[12]
^{31}Si em Si	n:P,As	8×10^{19}	1363	1,35 - 3,15	[13]
^{31}Si em Si	p:B	6×10^{18}	1318-1515	1,4 - 1,2	[14]
^{71}Ge em Si	n:P	$1,1 \times 10^{20}$	1480-1650	≈ 10	[15]

Tabela 2.2: Efeitos de dopagem na autodifusão de *Ge* e de *Si*. $D(C_s)$ é o coeficiente de difusão com uma concentração C_s de impurezas, e $D(0)$ é o coeficiente de difusão à níveis intrínsecos.

concentrações C_s de impurezas substitucionais vale a relação linear:

$$D(C_s)/D(0) = 1 + bC_s, \quad (2.30)$$

onde $D(C_s)$ é o coeficiente de difusão com uma concentração C_s de impurezas, e $D(0)$ é o coeficiente de difusão à níveis intrínsecos. Valores típicos para a contante b estão entre -20 e +100 (cm^{-3}).

A tabela 2.2 mostra os efeitos da dopagem com elementos do grupo III e V na autodifusão em Silício e em Germânio e na difusão de *Ge* em *Si*. Os efeitos da dopagem em semicondutores são relacionados ao fato de que dopantes podem agir como doadores ou aceitadores e que a dopagem causa uma mudança no nível de Fermi, o que pode alterar a difusividade, como mencionado anteriormente.

O aumento ou a diminuição na difusão via uma mudança no nível de Fermi é possível devido ao fato de que os defeitos em semicondutores podem estar eletricamente carregados, de modo que, em geral, as suas energias de formação e migração dependem da posição do nível de Fermi. Torna-se claro que a influência do nível de Fermi na energia de formação dos defeitos pontuais intrínsecos, presentes em equilíbrio térmico controla a autodifusão em Silício e em Germânio e a difusão de *Ge* em *Si*.

Capítulo 3

Monte Carlo Cinético

3.1 Considerações Preliminares

Muitos fenômenos físicos interessantes ocorrem em sistemas com dimensões meso e macroscópicas e em uma escala de tempo que pode ir de segundos até mesmo minutos. Por exemplo, reconstruções de superfícies [16] evoluem em um período de tempo que pode chegar a minutos, e a auto-organização de estruturas em nano-escala, como por exemplo os pontos quânticos, também ocorre em tempos macroscópicos. Em sistemas deste porte, isto é, em sistemas com muitos graus de liberdade, frequentemente a evolução dinâmica se dá através de uma série do que chamamos de “eventos raros” [17]. Estes “eventos raros” acontecem quando o sistema move-se de um dos mínimos locais da energia potencial a outro. Uma descrição microscópica, ou seja, uma descrição detalhada do comportamento de tais sistemas em torno dos mínimos, além de não ser essencial para caracterizar a evolução dinâmica, torna o cálculo computacional extremamente custoso.

Quando precisamos de uma descrição minuciosa da dinâmica podemos utilizar o método de Dinâmica Molecular [18] (MD).¹ Neste método resolvemos as equações clássicas do movimento, obtendo assim a trajetória do ponto que representa o sistema no espaço de fase. Em MD o passo temporal é da ordem de femtosegundos ($10^{-15}s$), e isto impõe restrições à simulação de processos que ocorrem numa escala de tempo de segundos, como o

¹do inglês Molecular Dynamics.

crescimento de cristais [19]. Em tal método a cada passo todo o sistema é movimentado. Se quisermos realizar a simulação de um processo como este, em um sistema com 2000 átomos, precisaríamos de um computador capaz de movimentar milhares de átomos (ou moléculas) para cada um dos 10^{16} passos temporais. Mesmo utilizando os processadores mais modernos, portanto mais velozes, a simulação deste sistema não duraria menos que alguns anos!

No método de Monte Carlo Cinético (KMC),² apenas são executados os eventos que contribuem para a evolução dinâmica mesoscópica, isto é, os “eventos raros”. Isto pode ser feito tratando-se o comportamento microscópico “irrelevante” através de médias. Desta forma, usando KMC podemos simular processos dinâmicos que ocorrem em escalas de tempo macroscópicas, em sistemas de médio ou grande porte.

A fim de fixarmos idéias e de entendermos algumas questões que devem ser respondidas pelo método de KMC, consideremos dois exemplos simples. O primeiro é o da difusão de átomos ou moléculas adsorvidas numa superfície cristalina. As partículas adsorvidas na superfície, com um dado recobrimento, migram de um sítio para o outro numa rede que tem uma coordenação ditada por sua simetria. Os vários tipos de migrações atômicas e suas respectivas barreiras de migração podem depender do tipo de átomo que está migrando como também de suas vizinhanças.

Este é um exemplo típico de sistema que pode ser simulado por KMC. Os “eventos raros” citados no primeiro parágrafo são, aqui, os vários tipos de migrações atômicas de sítio em sítio, isto é, de mínimo em mínimo da energia potencial, e o comportamento microscópico “irrelevante” corresponde às vibrações atômicas em torno dos sítios. O comportamento microscópico que não contribui para a evolução dinâmica, ocorre em uma escala de tempo de femtosegundos e os “saltos” de mínimo em mínimo da energia potencial, numa escala de 10^{-13} s. Se usarmos MD para simular um sistema como este, os átomos que podem trocar de sítios, precisariam, em geral, dar algumas centenas de passos antes de executar um evento relevante para a evolução dinâmica do sistema. Isto aumenta o custo computacional.

Ao invés disto, em Monte Carlo Cinético, as vibrações dos átomos em torno dos sítios aparecem apenas através de médias. Apenas os “eventos raros” são executados. Isto é possível devido à associação destes mesmos eventos com taxas médias de transição. Supomos que a totalidade de influências microscópicas (neste primeiro exemplo seriam os defeitos pontuais, como vacâncias e interstícios, fônons, etc.) por detrás das diversas migrações atômicas, estão embutidas nestas taxas médias de transição.

²do inglês Kinetic Monte Carlo.

Como segundo exemplo citamos o equilíbrio adsorção-desorção em um sistema com duas fases, uma gasosa e outra sólida, representada por uma superfície cristalina. Neste sistema o equilíbrio acontece quando os potenciais químicos das partículas na fase gasosa e das partículas adsorvidas na superfície igualam-se. Do ponto de vista cinético o estado estacionário é atingido quando a taxa com que a adsorção ocorre iguala-se à taxa de desorção das partículas da fase sólida para a gasosa. Supomos aqui que as partículas adsorvidas na superfície cristalina não interagem apreciavelmente entre si. Admitimos também que a temperatura, pressão e funções de partição intrínsecas do conjunto de partículas na fase gasosa determinam uma série de chegadas independentes nos sítios da superfície do cristal. As chegadas ocorrem aleatoriamente, em tempos não correlacionados e são caracterizadas por taxas médias de transição. Um quadro similar vale para as partículas adsorvidas na superfície. A totalidade de influências microscópicas sobre as mesmas determinam sua passagem para a fase gasosa, com uma dada taxa média de transição.

Neste segundo exemplo os eventos relevantes, isto é, os eventos que realmente contribuem para caracterizar a evolução dinâmica do sistema, são as chegadas das partículas da fase gasosa nos sítios da superfície e a passagem das partículas adsorvidas para a fase gasosa. O comportamento das partículas na fase gasosa aparece apenas em termos dos valores médios de suas taxas de transição. O mesmo vale para as vibrações dos átomos adsorvidos na superfície em torno dos seus respectivos sítios.

Para realizarmos uma simulação de KMC, precisamos satisfazer alguns requisitos. Diante da discussão dos dois exemplos, deve ter ficado claro que, antes de mais nada, necessitamos de uma lista completa de todos os eventos que são relevantes para a evolução dinâmica do sistema, bem como de suas respectivas taxas de transição. Precisamos também saber como associar probabilidades de transição a cada um dos eventos. Se quisermos simular sistemas com o intuito de calcularmos propriedades configuracionais podemos utilizar, em princípio, o método de Monte Carlo tradicional [20]³. Neste Monte Carlo fazemos médias no espaço de estados, ou seja, usamos a hipótese ergódica, não precisando nos preocupar com a questão temporal. Entretanto, para estudar propriedades dinâmicas precisamos saber relacionar o passo de Monte Carlo com o tempo real.

Na próxima seção discutiremos as seguintes questões:

- 1- Qual equação deve reger a evolução temporal de um sistema descrito por KMC?
- 2- Como determinar e que critérios devem satisfazer as probabilidades de transição?

³isto é, Monte Carlo de Metropolis.

3- Como relacionar o passo de Monte Carlo com o tempo real?

3.2 Interpretação Dinâmica

O método de KMC realiza a simulação de processos estocásticos markovianos [21]. A equação que descreve a evolução temporal de tais processos é a equação mestra:

$$\frac{\partial P(\sigma, t)}{\partial t} = \sum_{\sigma'} W(\sigma' \rightarrow \sigma) P(\sigma', t) - \sum_{\sigma'} W(\sigma \rightarrow \sigma') P(\sigma, t). \quad (3.1)$$

Nesta equação σ e σ' são estados sucessivos do sistema, $P(\sigma, t)$ é a probabilidade de que o sistema esteja no estado σ no instante de tempo t e $W(\sigma \rightarrow \sigma')$ é a probabilidade, por unidade de tempo, de que ocorra uma transição do estado σ para o estado σ' .

A equação mestra [22] tem uma interpretação simples, ela nos dá a taxa com que varia a probabilidade de encontrarmos o sistema num dado ponto do espaço de estados. Esta taxa é dada pela diferença entre a “probabilidade que entra”, no referido ponto, por unidade de tempo, menos a que sai. Esta equação é uma equação de continuidade⁴ no espaço de estados.

Antes de respondermos à segunda pergunta, isto é, como associar probabilidades a cada um dos eventos, observe que de (3.1) podemos tirar uma condição suficiente para o equilíbrio. No estado estacionário a probabilidade de encontrarmos o sistema em um ponto qualquer do espaço de estados não varia no tempo, ou seja, $\frac{\partial P(\sigma, t)}{\partial t} = 0$. Se cada par de probabilidades de transição obedecer à relação abaixo, (3.2), esta condição será satisfeita.

$$W(\sigma' \rightarrow \sigma) P(\sigma', eq.) = W(\sigma \rightarrow \sigma') P(\sigma, eq.). \quad (3.2)$$

Onde:

$$P(\sigma, eq.) = \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{H(\sigma)}{T k_B}\right). \quad (3.3)$$

Na equação acima Z é a grandeza que normaliza a distribuição de probabilidades no ensemble canônico, a função de partição, $H(\sigma)$ é a Hamiltoniana do sistema, k_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura.

A equação acima (3.2), é conhecida como critério de balanço detalhado. Como o próprio nome sugere, ele nos diz que, no equilíbrio, o número de transições do estado

⁴observe que o segundo membro de (3.1) é uma “divergência”.

σ para o estado σ' , e do estado σ' para o estado σ , deverão ser iguais. A forma da distribuição de probabilidades, no equilíbrio, é especificada pelos vínculos a que o sistema está submetido. É importante notarmos que o critério do balanço detalhado especifica unicamente a razão entre pares de probabilidades de transição, isto é, se escolhermos dois conjuntos distintos de probabilidades de transição, que satisfaçam este mesmo critério, $W(\sigma_1 \rightarrow \sigma_2)$ e $W'(\sigma_1 \rightarrow \sigma_2)$, ambos descreverão, no equilíbrio, sistemas com o mesmo comportamento. Entretanto o referido critério nada nos diz sobre o comportamento do sistema fora do equilíbrio. Desta forma necessitamos de uma condição adicional sobre as probabilidades de transição que além de especificar as mesmas descreva corretamente o comportamento do sistema fora do estado estacionário.

Conforme foi dito nos dois exemplos da primeira seção, a cada evento em KMC está associada uma taxa média de transição. Devemos construir as probabilidades de transição proporcionalmente às suas taxas. Chamamos isto de criar uma hierarquia dinâmica de probabilidades de transição. Esta é a condição adicional que especifica as probabilidades e não há uma única forma de criarmos esta hierarquia. Para ilustrarmos duas maneiras distintas de se construir conjuntos de probabilidades, dadas suas taxas, bem como suas vantagens e desvantagens, tomemos dois algoritmos. No primeiro algoritmo, as probabilidades de realização dos eventos são fixas. O evento i ocorre com uma probabilidade (P_i) que é dada pela razão entre a sua taxa de transição, r_i , e a maior de todas, r_{max} . O k -ésimo passo deste algoritmo é:

- 1- Selecione um dos eventos que podem ser realizados na atual configuração.
- 2- Gere um número aleatório, $\rho \in [0, 1)$.
- 3- Se $\rho \leq P_i$ então execute o evento.

Este algoritmo não é usado na prática porque não é eficiente. A razão é que pode existir uma grande diferença (muitas ordens de magnitude) entre as taxas para diferentes eventos. Os eventos com baixa probabilidade são selecionados e geralmente rejeitados. No primeiro exemplo da seção anterior, o programa selecionaria o movimento do átomo com alta e baixa coordenação com a mesma frequência, mas o átomo com alta coordenação move-se muito pouco em comparação com o de baixa. Este procedimento leva a muitas tentativas mal sucedidas, especialmente para baixas temperaturas.

No segundo algoritmo [23] as probabilidades de transição variam. A probabilidade de ocorrência do evento j (P_j) é calculada como a razão entre sua taxa de transição, r_j , e a soma de todas as taxas dos eventos que podem ser realizados em cada ciclo, $r^{tot}(\sigma) = \sum_{i=1}^n r_i$. O k -ésimo passo deste segundo algoritmo é :

- 1- Escolha um número aleatório $\rho \in [0, r^{tot}(\sigma))$.

- 2- Encontre o evento correspondente. Isto é feito pela escolha do primeiro índice l para o qual $\sum_{i=1}^l r_i \geq \rho$.
- 3- Execute o evento l , levando o sistema para uma nova configuração.
- 4- Atualize $r^{tot}(\sigma)$.

Neste outro algoritmo não existem tentativas mal sucedidas. Em cada ciclo obrigatoriamente um dos eventos é realizado, o que otimiza a simulação. Para simularmos um determinado sistema, poderíamos utilizar um ou outro algoritmo, o resultado seria o mesmo, a diferença entre os dois está apenas na questão da eficiência.

Antes de respondermos à terceira e mais delicada das questões, isto é, como relacionar o passo de Monte Carlo com o tempo real, façamos uma importante constatação. O incremento temporal em cada passo de Monte Carlo não deve ser o mesmo. A cada ciclo é gerada uma nova configuração. Portanto, devemos encontrar um incremento temporal que reflita as diferentes probabilidades de ocorrência dos possíveis eventos.

O caminho que seguiremos para responder à última questão passa por duas premissas. São elas:

- 1- Em cada instante de tempo, no máximo, um evento acontece.
- 2- Uma transição particular que ocorre em um instante de tempo t , tem a mesma probabilidade de ocorrer em um instante de tempo $t + \Delta t$ e é independente dos eventos anteriores à t .

Ao utilizarmos a primeira hipótese, admitimos implicitamente que temos uma resolução temporal tão fina que não seja observada a realização de dois eventos simultaneamente. O objetivo do algoritmo de Monte Carlo passa a ser o de criar uma sequência cronológica de eventos distintos separados por certos intervalos de tempo entre eventos [24]. A segunda premissa está ligada à nossa ignorância a respeito de influências microscópicas.

