

Marcos Dionizio Moreira

MOV
533.2
M8380
TES/MEM

Auto-Interstício em ligas SiGe

Dissertação apresentada na Faculdade de Física da Universidade Federal de Uberlândia, para obtenção do título de mestre em Ciências.

Orientador:
Roberto Hiroki Miwa

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE FÍSICA

Uberlândia

27 de Setembro de 2004

FICHA CATALOGRÁFICA

Elaborado pelo Sistema de Bibliotecas da UFU / Setor de Catalogação e Classificação

M838a Moreira, Marcos Dionizio, 1975-
Auto-interstício em ligas *SiGe* / Marcos Dionizio Moreira. - Uberlândia, 2004.
71f. : il.
Orientador: Roberto Hiroki Miwa.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Física.
Inclui bibliografia.
1. Física do estado sólido - Teses. 2. Semicondutores - Teses. 3. Cristais - Defeitos - Teses. 4. Germânio - Teses. 5. Silício - Teses. 5. Física - Teses. I. Miwa, Roberto Hirok. II. Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Física. III. Título.

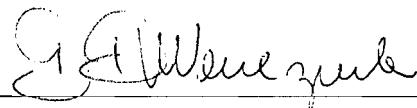
CDU: 539.2 (043.3)

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE
MESTRADO DE MARCOS DIONÍZIO MOREIRA, APRESENTADA AO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA DA UNIVERSIDADE
FEDERAL DE UBERLÂNDIA, EM 27 DE SETEMBRO DE 2004.

BANCA EXAMINADORA:

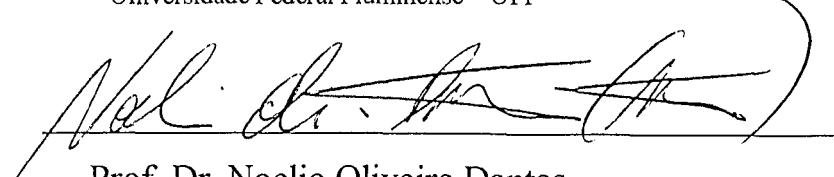


Prof. Dr. Roberto Hiroki Miwa (Orientador)
Universidade Federal de Uberlândia – UFU



Prof. Dr. Pedro Paulo de Mello Venezuela

Universidade Federal Fluminense – UFF



Prof. Dr. Noelio Oliveira Dantas

Universidade Federal de Uberlândia – UFU

Resumo

Os recentes progressos na nanotecnologia aplicada ao desenvolvimento de nanodispositivos são frutos do extenso trabalho em diversos materiais semicondutores. Dentro dessa classe de materiais semicondutores, as ligas Si_xGe_{1-x} têm sido alvo de intensas investigações, devido à possibilidade de controle das suas propriedades através da variação da concentração dos elementos constituintes. Durante o processo de crescimento da liga Si_xGe_{1-x} , verifica-se a difusão de impurezas e a formação de defeitos como: vacâncias, interstícios e falhas de empilhamento. Por exemplo os auto-interstícios de Si ou Ge ocorrem durante processos de implantação iônica de dopantes. Neste trabalho nós realizamos um estudo teórico, baseado em técnicas de primeiros princípios, da energia de formação (E_f), das propriedades estruturais e eletrônicas dos auto-interstícios nos materiais puros (Si e Ge) e na liga Si_xGe_{1-x} em função da sua concentração. Utilizamos a Teoria do Funcional da Densidade, dentro da Aproximação da Densidade Local e a interação elétron-ion foi tratada utilizando-se pseudo-potenciais de norma conservada. As ligas de SiGe foram descritas usando as Estruturas Especiais Quase-randômicas (SQS).

Calculamos a E_f dos auto-interstícios de Si e de Ge nos materiais puros, examinando as seguintes configurações para os auto-interstícios: Split[110], Hexagonal, Hexagonal-Deslocado e Tetragonal. Para o Si puro a configuração Split[110] é a mais estável seguida do Hexagonal-Deslocado (0,3 Å na direção [111]) por uma diferença de energia somente de 0,02 eV. Para o Ge não verificamos a presença de um mínimo local na posição do Hexagonal-Deslocado, o átomo desta configuração migrou para a posição Tetragonal, sendo o Split[110] mais estável seguido do Tetragonal com uma diferença de 0,28 eV. Recentemente um novo arranjo estrutural foi estudado, energeticamente mais estável que os demais já citados por manter o número de ligações originais da estrutura cristalina para todos os átomos da super-célula, o Four-Fold Coordinated Defect (FFCD). Nossos cálculos confirmam estes resultados, tanto para Si como para Ge. O FFCD em Si tem uma E_f de 0,76 eV mais baixa que o Split[110] e no Ge 0,78 eV também comparado com Split[110]. Ainda para Ge puro fizemos os cálculos de energia de ionização para o Split[110], os resultados indicam que o nível (+/0) é 0,08 eV ressonante na banda de valência, enquanto que o nível (0/-) está 0,37 eV acima da banda de valência. Estes resultados estão dissonantes com que foi encontrado em um recente experimento. Em seguida, investigamos a formação de auto-interstícios nas liga com concentrações de 50% e 85% de Si. Consideramos auto-interstícios de Si e de Ge para as diferentes concentrações nas primeiras vizinhanças. Analisamos os defeitos para primeira vizinhança formada somente por átomos de Si, depois somente átomos de Ge e posteriormente uma vizinhança mista (50% de Si e 50% de Ge). Nas duas concentrações da liga estudadas constatamos que o Split[110] de Ge em primeira vizinhança mista tem a configuração mais estável, seguida do Hexagonal-Deslocado de Si em primeira vizinhança de Si. Não verificamos a formação do FFCD em liga.

Abstract

Recent progress in nanotechnology applied to the development of new (nano)devices is mainly attributed to the research works in a large number of semiconducting materials. Within this class of semiconducting materials, the Si_xGe_{1-x} alloy has attracted special attention due to the possibility of tuning its electronic and structural properties by controlling the alloy concentration. During the growth process of Si_xGe_{1-x} , it has been verified the diffusion of impurities as well as the formation of defects as, vacancies, self-interstitials, and stacking faults. For instance, the formation of Si or Ge self-interstitials has been verified during the ion-implantation process in these materials. In this work, we performed first-principles calculations of the formation energies, electronic and structural properties of self-interstitials in Si, Ge, and Si_xGe_{1-x} alloys as a function of the alloy concentration. The calculations were performed in the framework of the density function theory, within the local density approximation, and the electron-ion interaction was treated by using norm-conserving pseudopotentials. The Si_xGe_{1-x} alloys were described by using the Special Quasirandom Structures (SQS).

Initially we calculated the formation energies of self-interstitials in pure Si and Ge, considering the following atomic configurations: Split[110], Hexagonal, Displaced-Hexagonal, and Tetrahedral. In Si, we find that the Split[110] configuration is the energetically most stable, followed by the Displaced-Hexagonal (0.3 Å along the [111] direction) with a total energy difference of 0.02 eV compared with the Split[110]. On the other hand, the Displaced-Hexagonal configuration is not energetically stable in Ge, being the Split[110] configuration the energetically most stable one, followed by the Tetrahedral configuration by a total energy difference of 0.28 eV. Very recently, a new and energetically more stable than the previous self-interstitial structural models has been investigated, called four-fold coordinated defect (FFCD). The energetic stability of the FFCD defect can be attributed to the four-fold coordination of the interstitial atom. Our calculations support the formation of FFCD in Si and Ge. In Si the FFCD exhibits a formation energy of 0.76 eV lower compared with the Split[110], and in Ge the FFCD is 0.78 eV lower in energy also compared with the Split[110]. In addition, we determined the ionization levels of the Split[110] self-interstitial in Ge, where we find that the (+/0) level is 0.08 eV below the valence band maximum (VBM), i.e. resonant within the valence band, and the (0/-) level lies at 0.37 eV above the VBM. These results are in contrast with the recent experimental investigation. We next have investigated the formation of self-interstitials in the Si_xGe_{1-x} alloys, for alloy (Si) concentrations of 0.50 and 0.85. We have studied self-interstitials of Si and Ge for different atomic arrangements in the nearest neighbor (NN) sites. We have considered three different concentrations of Si/Ge at the NN sites: Si-rich, Ge-rich and $Si_{0.5}Ge_{0.5}$. For both alloy concentration, $x = 0.50$ and 0.85 , we verify that the Split[110] of Ge, with $Si_{0.5}Ge_{0.5}$ at the NN sites, exhibits the lowest formation energy, followed by the Displaced-Hexagonal of Si with the NN sites rich of Si. We do not find the FFCD in those Si_xGe_{1-x} alloys.

Sumário

Lista de Figuras

Lista de Tabelas

1	Introdução	p. 12
2	Método Teórico	p. 15
2.1	Teoria do Funcional da Densidade [21]	p. 15
2.1.1	Equação de Kohn-Sham [22]	p. 17
2.2	Aproximação da Densidade Local (LDA)	p. 20
2.3	Teoria do Pseudo-Potencial	p. 21
2.4	Energia total no espaço dos momentos	p. 27
2.5	Forças de Hellmann-Feynman [32]	p. 32
2.6	Estruturas Especiais Quase-randômicas (SQS) [20]	p. 34
3	Estágio do Trabalho	p. 37
3.1	Ajustes de parâmetros	p. 37
3.2	Estudo do Germânio	p. 42
3.3	Estudo de <i>AI</i> em Si_xGe_{1-x}	p. 47
4	Conclusão	p. 58
Anexo A - Trabalho aceito para publicação (15/09/2004) na revista		
Physical Review B		p. 60
A.1 Abstract		p. 60

A.2	Introduction	p. 60
A.3	Theoretical Approach	p. 62
A.4	Results and Discussions	p. 62
A.5	Conclusion	p. 66
	Referências	p. 69

Lista de Figuras

1	Representação esquemática de LDA	p. 20
2	Minimização da energia para determinar o melhor parâmetro de rede do Germânio	p. 37
3	E^{gap} do Germânio com $E_{cut} = 16$ Ry	p. 38
4	E^{gap} do Silício com $E_{cut} = 12$ Ry	p. 39
5	(a) - Configuração da estrutura do Si(Ge) sem defeito, (b) - Estrutura com o interstício Split[110].	p. 39
6	(a) - Estrutura com o interstício Tetragonal, (b) Estrutura com o interstício Hexagonal, a direção [111] é paralela a ligação dos átomos 10,12. .	p. 40
7	Diagrama ilustrativo de uma rede cristalina sem defeito e outra rede com interstício produzindo uma deformação na vizinhança próxima.	p. 40
8	Variação da E_f em função do número de átomos na super-célula de Ge, números de pontos especiais para o mapeamento da Zona de Brillouin e da energia de corte na expansão em ondas planas.	p. 41
9	Estrutura do Split[110]	p. 43
10	Energia de formação do AI Split[110] de Ge em função da energia de Fermi. As linhas indicam as energias de ionização (+/0) e (0/-).	p. 45
11	Estrutura do FFCD	p. 46
12	Densidade de carga total para os defeitos de Ge estudados em Ge : (a) - Split[110], (b) - Tetragonal, (c) - Hexagonal e (d) - FFCD. Os índices nos átomos correspondem aos seus respectivos índices nas figuras 5, 6 e 11. A escala neste gráfico é padrão para todos os gráficos de densidade de carga posteriores.	p. 47
13	Densidade de carga total antes da inserção dos defeitos: (a) - Split[110], (b) - Tetragonal, (c) - Hexagonal e (d) - FFCD.	p. 48

14	Desvio de linearidade do parâmetro de rede. Nossos resultados são representados por um asterisco, a ref. [11] é outro resultado teórico, enquanto a ref. [37] é um resultado experimental e [52] é um resultado semi-empírico.	p. 48
15	Variação da E_f com o parâmetro de rede para materiais puros	p. 50
16	Densidade de carga total para os intertícios de Si estudados em Ge: (a) - Split[110], (b) - Tetragonal, (c) - Hexagonal.	p. 51
17	Densidade de carga total para o defeito Split[110]: (a) - Interstício(Int.) de Si em Si puro, (b) - Int. de Ge em Si puro, (c) - Int. de Ge em Ge puro, (d) - Int. de Si em Ge puro, (e) - Int. de Si em liga 50% na 1 ^a vizinhança de Si, (f) - Int. de Ge em liga 50% na 1 ^a vizinhança de Si, (g) - Int. de Ge em liga 50% na 1 ^a vizinhança de Ge, (h) - Int. de Si em liga 50% na 1 ^a vizinhança de Ge, (i) - Int. de Si em liga 50% na 1 ^a vizinhança 50%, (j) - Int. de Ge em liga 50% na 1 ^a vizinhança 50%	p. 55
18	Densidade de carga total para o defeito Tetragonal: (a) - Int. de Si em Si puro, (b) - Int. de Ge em Si puro, (c) - Int. de Ge em Ge puro, (d) - Int. de Si em Ge puro, (e) - Int. de Si em liga 50% na 1 ^a vizinhança de Si, (f) - Int. de Ge em liga 50% na 1 ^a vizinhança de Si, (g) - Int. de Ge em liga 50% na 1 ^a vizinhança de Ge, (h) - Int. de Si em liga 50% na 1 ^a vizinhança de Ge , (i) - Int. de Si em liga 50% na 1 ^a vizinhança 50%, (j) - Int. de Ge em liga 50% na 1 ^a vizinhança 50%	p. 56
19	Densidade de carga total para o defeito Hexagonal: (a) - Int. de Si em Si Puro, (b) - Int. de Ge em Si Puro, (c) - Int. de Ge em Ge puro, (d) - Int. de Si em Ge Puro, (e) - Int. de Si em liga 50% na 1 ^a vizinhança de Si, (f) - Int. de Ge em liga 50% na 1 ^a vizinhança de Si, (g) - Int. de Ge em liga 50% na 1 ^a vizinhança de Ge, (h) - Int. de Si em liga 50% na 1 ^a vizinhança de Ge , (i) - Int. de Si em liga 50% na 1 ^a vizinhança 50%, (j) - Int. de Ge em liga 50% na 1 ^a vizinhança 50%	p. 57
20	Structural models and the total charge densities for the self-interstitial defects in Ge, (a)/(c) Split[110], and (b)/(d) FFCD.	p. 65
21	Formation energies of the Split[110] self-interstitial defect in Ge, as a function of the electronic chemical potential. The arrows indicate the (-/0) and (0/+) ionization energies.	p. 66

Lista de Tabelas

1	Valores comparativos de parâmetros de rede do Si e do Ge com outros trabalhos teóricos e experimentais publicados.	p. 38
2	Valores de E_f (eV) dos auto-interstícios: Split[110], Tetragonal e Hexagonal de nossos cálculos comparativamente com diversos autores.	p. 42
3	Geometria de equilíbrio para o <i>AI</i> Split[110]	p. 43
4	E_f (eV) calculadas para os interstícios: Split[110], Tetra, Hexa, Hexa-Deslocado em Ge e em Si.	p. 51
5	E_f (eV) calculadas para o Split[110] em material puro (Si, Ge) e liga 50% e 85% nas primeiras vizinhanças (1 ^a V.) de Si e Ge.	p. 52
6	E_f (eV) calculadas para o Split[110] em liga 50% e 85% nas primeiras vizinhanças de Si e 50% de Si.	p. 52
7	E_f (eV) calculadas para liga 50% e 85% em 1 ^a vizinhança de Si nos interstícios: Split[110], Tetra, Hexa e Hexa-Deslocado.	p. 53
8	E_f (eV) calculadas para liga 50% e 85% nos interstícios de Si nas configurações: Split[110], Tetra, Hexa e Hexa-Deslocado.	p. 53
9	Todas as E_f (eV) calculadas para Material puro (Si, Ge) e liga 50% e 85% nos interstícios: Split[110], Tetra, Hexa, Hexa-Deslocado.	p. 54
10	Formation energies (in eV) of the self-interstitial defects in Ge, as a function of the number of atoms in the supercell, number of special k -points, and energy cutoff.	p. 64
11	Equilibrium geometry of the FFCD in Ge. The bonds, <i>Ai</i> , <i>Bi</i> and <i>C</i> are shown in Fig. 1(b). The calculations were performed using a supercell with 128 atoms and $E_{cut} = 16$ Ry. The bond lengths are in Å.	p. 65

- 12 Equilibrium geometry of the neutral Ge self-interstitial defect in the Split[110] configuration, as a function of the number of special k -points (N_k). The bonds, $A - Di$, are shown in Fig. 1(a). The calculations were performed using a supercell with 128 atoms and $E_{cut} = 16$ Ry. The bond lengths are in Å.

p. 65

1 *Introdução*

Dois pensamentos distintos marcaram a história das grandes descobertas científicas: A celebre frase de Issac Newton: "Enxerguei mais longe porque estava apoiado em ombros de gigantes" e o pensamento de Lord Kelvin, dizia que depois das Leis de Newton e a Teoria Magnética de Mawell pouco haveria de se descobrir em termos de teorias científicas.