Consideremos as consequências destas premissas para um processo estacionário com duas transições: uma de "ida" e outra de "volta". No segundo exemplo da primeira seção, este processo corresponderia à ocupação (ida) e à "desocupação" (volta) de um dos sítios da rede cristalina. Adotando a definição de probabilidade como uma frequência, a taxa média r , digamos, da transição de ida pode ser interpretada como uma densidade temporal de eventos. Se dividirmos o tempo em intervalos pequenos e iguais, de comprimento δ ($t = n\delta$), a taxa média r é a razão entre o número de intervalos contendo eventos n_δ e o número total de intervalos por unidade de tempo δ , no limite em que $\delta \rightarrow 0$ e $n \rightarrow \infty$,

$$r = \lim_{\delta \rightarrow 0, n \rightarrow \infty} \frac{n_\delta}{t}. \quad (3.4)$$

No limite em que $\delta \rightarrow 0$, no máximo teremos um evento em cada intervalo, consistentemente com a primeira premissa. Também em consistência com a segunda premissa, está o fato de que cada intervalo de tempo tem a mesma probabilidade ($r\delta$) de conter um evento. Então a distribuição dos eventos ao longo do tempo é dada por:

$$P(N_{e,t} = n_e) = \frac{n!}{(n - n_e)!n_e!} (r\delta)^{n_e} (1 - r\delta)^{n - n_e}. \quad (3.5)$$

Nesta equação $N_{e,t}$ é uma variável aleatória que conta o número de eventos em um intervalo de tempo t , e n_e é o número de eventos. No apêndice B mostramos que no limite em que $\delta \rightarrow 0$, temos que:

$$P(N_{e,t} = n_e) = \frac{(rt)^{n_e}}{n_e!} e^{-rt}. \quad (3.6)$$

A partir da equação acima⁵, o valor esperado do número de eventos que ocorrem em um intervalo de tempo t é $\langle N_{e,t} \rangle = rt$. Das equações (3.5) - (3.6), pode-se constatar que uma adaptação matemática destas premissas básicas leva a uma caracterização de uma série estacionária de eventos aleatórios e independentes, ocorrendo com uma taxa média r , em termos de um processo de Poisson [25]. Pode ser demonstrado que um processo de Poisson é consistente com a equação mestra. Uma característica relevante dos processos de Poisson é a densidade de probabilidade de tempos (t_e) entre eventos sucessivos, que é dada por:

$$f_{t_e}(t) = re^{-rt}. \quad (3.7)$$

A partir da densidade de probabilidade, o valor médio do tempo entre eventos sucessivos é dado por: $\langle t_e \rangle = \frac{1}{r}$.

Uma outra propriedade dos processos de Poisson é que um ensemble de processos de Poisson independentes, caracterizados por transições de "ida" e "volta" com taxas diferentes, pode ser descrito como um único processo de Poisson⁶. Então, considerando uma coleção de m processos de Poisson independentes, com diferentes taxas de transição r_i ($i=1, \dots, m$), podemos tomá-los como um único processo com distribuição de probabilidades:

⁵ver o apêndice B.

⁶demonstramos, além desta, algumas outras propriedades dos processos de Poisson no apêndice B.

$$P(N_{e,t}^0 = n_e) = \frac{(\lambda t)^{n_e}}{n_e!} e^{-\lambda t}. \quad (3.8)$$

Nesta equação $N_{e,t}^0$ é a soma das variáveis aleatórias que caracterizam os diferentes ensembles, $N_{e,t}^0 = \sum_{i=1}^m N_{e,t}^i$ e λ é a soma de todas as taxas de transição, $\lambda = \sum_{i=1}^m r_i$.

A partir desta equação (3.8), pode ser demonstrado que o incremento temporal, para este conjunto de m processos de Poisson independentes, é dado por: $\frac{-\ln \rho}{\lambda}$, onde ρ é uma variável aleatória entre 0 e 1.

Um ponto final que deve ser enfatizado é que as premissas básicas levando às equações (3.6), (3.7) e (3.8) são igualmente aplicáveis a sistemas fora do estado estacionário e evoluindo para o equilíbrio. No processo não estacionário de Poisson, a taxa total torna-se uma função do tempo.

3.3 Observações Finais

Concluimos este capítulo fazendo algumas observações finais sobre o método de KMC. São elas:

- 1- Este método não é apropriado para simular sistemas caracterizados por taxas médias de transição em escalas muito diferentes. Por exemplo, se a maior taxa for da ordem de $10^2 s^{-1}$ (isto é, uma escala de tempo de milisegundos) e o processo mais lento da ordem de $10^{-6} s^{-1}$ (isto é, uma escala de tempo de semanas), então para cada ciclo completo de iteração na simulação o incremento temporal é da ordem de milisegundos e precisamos, em média, de 100 milhões de ciclos para cada ocorrência do evento com a menor taxa. O tempo consumido em cada ciclo de iteração depende da complexidade lógica com que foi feito e do número de átomos no sistema. Como precisamos de um gerador de números aleatórios para escolher o tipo de átomo e de movimento, e também determinar a realização ou não do evento com uma dada probabilidade, em um sistema como o citado, com 100 átomos, precisaríamos em média de 100 bilhões de números aleatórios para cada realização do evento com menor taxa de transição. A periodicidade de um gerador de números aleatórios, como o que usamos em nossas simulações, é de 100 milhões.
- 2- Deve ficar claro que em KMC há, basicamente, dois sorteios distintos e que obedecem a diferentes critérios. Um dos sorteios é o do evento que será realizado a cada passo. As probabilidades de transição associadas aos seus eventos, como já dissemos, devem obede-

cer ao critério de balanço detalhado e formar uma hierarquia dinâmica. O outro sorteio é o dos intervalos de tempo entre eventos. Devemos sortear estes intervalos de maneira que os eventos formem um processo de Poisson.

3- Talvez o método de KMC venha a ser uma "ponte" entre cálculos *ab initio* e dinâmica molecular para modelar a dinâmica de sistemas de moléculas que interagem entre si.

Capítulo 4

Autodifusão na liga $\text{Ni}_{50}\text{Cu}_{50}$

4.1 Apresentação do Problema

Este capítulo trata da autodifusão em ligas binárias, especificamente na liga $\text{Ni}_{50}\text{Cu}_{50}$. A difusão atômica em sólidos é um processo fundamental que ocorre através de mecanismos de salto de átomos para posições vizinhas vazias. Em ligas binárias, a presença de dois tipos de átomos (Ni e Cu) introduz complexidades adicionais, como a formação de pares de átomos e a influência da composição química na energia de ativação para a difusão. Este trabalho investiga a dinâmica atômica e os mecanismos de difusão em $\text{Ni}_{50}\text{Cu}_{50}$ utilizando métodos de dinâmica molecular e Monte Carlo cinético (KMC). Os resultados mostram que a difusão ocorre principalmente através de mecanismos de salto para posições vizinhas vazias, com a presença de átomos de Ni e Cu influenciando a energia de ativação e a frequência dos saltos. A análise dos dados de difusão revela que a difusão em $\text{Ni}_{50}\text{Cu}_{50}$ é mais rápida do que em metais puros, devido à maior mobilidade dos átomos em ligas binárias. Além disso, a formação de pares de átomos e a influência da composição química na energia de ativação são fatores importantes que afetam a difusão em ligas binárias.

Capítulo 4

Autodifusão na liga $Si_{1-x}Ge_x$

4.1 Apresentação do Problema

Em um artigo recente [2], Zangenberg e colaboradores estudaram coeficientes de difusão e energias de ativação para autodifusão de Ge na liga desordenada de Silício Germânio ($Si_{1-x}Ge_x$), com $0,00 \leq x \leq 0,50$. As medidas foram realizadas numa faixa de temperatura de 850 a 1050 °C, tanto para a liga relaxada quanto sob tensão. Seus principais resultados para autodifusão de Germânio na matriz, sem a ação de *stress*, podem ser resumidos na figura 4.1 [2]. Nesta figura, temos um gráfico da energia de ativação para autodifusão de Ge contra a concentração do mesmo na liga. Os quadrados são os resultados de Zangenberg, a linha tracejada é um resultado de um modelo teórico para difusão de Sb na liga $SiGe$ [26] e a estrela outro resultado relativo a autodifusão de Ge em Ge puro [4]. Observe que, segundo os resultados de Zangenberg, quando x varia de 10% até 20% há uma queda acentuada na energia de ativação de 4,7 eV para 4,0 eV. De acordo com a interpretação dos autores, isto está relacionado ao fato de que a partir deste ponto o mecanismo intersticial para difusão não é mais energeticamente favorável, quando comparado ao de vacâncias. Ainda segundo os autores, o contínuo decréscimo na energia de ativação para $0,20 \leq x \leq 0,50$ resulta de uma diminuição na energia de formação de vacâncias que em Si está em torno de 3,5 - 4,0 eV e em Ge entre 1,7 - 2,3 eV. Por outro lado, surpreendentemente com apenas 50% de Germânio na liga, a energia de ativação para difusão de Ge em Ge puro é atingida. Os autores concluem que para $x \geq 0,50$ a

energia de formação de vacâncias torna-se constante e, como a energia de ativação passa então a ser determinada pela barreira de energia, isto demonstraria que os átomos de *Ge* difundem-se de modo semelhante à sua difusão em Germânio puro, ou seja, escolhendo caminhos ricos em *Ge*.

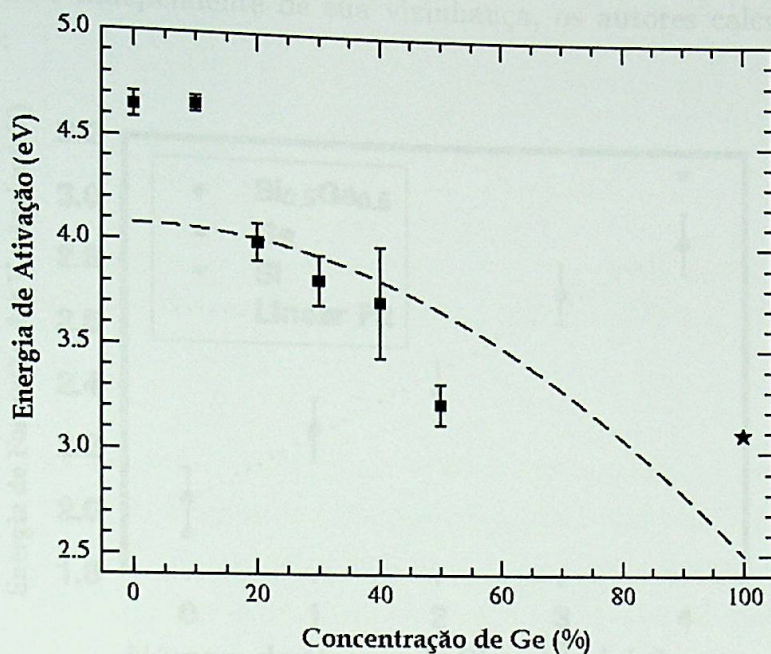


Figura 4.1: Gráfico da energia de ativação do *Ge* contra sua concentração na liga [2]. Os quadrados são os resultados de Zangenberg, a estrela um resultado da energia de ativação para autodifusão de *Ge* em *Ge* puro e a linha tracejada é um modelo teórico para difusão de *Sb* na liga.

Apesar de pertinentes, as observações de Zangenberg e seus colaboradores não estão fundamentadas em cálculos ou medidas microscópicas. Não há razão aparente pela qual os átomos de *Ge* estariam escolhendo, ao difundir-se, caminhos abundantes em *Ge*, quando $x \geq 0,50$. Venezuela e colaboradores [1] apresentam um modelo microscópico baseado em resultados de cálculos de primeiros princípios. Segundo estes autores, a energia de formação de uma vacância depende fortemente apenas da primeira vizinhança. Como a matriz $Si_{1-x}Ge_x$ é substitucionalmente desordenada, existem cinco tipos diferentes de vacâncias. Neste artigo os autores mostram um gráfico das energias de formação das vacâncias contra o número de átomos de *Si* presentes na primeira vizinhança das mesmas, reproduzido na figura 4.2. Observe que a energia de formação das vacâncias cresce aproximadamente de modo linear à medida que aumenta o número de átomos de Silício

nesta vizinhança. Ainda de acordo com estes autores, para se entender a difusão de *Ge* via vacâncias na liga é necessário determinar a relativa população de cada tipo de vacância para as diferentes composições e temperaturas. Admitindo-se que, para uma dada temperatura e concentração de *Ge*, a entropia associada à vibração do sistema em torno da vacância criada é independente de sua vizinhança, os autores calculam as relativas populações como:

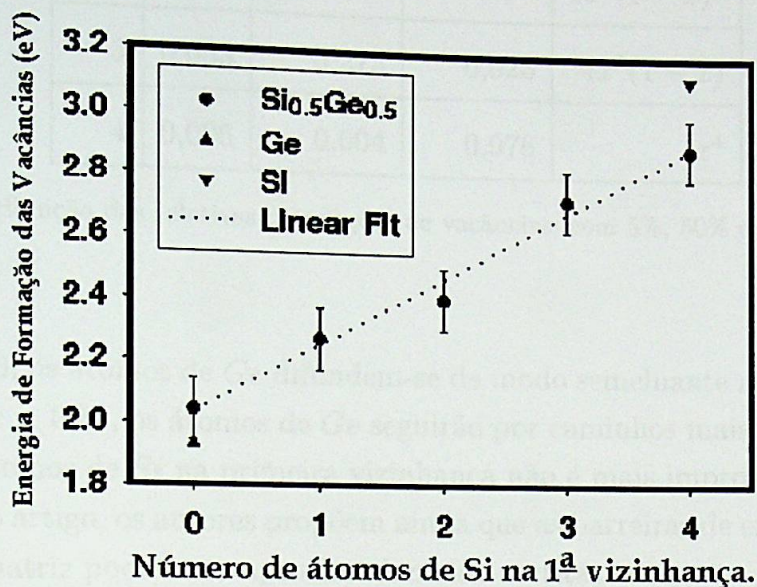


Figura 4.2: Gráfico das energias de formação das vacâncias, como calculadas por Venezuela *et al.* [1].

$$n^\sigma(x, T) = \frac{P^\sigma(x) \exp(-E_F^\sigma/k_B T)}{\sum_\sigma P^\sigma(x) \exp(-E_F^\sigma/k_B T)} \quad (4.1)$$

Na expressão acima, $n^\sigma(x, T)$ é a população relativa de vacâncias do tipo σ , em equilíbrio, à temperatura T e composição x , E_F^σ é a energia de formação da vacância σ e $P^\sigma(x)$ é a probabilidade configuracional de encontrarmos uma vacância σ , para uma composição x . Na tabela 4.1 mostramos as probabilidades configuracionais e as populações relativas de vacâncias com N_{Ge} átomos de *Ge* na primeira vizinhança, em equilíbrio à temperatura de 950 °C.

Fazendo uma análise dos resultados desta tabela, os autores concluem que para ligas ricas em silício, a população de vacâncias com no máximo dois átomos de *Ge* na primeira vizinhança será significativa. Por outro lado, para $x \geq 0,50$ o número de vacâncias com 3 ou mais átomos de *Ge* na primeira vizinhança será predominante. Como uma consequência, a autodifusão de *Ge* mediada por vacâncias pode ser analisada em dois regimes:

N_{Ge}	5%	50%	95%	$P^\sigma(x)$
0	0,243	2×10^{-4}	2×10^{-9}	$(1-x)^4$
1	0,256	0,004	9×10^{-7}	$4x(1-x)^3$
2	0,442	0,119	5×10^{-4}	$6x^2(1-x)^2$
3	0,053	0,273	0,023	$4x^3(1-x)$
4	0,006	0,604	0,976	x^4

Tabela 4.1: Distribuição das relativas populações de vacâncias; com 5%, 50% e 95% de *Ge* na matriz [1].

(i) para $x \geq 0,50$, os átomos de *Ge* difundem-se de modo semelhante a sua difusão em *Ge* puro; (ii) Para $x < 0,50$, os átomos de *Ge* seguirão por caminhos mais complexos, porque a presença de átomos de *Si* na primeira vizinhança não é mais improvável.

Neste mesmo artigo, os autores propõem ainda que as barreiras de energia para difusão de *Si* e *Ge* na matriz podem ser aproximadamente escritas como:

$$\Delta E^{if} = E_m^* + \delta E_F. \quad (4.2)$$

Na relação anterior, ΔE^{if} é a barreira de energia para o salto da vacância quando ela migra de uma configuração com energia de formação E_F^i para uma outra configuração com energia de formação E_F^f . E_m^* é uma constante que depende apenas do átomo que se difunde e δE_F é a diferença entre E_F^f e E_F^i , ($E_F^f - E_F^i$), se $E_F^f > E_F^i$; caso contrário $\delta E_F = 0$.

No presente trabalho, simulamos computacionalmente a autodifusão de *Si* e *Ge* na liga $Si_{1-x}Ge_x$, através de um mecanismo puramente de vacância. Em nossos cálculos trabalhamos numa faixa de temperatura de 900 a 1050 °C usando concentrações de *Ge* que variam de 0,00 a 1,00. É através do método de Monte Carlo Cinético que investigamos os coeficientes de difusão e as energias de ativação para as diversas concentrações e temperaturas mencionadas.

Para realizarmos as nossas simulações partimos dos resultados do artigo de Venezuela *et al.* [1]. As barreiras de energia ΔE^{if} como construídas neste artigo, especificam 32 eventos relevantes para a evolução dinâmica do nosso sistema; 16 relacionados às transições do silício e também 16 às do germânio. Estas diferentes migrações, para um tipo de

átomo (*Si* ou *Ge*) correspondem às situações em que este deixa uma configuração com por exemplo 2 átomos de *Ge* em sua primeira vizinhança e vai para uma outra com 1, (veja figura 4.3). Na tabela 4.2 listamos as barreiras de energia de todos os 32 eventos relevantes para as nossas simulações.

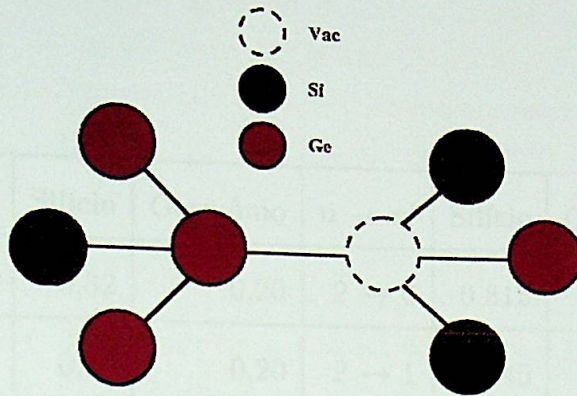


Figura 4.3: Transição $2 \rightarrow 1$, para o átomo de *Ge*.

É importante destacar que em nossas simulações temos como contabilizar todas as diferentes transições atômicas para checar, se realmente, os átomos de *Ge* difundem-se de modo semelhante a autodifusão em *Ge* puro, conforme sugere Zangenberg *et al.*[2].

4.2 Metodologia

O programa que utilizamos foi baseado em um programa inicialmente escrito para simular a difusão de Arsenio em Silício, tendo sido desenvolvido pelo ex-aluno, Dr. Anderson Janotti, do Prof. Dr. Adalberto Fazzio do IFUSP. Durante o trabalho recorremos frequentemente em vista o estudo da autodifusão de Ge e de Si na liga $Si_{1-x}Ge_x$. Nesta seção iremos descrever o algoritmo que usamos em nosso programa para a realização das diversas simulações. Antes apresentamos algumas definições de termos que serão utilizados ao longo da forma equimétrica.

Na primeira vizinhança de um átomo de Ge, há 4 átomos de Si e 4 de Ge. Antes de distribuímos os átomos de Ge em uma rede de cristais de Si, devemos considerar a distribuição de átomos de Ge em uma rede de Si. A distribuição de átomos de Ge em uma rede de Si é dada por:

$n \rightarrow n'$	Silício	Germânio	$n \rightarrow n'$	Silício	Germânio
$0 \rightarrow 0$	0,32	0,20	$2 \rightarrow 0$	0,815	0,655
$0 \rightarrow 1$	0,32	0,20	$2 \rightarrow 1$	0,645	0,33
$0 \rightarrow 2$	0,32	0,20	$2 \rightarrow 2$	0,32	0,20
$0 \rightarrow 3$	0,32	0,20	$2 \rightarrow 3$	0,32	0,20
$1 \rightarrow 0$	0,49	0,525	$3 \rightarrow 0$	0,945	0,885
$1 \rightarrow 1$	0,32	0,20	$3 \rightarrow 1$	0,775	0,56
$1 \rightarrow 2$	0,32	0,20	$3 \rightarrow 2$	0,45	0,43
$1 \rightarrow 3$	0,32	0,20	$3 \rightarrow 3$	0,32	0,20

Tabela 4.2: Barreiras de energia para os 32 eventos (em eV). Acima n' e n representam o número de átomos de Ge na 1ª vizinhança do átomo que irá migrar e na primeira vizinhança de sua vacância adjacente; respectivamente. As colunas Silício e Germânio indicam qual tipo de átomo está migrando.

de correlação de 1ª, 2ª ou 3ª ordem, respectivamente. Para uma rede suficientemente aleatória, o valor da função de correlação depende apenas de sua composição e independe da vizinhança e é dada por:

$$C_n(r) = \frac{1}{Z} \sum_{i,j} \Delta_{ij}^n \Delta_{ij}^r \quad (4.3)$$

Na expressão acima, onde a soma é feita sobre todos os sítios da rede, Δ_{ij}^n é a função de correlação de ordem n entre os sítios i e j , e Δ_{ij}^r é a função de correlação de ordem r entre os sítios i e j .

4.2 Metodologia

O programa que utilizamos foi baseado em um programa inicialmente escrito para simular a difusão de Arsênio em Silício, tendo sido desenvolvido pelo ex-aluno, Dr. Anderson Janotti, do Prof. Dr. Adalberto Fazzio do IFUSP. Durante o mestrado reescrevemo-lo tendo em vista o estudo da autodifusão de *Ge* e de *Si* na liga $Si_{1-x}Ge_x$. Nesta seção iremos descrever o algoritmo que usamos em nosso programa para a realização das diversas simulações. Abaixo apresentamos um fluxograma (figura 4.4) que representa, de forma esquemática, este algoritmo.

Na primeira etapa definimos a configuração inicial para o nosso sistema. Antes de distribuímos os átomos de *Si* e de *Ge* pela matriz, é preciso construí-la. Sabe-se que os cristais de *Si* e de *Ge* puro possuem a estrutura do diamante e parâmetros de rede bem próximos; 5,43 Å em *Si* e 5,66 Å em *Ge*. É o fato de possuírem a mesma estrutura e parâmetros de rede bem similares que faz com que a liga $Si_{1-x}Ge_x$ seja substitucionalmente desordenada. Portanto, construímos a nossa matriz, ou seja, determinamos as posições dos sítios de modo que formem a estrutura do diamante com um parâmetro de rede que é uma média dos parâmetros de rede do *Si* e do *Ge* ponderada por suas respectivas concentrações [27], $a = [5,43 (1 - x) + 5,66 (x)]$ Å. A seguir, ao definir a topologia da rede, isto é, ao definir os primeiros vizinhos de cada um dos sítios, adotamos condições periódicas de contorno. Isto é um artifício para evitar efeitos de borda e assim lidar apenas com difusão em *bulk*.

A distribuição dos átomos de *Si* e de *Ge* pela matriz é feita de modo completamente aleatório, ou seja, a probabilidade de encontrarmos *Si* (ou *Ge*) em um determinado sítio é $1 - x$ (ou x), já que a liga é desordenada. Antes de cada uma das simulações testamos a aleatoriedade da matriz utilizando a função de correlação de pares de primeira, segunda e terceira ordem; $\Pi_1(x)$, $\Pi_2(x)$, $\Pi_3(x)$. Esta função é uma medida da quantidade de pares *Si-Si*, *Ge-Ge* e *Si-Ge* que há entre primeiros, segundos ou terceiros vizinhos (função de correlação de 1ª, 2ª ou 3ª ordem, respectivamente). Para uma matriz suficientemente aleatória, o valor da função de correlação depende apenas de sua composição e independe da vizinhança e é dada por:

$$\Pi_m(\sigma) = \frac{1}{Z_m N} \sum_{i,j} \Delta_m(i,j) R_i R_j. \quad (4.3)$$

Na expressão acima, onde a soma é feita sobre todos os sítios da rede, $\Pi_m(\sigma)$ é a função de correlação de pares de m -ésima ordem, N é o número de sítios na célula, Z_m é o

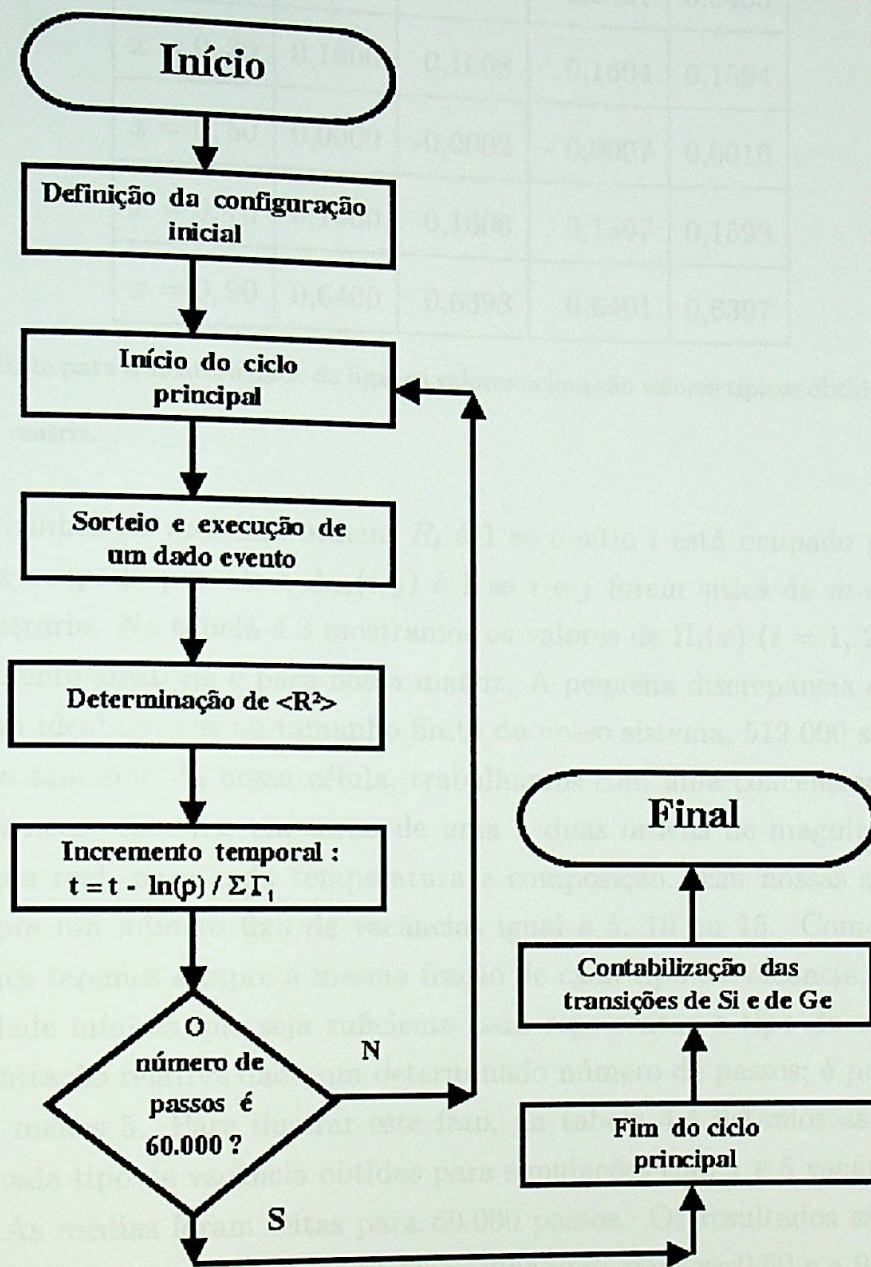


Figura 4.4: Fluxograma do programa de Monte Carlo Cinético.

x	Π_{ideal}	Π_1	Π_2	Π_3
$x = 0,10$	0,6400	0,6395	0,6401	0,6403
$x = 0,30$	0,1600	0,1608	0,1604	0,1594
$x = 0,50$	0,0000	-0,0002	- 0,0007	0,0010
$x = 0,70$	0,1600	0,1606	0,1597	0,1598
$x = 0,90$	0,6400	0,6398	0,6401	0,6397

Tabela 4.3: Teste para a aleatoriedade da liga; os valores acima são valores típicos obtidos após havermos gerado a nossa matriz.

número de vizinhos de m -ésima ordem, R_i é 1 se o sítio i está ocupado por um átomo de Si e -1 se ocupado por Ge e $\Delta_m(i, j)$ é 1 se i e j forem sítios de m -ésima ordem e zero caso contrário. Na tabela 4.3 mostramos os valores de $\Pi_i(x)$ ($i = 1, 2, 3$) para uma liga perfeitamente aleatória e para nossa matriz. A pequena discrepância em relação aos valores da liga ideal deve-se ao tamanho finito do nosso sistema, 512.000 sítios.

Devido ao tamanho da nossa célula, trabalhamos com uma concentração elevada de vacâncias em nosso sistema; em torno de uma a duas ordens de magnitude maior que a concentração real, para cada temperatura e composição. Em nossas simulações utilizamos sempre um número fixo de vacâncias igual a 5, 10 ou 15. Como no equilíbrio termodinâmico teremos sempre a mesma fração de cada tipo de vacância, precisamos de uma quantidade mínima que seja suficiente para representar o tipo de vacância com a menor concentração relativa dado um determinado número de passos; é por isso que utilizamos pelo menos 5. Para ilustrar este fato, na tabela 4.4 listamos as concentrações relativas de cada tipo de vacância obtidas para simulações com 1 e 5 vacâncias presentes no sistema. As médias foram feitas para 60.000 passos. Os resultados são comparados com a distribuição correta no equilíbrio termodinâmico, para $x=0,50$ e a 900 °C. Através desta tabela podemos notar que com apenas uma vacância presente no sistema 60.000 passos de simulação não são suficientes para representar bem a distribuição correta dos diferentes tipos de vacâncias.

Por outro lado, a situação em que as vacâncias tornam-se segundas vizinhas não está especificada entre os 32 eventos relevantes para a evolução dinâmica; por isso, quando isto acontece a simulação é interrompida. A frequência com que as vacâncias encontram-

Nº de Ge na 1ª viz.	Equilíbrio	1 vacância	5 vacâncias
4	0,6303	0,8753	0,5902
3	0,2592	0,1703	0,2734
2	0,1074	0,0023	0,0823
1	0,0029	0,0000	0,0047
0	0,0001	0,0000	0,0000

Tabela 4.4: Concentração relativa de cada tipo de vacância para $x=0,50$ e a $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ para um número de passos igual a 60000.

se depende unicamente de sua concentração. Devido a este fato, após determinarmos as populações relativas, as vacâncias são distribuídas aleatoriamente pela matriz, com o único vínculo de que estejam o mais afastadas umas das outras. A distância inicial mínima entre cada uma das vacâncias é de 110 \AA quando temos 5 na liga, de 90 \AA quando temos 10 e de 80 \AA quando temos 15 vacâncias no sistema.