A Teoria da Relatividade e a Mecânica Quântica comprovaram o pensamento obscuro de Kelvin evitando, desde então, que qualquer cientista veja a ciência como uma caixa fechada onde não há mais nada para produzir em novas teorias. Devemos buscar respostas às velhas e às novas perguntas apoiando-se em ombros da ciência existente e ao mesmo tempo produzindo novos modelos e novas informações que complementem e aperfeiçoem as ferramentas existentes. É neste aspecto que nosso trabalho não tem a arrogância de tentar responder todas as perguntas relacionadas ao tema, entretanto traz novas análises que contribuirão para mais uma peça no vasto estudo dos materiais semicondutores.

Este estudo tem raízes profundas, especialmente na Mecânica Quântica e suas posteriores divisões: Física Estatística e Física do Estado Sólido. Os pesquisadores A. H. Wilson [1] e W. Schottky [2] foram os primeiros a aplicar conceitos de Física aos semicondutores. Nos anos 30, uma série de artigos e livros foram escritos construindo uma base sólida para o estudo dos semicondutores. Com o final da Segunda Guerra Mundial muitas pesquisas foram desenvolvidas [3] na tentativa de substituir as válvulas por dispositivos baseados em semicondutores. Uma dessas pesquisas foi liderada por William Shockley na Bell Telephone Laboratories trabalhando inicialmente com filmes finos de silício.

Em dezembro de 1947, John Bardeen e Walter Brattain, pesquisadores da Bell, observaram o efeito transistor e em 1956, Bardeen, Brattain e Shockley receberam o Prêmio Nobel de Física pela descoberta e aperfeiçoamento do transistor [4]. Efetivamente, os primeiros transistores foram construídos somente com silício e germânio, mas com as pesquisas, outros materiais e ligas tornaram-se importantes em dispositivos eletrônicos.

No Brasil, o estudo de semicondutores dá-se início em 1963 na Universidade de São

Paulo (USP), a partir daí diversos grupos foram formados no Brasil inclusive na Universidade Federal de Uberlândia em 1986.

Atualmente temos uma vasta gama de materiais semicondutores nas mais variadas aplicações, por exemplo: AlGaN/GaN, utilizado em transistor [5]; InGaAsN, aplicado em células solares [6] e o ZnO, atualmente reconhecido como promissor material foto-emissor na região UltraVioleta [7]. As ligas semicondutoras têm sido alvo de intensas investigações devido à possibilidade de controle das suas propriedades em função da concentração da liga.

Em particular, a liga SiGe tem sido amplamente estudada buscando-se um profundo entendimento deste material nos mais variados aspectos. A estrutura atômica varia em função da concentração das espécies da liga (Si_xGe_{1-x}). Dois mecanismos são importantes nesta análise: (i) os comprimentos de ligação são uma soma dos raios atômicos dos elementos que fazem parte da ligação, Limite de Pauling [8], assim os comprimentos da ligação independem da concentração da liga, (ii) se o alongamento das ligações for mais energeticamente favorável, Limite de Vegard [9], os comprimentos de ligação têm uma relação com a concentração da liga. Aubry et al. [10] afirmam que a ligação Si-Si não depende da concentração, enquanto Si-Ge e Ge-Ge dependeriam significativamente da concentração da liga. Já Venezuela et al. [11] contrapõem-se a isto, indicando que Si-Si tem uma sensível mudança com a variação da concentração.

Os mecanismos de difusão também são estudados na liga SiGe, estes mecanismos podem ser divididos em dois processos distintos: por meio de vacâncias e por meio de interstícios. Na difusão de Ge, Zangenberg et al. [12] concluem que o coeficiente de difusão aumenta com o aumento da concentração de Ge para diversas temperaturas estudadas. Venezuela et al. [13, 14] indicam que o Ge difunde-se por vacâncias e que a energia de formação (E_f) das vacâncias depende dos primeiros vizinhos, isto é, quanto maior o número de Ge na 1^a vizinhança menor será a E_f da vacância. Estudos experimentais de Laitinen et al. [15] demonstram que em $Si_{0,20}Ge_{0,80}$ tanto o Si como o Ge difundem-se através das vacâncias.

Em outro estudo teórico, Dalpian et al. [16] examinam a vacância para estados de carga, mostram que a interação coulombiana efetiva varia linearmente com o número de átomos de Si na 1^a vizinhança. Analisando a interação de defeitos extensos com vacância em liga SiGe Miwa et al. [17] mostram que a E_f da vacância é menor próxima de uma falha de empilhamento (stacking fault - SF) quando comparada ao material sem SF.

Mesmo com esta extensa lista de referências ainda há diversas possibilidades, ou temas,

a serem investigadas, pois o SiGe é um material promissor para desenvolvimento de novos dispositivos já tendo contribuído para construção de dispositivos eletrônicos, ópticos-eletrônicos [18] e nanotecnológicos [19].

Nos trabalhos teóricos citados acima, sobre as ligas SiGe [15–17], os arranjos atômicos foram obtidos através do modelo de Estruturas Especiais Quase-randômicas proposto por Wei et al. [20]. Nesse modelo, a fim de gerar uma estrutura aleatória que possa ser tratada computacionalmente, é necessário construir super-células periódicas onde a distribuição dos vizinhos de um certo átomo seja semelhante àquela de uma liga aleatória infinita, observando a função de correlação de pares, ternas, quadras, etc. Nossa trabalho propõe-se investigar auto-interstícios (*Al*s) na liga SiGe utilizando o método de "primeiros princípios" (ab initio). O método de primeiros princípios proporciona o estudo de estruturas atômicas baseando-se nas leis elementares da Física, no formalismo da Mecânica Quântica; e a priori é necessário saber somente o tipo de átomo com o qual quer se trabalhar. Entretanto é necessário utilizar uma série de aproximações, apresentadas no capítulo 2, para tornar o cálculo computacional factível. Estas aproximações, quando bem utilizadas, têm se mostrado eficientes em comprovar e esclarecer experimentos e possibilitando que a partir de resultados teóricos novos experimentos sejam realizados.

2 Método Teórico

2.1 Teoria do Funcional da Densidade [21]

A energia total de um sistema multieletônico pode ser descrita como um funcional da densidade de elétrons e o mínimo deste funcional determina a energia do estado fundamental do sistema.

A teoria pode ser expressa na forma de 2 teoremas:

i) O valor esperado de qualquer observável é um funcional único da densidade eletrônica $n(\vec{r})$.

A hamiltoniana do sistema é dada por:

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

Onde,

$T \rightarrow$ Energia cinética eletrônica:

$$T = -\frac{1}{2} \int \Psi^*(\vec{r}) \nabla^2 \Psi(\vec{r}) d^3r \quad (2.2)$$

$V \rightarrow$ Energia potencial externa atuando sobre os elétrons:

$$V = \int v(\vec{r}) \Psi^*(\vec{r}) \Psi(\vec{r}) d^3r \quad (2.3)$$

$U \rightarrow$ Interação elétron-elétron:

$$U = \frac{1}{2} \int \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \Psi^*(\vec{r}) \Psi^*(\vec{r}') \Psi(\vec{r}) \Psi(\vec{r}') d^3r d^3r' \quad (2.4)$$

Suponhamos que há dois potenciais externos $v(\vec{r})$ e $v'(\vec{r})$ que levam à mesma densidade $n_0(\vec{r})$ no estado fundamental do sistema, assim temos duas energias potenciais

externas V e V' , consequentemente duas hamiltonianas \hat{H} e \hat{H}' , que levam a suas respectivas funções de ondas $\Psi(\vec{r})$ e $\Psi'(\vec{r})$:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} \quad (2.5)$$

$$\hat{H}' = \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}' \quad (2.6)$$

de forma que,

$$n(\vec{r}) = \Psi^*(\vec{r}) \Psi(\vec{r}) = \Psi'^*(\vec{r}) \Psi'(\vec{r}) \quad (2.7)$$

Assim,

$$E = \langle \Psi^* | \hat{H} | \Psi \rangle \quad (2.8)$$

$$E = \int v(\vec{r}) n_0(\vec{r}) d^3r + \langle \Psi^* | \hat{T} + \hat{U} | \Psi \rangle \quad (2.9)$$

Chamando $\hat{T} + \hat{U}$ de \hat{F} , este funcional é definido somente pela contribuição eletrônica.

$$E' = \langle \Psi'^* | \hat{H}' | \Psi' \rangle \quad (2.10)$$

$$E' = \int v'(\vec{r}) n_0(\vec{r}) d^3r + \langle \Psi'^* | \hat{F} | \Psi' \rangle \quad (2.11)$$

Como sabemos que se aplicarmos o hamiltoniano a uma função de onda diferente da função de onda do estado fundamental, logicamente teremos uma energia maior que a energia do estado fundamental, ou seja:

$$E < \langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle \quad (2.12)$$

$$E < \int v(\vec{r}) n_0(\vec{r}) d^3r + \langle \Psi'^* | \hat{F} | \Psi' \rangle \quad (2.13)$$

Isolando $\langle \Psi'^* | \hat{T} + \hat{U} | \Psi' \rangle$ na equação 2.11 e substituindo na equação 2.13 teremos,

$$E < E' + \int [v(\vec{r}) - v'(\vec{r})] n_0(\vec{r}) d^3r \quad (2.14)$$

Procedendo de forma equivalente para E' , obtemos:

$$E' < E + \int [v'(\vec{r}) - v(\vec{r})] n_0(\vec{r}) d^3r \quad (2.15)$$

Somando as desigualdades 2.14 e 2.15, obtem-se:

$$E + E' < E + E' \quad (2.16)$$

Já que a hipótese nos levou a um absurdo, concluimos que não há duas funções de onda que leve à mesma densidade eletrônica. Dessa forma $n(\vec{r})$ leva a um único Ψ , portanto, $n(\vec{r})$ determina todos os observáveis no estado fundamental.

ii) A energia total do estado fundamental é mínima para a densidade eletrônica correta.

Para obtermos o mínimo do funcional de energia devemos minimizar $E[n(\vec{r})]$ introduzindo os multiplicadores de Lagrange ϵ .

$$\delta \left[E[n(\vec{r})] - \epsilon \int n(\vec{r}) d^3r \right] = 0 \quad (2.17)$$

sujeito ao vínculo de que o número de elétrons seja constante,

$$N = \int n(\vec{r}) d^3r = cte \quad (2.18)$$

Kohn e Sham [22], através da minimização do funcional de energia e levando em conta a aproximação de partícula independente, que considera o movimento do elétron independente dos demais (correlação) e a anti-simetria da função de onda, obedecendo ao princípio de exclusão de Pauli (troca), encontraram uma equação para a resolução da equação de Schrödinger auto-consistentemente, a denominada equação de Kohn-Sham.

2.1.1 Equação de Kohn-Sham [22]

Utilizando as aproximações citadas, o operador \hat{F} pode ser desmembrado, bastando considerar um termo chamado Troca-Correlação (\hat{E}_{xc}) que visa corrigir estas aproxi-

mações contendo as interações de muitos corpos e as interações não clássicas do sistema.

$$\hat{F} = \hat{T} + \hat{U} + \hat{E}_{xc} \quad (2.19)$$

Sendo,

$$\hat{E}_{xc} = \int n(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[n(\vec{r})] d^3r \quad (2.20)$$

onde $\varepsilon_{xc}[n(\vec{r})]$ é a energia de troca e correlação de um gás de elétrons.

$$U = \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\vec{r}) n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r d^3r' \quad (2.21)$$

$$T = -\frac{1}{2} \sum_i \int \varphi_i^*(\vec{r}) \nabla^2 \varphi_i(\vec{r}) d^3r \quad (2.22)$$

onde $\varphi_i(\vec{r})$ é a função de onda de partícula única.

A equação 2.17 fica:

$$\delta \left[\int v(\vec{r}) n(\vec{r}) d^3r + T[n(\vec{r})] + \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\vec{r}) n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r d^3r' + E_{xc}[n(\vec{r})] - \epsilon \int n(\vec{r}) d^3r \right] = 0 \quad (2.23)$$

Teremos

$$\int \delta n(\vec{r}) \left[v(\vec{r}) + \frac{T[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} + \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' + \frac{\delta E_{xc}[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} - \epsilon \right] d^3r = 0 \quad (2.24)$$

Escrevendo n como um conjunto de funções ortonormais

$$n(\vec{r}) = \sum_i^N \varphi_i^*(\vec{r}) \varphi_i(\vec{r}) \quad (2.25)$$

assim

$$\delta n(\vec{r}) = \sum_i^N \delta \varphi_i^*(\vec{r}) \varphi_i(\vec{r}) \quad (2.26)$$

Substituindo 2.26 em 2.24, resultando em

$$\left[v^{KS}(n) - \frac{1}{2} \nabla^2 \right] \varphi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \varphi_i(\vec{r}) \quad (2.27)$$

que é a famosa equação de Kohn-Sham para energias no estado fundamental, sendo

$$v^{KS}(n) = \left[v(\vec{r}) + \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3 r' + \frac{\delta E_{xc}[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} \right] \quad (2.28)$$

e $\frac{\delta E_{xc}[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})}$ conhecido com $v_{xc}[n(\vec{r})]$.

Tomemos a equação de Kohn-Sham 2.27 multiplicando a esquerda por φ_i^* e integrando em todo espaço e somando sobre todas as partículas, teremos

$$\sum_{i=1}^N \epsilon_i = T[n(\vec{r})] + \int v(\vec{r}) n(\vec{r}) d^3 r + \int \int \frac{n(\vec{r}) n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3 r d^3 r' + \int v_{xc}[n(\vec{r})] n(\vec{r}) d^3 r \quad (2.29)$$

comparando com o funcional de energia

$$E[n(\vec{r})] = T[n(\vec{r})] + \int v(\vec{r}) n(\vec{r}) d^3 r + \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\vec{r}) n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3 r d^3 r' + \int \epsilon_{xc}[n(\vec{r})] n(\vec{r}) d^3 r \quad (2.30)$$

teremos

$$E[n(\vec{r})] = \sum_{i=1}^N \epsilon_i - \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\vec{r}) n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3 r d^3 r' + \int \{ \epsilon_{xc}[n(\vec{r})] - v_{xc}[n(\vec{r})] \} n(\vec{r}) d^3 r \quad (2.31)$$

que é a energia total do sistema em função dos auto-valores ϵ_i .