A etapa posterior é a etapa responsável pela evolução dinâmica do nosso sistema. Como foi dito na seção 3.2, o que fazemos nesta parte é simular o sistema como um processo de Poisson. A maneira como sorteamos o evento a ser realizado é idêntica ao modo como este sorteio é feito no segundo algoritmo descrito naquela mesma seção. As taxas são obtidas utilizando-se a expressão $\Gamma_{i,f} = \Gamma_0 \exp(-\Delta E_{i,f}/k_B T)$, com $\Gamma_0 = 10^{+13} \text{ s}^{-1}$ para todas as transições e com $\Delta E_{i,f}$ dado pelos valores listados na tabela 4.2. Tendo sido executado o evento sorteado, segue-se o incremento temporal.

Ainda nesta etapa, calculamos a média aritmética dos deslocamentos quadráticos ($\langle R^2 \rangle$) das espécies difusivas, Silício e Germânio. A determinação do coeficiente de difusão é feita utilizando-se ($\langle R^2 \rangle$) como descrito na seção 2.2. Na figura 4.5 exibimos um gráfico de $\langle R^2 \rangle$ contra o tempo, para o Ge, a uma temperatura de 1173 K e com $x=0,10$ (linha preta). A linha vermelha é uma regressão linear feita sobre a linha preta. O coeficiente angular desta linha vermelha é o coeficiente de difusão do Ge. Para que tenhamos uma pequena margem de erro realizamos 7 simulações para concentrações de 10% e 30% de Germânio na matriz, 5 simulações para $x = 0,50$, 4 simulações para $x = 0,70$ e 3 simulações para uma concentração de 90% de Germânio na liga. O coeficiente de difusão do Silício é determinado de uma maneira análoga.

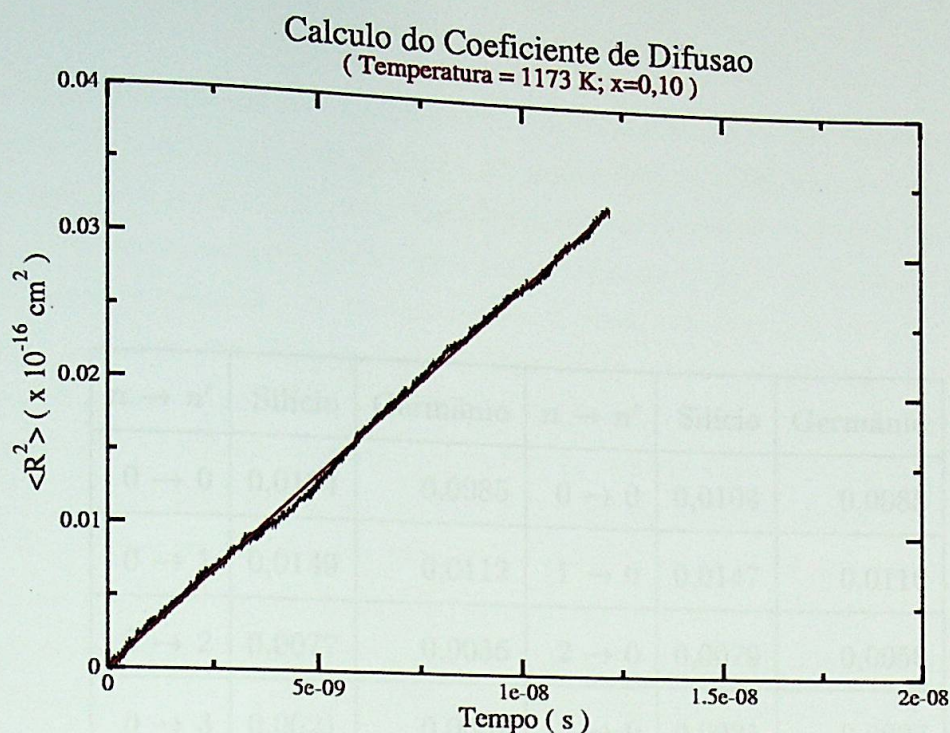


Figura 4.5: Gráfico através do qual calculamos o coeficiente de autodifusão do *Ge*.

Na última etapa, contabilizamos todos os dezesseis diferentes tipos de transições que *Si* e *Ge*, separadamente, executaram. Uma transição particular é especificada pelo número de átomos de *Ge* na primeira vizinhança do átomo que irá migrar e na primeira vizinhança de sua vacância adjacente. Na tabela 4.5 exibimos os valores das várias transições relativas¹ realizadas pelo Silício e Germânio, à temperatura de 950 °C e com $x = 0,30$. Estas distribuições não variam, apreciavelmente, com a concentração de vacâncias. Observe que, em média, o número de transições do estado σ para o estado σ' ($\sigma \rightarrow \sigma'$) e do estado σ' para o estado σ são os mesmos. Isto é uma consequência de havermos determinado as nossas probabilidades de transição de acordo com o critério de balanço detalhado.

¹ou seja, o número total de cada tipo de transição atômica, dividido pelo número total de passos que um dos átomos deu.

4.3 Resultados e Discussões

Após havermos apresentado o nosso problema e escolhido a metodologia adotada, damos seguimento para a parte de Resultados e Discussões. Nas figuras 4.6, 4.7, 4.8 e 4.9 damos gráficos através dos quais apresentamos os resultados de autoionização do Ge. Em cada um deles as abscissas representam o número de elétrons n e o eixo das ordenadas a parte superior representa o número de elétrons n' e o eixo das ordenadas a parte inferior representa o número de elétrons n . Os dados são apresentados na Tabela 4.5.

$n \rightarrow n'$	Silício	Germânio	$n \rightarrow n'$	Silício	Germânio
$0 \rightarrow 0$	0,0104	0,0085	$0 \rightarrow 0$	0,0104	0,0085
$0 \rightarrow 1$	0,0149	0,0112	$1 \rightarrow 0$	0,0147	0,0110
$0 \rightarrow 2$	0,0077	0,0056	$2 \rightarrow 0$	0,0079	0,0056
$0 \rightarrow 3$	0,0021	0,0001	$3 \rightarrow 0$	0,0021	0,0007
$1 \rightarrow 1$	0,1267	0,3144	$1 \rightarrow 1$	0,1267	0,3144
$1 \rightarrow 2$	0,0474	0,1489	$2 \rightarrow 1$	0,0499	0,1491
$1 \rightarrow 3$	0,0207	0,0089	$3 \rightarrow 1$	0,0207	0,0081
$2 \rightarrow 2$	0,4760	0,2340	$2 \rightarrow 2$	0,4760	0,2340
$2 \rightarrow 3$	0,0917	0,0297	$3 \rightarrow 2$	0,0926	0,0300
$3 \rightarrow 3$	0,0408	0,0146	$3 \rightarrow 3$	0,0408	0,0146

Tabela 4.5: Distribuição das transições relativas.

4.3 Resultados e Discussões

Após havermos apresentado o nosso problema e descrito a metodologia adotada, damos prosseguimento com a parte de Resultados e Discussões. Nas figuras 4.6, 4.7, 4.8 e 4.9 exibimos gráficos através dos quais calculamos os coeficientes de autodifusão do *Ge*. Em cada um deles as simulações foram realizadas utilizando-se 5 vacâncias e 60000 passos. No canto superior esquerdo, de cada uma das figuras, temos um gráfico com 7 simulações feitas sobre uma liga com 10% de *Ge*. Ao lado deste temos um outro gráfico com também 7 simulações feitas sobre uma matriz com 30% de *Ge*. Na segunda linha à esquerda temos resultados de 5 simulações realizadas na matriz com $x = 0,50$. Ao lado deste gráfico temos 4 simulações realizadas com $x = 0,70$ na rede e finalmente no último gráfico temos 3 simulações realizadas em uma rede com 90% de *Ge*. As diferentes temperaturas aparecem indicadas em cada uma das figuras. Há dois pontos importantes nas mesmas: (i) o fator de correlação ² para as diferentes curvas em cada um dos gráficos aumenta com a concentração de *Ge* na matriz e (ii) embora em cada uma das simulações tenhamos dado o mesmo número de passos, o tempo real, durante o qual ocorreu a difusão, varia com a composição da liga; observe que quanto maior for a concentração de *Ge* na matriz menor será o tempo real. Isto está relacionado ao fato de que em KMC o incremento temporal é inversamente proporcional à soma das taxas de transição (seção 3.2). Como a barreira de migração do Germânio é menor que a do Silício (0,20 contra 0,32eV) quanto maior for a concentração de *Ge* na matriz menores serão, em média, os incrementos temporais. Note também que em alguns gráficos (como é o caso para $x = 0,90$ a 1223K) os tempos reais para diferentes simulações não atingem o mesmo valor. Isto acontece porque a simulação foi interrompida devido ao encontro das vacâncias. Para 10 e 15 vacâncias em nosso sistema realizamos procedimentos análogos. É válido mencionar também que os coeficientes de autodifusão do Silício são calculados da mesma maneira.

Como dissemos na seção anterior, trabalhamos com uma concentração elevada de vacâncias. Dado que o processo difusivo ocorre via este defeito nativo, a sua abundância gera coeficientes de difusão com valores majorados. Os coeficientes de difusão que supomos reais são determinados de maneira indireta, através de um escalonamento dos resultados. O escalonamento é feito através da concentração dos defeitos pontuais que supomos presentes no equilíbrio termodinâmico para uma certa temperatura *T* e composição da liga *x*. Esta concentração de vacâncias é calculada, como dissemos acima, usando-se as energias

²em nosso caso este fator descreve a qualidade da regressão linear que fazemos.

Deslocamento Quadrático Médio x Tempo Real (Temperatura = 1173 K; $x = 0,10; 0,30; 0,50; 0,70$ e $0,90$)

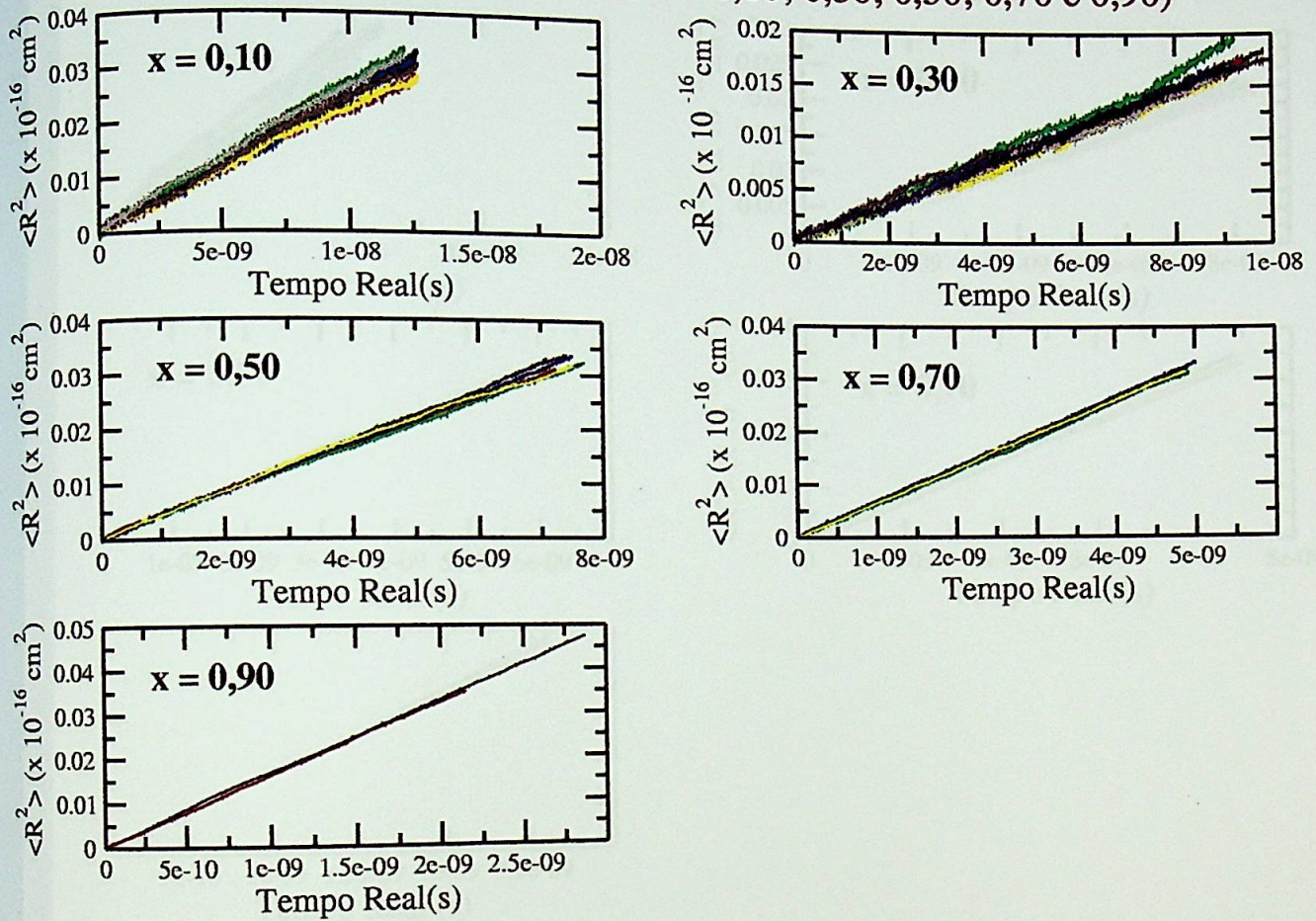


Figura 4.6: Gráficos através dos quais calculamos os coeficientes de autodifusão do *Ge*, para uma temperatura de 1173K. No canto superior esquerdo, temos simulações para $x = 0,10$, ao seu lado para $0,30$, abaixo à esquerda correspondente a $x = 0,50$, à direita para $x = 0,70$ e finalmente para $x = 0,90$.

Deslocamento Quadrático Médio x Tempo Real

(Temperatura = 1223 K; $x = 0,10; 0,30; 0,50; 0,70$ e $0,90$)

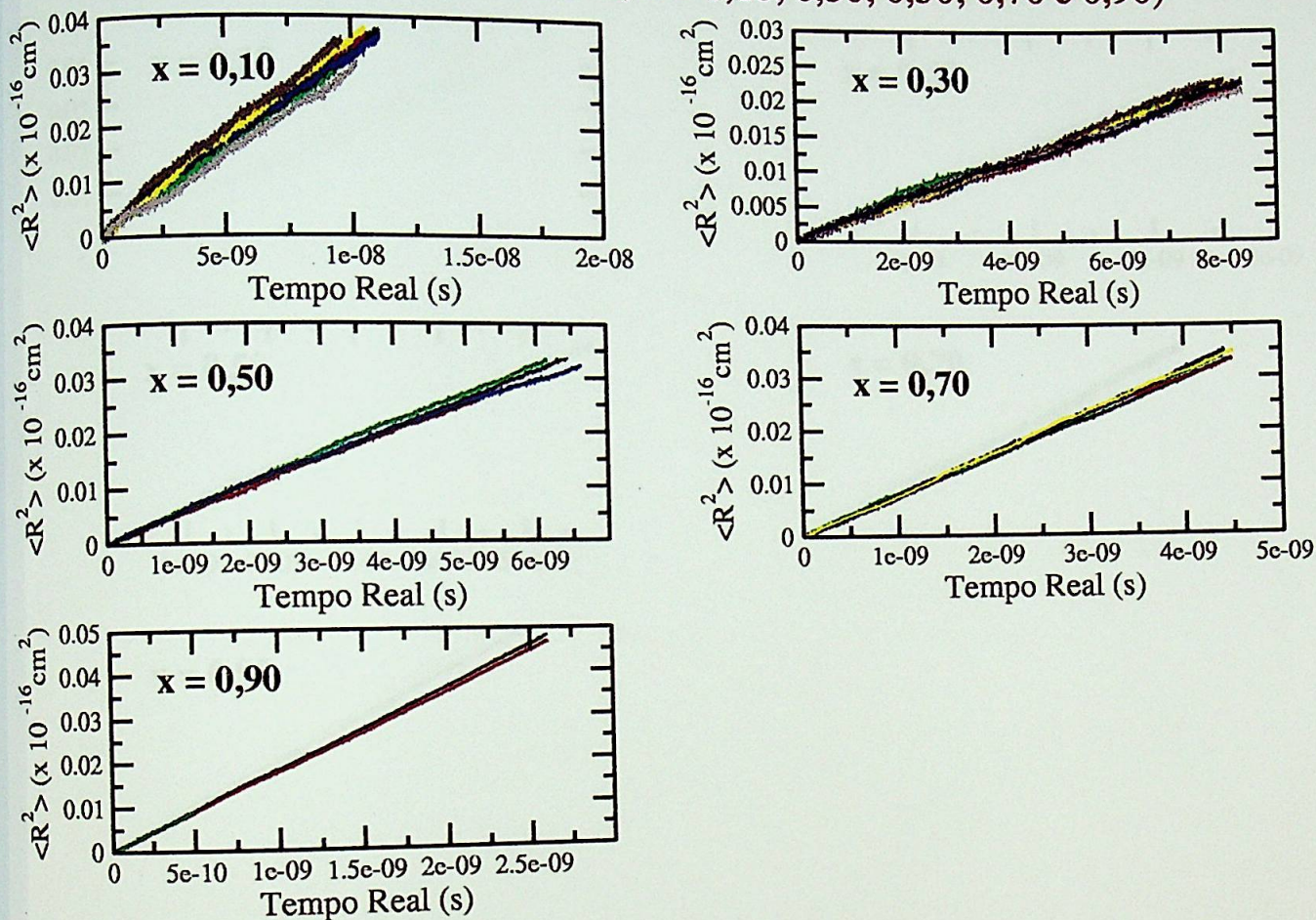


Figura 4.7: Gráficos através dos quais calculamos os coeficientes de autodifusão do Ge, para uma temperatura de 1223K. No canto superior esquerdo, temos simulações para $x = 0,10$, ao seu lado para $0,30$, abaixo à esquerda correspondente a $x = 0,50$, à direita para $x = 0,70$ e finalmente para $x = 0,90$.

Deslocamento Quadrático Médio x Tempo Real

(Temperatura = 1273 K; $x = 0,10; 0,30; 0,50; 0,70$ e $0,90$)

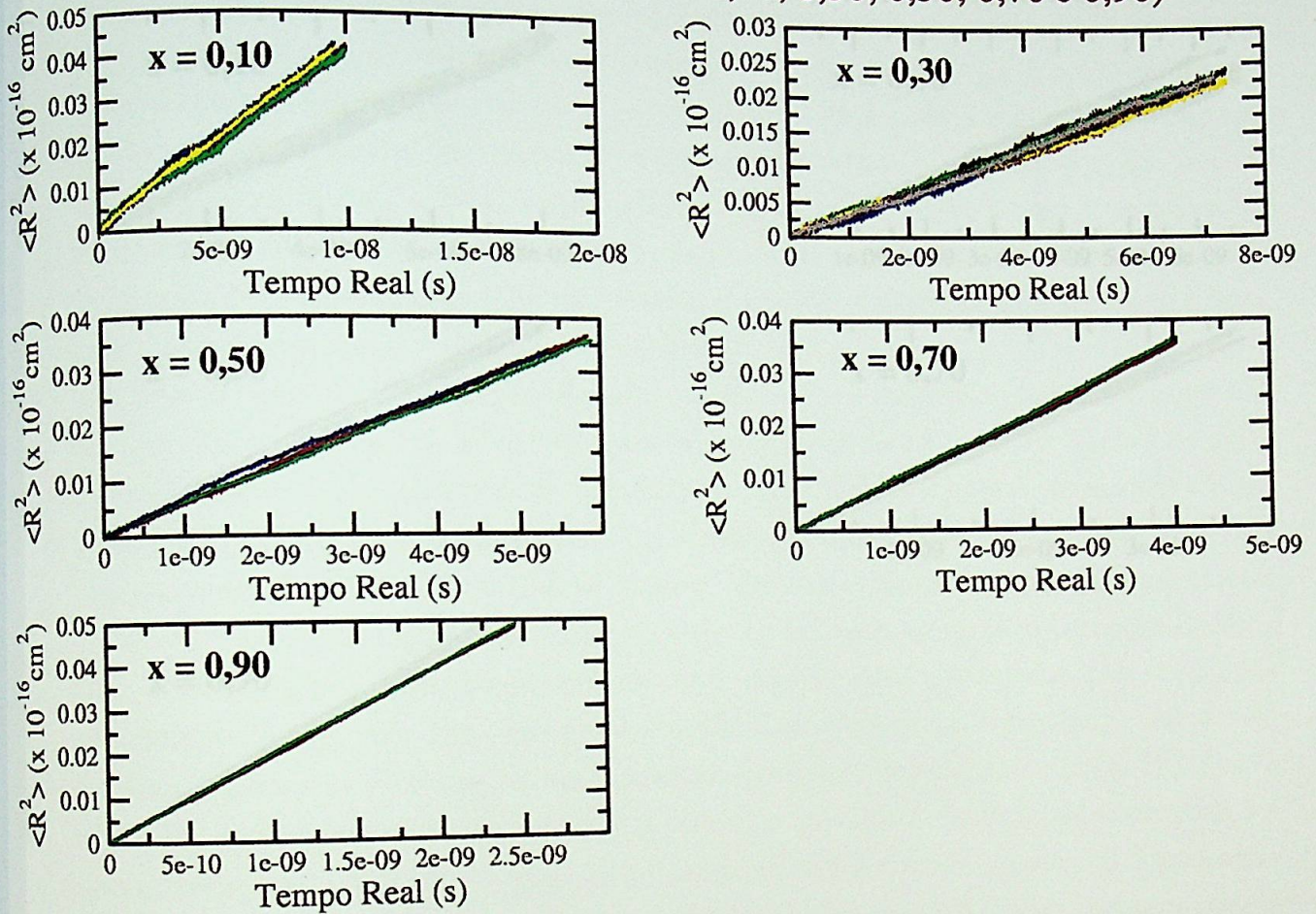


Figura 4.8: Gráficos através dos quais calculamos os coeficientes de autodifusão do Ge, para uma temperatura de 1273K. No canto superior esquerdo, temos simulações para $x = 0,10$, ao seu lado para $0,30$, abaixo à esquerda correspondente a $x = 0,50$, à direita para $x = 0,70$ e finalmente para $x = 0,90$.

Deslocamento Quadrático Médio x Tempo Real (Temperatura = 1323 K; $x = 0,10; 0,30; 0,50; 0,70$ e $0,90$)

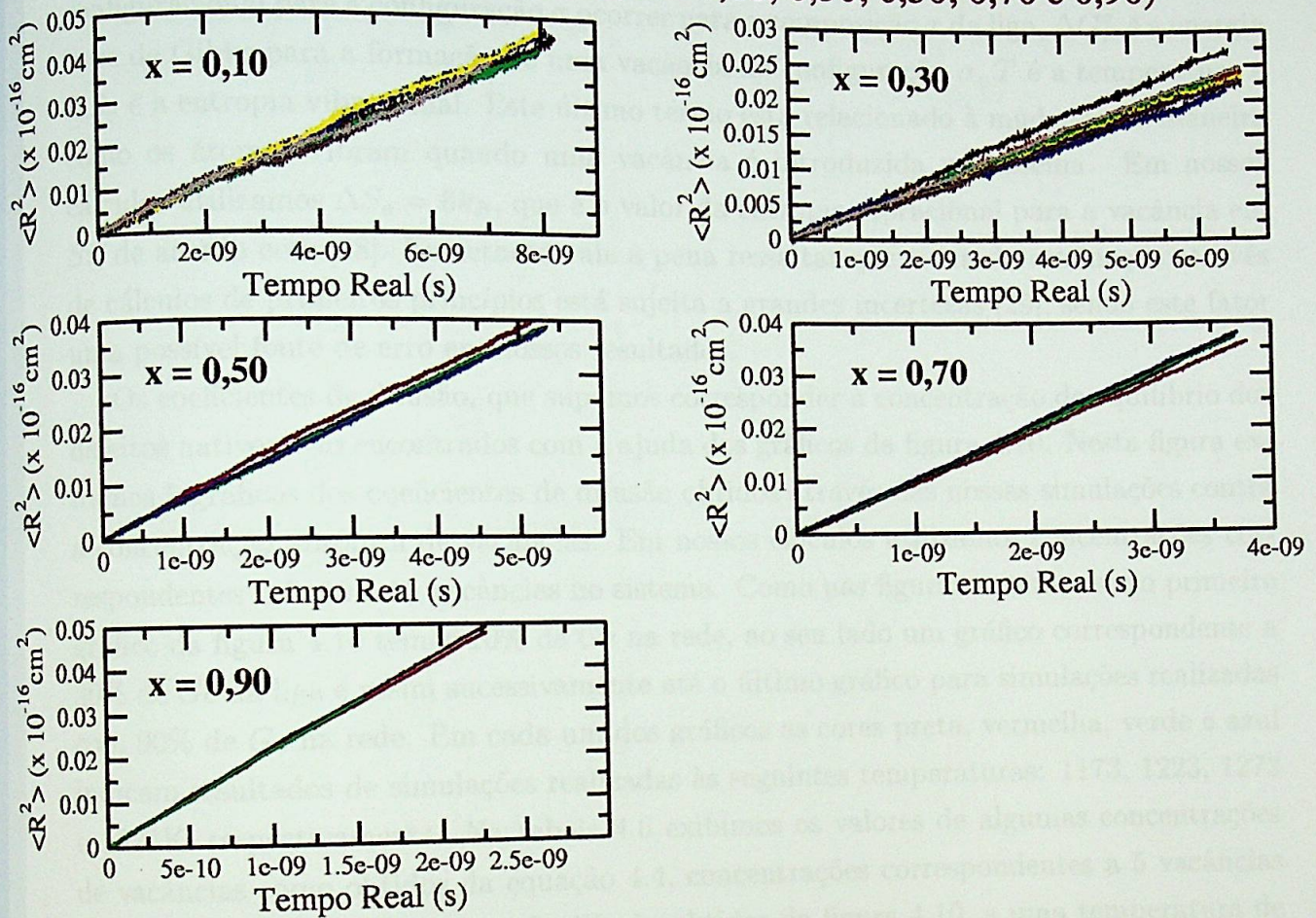


Figura 4.9: Gráficos através dos quais calculamos os coeficientes de autodifusão do *Ge*, para uma temperatura de 1323K. No canto superior esquerdo, temos simulações para $x = 0,10$, ao seu lado para $0,30$, abaixo à esquerda correspondente a $x = 0,50$, à direita para $x = 0,70$ e finalmente para $x = 0,90$.

de formação das vacâncias do artigo de Venezuela *et al.* [1]. A expressão que nos permite encontrar o valor desta concentração, para cada composição e temperatura, é dada por:

$$N^\sigma = N_s P^\sigma(x) \exp(-\Delta G_F^\sigma / k_B T). \quad (4.4)$$

Onde :

$$\Delta G_F^\sigma = \Delta E_F^\sigma - T \Delta S_v. \quad (4.5)$$

Na expressão acima N_s é o número total de sítios na rede, $P^\sigma(x)$ é a probabilidade configuracional para a configuração σ ocorrer para a composição x da liga, ΔG_F^σ é a energia livre de Gibbs para a formação de uma vacância na configuração σ , T é a temperatura e ΔS_v é a entropia vibracional. Este último termo está relacionado à mudança da maneira como os átomos vibram quando uma vacância é introduzida no sistema. Em nossos cálculos utilizamos $\Delta S_v = 6k_B$, que é o valor da entropia vibracional para a vacância em Si , de acordo com [28]. Entretanto vale a pena ressaltar que a sua determinação através de cálculos de primeiros princípios está sujeita a grandes incertezas [29], sendo este fator uma possível fonte de erro em nossos resultados.

Os coeficientes de difusão, que supomos corresponder à concentração de equilíbrio dos defeitos nativos, são encontrados com a ajuda dos gráficos da figura 4.10. Nesta figura exibimos 5 gráficos dos coeficientes de difusão obtidos através das nossas simulações contra a concentração absoluta de vacâncias. Em nossos cálculos utilizamos concentrações correspondentes à 5, 10 e 15 vacâncias no sistema. Como nas figuras anteriores, no primeiro gráfico da figura 4.10 temos 10% de Ge na rede, ao seu lado um gráfico correspondente a 30% de Ge na liga e assim sucessivamente até o último gráfico para simulações realizadas com 90% de Ge na rede. Em cada um dos gráficos as cores preta, vermelha, verde e azul indicam resultados de simulações realizadas às seguintes temperaturas: 1173, 1223, 1273 e 1323K; respectivamente. Na tabela 4.6 exibimos os valores de algumas concentrações de vacâncias como obtidos da equação 4.4, concentrações correspondentes a 5 vacâncias em nosso sistema e coeficientes de difusão obtidos da figura 4.10, a uma temperatura de 1173K.

De posse destes coeficientes podemos calcular as diversas energias de ativação para autodifusão do Ge . Como mencionamos na seção 2.2 o coeficiente de difusão obedece a lei empírica $D = D_0 \exp(-E_A / k_B T)$, onde: D_0 é o fator pré-exponencial e E_A é a energia de ativação para difusão. Na figura 4.11 [2] temos dois gráficos; o de cima é um gráfico do coeficiente de autodifusão do Ge (em escala logarítmica) contra o inverso da temperatura (gráfico de Arrhenius) de acordo com as nossas simulações, e o de baixo é um gráfico similar com os resultados obtidos por Zangenberg *et al* [2]. Através de uma regressão