2.2 Aproximação da Densidade Local (LDA)

A equação de Kohn-Sham só pode ser resolvida auto-consistentemente, pois a priori não se conhece as funções de onda φ_i e o potencial $v^{KS}[n(\vec{r})]$. Para isso, é necessário conhecer v_{xc} . Kohn e Sham [22] propuseram o uso de uma aproximação por gás de elétrons uniforme considerado em volumes infinitesimais, interagindo com o sistema composto por $n(\vec{r}) d^3r$ elétrons, somando todas as contribuições em todo espaço. Na figura 1, temos uma representação de uma distribuição de densidade eletrônica heterogênea, mas que em cada posição é considerado um volume infinitesimal com densidade constante. Na posição X_1 temos uma densidade eletrônica $n(X_1)$ constante em seu interior e menor que em X_2 .

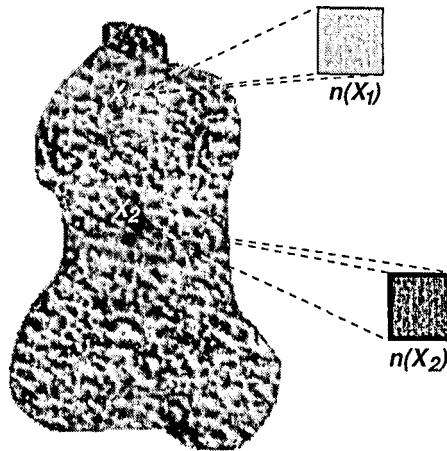


Figura 1: Representação esquemática de LDA

$$E_{xc}^{LDA} = \int n(\vec{r}) \epsilon_{xc}[n(\vec{r})] d^3r \quad (2.32)$$

Onde $\epsilon_{xc}[n(\vec{r})]$ é a energia de troca e correlação por partícula do gás de elétrons de densidade uniforme. Então,

$$v_{xc}^{LDA} = \frac{\delta E_{xc}^{LDA}}{\delta n(\vec{r})} = \epsilon_{xc}[n(\vec{r})] + n(\vec{r}) \frac{d\epsilon_{xc}^{LDA}[n(\vec{r})]}{dn(\vec{r})} \quad (2.33)$$

Podemos reescrever a equação 2.27:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v(\vec{r}) + \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' + v_{xc}^{LDA}(\vec{r}) \right] \varphi_i = \epsilon_i \varphi_i \quad (2.34)$$

Muito trabalho tem sido investido para determinar com maior acurácia a energia $\varepsilon_{xc}(n)$. Podemos separar esta energia em suas contribuições de troca ε_x e de correlação ε_c ,

$$\varepsilon_{xc}(n) = \varepsilon_x(n) + \varepsilon_c(n) \quad (2.35)$$

A energia de troca por elétron pode ser obtida analiticamente resolvendo as equações de Hartree-Fock [23], resultando:

$$\varepsilon_x(n) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} n \right)^{\frac{1}{3}} \quad (2.36)$$

Escrevendo em termos do raio de Wigner-Seitz [24], $r_s = \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi n}}$

$$\varepsilon_x(n) = -\frac{0,4582}{r_s} \quad (2.37)$$

Já para a energia de correlação utilizamos a aproximação de Cerpeley-Alder [25], parametrizada por Perdew-Zunger [26] que é uma das mais utilizadas para cálculos em LDA.

$$\varepsilon_c(n) = \frac{-0,1423}{1 + 1,95529\sqrt{r_s} + 0,3334r_s}; (r_s \geq 1) \quad (2.38)$$

ou

$$\varepsilon_c(n) = -0,0480 + 0,0311 \ln r_s - 0,0116r_s + 0,0020 \ln r_s; (r_s < 1) \quad (2.39)$$

Sendo que $r_s \geq 1$ se aplica a baixas densidades de carga e $r_s < 1$ em altas densidades de carga.

2.3 Teoria do Pseudo-Potencial

Em 1940, Herring [27] propôs-se descrever as funções de onda dos elétrons como uma combinação linear de estados de caroço e estados de valência descritos em uma expansão de ondas planas. A viabilidade computacional do pseudo-potencial reside no fato de se

eliminar a necessidade de incluir os estados de caroço na formação das ligações químicas e de descrever a função de onda dos elétrons de valência de uma forma suave e sem nodos. As ondas planas seriam ortogonais em relação a todas as funções de onda do caroço. Este método ficou conhecido como "Orthogonalized Plane Waves" (OPW). Duas décadas depois, Philips e Kleinmam [28] demonstraram que as OPW podem ser derivadas de um potencial repulsivo, \hat{V}_R , que cancela parte do potencial atrativo, \hat{V}_C , do caroço, dando origem a um potencial efetivo menos atrativo.

Podemos determinar a forma do potencial repulsivo partindo de:

$$\hat{H}|\Psi\rangle = \epsilon|\Psi\rangle \quad (2.40)$$

onde,

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} \quad (2.41)$$

A função de onda real Ψ é substituída por uma pseudo-função Φ , mais uma combinação de estados de caroço,

$$|\Psi\rangle = |\Phi\rangle + \sum_c b_c |\Phi_c\rangle \quad (2.42)$$

Considerando a ortogonalidade de Ψ com os estados de caroço Φ_c ,

$$\langle \Phi_c | \Psi \rangle = 0 \quad (2.43)$$

obtemos

$$b_c = -\langle \Phi_c | \Phi \rangle \quad (2.44)$$

Aplicando 2.42 na Hamiltoniana 2.41 e substituindo o coeficiente b_c , chega-se a

$$\hat{H}|\Phi\rangle + \sum_c (\epsilon - \epsilon_c) |\Phi_c\rangle \langle \Phi_c | \Phi \rangle = \epsilon |\Phi\rangle \quad (2.45)$$

Chamando $\sum_c (\epsilon - \epsilon_c) |\Phi_c\rangle \langle \Phi_c |$ de \hat{V}_R resulta

$$(\hat{T} + \hat{V} + \hat{V}_R) |\Phi\rangle = \epsilon |\Phi\rangle \quad (2.46)$$

Escrevendo $\hat{V} + \hat{V}_R = \hat{V}^{ps}$, temos que \hat{V} é um potencial atrativo (negativo por definição) e \hat{V}_R é positivo uma vez que os auto-valores dos estados de caroço (ϵ_c) são menores do que os auto-valores dos estados de valência (ϵ). Assim \hat{V}_R cancela parte de \hat{V} . Podemos escrever a Hamiltoniana como:

$$\hat{T} + \hat{V}^{ps} = \hat{H}^{ps} \quad (2.47)$$

Austin, Heine e Sham [29] demonstraram que a forma do pseudo-potencial não é única, permitindo um alto grau de liberdade na escolha da pseudo-função. O pseudo-potencial pode ser expresso assim:

$$\hat{V}_R = \sum_c |\Phi_c\rangle \langle F_c| \quad (2.48)$$

onde F_c é uma função arbitrária. Expandindo a pseudo-função de onda de um determinado auto-estado de caroço de \hat{H}^{ps} , Φ_c , numa base formada por auto-estados de \hat{H} , Ψ_v e Ψ_c , que são conjuntos completos, para a valência e para a condução respectivamente, teremos:

$$|\Phi_c\rangle = \sum_{c'} \alpha_{c'} |\Psi_{c'}\rangle + \sum_v \alpha_v |\Psi_v\rangle \quad (2.49)$$

Utilizando

$$\hat{H}^{ps} |\Phi_c\rangle = \tilde{e}_c |\Phi_c\rangle \quad (2.50)$$

e

$$\hat{H}^{ps} = \hat{H} + \hat{V}_R \quad (2.51)$$

substituindo 2.49 e 2.51 em 2.50,

$$(\hat{H} + \hat{V}_R) \left[\sum_{c'} \alpha_{c'} |\Psi_{c'}\rangle + \sum_v \alpha_v |\Psi_v\rangle \right] = \tilde{e}_c \left[\sum_{c'} \alpha_{c'} |\Psi_{c'}\rangle + \sum_v \alpha_v |\Psi_v\rangle \right] \quad (2.52)$$

substituindo 2.48 em 2.52, agrupando termos em comum, teremos:

$$\begin{aligned} \sum_{c'} \sum_{c''} \alpha_{c''} |\Psi_{c'}\rangle [(e_{c'} - \tilde{e}_c) \delta_{c'c''} + \langle F_{c'} |\Psi_{c''}\rangle] + \sum_{c'} \sum_v \alpha_v |\Psi_{c'}\rangle \langle F_{c'} |\Psi_v\rangle \\ + \sum_v \alpha_v |\Psi_v\rangle (e_v - \tilde{e}_c) = 0 \end{aligned} \quad (2.53)$$

Em 2.53 verificamos que se não há nenhuma degenerescência entre \tilde{e}_c e e_v , devemos ter todos os coeficientes α_v nulos e os auto-valores de $|\Phi_c\rangle$ são determinados por:

$$\det |(e_{c'} - \tilde{e}_c) \delta_{c'c''} + \langle F_{c'} |\Psi_{c''}\rangle| = 0 \quad (2.54)$$

e a forma do estado $|\Phi_c\rangle$:

$$|\Phi_c\rangle = \sum_c \alpha_c |\Psi_c\rangle \quad (2.55)$$

Da mesma forma é feita a expansão dos estados de valência (pseudo-estados):

$$|\Phi_v\rangle = \sum_c \alpha_c |\Phi_c\rangle + \sum_{v'} |\Phi_{v'}\rangle \quad (2.56)$$

tendo

$$\hat{H}^{ps} |\Phi_v\rangle = \tilde{e}_v |\Phi_v\rangle \quad (2.57)$$

Substituindo 2.56 e 2.51 em 2.57,

$$(\hat{H} + \hat{V}_R) \left[\sum_c \alpha_c |\Psi_c\rangle + \sum_{v'} \alpha_{v'} |\Psi_{v'}\rangle \right] = \tilde{e}_v \left[\sum_c \alpha_c |\Psi_c\rangle + \sum_{v'} \alpha_{v'} |\Psi_{v'}\rangle \right] \quad (2.58)$$

Substituindo 2.48 em 2.58, agrupando termos em comum, teremos:

$$\begin{aligned} \sum_c \sum_{c'} \alpha_{c'} |\Psi_c\rangle [(e_c - \tilde{e}_v) \delta_{cc'} + \langle F_c |\Psi_{c'}\rangle] + \sum_c \alpha_v \Psi_c \langle F_c |\Psi_v\rangle \\ + (e_v - \tilde{e}_v) \alpha_v |\Psi_v\rangle + \sum_{v' \neq v} (e_{v'} - \tilde{e}_v) \alpha_{v'} |\Psi_{v'}\rangle \end{aligned}$$

$$+ \sum_{v \neq v} \sum_c \langle F_c | \Psi_{v'} \rangle \alpha_{v'} | \Psi_c \rangle = 0 \quad (2.59)$$

A equação 2.59 é satisfeita quando $e_v = \tilde{e}_v$ e os α_c 's são determinados por um conjunto de equações:

$$\sum_{c'} [(e_c - e_v) \delta_{cc'} + \langle F_c | \Psi_{c'} \rangle] \alpha_{c'} = -\langle F_c | \Psi_v \rangle \quad (2.60)$$

e a forma do estado $|\Phi_v\rangle$:

$$|\Phi_v\rangle = |\Psi_v\rangle + \sum_c \alpha_c |\Psi_c\rangle \quad (2.61)$$

Portanto, temos que os auto-valores dos estados de valência da pseudo-hamiltoniana são iguais aos auto-valores da hamiltoniana verdadeira. Assim também confirmamos a não unicidade na forma do pseudo-potencial, permitindo um maior grau de liberdade para a sua escolha.

Neste trabalho utilizamos pseudo-potenciais de norma conservada de Bachelet, Hamann e Schluter (BHS) [30], desenvolvidos inicialmente por Hamann, Schlüter e Chiang (HSC) [31] obedecendo basicamente à quatro critérios para a sua construção:

- a) A pseudo-função de onda gerada pelo pseudo-potencial não deve conter nodos, assegurando uma forma suave para o pseudo-potencial.
- b) Além de um dado raio de corte (r_{cl}), a pseudo-função de onda e a função obtida a partir do cálculo atômico (considerando todos os elétrons) devem ser idênticas.
- c) A densidade de carga na região $r < r_{cl}$ obtida através da pseudo-função de onda e da função de onda real devem ser iguais.
- d) Os auto-valores dos estados de valência, obtidos através do pseudo-potencial e através de um cálculo atômico, devem ser iguais.

Estes pseudo-potenciais podem ser desenvolvidos a partir da equação radial de Schrödinger:

$$\left(-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + V(r) + \frac{l(l+1)}{2r^2} \right) \Psi_l(r) = \epsilon_l \Psi_l(r) \quad (2.62)$$

O potencial total $V(r)$ é modificado segundo as seguintes etapas. Primeiro, corta-se a singularidade do potencial em $r=0$ com uma função de corte f_l ,

$$V_{1l}(r) = \left[1 - f_l \left(\frac{r}{r_{cl}} \right) \right] V(r) + c_l f_l \left(\frac{r}{r_{cl}} \right) \quad (2.63)$$

com $f_l \left(\frac{r}{r_{cl}} \right) \rightarrow 0$ quando $r \rightarrow \infty$, caindo rapidamente a partir de $r \cong r_{cl}$ e que se aproxima de 1 quando $r \rightarrow 0$. Nestas equações $r_{cl} = \frac{r_{max}}{cc}$, onde r_{max} é o raio onde a função $\Psi_l(r)$ tem seu máximo mais externo e cc é uma constante que varia de 1.5 a 2.0. E r_{cl} define a região do caroço e a qualidade do pseudo-potencial. A constante c_l contida na equação acima é ajustada para que a menor solução (ϵ_{1l}) sem nós na equação contendo $V_{1l}(r)$ seja igual aos auto-valores de valência obtidos com a equação 2.63.

$$\left(-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + V_{1l}(r) + \frac{l(l+1)}{2r^2} \right) \Phi_{1l}(r) = \epsilon_{1l} \Phi_{1l}(r) \quad (2.64)$$

As soluções normalizadas de 2.63 e 2.64 satisfazem a

$$\gamma_l \Phi_{1l}(r) = \Psi(r); \quad r > r_{cl} \quad (2.65)$$

onde a constante γ_l é obtida da relação

$$\gamma_l = \frac{\Psi(r_{cl})}{\Phi_{1l}(r_{cl})} \quad (2.66)$$

A função de corte

$$f_l \left(\frac{r}{r_{cl}} \right) = \exp \left[- \left(\frac{r}{r_{cl}} \right)^\lambda \right] \quad (2.67)$$

com $\lambda = 4$ foi obtida por HSC otimizando resultados para diversos átomos.

Numa segunda etapa, as pseudo-funções de onda $\Phi_{1l}(r)$ são modificadas dando origem às funções de onda $\Phi_{2l}(r)$

$$\Phi_{2l}(r) = \gamma_l \left[\Phi_{1l}(r) + \delta_l g_l \left(\frac{r}{r_{cl}} \right) \right] \quad (2.68)$$

onde

$$g_l \left(\frac{r}{r_{cl}} \right) = r^{l+1} f_l \left(\frac{r}{r_{cl}} \right) \quad (2.69)$$

A constante δ_l é obtida normalizando-se $\Phi_{2l}(r)$

$$\gamma_l^2 \int_0^\infty \left[\Phi_{1l}(r) + \delta_l g_l \left(\frac{r}{r_{cl}} \right) \right]^2 dr = 1 \quad (2.70)$$

Esta normalização se faz necessária para que a função $\Phi_{2l}(r)$ concorde com a função de onda de todos os elétrons em $r > r_{cl}$. O pseudo-potencial final $V_{2l}(r)$ é obtido invertendo a equação

$$\left(-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + V_{1l}(r) + \frac{l(l+1)}{2r^2} \right) \Phi_{2l}(r) = \epsilon_{1l} \Phi_{2l}(r) \quad (2.71)$$

com isto, obtemos:

$$V_{2l}(r) = V_{1l}(r) + \frac{\gamma_l \delta_l r^{l+1} f_l \left(\frac{r}{r_{cl}} \right)}{2 \Phi_{2l}(r)} \left[\frac{\lambda^2}{r^2} \left(\frac{r}{r_{cl}} \right)^{2\lambda} - \frac{2\lambda l + \lambda(\lambda+1)}{r^2} \left(\frac{r}{r_{cl}} \right)^\lambda + 2\epsilon_{1l} - 2V_{1l}(r) \right] \quad (2.72)$$

O potencial iônico ou "unscreened" é obtido subtraindo os potenciais de Hartree e do potencial de Troca-Correlação:

$$V_{ion}^{ps} = V_{2l}(r) - \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3 r' - \frac{\delta E_{xc}[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} \quad (2.73)$$

A construção do método BHS é idêntica ao método de HSC com a diferença de que o expoente da função de corte λ muda de 4 para 3.5.

2.4 Energia total no espaço dos momentos

A energia total de um sólido ou de uma molécula (E_{Total}), dentro da aproximação adiabática, pode ser expressa como a soma das energias de interação entre os íons ($E_{ion-ion}$), e a energia de interação eletrônica ($E_{el}[V_{ext}, \rho]$) na presença de um campo externo (V_{ext}). Baseada no método do pseudo-potencial [30] e dentro da Teoria do Funcional da Densidade [22], a energia total de um sólido é a diferença entre a energia total real (do sólido) e a energia dos "caroços" isolados.

Nesta seção, apresentaremos a expressão da energia total no espaço direto e sua pas-

sagem para o espaço dos momentos. Em seguida, apresentaremos o teorema das forças de Hellmann-Feynman (H-F) [32], que foi utilizado para a obtenção das configurações de equilíbrio das diversas estruturas estudadas.

Podemos expressar a energia total de um sólido da seguinte forma:

$$E_{Total} = E_{ion-ion} + E_{el}[V_{ext}, \rho] \quad (2.74)$$

Aqui estamos assumindo que os íons são esfericamente simétricos e que não ocorre nenhuma sobreposição entre íons vizinhos. Desta forma, a energia de interação íon-íon é dada por:

$$E_{ion-ion} = \frac{1}{2} \sum_{\vec{R}, \vec{R}', j, j'} \frac{Z_j Z_{j'}}{|\vec{R} + \vec{p}^j - \vec{R}' + \vec{p}^{j'}|} \quad (2.75)$$

Na equação acima \vec{R} representa um vetor na rede de Bravais e Z_j e \vec{p}^j representam a valência e o vetor posição do íon j contido na célula unitária.

A energia devido às interações eletrônicas é dada por:

$$E_{el}[V_{ext}, \rho] = E_{cin} + E_H + E_{el-ion} + E_{xc} \quad (2.76)$$

sendo que E_{cin} representa a energia cinética de uma partícula independente, E_H é a energia de interação coulombiana elétron-elétron, E_{el-ion} é a energia de interação coulombiana elétron-íon e por último E_{xc} é a energia de troca-correlação, obtido dentro da LDA. Cada um dos termos da equação 2.76 podem ser reescritos como:

$$E_{cin} = \int_{\Omega} \sum_{n, \vec{k}} \Psi_{n, \vec{k}}^*(\vec{r}) \frac{1}{2} \nabla^2 \Psi_{n, \vec{k}}(\vec{r}) d^3 r \quad (2.77)$$

$$E_H = \frac{1}{2} \int_{\Omega} \int_{\Omega} \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3 r d^3 r' \quad (2.78)$$

$$E_{el-ion} = \sum_{n, \vec{k}, \vec{R}, j} \int_{\Omega} \Psi_{n, \vec{k}}^*(\vec{r}) V_{ps-ion}^j(\vec{r} - \vec{R} - \vec{p}^j) \Psi_{n, \vec{k}}(\vec{r}) d^3 r \quad (2.79)$$

$$E_{xc} = \int_{\Omega} \epsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] \rho(\vec{r}) d^3 r \quad (2.80)$$

Nas equações acima, Ω representa o volume do cristal e a somatória em n, \vec{k} é feita sobre todos os estados de valência ocupados. No termo de interação elétron-íon (E_{el-ion}),

o potencial iônico é dado por um pseudo-potencial não local, que será descrito adiante e $\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]$ é a energia de troca-correlação de um gás homogêneo de elétrons (aproximação LDA [22]).

A energia total da parte eletrônica pode ser expressa por:

$$E_{el} = \sum_{n,\vec{k}} \epsilon_n(\vec{k}) - \frac{1}{2} \int \int_{\Omega} \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r d^3r' + \int_{\Omega} [\varepsilon_{xc}(\rho) - V_{xc}(\rho)]\rho(\vec{r}) d^3r \quad (2.81)$$

A passagem da expressão da energia total para o espaço dos momentos é baseada numa análise de Fourier, que transforma um dado conjunto de equações diferenciais no espaço direto, em um conjunto de equações lineares no espaço recíproco.

A função de onda $\Psi_{n,\vec{k}}(\vec{r})$ deve obedecer a condição de Bloch:

$$\Psi_{n,\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{k}\vec{R}}\Psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) \quad (2.82)$$

o que permite $\Psi_{n,\vec{k}}$ ser descrito numa base de ondas planas:

$$\Psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{n,\vec{k}}(\vec{G}) e^{i(\vec{k} + \vec{G})\vec{r}} \quad (2.83)$$

Partimos inicialmente das equações de Kohn-Sham [22], no espaço direto:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{ef}(\vec{r}) \right] \Psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = \epsilon_n(\vec{k}) \Psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) \quad (2.84)$$

onde a função de onda $\Psi_{n,\vec{k}}(\vec{r})$ é substituída pela expansão 2.83. Multiplicando a equação 2.84 por $e^{-i(\vec{k} + \vec{G})\vec{r}}$ pela esquerda e integrando sobre o volume do cristal (Ω), obtemos um conjunto de equações lineares para os coeficientes $C_{n,\vec{k}}(\vec{G})$ e energias $\epsilon_n(\vec{k})$:

$$\left[-\frac{1}{2}(\vec{k} + \vec{G})^2 - \epsilon_n(\vec{k}) \right] C_{n,\vec{k}}(\vec{G}) + \sum_{\vec{G}'} V_{ef}(\vec{k} + \vec{G}', \vec{k} + \vec{G}) C_{n,\vec{k}}(\vec{G}') = 0 \quad (2.85)$$

onde o potencial efetivo é dado por:

$$V_{ef}(\vec{k} + \vec{G}', \vec{k} + \vec{G}) = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} e^{-i(\vec{k} + \vec{G}')\vec{r}} \hat{V}_{ef} e^{i(\vec{k} + \vec{G})\vec{r}} d^3r \quad (2.86)$$

que pode ser separado em três componentes:

$$V_{ef}(\vec{k} + \vec{G}', \vec{k} + \vec{G}) = V_{el-ion}(\vec{k} + \vec{G}', \vec{k} + \vec{G}) + V_H(\vec{G} - \vec{G}') + V_{xc}(\vec{G} - \vec{G}') \quad (2.87)$$

$$V_{el-ion} = \sum_j S_j(\vec{G} - \vec{G}') \left[V_{loc,j}(\vec{G} - \vec{G}') + \sum_l \Delta V_{l,j}(\vec{k} + \vec{G}', \vec{k} + \vec{G}) \right] \quad (2.88)$$

$$V_{loc,j}(\vec{G} - \vec{G}') = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} e^{i(\vec{G} - \vec{G}') \vec{r}} V_{loc,j}(\vec{r}) d^3 r \quad (2.89)$$

$$S_j(\vec{G} - \vec{G}') = \frac{\Omega_{at}}{\Omega} e^{i(\vec{G} - \vec{G}') \vec{p}'} \quad (2.90)$$

A componente não local do pseudo-potencial é dada por:

$$\Delta V_{l,j} = \frac{1}{\Omega_{at}} \int \Delta V_{l,j}(\vec{r}) j_l(|\vec{q}| |\vec{r}|) j_l(|\vec{q}'| |\vec{r}|) r^2 dr \quad (2.91)$$

onde $j_l(x)$ são funções de Bessel, e $\vec{q} = \vec{k} + \vec{G}$.

Porém para a obtenção da energia total, devemos tomar um certo cuidado no tratamento dos termos divergentes para $\vec{G} = 0$, que são: a) o termo de Hartree, E_H , b) a parte local do pseudo-potencial, E_{el-ion} , que apresenta um comportamento da forma $-Z_j e^2 / r$ para valores grandes de r , e c) a energia de interação coulombiana entre os íons, $E_{ion-ion}$. Ihm et al. [33] demonstraram que estes três termos divergentes para $\vec{G} = 0$, após algumas manipulações matemáticas, podem ser somados produzindo um resultado não divergente. Esta soma (energia por célula unitária) é dada por:

$$E_{ion-ion} + E_{el-ion} + E_H = \gamma_{Ewald} + E'_{el-ion} + E'_H + \sum_j \alpha_j \sum_j Z_j \quad (2.92)$$

onde E'_{el-ion} e E'_H são igualados a zero para $\vec{G} = 0$ e γ_{Ewald} é a energia de interação eletrostática de um dado conjunto de íons pontuais imersos num gás uniforme formado pelos elétrons de valência. O termo α_j dado por:

$$\alpha_j = \frac{1}{\Omega_c} \int_{\Omega_c} \left(V_{loc,j}(\vec{r}) + \frac{Z_j e^2}{\vec{r}} \right) d^3 r \quad (2.93)$$

pode ser considerado como uma "medida" do grau de repulsão do pseudo-potencial.

Podemos expressar a energia total (energia por célula unitária) como:

$$E_{Total} = E_{cin} + E'_H + E'_{el-ion} + \gamma_{Ewald} \frac{\Omega_c}{\Omega_{at}} + \sum_j \alpha_j + \sum_j Z_j \quad (2.94)$$

$$E_{cin} = \Omega_c \sum_{n, \vec{k}, \vec{G}} |C_{n, \vec{k}}|^2 \frac{1}{2} (\vec{k} + \vec{G})^2 \quad (2.95)$$

$$E'_H = \frac{\Omega_c}{2} \sum_{\vec{G}} V_H(\vec{G}) \rho(\vec{G}) \quad (2.96)$$

$$E_{xc} = \Omega_c \sum_{\vec{G}} \varepsilon_{xc}(\vec{G}) \rho(\vec{G}) \quad (2.97)$$

$$\begin{aligned} E'_{el-ion} = & \Omega_c \sum_{\vec{G}} \rho(\vec{G}) \sum_j S_j(\vec{G}) V_{loc,j}(\vec{G}) + \Omega_c \sum_{n, \vec{k}} \sum_{\vec{G}, \vec{G}'} C_{n, \vec{k}}^*(\vec{G}') C_{n, \vec{k}}(\vec{G}) \\ & \sum_j S_j(\vec{G} - \vec{G}') \sum_l \Delta V_{l,j}(\vec{k} + \vec{G}', \vec{k} + \vec{G}) \end{aligned} \quad (2.98)$$

Em termos da equação 2.81 a energia total pode ser expressa como:

$$E_{Total} = \sum_{n, \vec{k}} \epsilon_n(\vec{k}) - E'_H + \Delta E_{xc} + \gamma_{Ewald} \frac{\Omega_c}{\Omega_{at}} + \sum_j \alpha_j \sum_j Z_j \quad (2.99)$$

$$\begin{aligned} = & \sum_{n, \vec{k}} \epsilon_n(\vec{k}) - \frac{1}{2} \sum_{\vec{G}} \frac{4\pi}{|\vec{G}|^2} |\rho(\vec{G})|^2 + \sum_{\vec{G}} \rho(\vec{G}) [\varepsilon_{xc}(\vec{G}) - V_{xc}(\vec{G})] + \\ & \gamma_{Ewald} \frac{\Omega_c}{\Omega_{at}} + \sum_j \alpha_j \sum_j Z_j \end{aligned} \quad (2.100)$$

A soma de Ewald que, carrega as interações íon-íon, pode ser expressa como:

$$\begin{aligned} \gamma_{Ewald} &= E'_{ion-ion} \\ &= E_{ion-ion} - \frac{1}{2\Omega_{at}} \sum_j \int \frac{Z_j}{\vec{r}} d^3r \\ &= E_{ion-ion} - \frac{1}{2\Omega_c} \lim_{\vec{G} \rightarrow 0} \left(\sum_j \frac{4\pi Z_j}{\vec{G}^2} \right) \end{aligned} \quad (2.101)$$

Portanto, tendo um conjunto de coeficientes $C_{n, \vec{k}(\vec{G})}$ e um conjunto de auto-valores $\epsilon_n(\vec{k})$ autoconsistentes obtido através das equações de KS, 2.85, podemos calcular a densidade de carga utilizando:

$$\rho(\vec{G}) = \sum_{n, \vec{k}, \vec{G}'} C_{n, \vec{k}}^*(\vec{G}') C_{n, \vec{k}}(\vec{G} + \vec{G}') \quad (2.102)$$

e determinar o valor da energia total do sistema, no espaço dos momentos, utilizando a equação 2.100.