Coeficiente de Difusão x Concentração de Vacâncias

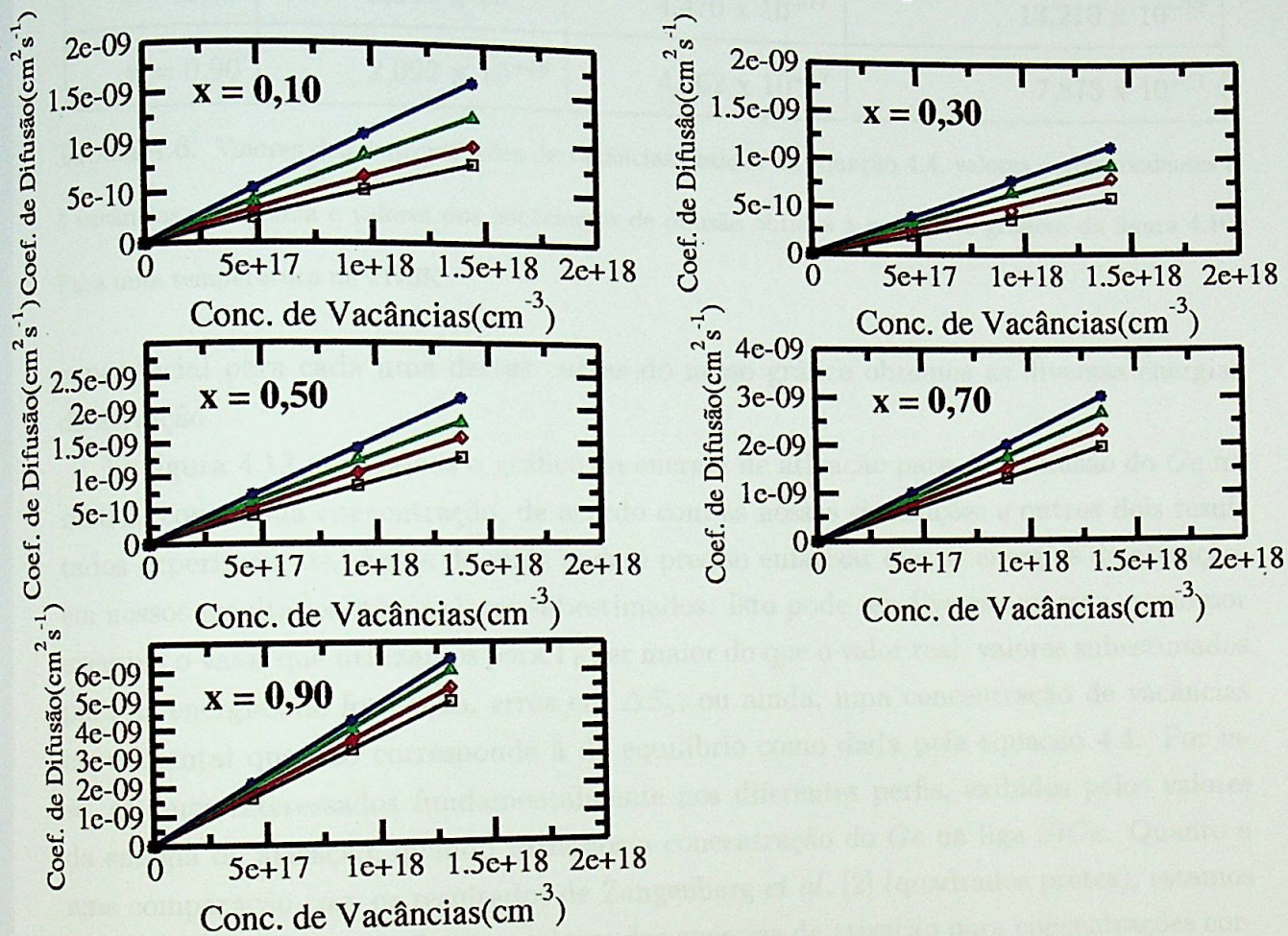


Figura 4.10: Gráficos através dos quais realizamos os escalonamentos. No canto superior esquerdo, temos simulações para $x = 0,10$, ao seu lado para $0,30$, abaixo à esquerda correspondente a $x = 0,50$, à direita para $x = 0,70$ e finalmente para $x = 0,90$. As cores preta, vermelha, verde e azul correspondem a 1173, 1223, 1273 e 1323K; respectivamente.

Composição	Equação 4.4 (cm^{-3})	5 vacâncias (cm^{-3})	Coef. de Difusão (cm^2s^{-1})
$x = 0,10$	$7,810 \times 10^{+13}$	$4,818 \times 10^{+17}$	$4,356 \times 10^{-14}$
$x = 0,30$	$7,839 \times 10^{+14}$	$4,698 \times 10^{+17}$	$32,532 \times 10^{-14}$
$x = 0,50$	$3,171 \times 10^{+15}$	$4,582 \times 10^{+17}$	$29,415 \times 10^{-13}$
$x = 0,70$	$9,047 \times 10^{+15}$	$4,470 \times 10^{+17}$	$13,210 \times 10^{-12}$
$x = 0,90$	$2,092 \times 10^{+16}$	$4,362 \times 10^{+17}$	$7,873 \times 10^{-11}$

Tabela 4.6: Valores das concentrações de vacâncias obtidos da equação 4.4, valores correspondentes a 5 vacâncias no sistema e valores dos coeficientes de difusão obtidos a partir dos gráficos da figura 4.10. Para uma temperatura de 1173K.

exponencial para cada uma destas curvas do nosso gráfico obtemos as diversas energias de ativação.

Na figura 4.12 mostramos o gráfico da energia de ativação para autodifusão do *Ge* na matriz, contra sua concentração, de acordo com as nossas simulações e outros dois resultados experimentais. Antes de mais nada é preciso enfatizar que as energias de ativação, em nossos resultados, têm valores subestimados. Isto pode ter diversas origens, como por exemplo o valor que utilizamos para Γ_0 ser maior do que o valor real, valores subestimados para as energias de formação, erros em ΔS_v , ou ainda, uma concentração de vacâncias experimental que não corresponde à de equilíbrio como dada pela equação 4.4. Por isso, estamos interessados fundamentalmente nos diferentes perfis, exibidos pelos valores da energia de ativação, quando variamos a concentração do *Ge* na liga *SiGe*. Quanto a uma comparação com os resultados de Zangenberg *et al.* [2] (quadrados pretos), estamos particularmente interessados nos valores das energias de ativação para concentrações correspondentes a $x \geq 0,50$. Como dissemos na primeira seção deste capítulo, a interpretação experimental de Zangenberg é a de que a partir desta concentração os átomos de *Ge* estariam difundindo-se por regiões ricas em *Ge*. Como pode ser visto dos nossos resultados (diamantes vermelhos), a energia de ativação para autodifusão de *Ge* decresce de modo aproximadamente linear com o aumento da concentração de *Ge* na matriz, sendo que não obtemos nenhuma mudança abrupta em torno de $x = 0,50$. Isto poderia indicar que a interpretação experimental de Zangenberg *et al.* de que o *Ge* está se difundindo como em *Ge* puro para $x \geq 0,50$ estaria errada, ou que o mecanismo de difusão não seria puramente

Gráfico de Arrhenius

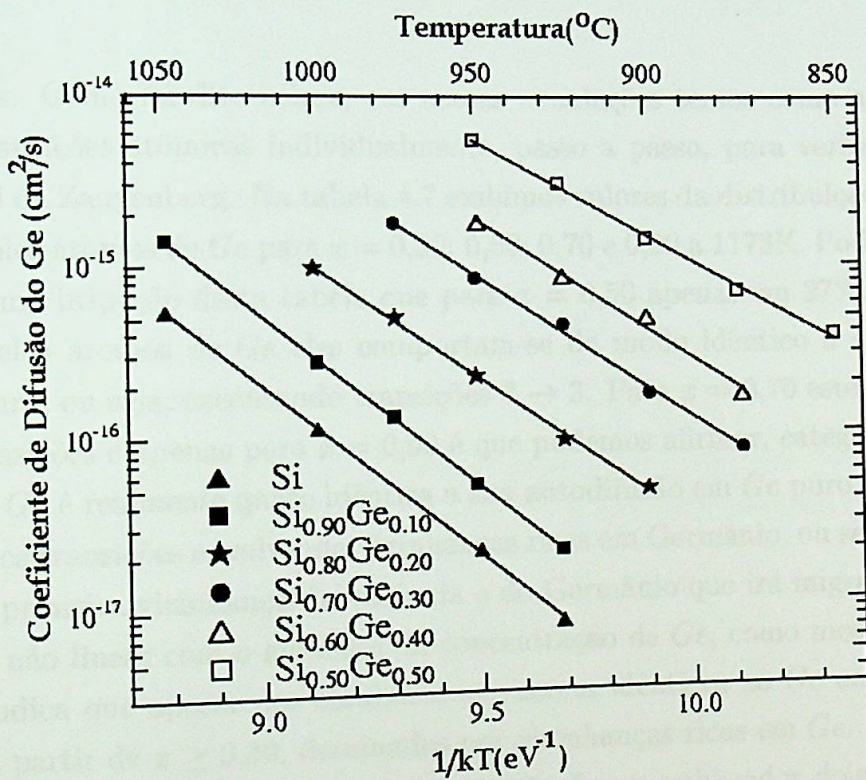
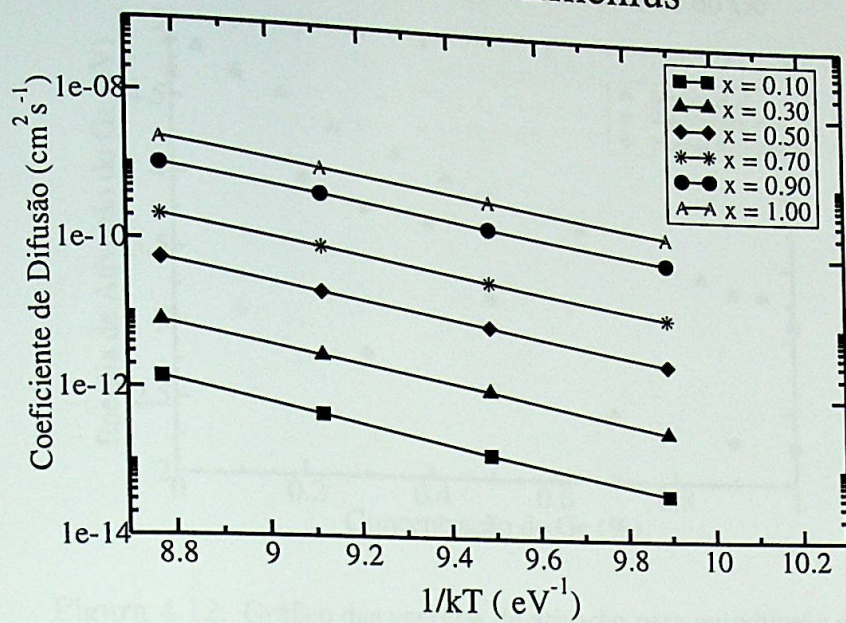


Figura 4.11: Na figura acima temos um Gráfico de Arrhenius para as nossas simulações. Abaixo um outro gráfico de Arrhenius de Zangenberg *et al.*

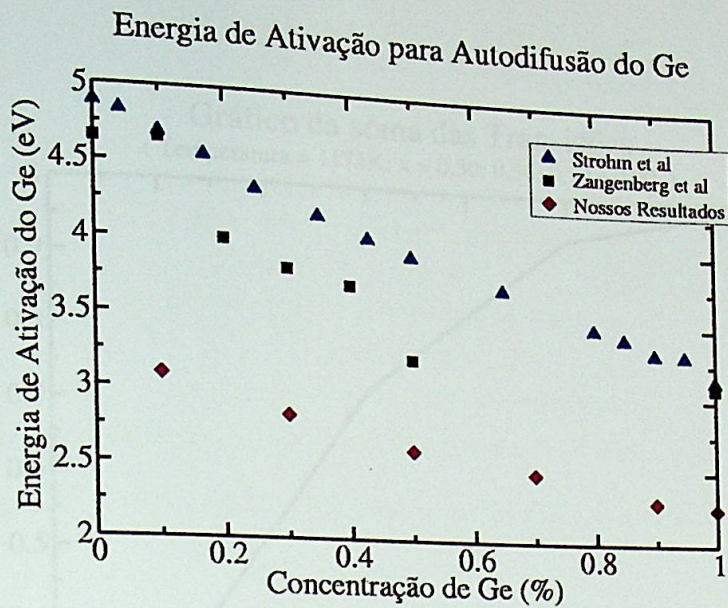


Figura 4.12: Gráfico das energias de ativação para autodifusão do *Ge*.

via vacâncias. Como foi dito acima, em nossas simulações temos como acompanhar as diferentes transições atômicas individualmente, passo a passo, para verificar a hipótese experimental de Zangenberg. Na tabela 4.7 exibimos valores da distribuição de transições realizadas pelos átomos de *Ge* para $x = 0,30$; $0,50$; $0,70$ e $0,90$ a 1173K . Podemos perceber através de uma inspeção desta tabela que para $x = 0,50$ apenas em 27% das transições realizadas pelos átomos de *Ge* eles comportam-se de modo idêntico a sua difusão em Germânio puro, ou seja, executando transições $3 \rightarrow 3$. Para $x = 0,70$ este número atinge 64% das transições e apenas para $x = 0,90$ é que podemos afirmar, categoricamente, que a difusão de *Ge* é realmente quase idêntica a sua autodifusão em *Ge* puro. Entretanto, se considerarmos transições envolvendo vizinhanças ricas em Germânio, ou seja, com dois ou mais *Ge* na primeira vizinhança da vacância e do Germânio que irá migrar, obtemos um crescimento não linear com o aumento da concentração de *Ge*, como mostrado na figura 4.13. Isto indica que apesar dos caminhos não serem idênticos ao *Ge* em *Ge* puro, eles ainda são, a partir de $x \geq 0,50$, dominados por vizinhanças ricas em *Ge*.

Durante o período de redação desta dissertação foram publicados dois artigos [3] [30] a respeito de autodifusão na liga desordenada de *SiGe*. Um deles [3] refere-se aos outros resultados experimentais (triângulos azuis) mostrados na figura 4.12. Neste artigo Strohm *et al.* empregam a técnica de radiotraçadores, realizando seccionamento serial por meio de espalhamento de feixes iônicos, fazendo medidas numa faixa de temperatura de $653^{\circ}\text{C} \leq T \leq 1263^{\circ}\text{C}$. Eles propõem que a partir de $x = 0,35$ o mecanismo de difusão deixa de

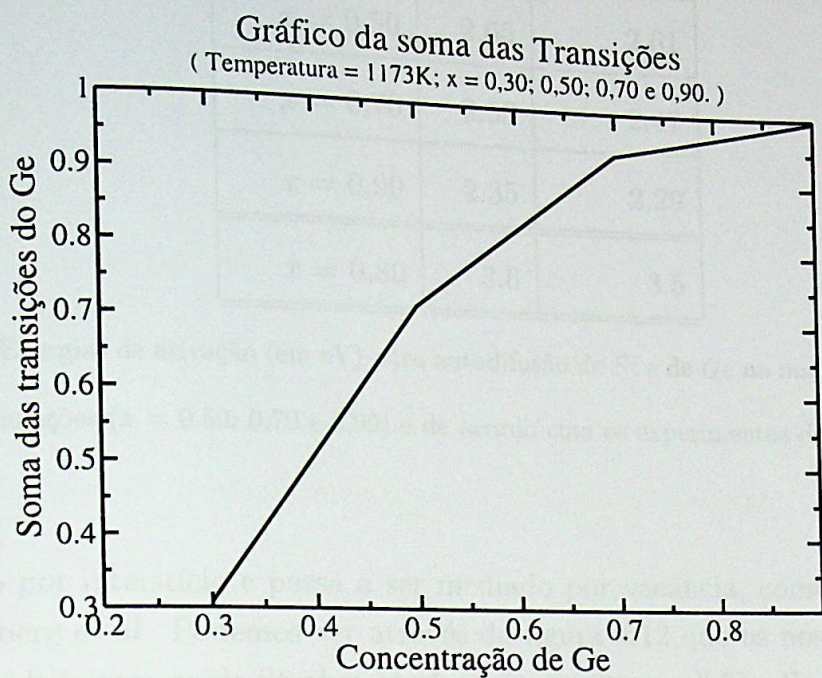


Figura 4.13: Gráfico da soma das transições relevantes (transições $2 \rightarrow 2$, $2 \rightarrow 3$, $3 \rightarrow 2$ e $3 \rightarrow 3$) em função da concentração de Ge. Este gráfico refere-se aos dados da tabela 4.7.

Transição	$x = 0,30$	$x = 0,50$	$x = 0,70$	$x = 0,90$
$2 \rightarrow 2$	0,2050	0,2665	0,1234	0,0111
$2 \rightarrow 3$	0,0310	0,0863	0,0870	0,0317
$3 \rightarrow 2$	0,0315	0,0862	0,0871	0,0314
$3 \rightarrow 3$	0,0401	0,2749	0,6439	0,9227

Tabela 4.7: Distribuição das transições relevantes para $x = 0,30; 0,50; 0,70$ e $0,90$ a $T = 1173K$.