2.5 Forças de Hellmann-Feynman [32]

O conhecimento das forças que atuam sobre os átomos num sólido ou numa molécula é fundamental para a determinação da sua configuração de equilíbrio, ou configuração de mínima energia. A busca das posições de equilíbrio dos átomos é um processo iterativo, ou seja, a cada conjunto de deslocamentos atômicos, em resposta a um dado conjunto de forças, uma nova densidade de carga deve ser recalculada para as novas posições atômicas, dando origem a um novo conjunto de forças, e assim sucessivamente, até que as forças sejam "nulas" e a energia total do sistema não varie dentro de um critério de convergência pré-estabelecido. A força em um determinado íon, na posição \vec{p}^j , é dada pelo gradiente da energia total do sistema:

$$\begin{aligned}
 \vec{F}^j &= -\vec{\nabla}_{\vec{p}^j} E_{Total} \\
 &= \frac{1}{2} \sum_{\vec{R}, j, \vec{R}', j'} \frac{Z_j Z_{j'} (\vec{R} + \vec{p}^j - \vec{R}' - \vec{p}^{j'})}{|\vec{R} + \vec{p}^j - \vec{R}' - \vec{p}^{j'}|^3} - \int_{\Omega} \frac{d}{d\vec{p}^j} [V_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r})] d^3r \\
 &= \vec{F}_{ion}^j + \vec{F}_{el}^j
 \end{aligned} \tag{2.103}$$

Lembramos que V_{ext} é um potencial externo qualquer, no nosso caso representa os pseudo-potenciais dos íons que formam a rede. O primeiro termo à direita representa a força entre os íons, que pode ser obtida utilizando-se a soma de Ewald. Na análise do segundo termo da força, devemos lembrar que o V_{ext} depende diretamente do conjunto das posições nucleares $\{\vec{p}\}$ que dão origem à estrutura do cristal, portanto, $V_{ext} = V_{ext}(\vec{r}, \{\vec{p}\})$. Como a densidade de carga é um funcional único do potencial externo, esta também deve depender implicitamente das posições atômicas: $\rho(\vec{r}, \{\vec{p}\})$. Desta forma, o segundo termo da força pode ser dado por:

$$\begin{aligned}
 \vec{F}_{el}^j &= - \int \frac{\partial}{\partial p^j} [V_{ext}(\vec{r}, \{\vec{p}\})] \rho(\vec{r}, \{\vec{p}\}) d^3r - \int V_{ext}(\vec{r}, \{\vec{p}\}) \frac{\partial}{\partial p^j} \rho(\vec{r}, \{\vec{p}\}) d^3r \\
 &= - \int \frac{\partial}{\partial p^j} [V_{ext}(\vec{r}, \{\vec{p}\})] \rho(\vec{r}, \{\vec{p}\}) d^3r - \int \frac{\partial}{\partial \rho} E_{el} \frac{\partial}{\partial p^j} \rho(\vec{r}, \{\vec{p}\}) d^3r \\
 &= \vec{F}_{el(1)}^j + \vec{F}_{el(2)}^j
 \end{aligned} \tag{2.104}$$

Combinando as equações 2.103 e 2.104, temos a força total sobre um dado íon j :

$$\begin{aligned}\vec{F}^j &= \vec{F}_{ion}^j + \vec{F}_{el(1)}^j + \vec{F}_{el(2)}^j \\ &= \vec{F}_{H-F}^j + \vec{F}_{el(2)}^j\end{aligned}\quad (2.105)$$

\vec{F}_{H-F}^j é denominada força de Hellmann-Feynman, que é a soma da interação eletrostática entre os íons positivamente carregados e a interação entre os íons com uma densidade de carga $\rho(\vec{r}, \{\vec{p}'\})$. O segundo termo tem origem nas imprecisões devido aos procedimentos de cálculo utilizado para a solução da equação de auto-valores (eq. 2.85). Podemos expressar este termo da seguinte forma:

$$\begin{aligned}\vec{F}_{el(2)}^j &= -2Re \left\{ \sum_{n,\vec{k}} \int \frac{\partial \Psi_{n,\vec{k}}^*}{\partial \vec{p}^j} \left[\frac{\delta E_{el}}{\delta \rho} \right] \Psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) d^3r \right\} \\ &= -2Re \left\{ \sum_{n,\vec{k}} \int \frac{\partial \Psi_{n,\vec{k}}^*}{\partial \vec{p}^j} \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{KS} - \varepsilon_n(\vec{k}) \right] \Psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) d^3r \right\} \\ &= -2Re \left\{ \sum_{n,\vec{k}} \int \frac{\partial \Psi_{n,\vec{k}}^*}{\partial \vec{p}^j} \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + \tilde{V}_{KS} - \varepsilon_n(\vec{k}) \right] \Psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) d^3r \right\} \\ &\quad - \int \frac{\partial \rho(\vec{r}, \{\vec{p}'\})}{\partial \vec{p}^j} [V_{KS} - \tilde{V}_{KS}] d^3r \\ &= \vec{F}_B^j - \vec{F}_A^j\end{aligned}\quad (2.106)$$

Nas equações acima, \tilde{V}_{KS} representa o potencial efetivo de Kohn-Sham obtido após um número finito de iterações. Desta forma, são identificadas duas componentes de força que têm origem nas imprecisões nos procedimentos de cálculo. O primeiro termo (\vec{F}_B^j) é devido a não completeza no conjunto de funções de base na expansão da função de onda. Se $\Psi_{n,\vec{k}(\vec{r})}$ é um auto-estado exato para a equação de KS, com o potencial \tilde{V}_{KS} , então a força $\vec{F}_B^j = 0$. Numa base de ondas planas, esta contribuição também é nula já que estas funções não dependem das coordenadas atômicas (\vec{p}'). O segundo termo (\vec{F}_A^j) é uma "medida" do grau de autoconsistência na solução da equação de KS. Se caso o potencial \tilde{V}_{KS} for exatamente igual ao potencial exato de V_{KS} , esta contribuição também será nula e $\vec{F}_A^j = 0$.

Como foi citado no início desta seção, o cálculo da força é um processo iterativo. Logo, a cada conjunto de deslocamentos atômicos, é necessário obter uma nova solução

para a equação de KS (2.85) e para as novas posições atômicas, sendo que o cálculo das novas forças deve ser feito somente após a obtenção de um conjunto de soluções autoconsistentes. Caso contrário estaremos sujeitos a forças de potenciais não convergidos, o que irá dificultar a obtenção de uma configuração de energia mínima. De outra forma, a utilização de um potencial não "convergido" (ou não autoconsistente) para o cálculo da força irá incrementar o termo \tilde{F}_A^j da equação 2.106, que será somado às forças de H-F, resultando num valor de força que não corresponde à realidade.

2.6 Estruturas Especiais Quase-randômicas (SQS) [20]

Existem várias aproximações, ou técnicas, para descrever ligas. Podem ser teorias não estruturais ou estruturais. Podemos destacar, no tipo de construção não estrutural, a teoria da Aproximação do Cristal Virtual (*VCA*) [34], onde a liga é constituinte de um único tipo de átomo ("pseudo-átomo") que é uma média dos verdadeiros átomos constituintes da liga. Na *VCA*, bem como em outras teorias não estruturais, perde-se a informação da relaxação estrutural sobre cada átomos da célula periódica. Desta forma, seria bem aplicável em ligas em que seus constituintes tenham parâmetros de rede próximos, ou quando a relaxação estrutural não é relevante. Como estamos interessados em analisar as relaxações estruturais da liga SiGe uma teoria não estrutural, tipo *VCA*, não seria o método adequado para nossas simulações da liga.

Os modelos estruturais para cálculos de propriedades físicas em ligas randômicas $A_x B_{1-x}$ são usualmente construídos por ocupação randômica de cada um dos N sítios constituintes da célula periódica por A ou B.

Uma liga binária substitucional ($A_x B_{1-x}$) com rede de N sítios pode ocorrer em 2^N configurações (σ), ou seja, podemos construir 2^N formações atômicas diferentes para esta única liga binária. Cada configuração exibe propriedades físicas ($E(\sigma)$) (isto é, energia total, gap, densidade de estados, etc.) distintas de outra configuração. A representação de uma propriedade para a liga será, neste caso, dada pelo "ensemble" (conjunto) médio $\langle E \rangle$ sobre todas as 2^N configurações σ :

$$\langle E \rangle = \sum_{\sigma}^{2^N} \rho(\sigma) E(\sigma) \quad (2.107)$$

onde $\rho(\sigma)$ denota a probabilidade de encontrar a configuração σ no ensemble do sistema. É óbvia a dificuldade de se encontrar propriedades físicas de uma liga a partir deste

método.

Neste contexto, a fim de gerar uma estrutura aleatória que possa ser tratada computacionalmente, Wei et al. desenvolveram o método SQS para construir super-células periódicas, onde a distribuição dos vizinhos de um certo átomo seja semelhante àquela de uma liga randômica infinita.

A idéia é discretizar cada configuração em elementos constituintes chamados de figuras (f). A figura é definida por um número k de átomos localizados nos vértices ($k=1,2,3\dots$ são sítios, pares, ternas, etc.). Teremos também a ordem m de vizinhos ($m=1,2\dots$ são primeiros, segundos vizinhos, etc.) e a figura está numa posição l da rede.

Usando a linguagem do modelo de Ising [35] cada sítio i da figura possui uma variável "spin" S_i , que assume o valor -1 se o sítio for ocupado pelo átomo tipo A e +1 se o sítio for ocupado pelo átomo tipo B. Define-se um $\Pi_f(l, \sigma)$ que é um produtório de variáveis de "spin" ($\prod S_i$) na posição l da rede, considerado em uma m -ésima (m) ordem de vizinhos. Uma dada configuração σ é caracterizada por valores dos produtos de "spin" $\Pi_f(l, \sigma)$. A média sobre todas as localizações l das figuras é:

$$\bar{\Pi}_f(\sigma) = \frac{1}{D_f N} \sum_l \prod_f(l, \sigma) \quad (2.108)$$

sendo D_f o número de figuras por sítio.

Então devemos comparar o resultado obtido em uma configuração σ com a função de correlação de uma liga perfeitamente aleatória que é dada por:

$$\bar{\Pi}_{k,m}(R) = (2x - 1)^k \quad (2.109)$$

Necessitamos construir uma liga que possua a função de correlação de pares de primeira, segunda, terceira ordem, etc., igual à função de correlação de pares exata, ou seja.

$$\delta \prod_m(\sigma) = |\bar{\Pi}_f(\sigma) - \bar{\Pi}_{k,m}(R)| = 0 \quad (2.110)$$

Neste procedimento seria ideal, que ao fazermos para todos os vizinhos, que o $\delta \prod_m(\sigma)$ fosse zero, mas na prática é inviável. Estamos adotando o mesmo procedimento que Venezuela et al. e Miwa et al. [11,17], $\delta \prod_m(\sigma) = 0$ para $m=1,2$ e 3 e $\delta \prod_m(\sigma) \leq 0,001$ para $m=4$ e 5 . E da mesma forma que [11,17] estaremos utilizando $k=2$, ou seja, estamos

considerando figuras de pares.

Neste caso, em que $k=2$, a média da função de correlação é:

$$\overline{\Pi}_m = \frac{1}{Z_m N} \sum_{i,j} \Delta_m(i, j) S_i S_j \quad (2.111)$$

onde $\Delta_m(i, j)$ é 1 se os sítios i e j são m -ésimos vizinhos e zero nos outros casos. Z_m é o número de vizinhos de ordem m . E a função de correlação exata é:

$$\overline{\Pi}_{k,m}(R) = (2x - 1)^2 \quad (2.112)$$

3 *Estágio do Trabalho*

3.1 Ajustes de parâmetros

Para estudar os *Al*s mais estáveis em liga SiGe, é necessário analisar quais parâmetros de entrada produzem resultados coerentes com trabalhos experimentais e teóricos já publicados. Inicialmente variamos o parâmetro de rede do Si e do Ge para obtermos um gráfico da energia em relação ao parâmetro de rede. Ao obtermos a energia mínima no gráfico estaremos determinando o melhor parâmetro de rede para o Si e o Ge. Na figura 2 evidenciamos o gráfico para o Ge que para a menor energia encontramos o parâmetro de rede de 5,525 Å (10,4407 unidades atômicas (u.a.)).

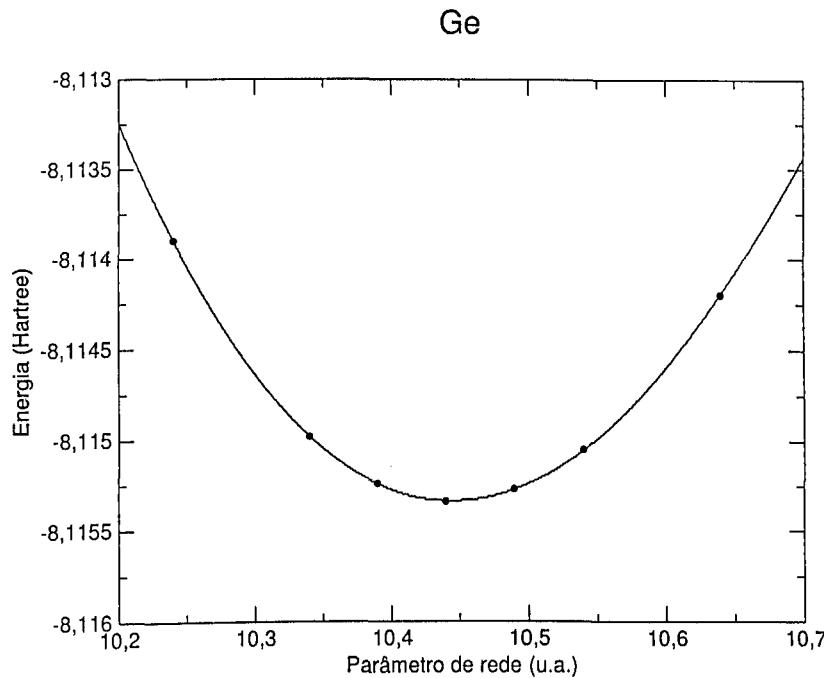


Figura 2: Minimização da energia para determinar o melhor parâmetro de rede do Germanio

Para o Si determinamos que o melhor parâmetro de rede (isto é, de energia mínima) é

de 5,400 Å. Consideramos estes resultados satisfatórios, já que o resultado produzido com DFT subestima os valores de parâmetro de rede e nossos resultados ficaram próximos de outros trabalhos indicados tabela 1.

Elemento	Trabalho	Parâmetro de rede (Å)
Si	Nosso Trabalho	5,40
	Ref. [36] (Experimental)	5,43072
	Ref. [37] (Experimental)	5,431
	Ref. [38, 39] (Teórico)	5,36
Ge	Nosso Trabalho	5,525
	Ref. [36] (Experimental)	5,65754
	Ref. [37] (Experimental)	5,6575
	Ref. [40] (Teórico)	5,576
	Ref. [39] (Teórico)	5,584

Tabela 1: Valores comparativos de parâmetros de rede do Si e do Ge com outros trabalhos teóricos e experimentais publicados.

Em seguida, calculamos os valores da Faixa Proibida de Energia (E^{gap}) para o Ge e o Si. Para o Ge observamos que este mostrava-se metálico, ou seja, $E^{gap} \leq 0$, para uma energia de corte (E_{cut}) de 12 Ry. Ao aumentarmos E_{cut} de 12 Ry para 16 Ry encontramos um E^{gap} igual a 0,39 eV (o valor experimental é de 0,74 eV [41]). O E^{gap} calculado para o Si é de 0,47 eV para um $E_{cut}=12$ Ry, (o valor experimental é de 1,17 eV [41]). Nas figuras 3 e 4 apresentamos as bandas de energia do Ge e do Si, ao longo das direções $L - \Gamma$ e $\Gamma - X$, respectivamente.

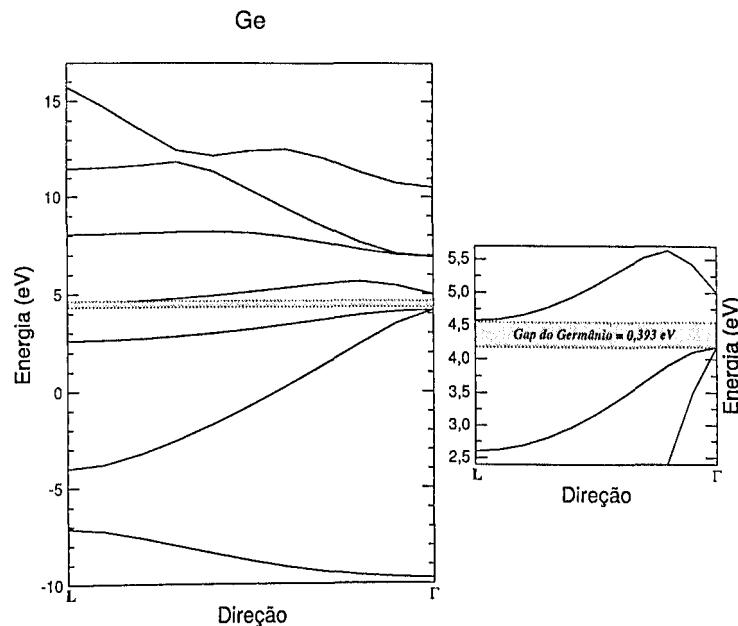


Figura 3: E^{gap} do Germânio com $E_{cut} = 16$ Ry

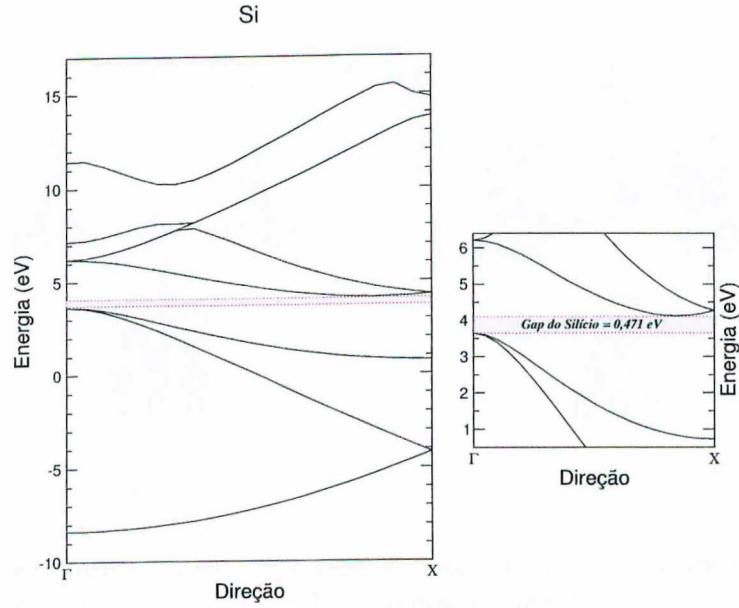


Figura 4: E^{gap} do Silício com $E_{cut} = 12$ Ry

Realizado os testes de convergência para os materiais puros, em seguida buscamos na literatura [42–46] quais seriam os arranjos atômicos, energeticamente mais estáveis, para os **AlS** de Si e Ge. Os encontrados foram: Split[110], Hexagonal e Tetragonal, indicados nas figuras 5 e 6.

O Split[110] é formado por um átomo intersticial (I) que forma um dímero na direção [110] com o átomo vizinho (4) na figura 5(b), onde cada átomo constituinte do dímero é ligado com quatro outros, enquanto dois átomos vizinhos do dímero (6,8) formam cinco ligações. Na figura 5(a) temos a representação da estrutura do Si, ou Ge sem defeitos.

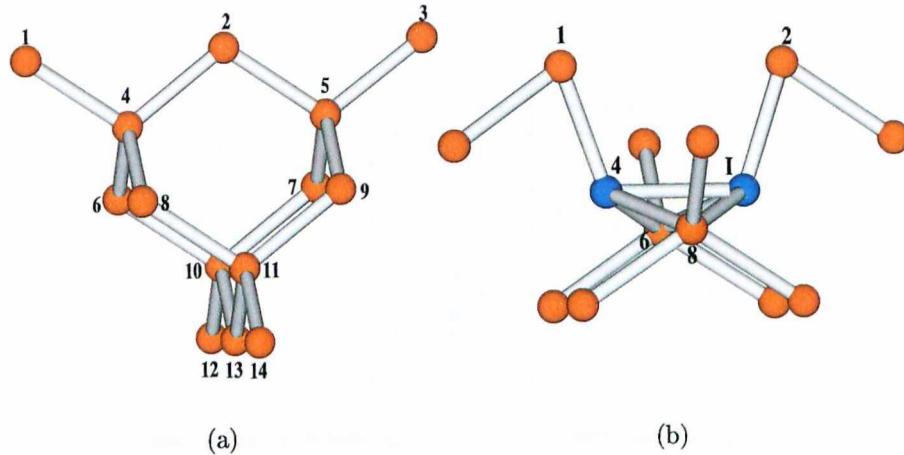


Figura 5: (a) - Configuração da estrutura do Si(Ge) sem defeito, (b) - Estrutura com o interstício Split[110].

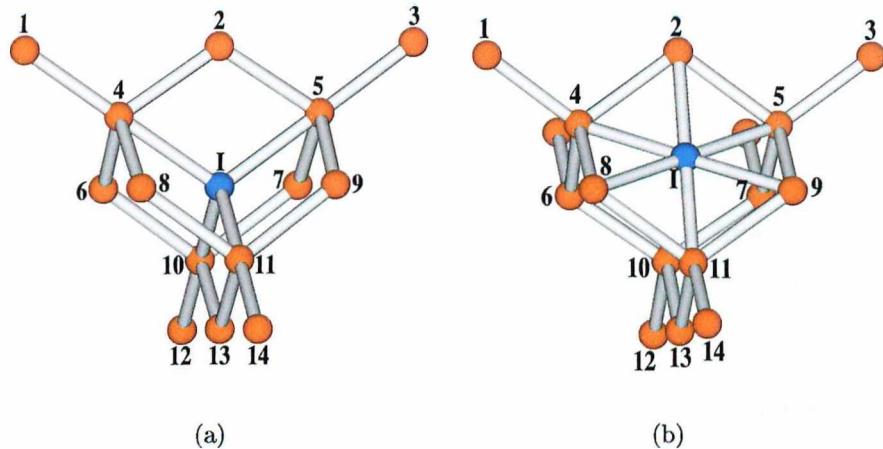


Figura 6: (a) - Estrutura com o interstício Tetragonal, (b) Estrutura com o interstício Hexagonal, a direção [111] é paralela a ligação dos átomos 10,12.

A Estrutura Tetragonal, representada na figura 6(a), consiste em um átomo I ligado aos seus quatro primeiros vizinhos: 4,5,10,11, sendo que estes vizinhos formam cinco ligações. O defeito Hexagonal, figura 6(b), tem o átomo I ligado aos seus 6 primeiros vizinhos: 2,4,5,8,9,11, onde cada vizinho também faz 5 ligações.

Para qualificar qual defeito intersticial é o mais provável de se formar, nós calculamos a energia de formação (E_f) de cada um dos defeitos estruturais. A energia de formação indica o custo energético para criar uma configuração atômica diferente da configuração estrutural mais estável de um material sem defeito: cristal perfeito.

Na figura 7, ilustramos uma rede cristalina inicialmente sem defeito e uma rede com defeito pontual produzindo deformações estruturais e eletrônicas em torno da sua vizinhança.

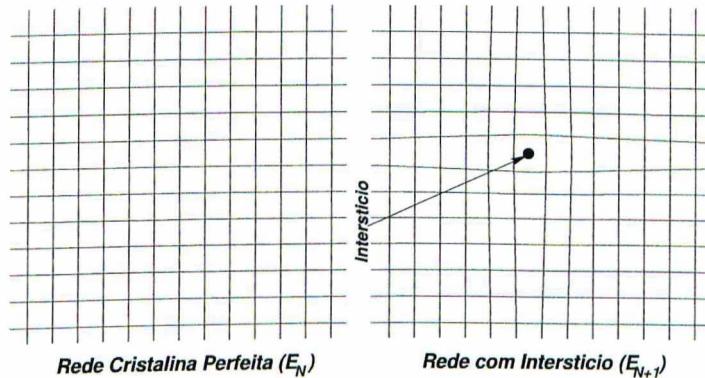


Figura 7: Diagrama ilustrativo de uma rede cristalina sem defeito e outra rede com interstício produzindo uma deformação na vizinhança próxima.

No caso dos *AIs*, a E_f é dada por:

$$E_f = E_{N+1} - \frac{N+1}{N} E_N \quad (3.1)$$

Onde N é o número de átomos da super-célula, E_N é a energia total da super-célula sem interstício e E_{N+1} é a energia total da super-célula com interstício. Já que este átomo intersticial produz deformações estruturais e eletrônicas na rede perfeita, teremos como consequência E_f positiva.

Na sequência, realizamos um conjunto de testes de convergência para o cálculo da E_f dos *AIs* no Si e no Ge. Verificamos a convergência de E_f em relação à energia de corte (E_{cut}) na expansão das funções de onda, em ondas planas, número de pontos especiais (Kp) no mapeamento da Zona de Brillouin (ZB) e o número de átomos na super-célula (N). Os resultados obtidos para o Ge estão resumidos no diagrama da figura 8.

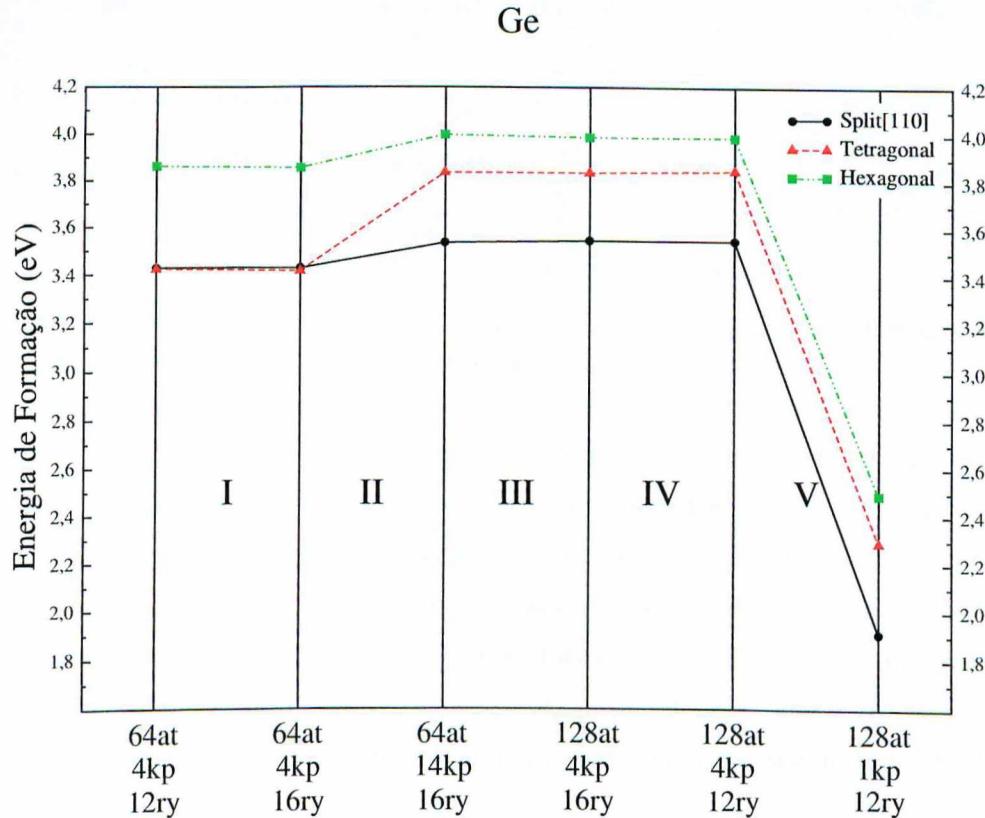


Figura 8: Variação da E_f em função do número de átomos na super-célula de Ge, números de pontos especiais para o mapeamento da Zona de Brillouin e da energia de corte na expansão em ondas planas.

Notamos que os valores calculados de E_f para o Ge não têm praticamente alteração ao variarmos E_{cut} de 12 Ry para 16 Ry, regiões I e IV da figura 8. Porém, observamos

que o mapeamento da ZB tem fundamental importância para a determinação correta de E_f , pois ao melhorarmos o mapeamento temos uma relevante alteração nos valores de E_f para interstícios citados, regiões II e V da figura 8. Podemos concluir que os valores de E_f , para *Alps* de Ge, estão convergidos ao considerarmos 14 K_p no mapeamento da ZB de super-células com 64 átomos, ou 4 K_p em super-células com 128 átomos. Na figura 8, regiões II e IV, verificamos que esses dois procedimentos (de cálculo) distintos resultam praticamente num mesmo valor de E_f , dentro de um intervalo de energia igual a $\pm 0,01$ eV.

Como já havíamos observado que a E_{cut} de 16 Ry melhora o valor da E_{gap} do Ge, então estaremos trabalhando com $E_{cut}=16$ Ry. Os valores comparativos com outros trabalhos estão na Tabela 2.

Si						
Config.	Nosso		Zhu [44]	Needs [42]		
	14Kp/64at**	14Kp/64at*	4Kp/128at*	4Kp/64at	4Kp/16at	2Kp/128at
Split[110]	3,41	3,48	3,49	3,2	3,49	3,57
Tetra	3,48	3,54	3,51	-	3,73	3,60
Hexa	3,44	3,52	3,52	3,3	3,64	3,76
Ge						
Config.	Nosso			Silva [45]		
	14Kp/64at**	4Kp/128at**	4Kp/128at*	1Kp(Γ)/128at*	1Kp(Γ)/128at	
Split[110]	3,54	3,55	3,55	1,91	2,29	
Tetra	3,84	3,84	3,85	2,29	2,94	
Hexa	4,00	3,99	3,99	2,49	3,19	

* Cálculo efetuado com $E_{cut}=12$ Ry - ** Cálculo efetuado com $E_{cut}=16$ Ry

Tabela 2: Valores de E_f (eV) dos auto-interstícios: Split[110], Tetragonal e Hexagonal de nossos cálculos comparativamente com diversos autores.

Todos os testes de convergência indicaram o Split[110] como o interstício mais estável dos três até agora examinados. Para o Si, os nossos resultados indicam uma diferença na E_f de 0,03 eV do Split[110] para a configuração Hexagonal (cálculo realizado com 16 Ry, 14 K_p e 64 átomos). Zhu et al. [44] encontraram uma diferença do Split[110] para o Hexagonal de 0,1 eV $\pm 0,1$. Na Ref [42], temos dois resultados diferentes: no primeiro indicam uma diferença de 0,15 eV, do Split[110] para o Hexagonal e em outro resultado o Tetragonal passa a ser a segunda configuração com menor energia, seguindo o Split[110] de 0,03 eV.

3.2 Estudo do Germânio

Observando os resultados de E_f para o Ge, tabela 2, há uma discrepância nos resultados quando o Ge é mapeado apenas com o ponto Γ com 128 átomos, comparativamente ao mapeamento de 4 K_p para 128 átomos e 14 K_p para 64 átomos. Silva et al. [45] afirmam

que a E_f para os interstícios em Ge é muito menor que dos interstícios em Si. Obtiveram uma diferença no cálculo do Split[110] de 0,91 eV, comparando os seus resultados com aqueles obtidos por Zhu et al. [44]. No entanto, não verificamos este resultado em nossos cálculos. Pelo contrário, verificamos que os *Al*s de Si apresentam E_f mais baixas quando comparado com os *Al*s de Ge, ver tabela 2. Por exemplo, o Split[110] no Si tem um valor de E_f 0,06 eV menor, quando comparado com o mesmo tipo de defeito no Ge.