Composição	Silício	Germânio
$x = 0,50$	2.65	2.61
$x = 0,70$	2.53	2.47
$x = 0,90$	2.35	2.29
$x = 0,80$	3.6	3.5

Tabela 4.8: Energias de ativação (em eV) para autodifusão de *Si* e de *Ge* na matriz calculadas através das nossas simulações ($x = 0,50; 0,70$ e $0,90$) e de acordo com os experimentos de Laitinen *et al.* ($x = 0,80$).

ser mediado por interstício e passa a ser mediado por vacância, como também é obtido por Zangenberg *et al.* Podemos ver através da figura 4.12 que os nossos resultados têm uma similaridade com os de Strohm *et al.*, a partir de $x = 0,35$. Na região $0,35 \leq x \leq 1,00$ as energias de ativação diminuem de modo aproximadamente linear com o aumento da concentração de *Ge* na liga. Podemos então concluir que um mecanismo puramente de vacâncias pode explicar esta tendência de diminuição linear na energia de ativação para difusão de *Ge*, com o aumento de sua concentração na matriz.

No outro artigo que citamos acima [30], Laitinen *et al.* investigaram a autodifusão de *Si* na liga *SiGe* através da técnica experimental de radiotraçadores. Eles trabalharam numa faixa de temperatura de 730 a 950°C para uma concentração de 80% de *Ge* na matriz. Baseados no fato de que Silício e Germânio apresentam as mesmas energias de ativação e fatores pré-exponenciais, estes autores propõem que a difusão do *Si* na liga é mediada por vacâncias. Na tabela 4.8 exibimos os nossos resultados para as energias de ativação do *Ge* ($x = 0,50; 0,70$ e $x = 0,90$) e do *Si* ($x = 0,50; 0,70$ e $x = 0,90$) na liga *SiGe* e os resultados correspondentes de Laitinen *et al.* [30]. Podemos constatar, a partir dos nossos resultados, que as energias de ativação para *Si* e *Ge* são bastante próximas, como observado experimentalmente. Baseados neste fato, concluimos que o mecanismo de vacância é também suficiente para explicar a autodifusão de *Si* na matriz, para ligas ricas em *Ge*.

Como dissemos acima, é possível que estejamos trabalhando com valores subestimados das energias de formação das vacâncias. Iremos finalizar esta seção fazendo uma análise dos efeitos de uma possível correção nestes valores das energias de formação das vacâncias,

NG_e	(EFVs)	(VC)
4	2,042	2,471
3	2,272	2,778
2	2,402	2,966
1	2,727	3,402
0	2,897	3,650

Tabela 4.9: Valores das energias de formação das vacâncias (EFVs), em eV, e de seus valores corrigidos (VC), NG_e é o número de átomos de *Ge* na primeira vizinhança da vacância.

sobre as energias de ativação para autodifusão de *Ge* em *SiGe*. No artigo de Venezuela *et al.* [1] (veja figura 4.2) estão indicados os valores das energias de formação das vacâncias nos cristais de *Si* e também de *Ge*. Estimamos estes valores como 3,18 eV para *Si* e 1,9 eV para *Ge*. Na literatura os valores das energias de formação das vacâncias estão entre 1,7-2,3 eV [31], para *Ge* e entre 3,5-4,0 eV [32] para *Si*. Levando em consideração apenas os valores máximos das energias de formação das vacâncias, vamos supor um erro, no cálculo de Venezuela *et al.*, de 21% $((4,0 - 3,18)/4,0)$ para a energia de formação da vacância em *Si* e de 26% $((2,3 - 1,9)/2,3)$ para o valor da energia de formação da vacância em *Ge*. O suposto erro cometido nos cálculos das energias de formação das demais vacâncias é calculado através de uma média dos erros anteriores ponderada pelo número de átomos de *Si* e de *Ge* presentes em suas primeiras vizinhanças. Na tabela 4.9 listamos os valores das energias de formação das vacâncias (EFVs) como obtidos a partir do artigo de Venezuela *et al.* [1] e estes valores corrigidos (VC), como dissemos acima.

Utilizando os valores corrigidos das energias de formação das vacâncias, realizamos simulações analogamente ao modo como as descrevemos anteriormente, desta vez trabalhando com apenas 5 e 10 vacâncias no sistema, mas na mesma faixa de temperatura (900°C a 1050°C). Na figura 4.14 exibimos os novos valores das energias de ativação para a autodifusão do *Ge* na matriz juntamente com todos os outros resultados anteriores. Como pode ser visto desta figura, o único efeito das novas energias de formação das vacâncias é aumentar uniformemente, em torno de 0,5 eV, as energias de ativação para autodifusão do *Ge* na matriz, sem alterar o perfil da curva.

4.4 Conclusões

Neste trabalho realizamos simulações de FMC partindo de resultados de cálculos de primeiros princípios do artigo de Zangenberg et al. [3] para as barreiras de migração e de Ge em sua liga com concentrações de Ge variando de 0% até um teor atômico puramente de vacâncias. Uma comparação entre os nossos resultados para a energia de ativação do Ge em matriz de Ge com os resultados de Zangenberg et al. nos mostra incompatibilidade com a interpretação experimental de Strohm et al. [1].

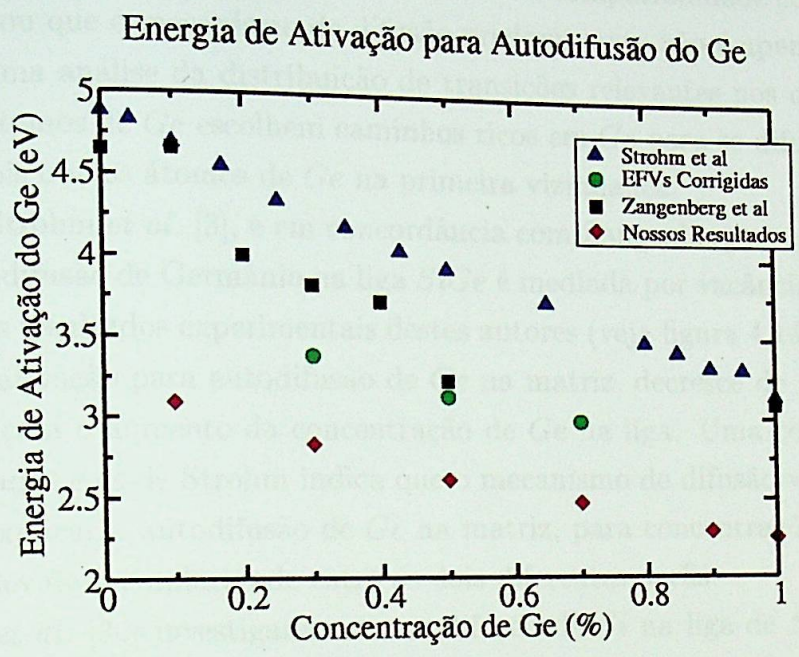


Figura 4.14: Gráfico das diversas energias de ativação para difusão do Ge. Os quadrados pretos são os resultados de Zangenberg *et al*, os triângulos azuis são resultados de Strohm *et al*, os diamantes vermelhos são nossos resultados originais e as bolas verdes são resultados para as novas energias de formação das vacâncias.

4.4 Conclusões

Neste trabalho realizamos simulações de KMC, partindo de resultados de cálculos de primeiros princípios do artigo de Venezuela *et al.* [1], para as barreiras de migração e energias de formação das vacâncias. O nosso objetivo foi o de investigar a autodifusão de *Ge* e *Si* na liga desordenada de $Si_{1-x}Ge_x$, via um mecanismo puramente de vacância. Uma comparação entre os nossos resultados para a energia de ativação do *Ge* na matriz com os resultados de Zangenberg [2] nos indicaria incompatibilidade com a interpretação experimental ou que o mecanismo de difusão predominante não é apenas o de vacâncias. Entretanto, uma análise da distribuição de transições relevantes nos diz que a partir de $x \geq 0,50$ os átomos de *Ge* escolhem caminhos ricos em *Ge* para se difundir, ou seja, com no mínimo dois outros átomos de *Ge* na primeira vizinhança.

Segundo Strohm *et al.* [3], e em concordância com Zangenberg *et al.* [2], a partir de $x = 0,35$ a autodifusão de Germânio na liga *SiGe* é mediada por vacâncias. Observe que de acordo com os resultados experimentais destes autores (veja figura 4.14, triângulos azuis), a energia de ativação para autodifusão de *Ge* na matriz, decresce de modo aproximadamente linear com o aumento da concentração de *Ge* na liga. Uma comparação entre os nossos resultados e os de Strohm indica que o mecanismo de difusão via vacâncias é suficiente para explicar a autodifusão de *Ge* na matriz, para concentrações correspondentes a $x \geq 0,35$, devido à similaridade entre os dois diferentes perfis.

Laitinen *et al.* [30] investigaram a autodifusão de *Si* na liga de $Si_{1-x}Ge_x$ para concentração equivalente a $x = 0,80$. Segundo os resultados destes autores os fatores pré-exponenciais e as energias de ativação para difusão de *Si* e de *Ge* são bastante próximas. Os autores concluem que o *Si* deve difundir-se por um mecanismo de vacâncias. Observe que de acordo com nossos resultados (tabela 4.9), as energias de ativação tanto do *Si* quanto do *Ge* são bastante similares, indicando que os átomos de *Si* migram através de um mecanismo de vacâncias para ligas ricas em Germânio.

Por último, realizamos simulações utilizando valores corrigidos das energias de formação das vacâncias. O nosso intuito foi o de verificar o efeito desta correção nas energias de ativação para difusão do Germânio na liga. Como pôde ser observado da figura 4.14, estes novos valores estão deslocados da curva original (em vermelho) para cima em torno de 0,5 eV. Então não é difícil concluir, a partir desta estimativa grosseira, que a possibilidade de estarmos trabalhando com valores subestimados das energias de formação das vacâncias não invalida a nossa análise, pois os dois perfis não se modificam.

Através dos nossos resultados pudemos constatar que o método de Monte Carlo

Cinético é uma ferramenta extremamente valiosa para o estudo da difusão em sólidos. Uma das vantagens de simulações computacionais é que podemos estudar o tipo de mecanismo microscópico que dá origem ao processo difusivo de forma isolada, o que nos possibilita uma comparação direta com os resultados experimentais.

Apresentação

Soluções da Equação de Difusão

A.1. Soluções Gerais

Considere a seguinte equação de difusão unidimensional:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (A.1)$$

Se buscarmos uma solução da forma $C(x,t) = X(x)T(t)$, substituindo na equação (A.1) e separando as variáveis, obtemos:

$$\frac{1}{T} \frac{dT}{dt} = \frac{D}{X} \frac{d^2 X}{dx^2} = -\lambda^2 \quad (A.2)$$

Como o lado esquerdo da equação (A.2) depende apenas de t e o lado direito apenas de x , ambos os lados devem ser iguais a uma constante $-\lambda^2$.

$$\frac{dT}{T} = -\lambda^2 dt \quad (A.3)$$

Integrando a equação (A.3), encontramos:

$$T = T_0 e^{-\lambda^2 t} \quad (A.4)$$

onde T_0 é uma constante de integração. Substituindo a equação (A.4) na equação (A.2), obtemos:

$$D \frac{d^2 X}{dx^2} + \lambda^2 X = 0 \quad (A.5)$$

Apêndice A

Soluções da Equação de Difusão

A.1 Solução Geral

Considere um meio infinito onde há uma distribuição de soluto dada por:

$$c(x, t = 0) = f(x). \quad (\text{A.1})$$

Se admitirmos que o coeficiente de difusão é independente da concentração, podemos resolver a equação (2.4) pelo método de separação de variáveis. Para isso escrevamos $c(x, t) = T(t)X(x)$. Substituindo-se em (2.4), temos:

$$\frac{1}{T} \frac{dT}{dt} = \frac{D_{xx}}{X} \frac{d^2X}{dx^2}. \quad (\text{A.2})$$

Como na equação acima o lado esquerdo depende apenas de t e o direito de x , ambos devem ser iguais a uma constante, que chamaremos de $-\lambda^2$. Então temos:

$$\frac{dT}{T} = -\lambda^2 D_{xx} dt \quad e \quad \frac{d^2X}{dx^2} = -\lambda^2 X. \quad (\text{A.3})$$

Resolvendo estas equações, encontramos:

$$T(t) = \gamma \exp(-\lambda^2 D_{xx} t) \quad e \quad X(x) = \alpha \cos(\lambda x) + \beta \sin(\lambda x); \quad (\text{A.4})$$

onde as constantes α , β e γ podem depender de λ . Ficamos com:

$$c(x, t) = \exp(-\lambda^2 D_{xx} t) [A(\lambda) \cos(\lambda x) + B(\lambda) \sin(\lambda x)]. \quad (\text{A.5})$$

Onde: $A = \alpha\gamma$ e $B = \beta\gamma$.

A solução geral da equação linear (1.4) pode ser expressa como uma soma de soluções parciais do tipo acima:

$$c(x, t) = \sum_{m=0}^{\infty} \exp(-\lambda_m^2 D_{xx} t) [A(\lambda_m) \cos(\lambda_m x) + B(\lambda_m) \text{sen}(\lambda_m x)]. \quad (\text{A.6})$$

Como o meio é infinito, o parâmetro λ é completamente arbitrário e então podemos reescrever $c(x, t)$ como uma integral sobre todos os valores de λ , de $-\infty$ até $+\infty$:

$$c(x, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-\lambda^2 D_{xx} t) [A(\lambda) \cos(\lambda x) + B(\lambda) \text{sen}(\lambda x)] d\lambda. \quad (\text{A.7})$$

Para determinarmos $A(\lambda)$ e $B(\lambda)$ usemos a condição inicial:

$$c(x, 0) = f(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} [A(\lambda) \cos(\lambda x) + B(\lambda) \text{sen}(\lambda x)] d\lambda. \quad (\text{A.8})$$

Do teorema integral de Fourier para a função $f(x)$, temos:

$$\begin{aligned} f(x) &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \left[\int_{-\infty}^{+\infty} f(\eta) \cos \lambda(\eta - x) d\eta \right] d\lambda = \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} \left\{ \left[\frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} f(\eta) \cos(\lambda \eta) d\eta \right] \cos(\lambda x) + \left[\frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} f(\eta) \text{sen}(\lambda \eta) d\eta \right] \text{sen}(\lambda x) \right\} d\lambda. \end{aligned}$$

através de uma comparação das equações anteriores, não é difícil ver que:

$$A(\lambda) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} f(\eta) \cos(\lambda \eta) d\eta \quad e \quad B(\lambda) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} f(\eta) \text{sen}(\lambda \eta) d\eta. \quad (\text{A.9})$$

Substituindo-se $A(\lambda)$ e $B(\lambda)$ na equação 15, temos:

$$\begin{aligned} c(x, t) &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-\lambda^2 D_{xx} t) \left\{ \int_{-\infty}^{+\infty} f(\eta) [\cos(\lambda \eta) \cos(\lambda x) + \text{sen}(\eta \lambda) \text{sen}(\lambda x)] d\eta \right\} d\lambda = \\ &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} f(\eta) \left[\int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-\lambda^2 D_{xx} t) \cos \lambda(\eta - x) d\lambda \right] d\eta. \end{aligned}$$

A última integral entre conchetes é igual a $\left(\frac{\pi}{D_{xx} t}\right)^{\frac{1}{2}} \exp\left(-\left[\frac{(\eta-x)^2}{4D_{xx} t}\right]\right)$ e a equação 15, isto é, a solução geral da equação de difusão unidimensional para meios infinitos e isotrópicos fica:

$$c(x, t) = \frac{1}{2\sqrt{\pi D_{xx} t}} \int_{-\infty}^{+\infty} f(\eta) \exp\left[-\left[\frac{(\eta-x)^2}{4D_{xx} t}\right]\right] d\eta. \quad (\text{A.10})$$

A.2 Solução para uma distribuição delta de soluto

Considere um ponto a para o qual a função $f(x)$ no instante de tempo $t = 0$ tem um valor constante c_0 no intervalo $(a - h, a + h)$, mas anula-se fora desta região. A quantidade Q de matéria contida neste intervalo é igual a $c_0 2h$. Para expressar o perfil de concentração em qualquer instante de tempo subsequente, usamos a solução geral:

$$\begin{aligned} c(x, t) &= \frac{1}{2\sqrt{\pi D_{xx}t}} \int_{a-h}^{a+h} c_0 \exp - \frac{(\eta - x)^2}{4D_{xx}t} d\eta. \\ &= \frac{c_0}{2\sqrt{4D_{xx}t}} \int_{a-h}^{a+h} \exp - \frac{(\eta - x)^2}{4D_{xx}t} d\eta. \end{aligned} \quad (\text{A.11})$$

Onde η é um ponto no intervalo $(a - h, a + h)$. Como $c_0 2h$ é igual a Q , temos:

$$c(x, t) = \frac{Q}{4h\sqrt{\pi D_{xx}t}} \int_{a-h}^{a+h} \exp - \frac{(\eta - x)^2}{4D_{xx}t} d\eta. \quad (\text{A.12})$$

Usando o teorema do valor médio, temos:

$$\frac{1}{2h} \int_{a-h}^{a+h} \exp - \frac{(\eta - x)^2}{4D_{xx}t} d\eta = \frac{1}{2h} \exp - \frac{(a + \theta h - x)^2}{4D_{xx}t} 2h = \exp - \frac{(a + \theta h - x)^2}{4D_{xx}t}.$$

Onde: $-1 < \theta < 1$. Então:

$$c(x, t) = \frac{Q}{2\sqrt{\pi D_{xx}t}} \exp - \frac{(a + \theta h - x)^2}{4D_{xx}t}. \quad (\text{A.13})$$

Se $h \rightarrow 0$, isto é, se a quantidade de soluto for confinada a um simples ponto, neste limite, o perfil de concentração em $t = 0$ é descrito por uma função delta; a concentração é zero para $x \neq 0$ e infinita em $x = a$, podemos escrever:

$$\frac{1}{Q} \int_{a-h}^{a+h} f(x) dx = 1. \quad (\text{A.14})$$

Então temos uma discontinuidade de soluto em $x = a$, e o perfil de concentração para $t > 0$ é dado por:

$$c(x, t) = \frac{Q}{2\sqrt{\pi D_{xx}t}} \exp - \frac{(a - x)^2}{4D_{xx}t}. \quad (\text{A.15})$$

Se admitirmos, por simplicidade que $a = 0$, isto equivale a uma translação da origem de coordenadas, e então:

$$c(x, t) = \frac{Q}{2\sqrt{\pi D_{xx}t}} \exp - \frac{x^2}{4D_{xx}t}. \quad (\text{A.16})$$

O perfil de concentração obtido a partir de uma camada muito fina de soluto é então simétrico em relação à x , em todos os instantes de tempo. O ponto máximo da concentração está em $x = 0$. Ele decresce com a raiz quadrada do tempo.

Apêndice B

Processo de Poisson

Neste apêndice vamos descrever de forma sucinta o que vem a ser um processo de Poisson e demonstrar algumas de suas propriedades. A ideia de distribuição binomial e da gaussiana, entre as três que mais frequentemente aparecem em teoria das probabilidades, está a distribuição de Poisson:

$$P(N = n) = \frac{\exp(-\alpha) \alpha^n}{n!} \quad (B.1)$$

Na equação (B.1), α é um parâmetro adimensional e $n = 0, 1, 2, \dots$

O valor esperado desta distribuição pode ser calculado como:

$$\langle n \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} n \frac{\exp(-\alpha) \alpha^n}{n!} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\exp(-\alpha) \alpha^n}{(n-1)!} \quad (B.2)$$

Fazendo uma troca de variável, $n' = n - 1$, temos

$$\langle n \rangle = \sum_{n'=0}^{\infty} \frac{\exp(-\alpha) \alpha^{n'+1}}{n'!} = \alpha \exp(-\alpha) \sum_{n'=0}^{\infty} \frac{\alpha^{n'}}{n'!} = \alpha \quad (B.3)$$

O valor esperado da distribuição de Poisson é igual ao parâmetro de Poisson.

Existem vários exemplos de situações experimentais que se ajustam à distribuição de Poisson; um deles é para ilustrar o significado do parâmetro α . O primeiro exemplo é a de dualizações radiativas: o número de partículas que registam uma determinada

Apêndice B

Processo de Poisson

Neste apêndice iremos descrever de forma sucinta o que vem a ser um processo de Poisson e demonstrar algumas de suas propriedades. Ao lado da distribuição binomial e da gaussiana, entre as três que mais frequentemente aparecem em teoria das probabilidades, está a distribuição de Poisson:

$$P(N = n) = \frac{\exp(-\alpha)(\alpha)^n}{n!}. \quad (\text{B.1})$$

Na equação acima, α é um parâmetro adimensional e $n=0, 1, 2$, etc.

O valor esperado desta distribuição pode ser calculado como:

$$\langle n \rangle = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{n \exp(-\alpha)(\alpha)^n}{n!} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\exp(-\alpha)(\alpha)^n}{(n-1)!}. \quad (\text{B.2})$$

Fazendo uma troca de variáveis, $n' = n - 1$, temos:

$$\langle n \rangle = \sum_{n'=0}^{\infty} \frac{\exp(-\alpha)(\alpha)^{n'+1}}{n'!} = \alpha \exp(-\alpha) \sum_{n'=0}^{\infty} \frac{(\alpha)^{n'}}{n'!} = \alpha. \quad (\text{B.3})$$

O valor esperado da distribuição de Poisson é igual ao parâmetro da mesma.

Existem vários exemplos de situações experimentais que se ajustam à distribuição de Poisson; tomemos dois para ilustrar o significado do parâmetro α . O primeiro exemplo é o de desintegrações radioativas: o número de partículas que atingem uma determinada

região do espaço, durante um tempo t , que foram emitidas por uma substância radioativa. Nesta situação se escrevermos o parâmetro da distribuição como $\alpha = rt$, podemos interpretar r como o valor esperado da frequência com que as partículas são emitidas. O outro exemplo refere-se ao lançamento de bombas sobre o sul de Londres durante a Segunda Grande Guerra. Verificou-se que a distribuição das bombas lançadas sobre esta região obedece a lei de Poisson. Neste outro caso, se escrevermos α como $\alpha = rS$, onde S é a superfície total em questão, então podemos interpretar r como o valor esperado do número de bombas lançadas por unidade de superfície. Chamamos de processo de Poisson aos processos descritos por uma distribuição de Poisson com parâmetro $\alpha = rt$. Sistemas que se comportam como um processo de Poisson não possuem memória, ou seja, a probabilidade de ocorrência de um dado evento é independente de sua história anterior.

A distribuição de Poisson também é importante com um limite da distribuição binomial. Na segunda seção do capítulo 2 vimos que os eventos são distribuídos ao longo do tempo segundo a lei:

$$P(N_{e,t} = n_e) = \frac{n!}{(n - n_e)!n_e!} (r\delta)^{n_e} (1 - r\delta)^{n - n_e}. \quad (\text{B.4})$$

Apenas para relembrar n_e é o número de eventos e $t = n\delta$.

Demonstremos então que a distribuição de Poisson é um limite da distribuição binomial. Reescrevamos a expressão acima como:

$$\begin{aligned} & \frac{n \times (n - 1) \times \dots \times (n - n_e + 1)}{n_e!} (r\delta)^{n_e} (1 - r\delta)^{n - n_e} = \\ & \frac{n \times (n - 1) \times \dots \times (n - n_e + 1)}{n_e!} \left(\frac{rt}{n}\right)^{n_e} \left(1 - \frac{rt}{n}\right)^{n - n_e} = \\ & \frac{(rt)^{n_e}}{n_e!} \left(1 - \frac{rt}{n}\right)^{n - n_e} \left\{1 \times \left(1 - \frac{1}{n}\right) \times \left(1 - \frac{2}{n}\right) \times \dots \times \left(1 - \frac{n_e + 1}{n}\right)\right\}. \end{aligned}$$

No limite em que $n \rightarrow \infty$, temos:

$$P(N_{e,t} = n_e) = \frac{(rt)^{n_e}}{n_e!} \exp(-rt). \quad (\text{B.5})$$

Demonstraremos agora que em um processo de Poisson com uma única taxa média de transição r , o tempo médio entre eventos sucessivos é dado por $\frac{1}{r}$. Para isso considere um ensemble com n_0 processos de Poisson independentes todos com uma mesma taxa

média de transição r . De acordo com a relação anterior, o número de processos em que não ocorre uma transição depois de um tempo t é $n = n_0 \exp(-rt)$. Então, o número de processos em que há uma transição no intervalo de tempo de t até $t + dt$ é igual a $rn_0 \exp(-rt)dt$. A partir desta distribuição de tempos de espera, o tempo médio entre eventos sucessivos pode ser calculado através da relação:

$$n_0^{-1} \int_0^{\infty} trn_0 \exp(-rt) dt = \frac{1}{r}. \quad (\text{B.6})$$

Por fim, uma outra propriedade dos processos de Poisson é que um ensemble de processos de Poisson independentes, caracterizados por taxas médias de transição diferentes, pode ser descrito como um único processo de Poisson. De fato, considerando-se m processos independentes com taxas r_i ($i = 1, \dots, m$), a probabilidade de que n_e eventos ocorram no ensemble é:

$$P(N_{e,t}^0 = n_e) = \sum \frac{e^{-r_1 t} (r_1 t)^{n_e^1}}{n_e^1!} \times \frac{e^{-r_2 t} (r_2 t)^{n_e^2}}{n_e^2!} \times \dots \times \frac{e^{-r_m t} (r_m t)^{n_e^m}}{n_e^m!}. \quad (\text{B.7})$$

Nesta expressão $N_{e,t}^0$ é a soma de todas as variáveis aleatórias que caracterizam os diversos processos no ensemble. O símbolo \sum representa um conjunto de somatórias que leva em consideração todas as combinações possíveis dos vários n_e^i , com o vínculo $n_e = \sum_{i=1}^m n_e^i$. Então temos:

$$P(N_{e,t}^0 = n_e) = \exp(-\lambda t) t^{n_e} \sum \frac{(r_1)^{n_e^1}}{n_e^1!} \times \frac{(r_2)^{n_e^2}}{n_e^2!} \times \dots \times \frac{(r_m)^{n_e^m}}{n_e^m!}. \quad (\text{B.8})$$

Onde: $\lambda = \sum_{i=1}^m r_i$.

Por outro lado, usando a fórmula do multinômio:

$$(x_1 + x_2 + \dots + x_m)^n = \sum \frac{n!}{n_1! n_2! \dots n_m!} (x_1)^{n_1} (x_2)^{n_2} \dots (x_m)^{n_m}. \quad (\text{B.9})$$

onde \sum é um conjunto de somatórias com o vínculo $n = \sum n_m$, podemos inferir que:

$$P(N_{e,t}^0 = n_e) = \exp(-\lambda t) t^{n_e} \frac{(r_1 + r_2 + \dots + r_m)^{n_e}}{n_e!}. \quad (\text{B.10})$$

Finalmente,

$$P(N_{e,t}^0 = n_e) = \frac{\exp(-\lambda t) (\lambda t)^{n_e}}{n_e!}. \quad (\text{B.11})$$

Bibliografia

- [1] P. Venezuela, G.M. Dalpian, Antônio J. da Silva and A. Fazzio Phys. Rev. B 65 193306 (2002).
- [2] N.R.Zangenberg, J. Lundsgaard Hansen, J. Fage-Pedersen, and A. Nylandsted Larsen, Phys. Rev. Lett. 87, 125901 (2001).
- [3] A. Strohm, T. Voss, W. Frank, P. Laitinen, J. Raisanen. Z. Metallkd. 93 (2002) 7.
- [4] M. Werner, H. Mehrer, and H.D. Hochheimer, Phys. Rev. B 32, 3930 (1985).
- [5] P. G. Shewmon, Diffusion in Solids, MacGraw-Hill, 1963.
- [6] Arfken e Weber, Mathematical Methods for Physicists, Academic Press, (1995).
- [7] R. Kubo, Statistical Mechanics, North-Holland Publishing Company - Amsterdam (1965).
- [8] A. Einstein, "Investigations on the theory of Brownian Movement", Dover Publications, New York, (1956).
- [9] S. Chandrasekhar, "Stochastic Problems in Physics and Astronomy" Rev. Mod. Phys. 15, (1943).
- [10] A. Seeger and K. P. Chick Phys. Stat. Sol. 29, 455 (1968).
- [11] M. W. Valenta and C. Ramasatry, Phys. Rev. 106, 73 (1957).
- [12] M. Mehrer Werner, H. Siethoff, Phys. C 16 6185 (1983).
- [13] B. J. Masters and J. M. Fairfield, Appl. Phys. Lett. 8, 280 (1966).
- [14] G. Hettich, H. Meher and K. Maier, Inst. Phys. Conf. Ser. 46, 500 (1979).

- [15] G. L. MacVay and A. R. DuCharme, *Inst. Phys. Conf. Ser.* 23, 91 (1975).
- [16] M. Hohage, T. Michely, and G. Comsa, *Surf. Sci.* 337, 294 (1995).
- [17] P. V. Kumar, S. Janhavi, J. Steven, *J. Chem. Phys.* 105 (2), (1996).
- [18] D. W. Heermann, *Computer Simulation Methods in Theoretical Physics*, 2nd. ed. (Springer, Berlin, 1990).
- [19] H. Muller-Krumbhaar, in: *Current Topics in Material Science*, Vol. 1, ed. E. Kaldis (North-Holland, Amsterdam, 1978) p. 1.
- [20] N. C. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth and E. Teller. *J. Chem. Phys.* 21 (1953) 1087.
- [21] N.G. van Kampen, *Stochastic Process in Physics and Chemistry* (North-Holland, Amsterdam, 1990).
- [22] Sílvio R. A. Salinas, *Introdução à Física Estatística*, Editora da Universidade de São Paulo, S. P., 1997.
- [23] A. B. Bortz, M. H. Kalos and J. L. Lebowitz, *J. Comp. Phys.* 17 (1975) 10.
- [24] K. A. Fichthorn and W. H. Weinberg, *J. Chem. Phys.* 1991, 25, 1090-1096.
- [25] W. Feller, *An Introduction to Probability Theory and Its Applications* (Wiley, New York, 1975).
- [26] A. Nylandsted Larsen and P. Kringoj, *Appl. Phys. Lett.* 68, 2684 (1996).
- [27] P. Venezuela, G.M. Dalpian, Antônio J. da Silva and A. Fazzio *Phys. Rev. B* 64 193202 (2001).
- [28] A. Antonelli, Efthimios Kaxiras, K.C. Pandey, *Phys. Rev. B* 53,3 (1996).
- [29] E. Peter, S. Enrico, R. Car, D. B. Laks, W. Andreoni and S. T. Pantelides, *Phys. Rev. Lett.* 70, 16 (1993).
- [30] P. Laitinen, A. Strohm, Huikari, A. Nieminen, T. Voss, C. Grodon, I. Riihimaki, M. Krumer, J. Aysto, P. Dendooven, J. Raisanen, W. Frank, *Phys. Rev. Lett.* 89, 8 (2002).
- [31] A. Fazzio, A. Janotti, A. J. R. Silva and R. Mota, *Phys. Rev. B* 61, R2401 (2000).

[32] O. Sugino and A. Oshiyama, Phys. Rev. B 46, 12335 (1992).