Uma vez que verificamos sensíveis discrepâncias no valores de E_f , devido à um mapeamento não adequado da *ZB*, na sequência nós determinamos as geometrias de equilíbrio do Split[110] considerando-se dois procedimentos de cálculo: (a) $E_{cut}=12$ Ry e o ponto Γ para mapear a *ZB* e (b) $E_{cut}=16$ Ry e 4 K_p para mapear a *ZB*. Os resultados encontram-se na tabela 3. Para o cálculo (a), obtivemos um comprimento de ligação do dímero de Ge (D), ao longo da direção [110], figura 9, bem como as ligações vizinhas ao dímero (D1-D4) iguais a 2,54 Å, correspondendo a um alongamento de 6% comparado com o comprimento de ligação do Ge puro. As ligações A, B, C são ligeiramente alongadas ou comprimidas em torno de 0,02 Å. Estes resultados estão em boa concordância com os resultados de Silva et al. [45].

Número de K_p	Comprimento de ligações (Å)				
	A	B	C	D	D1-D4
1 (Γ)	2,39	2,43	2,38	2,54	2,54
4	2,35	2,41	2,37	2,51	2,55

Tabela 3: Geometria de equilíbrio para o *AI* Split[110]

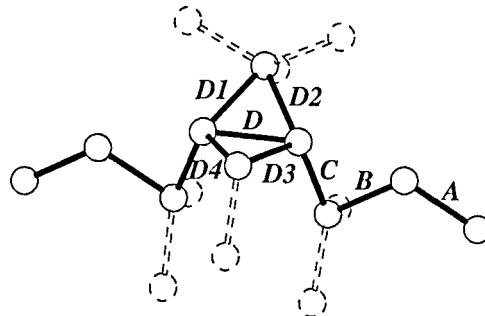


Figura 9: Estrutura do Split[110]

Já utilizando o procedimento (b), nós obtivemos uma geometria de equilíbrio ligeiramente diferente: o dímero de Ge foi alongado de 5% (2,51 Å), enquanto as ligações vizinhas ficaram com 2,55 Å. A ligação A é comprimida de 0,04 Å e B é alongada com o mesmo valor comparadas com a ligação do Ge puro. Resultados idênticos foram obtidos com E_{cut} de 12 Ry, indicando que não foi a variação de E_{cut} que alterou a estrutura, mas sim um melhor mapeamento da *ZB*.

Quanto às propriedades eletrônicas, recentes resultados experimentais de espectroscopia de resolução angular, de Haesslein et al. [48], indicaram dois níveis na banda proibida do Ge: um nível a 0,20 eV acima do topo da banda de valência, atribuído à formação de monovacância, e um outro nível doador (+/0) a 0,04 eV abaixo do fundo da banda de condução, atribuído à uma possível formação de *AI* de Ge. Porém, os cálculos de Silva et al. indicaram que os *AIs* de Ge introduzem um nível aceitador (0/-) próximo do fundo da banda de condução.

Recalculamos os níveis de ionização do *AI* Split[110] no Ge, utilizando um conjunto de 4 pontos especiais com super-células de 128 átomos. A energia de formação para defeitos ionizados é dada por:

$$E_f^q(\mu_e) = E_{N+1}^q + q(\mu_e + E_v) - \frac{N+1}{N}E_N \quad (3.2)$$

Onde E_{N+1}^q é a energia total da super-célula com interstício com estado de carga q , E_N é a energia total da super-célula sem interstício, μ_e é a posição do potencial químico eletrônico relativo ao topo da banda de valência, E_v . O topo da banda de valência (VBM) é corrigido na super-célula com defeito pelo potencial médio mais distante deste defeito [47]. Para os nossos cálculos o VBM foi corrigido de 0,02 eV.

Na figura 10, temos as energias de formação para os estados de cargas calculados para o Ge. Nós encontramos que o estado (+/0) é localizado 0,08 eV abaixo do VBM, isto é, ressonante na banda de valência e o estado (0/-) é localizado 0,37 eV acima do VBM. Silva et al. [45] encontraram o estado (+/0) 0,07 eV acima da VBM e (0/-) a 0,31 eV acima da VBM.

Em concordância com Silva et al. [45], a verificação do nível de ionização 0,04 eV abaixo do fundo da banda de condução (CBM) não pode ser atribuído ao (+/0), como proposto por Haesslein et al.. Recentemente, o mesmo grupo experimental mostrou que não é possível identificar o nível introduzido próximo da CBM como doador ou aceitador [49].

Aqui podemos concluir que a utilização do ponto Γ no mapeamento da *ZB*, no cálculo de *AIs* em Ge, resulta em valores incorretos de E_f . Porém, a geometria de equilíbrio é pouco afetada, levando a discrepâncias menores do que 0,04 Å. Quanto à estrutura eletrônica, no cálculo dos níveis de ionização, podemos inferir que esta é "levemente" afetada, devido à um mapeamento inadequado da *ZB*, dentro de um intervalo de energia de $\approx 0,15$ eV.

Recentemente, dois novos arranjos estruturais teóricos foram propostos para os *AIs*

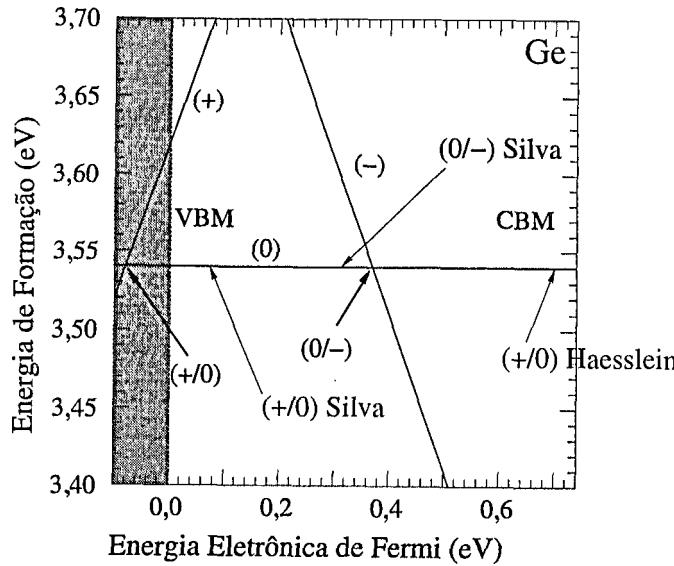


Figura 10: Energia de formação do *AI* Split[110] de Ge em função da energia de Fermi. As linhas indicam as energias de ionização (+/0) e (0/-).

de Si [50, 51]: Hexagonal-Deslocado e o Four-Fold Coordinated Defect (FFCD).

- Hexagonal-Deslocado:

É um defeito pontual diferente do defeito Hexagonal (fig. 6(b)) por um pequeno deslocamento do interstício na direção [111]. Para um *AI* de Si na estrutura de Hexagonal-Deslocado, Mushadani e Needs [51] encontraram E_f de 3,42 eV, isto é, 0,03 eV abaixo (ou mais estável) do Hexagonal perfeito e 0,02 eV acima do Split[110]. No equilíbrio, o átomo intersticial fica deslocado de 0,48 Å da posição do Hexagonal, centro geométrico dos 6 primeiros vizinhos, (átomos 2,4,5,8,9,11 da figura 6(b)). Nossos resultados para o Si foram semelhantes, sendo que o Hexagonal-Deslocado ficou com E_f igual a 3,43 eV, 0,01 eV abaixo do Hexagonal e 0,02 eV acima do Split[110], e o átomo intersticial ficou deslocado 0,30 Å na direção [111].

Simulamos o defeito Hexagonal-Deslocado para o Ge, porém não verificamos a presença de um mínimo local na posição do Hexagonal-Deslocado. Ao deslocarmos o Ge intersticial ao longo da direção [111], este migrou para a posição Tetragonal.

- FFCD:

Rigorosamente o FFCD não é um defeito intersticial, já que não se estabelece pelo aumento de um átomo na rede cristalina, ele é formado pelo rearranjo de dois átomos dentro da estrutura. A expressão para o cálculo de energia de formação do FFCD é:

$$E_f = E_{FFCD} - E_N \quad (3.3)$$

E_{FFCD} é a energia total da super-célula com o rearranjo atômico e E_N é a energia total da super-célula sem defeito. Neste rearranjo, figura 11, há uma inversão de vizinhos dos dois átomos constituintes do FFCD: o átomo (1) inicialmente ligava-se com o átomo (3) e o átomo (2) ligava-se com o átomo (4), havendo a reestruturação o átomo (1) liga-se com o átomo (4) e o átomo (2) liga-se com o átomo (3).

Energeticamente mais estável que os *AlIs* apresentados por manter o número de ligações original da estrutura cristalina. Goedecker et al. determinaram a E_f do FFCD em Si igual a 2,34 eV, 0,54 eV abaixo o Split[110]. Enquanto Mushadani e Needs encontraram para o FFCD em Si E_f igual a 2,80 eV, 0,40 eV abaixo do Split[110].

Nossos cálculos confirmaram estes resultados para o Si, o FFCD em Si tem E_f igual a 2,73 eV, mais baixa que o Split[110] que é 3,49 eV. Além do Si fizemos também o cálculo de FFCD em Ge obtendo E_f de 2,82 eV, abaixo do Split[110] com 3,55 eV.

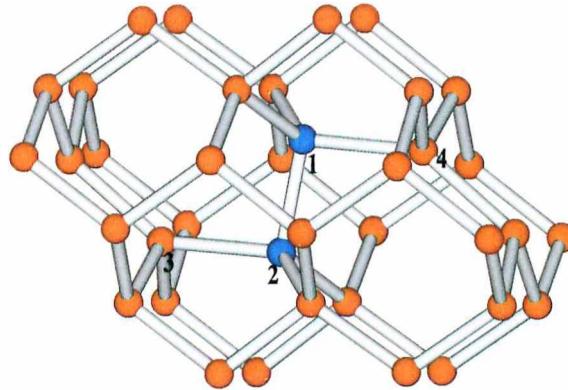


Figura 11: Estrutura do FFCD

O cálculo da densidade de carga total para os defeitos de Ge em Ge, figura 12, indica a presença de ligações químicas, mantendo assim a estabilidade dos defeitos. Em 12(a), temos a configuração do Split[110], no dímero(I,4) nota-se uma densidade eletrônica menor que nas outras ligações vizinhas ao dímero. Explica-se este fato pelo alongamento, já citado, do dímero de 5% relativo ao comprimento de ligação do Ge bulk. Em 12(b), temos a configuração Tetragonal em que o átomo intersticial forma ligações fracas com seus vizinhos, com comprimento de ligação de 2,53 Å (5,9% maior que no Ge bulk). A configuração Hexagonal é indicada em 12(c), as ligações formadas com o defeito têm

comprimento de 2,45 Å (2,5% maior que no Ge bulk). A densidade eletrônica total do FFCD é indicada em 12(d), a ligação formada pelo FFCD (1,2) tem um comprimento de ligação 5% menor que a ligação do Ge bulk, por isso apresenta a densidade eletrônica maior que as outras ligações vizinhas.

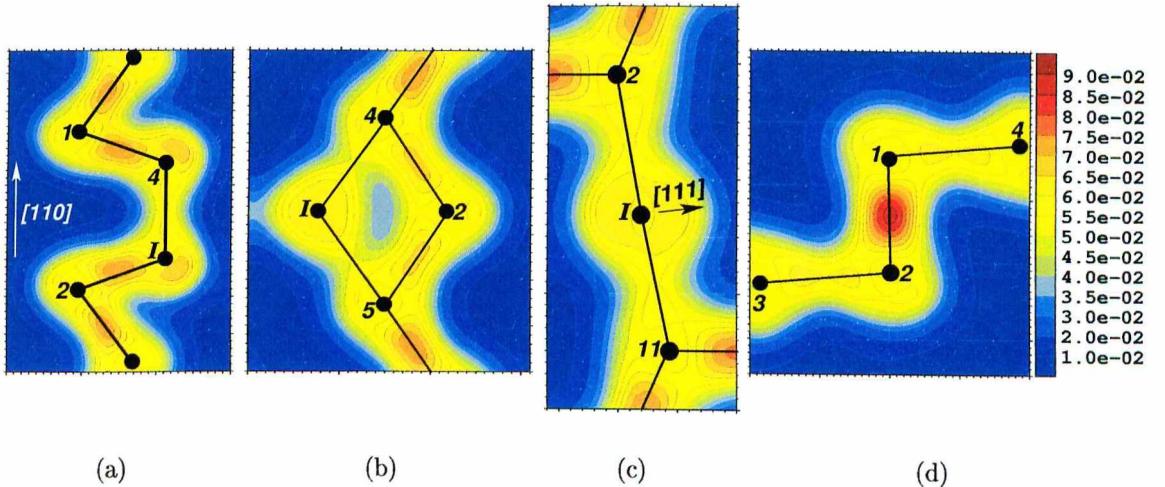


Figura 12: Densidade de carga total para os defeitos de Ge estudados em Ge : (a) - Split[110], (b) - Tetragonal, (c) - Hexagonal e (d) - FFCD. Os índices nos átomos correspondem aos seus respectivos índices nas figuras 5, 6 e 11. A escala neste gráfico é padrão para todos os gráficos de densidade de carga posteriores.

Na figura 13, indicamos a densidade eletrônica total sem defeito, com a posição normal dos átomos (esferas negras) e a posição aproximada que estaria sendo ocupada pelo interstício (esferas brancas), 13(a), 13(b), 13(c). Em 13(d), note a inversão das ligações dos átomos do FFCD, antes (figura 13(d)) o átomo (1) está ligado com (3), depois (figura 12(d)) o átomo (1) está ligado com (4).

3.3 Estudo de AI em Si_xGe_{1-x}

Utilizando o método de Estruturas Especiais Quase-randômicas [20], simulamos a liga Si_xGe_{1-x} em duas concentrações (x) diferentes, 50% de Si ($x = 0, 5$) e 85% de Si ($x = 0, 85$). Para o cálculo computacional mantivemos os mesmos valores dos parâmetros de convergência dos resultados obtidos com Ge puro: $E_{cut}=16$ Ry, 14 pontos especiais em células de 64 átomos. Determinamos os parâmetros de rede que fornecessem a menor energia total para as duas concentrações simuladas. Para a liga 50%, obtivemos um valor de 5,456 Å e para a liga 85% o parâmetro de rede encontrado foi de 5,414 Å.

Comparamos o desvio da linearidade (Δa_0) dos parâmetros de rede calculados, em

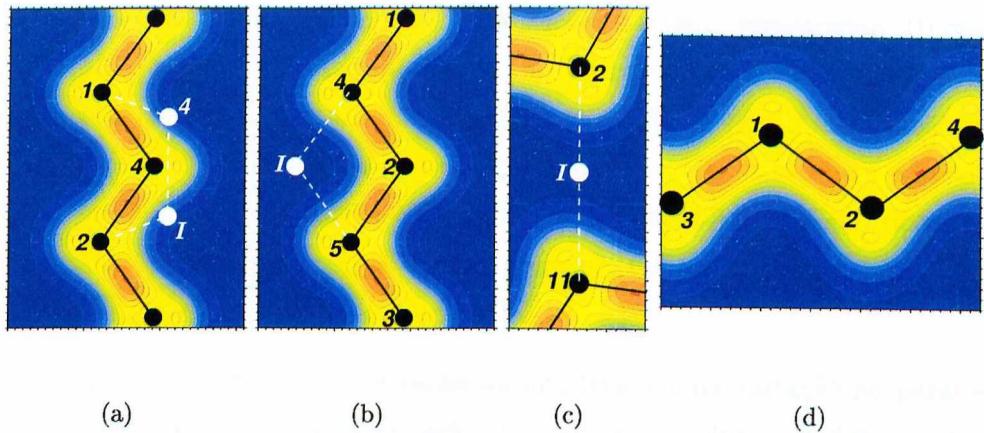


Figura 13: Densidade de carga total antes da inserção dos defeitos: (a) - Split[110], (b) - Tetragonal, (c) - Hexagonal e (d) - FFCD.

função da concentração da liga (x), através da equação:

$$\Delta a_0(x) = [x \cdot a_0^{Si} + (1 - x) \cdot a_0^{Ge}] - a_0^{eq}(x) \quad (3.4)$$

Onde a_0^{Si} e a_0^{Ge} são os parâmetros de rede do Si e Ge, a_0^{eq} é o parâmetro de rede da liga na concentração x . Para a liga 50% temos um $\Delta a_0 = 0,0065 \text{ \AA}$ e para a liga 85% temos um $\Delta a_0 = 0,00475 \text{ \AA}$. Estes resultados são excelentes quando comparados com o gráfico da figura 1 na ref. [11]. Na figura 14 temos a reprodução do gráfico da ref. [11] com a inclusão dos nossos resultados.

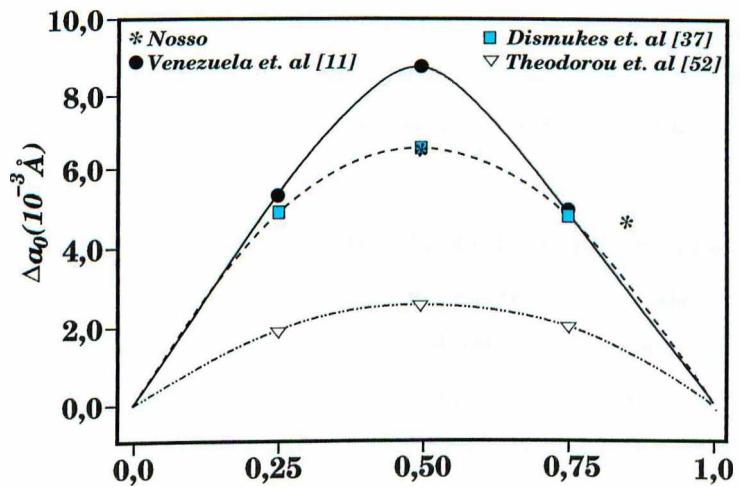


Figura 14: Desvio de linearidade do parâmetro de rede. Nossos resultados são representados por um asterisco, a ref. [11] é outro resultado teórico, enquanto a ref. [37] é um resultado experimental e [52] é um resultado semi-empírico.

Nas ligas, existe um grande número de configurações a serem consideradas: (i) quanto ao tipo de defeito, arranjo intersticial: Split[110], Tetragonal, Hexagonal, Hexagonal-Deslocado, FFCD, (ii) tipo atômico do interstício: Si ou Ge e (iii) a localização deste defeito em regiões das mais variadas concentrações de Si e Ge. Em nosso estudo dos **AlIs** em liga Si_xGe_{1-x} consideramos 1^a vizinhos (aos átomos intersticiais) ricos em Si, com concentrações intermediárias de Si e Ge, e ricos em Ge, para os diferentes arranjos intersticiais para as ligas com $x=0,5$ e $x=0,85$.

Uma vez que a variação da concentração da liga leva a uma variação no parâmetro de rede, conseqüentemente, há uma variação de volume do sólido. Podemos inferir o efeito do volume na E_f dos **AlIs** nas ligas a partir do cálculo da E_f nos materiais puros: Si/Ge com seus volumes expandidos/comprimidos. Para isso, determinamos E_f para o Si puro (expandido) nos parâmetros de rede da liga 50% (5,456 Å) e do Ge (5,525 Å). Similarmente, calculamos E_f para o Ge puro (comprimido) nos parâmetros de rede da liga 50% (5,456 Å) e do Si (5,400 Å). O cálculo da energia de formação é dado por:

$$E_f^p = E_{N+1}^p - \frac{N+1}{N} E_N^p \quad (3.5)$$

Onde E_{N+1}^p é a energia total para a super-célula com defeito no parâmetro de rede a ser calculado (p) e E_N^p é a energia da super-célula sem defeito no mesmo parâmetro de rede (p). Os resultados de E_f^p estão indicados na figura 15.

A E_f é inversamente proporcional ao parâmetro de rede, ou seja, com o aumento do parâmetro de rede os valores de E_f^p diminuem. Este resultado era esperado, uma vez que o aumento do parâmetro de rede leva à um aumento do volume intersticial, e conseqüentemente temos um maior "espaço" para o interstício e uma menor deformação da rede, o que propicia a uma E_f menor.

Outro resultado importante, analisando a figura 15, é que os **AlIs** em Ge têm basicamente a mesma variação da E_f ao variarmos o parâmetro de rede, resultando em três linhas praticamente paralelas. Já as E_f para Si tem um comportamento diferente do Ge ao variarmos o parâmetro de rede o **AI** Hexagonal sofre uma maior variação de E_f (maior declividade no gráfico), chegando a ter uma E_f em 0,01 eV menor que o Split[110] quando subtemos o Si no parâmetro de rede do Ge.

A fim de compararmos com resultados da liga em regiões com alta concentração de Ge ou Si, calculamos para o material puro os defeitos intersticiais com tipo atômico diferente, isto é, para o Si puro colocamos interstícios de Ge e para Ge puro colocamos interstícios

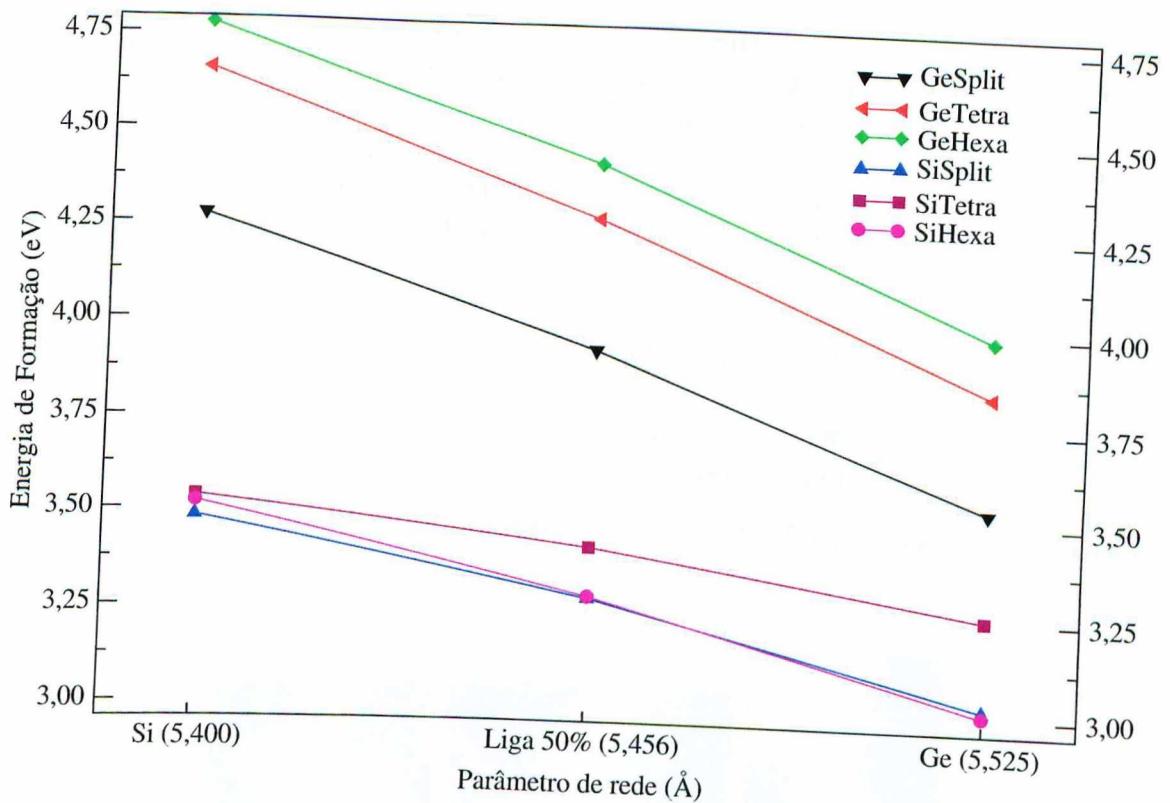


Figura 15: Variação da E_f com o parâmetro de rede para materiais puros

de Si. Na figura 16, temos as densidades de cargas para os interstícios de Si em Ge. Podemos observar a diferença de eletronegatividade entre os diferentes tipos atômicos (Si mais eletronegativo) notando o deslocamento da densidade eletrônica em direção do Si.

Para o Ge, com a substituição do interstício de Ge por um interstício de Si ocorreu um aumento das E_f , sendo que o Split[110] de Si em Ge possui E_f 0,18 eV maior do que o mesmo defeito de Ge. O defeito Tetragonal aumentou 0,15 eV e o Hexagonal de 0,01 eV (tabela 4).

Observando-se os resultados para o Si puro na tabela 4, temos que o Split[110] de Ge tem E_f menor (0,04 eV) que o mesmo defeito em Si, isto é, no Si o dímero misto (Si-Ge) tem energia de formação menor que o dímero puro (Si-Si). Para o Split[110] em Ge e os demais defeitos (Tetra, Hexa e Hexa-Deslocado) nos materiais puros, o interstício de mesmo tipo atômico do material possui E_f mais baixa que o interstício de tipo atômico diferente.

Na sequência, investigamos os AI_s nas ligas Si_xGe_{1-x} com $x=0,50$ e $0,85$. O cálculo de E_f na liga é dado por:

Germânio		Silício	
Defeito	E_f (eV)	Defeito	E_f (eV)
Interstício de Ge		Interstício de Si	
Split[110]	3,54	Split[110]	3,41
Tetra	3,84	Tetra	3,48
Hexa	3,99	Hexa	3,44
Hexa Desl.	-	Hexa Desl.	3,43
Interstício de Si		Interstício de Ge	
Split[110]	3,72	Split[110]	3,37
Tetra	3,99	Tetra	3,55
Hexa	4,00	Hexa	3,62
Hexa Desl.	-	Hexa Desl.	3,61

Tabela 4: E_f (eV) calculadas para os interstícios: Split[110], Tetra, Hexa, Hexa-Deslocado em Ge e em Si.

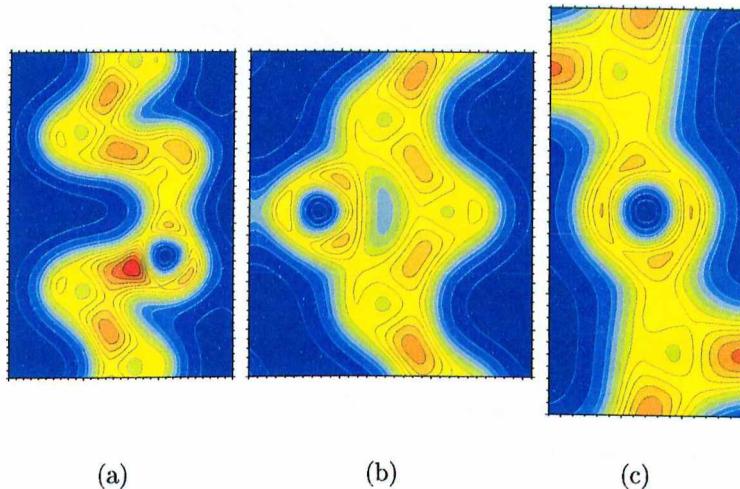


Figura 16: Densidade de carga total para os interstícios de Si estudados em Ge: (a) - Split[110], (b) - Tetragonal, (c) - Hexagonal.

$$E_f = E_{liga}^i - E_{liga} - \frac{E_N^{bulk}}{N} \quad (3.6)$$

Onde E_{liga}^i é a energia total para a super-célula de N átomos com interstício (i), que pode ser Si ou Ge, E_{liga} é a energia total da super-célula sem defeito e E_N^{bulk} é a energia total da super-célula com N átomos do tipo atômico do interstício (Si ou Ge).

Na primeira linha de resultados da tabela 5, Split[110] de Si, nota-se um aumento de E_f à medida que a concentração de Ge cresce na vizinhança¹ do defeito. Como já vimos

¹Na primeira vizinhança (viz.) aumentamos a concentração de Ge da seguinte forma: 1^a viz. somente de Si, 1^a viz. mista (50% de Si e de Ge) e 1^a viz. somente de Ge. Não observamos a influência das viz. posteriores, e a medida que aumenta a concentração de Ge na liga naturalmente passamos a ter mais Ge

anteriormente (Fig. 15) que a E_f diminui ao submeter o defeito em parâmetros de rede maiores, podemos perceber duas contribuições que se opõe, o aumento do parâmetro de rede tende a diminuir a E_f e a maior concentração de Ge na vizinhança tende a aumentar a E_f . Portanto podemos inferir, até o momento, que a mudança da concentração de Ge tem maior influência sobre o defeito Split[110] de Si aumentando a E_f . Para o Split[110] de Ge a E_f aumenta até a 1^a vizinhança de Si na liga 50% (2^a linha de resultados de tabela 5) depois há uma queda de 0,01 eV para 1^a vizinhança de Ge. Esta queda da E_f de 0,01 eV não é expressiva no sentido que nossos cálculos não são suficientemente acurados para discriminar esta diferença de energia, portanto, pode ser considerado como uma "igualdade" no valor da E_f . Não analisamos as causas desta igualdade.

Si	liga 85%		liga 50%		Ge
	1 ^a V. Si	1 ^a V. Si	1 ^a V. Ge	1 ^a V. Ge	
Interstício de Si					
3,41	3,44	3,60	3,66	3,72	
Interstício de Ge					
3,37	3,43	3,53	3,52	3,54	

Tabela 5: E_f (eV) calculadas para o Split[110] em material puro (Si, Ge) e liga 50% e 85% nas primeiras vizinhanças (1^a V.) de Si e Ge.

Mantendo a mesma linha de raciocínio do parágrafo anterior, submetemos o defeito a uma vizinhança mista de 50% de Ge e 50% de Si. Esperávamos que a E_f do defeito aumentasse em relação a 1^a vizinhança de Si, pelo que concluímos no parágrafo anterior, mas não verificamos este fato para o Split[110] em vizinhança mista, tabela 6. Podemos atribuir esta queda da E_f , mesmo aumentando a quantidade de Ge na 1^a vizinhança (comparando com 1^a vizinhança de Si), a uma possível relaxação mais favorável da rede devido a sua assimetria na 1^a vizinhança.

liga 85%		liga 50%	
1 ^a V. Si	1 ^a V. 50%	1 ^a V. Si	1 ^a V. 50%
Interstício de Si			
3,44	3,43	3,60	3,49
Interstício de Ge			
3,43	3,36	3,53	3,36

Tabela 6: E_f (eV) calculadas para o Split[110] em liga 50% e 85% nas primeiras vizinhanças de Si e 50% de Si.

em viz. próximas. A 1^a viz. para o Split[110] são os átomos 2,4,6,8 da figura 5(b), para o Tetragonal são os átomos 4,5,10,11 da figura 6(a) e para o Hexagonal são os átomos 2,4,5,8,9,11 da figura 6(b). Para a 1^a viz. 50%, há algumas possibilidades para a ocupação dos sítios por Si ou Ge, ainda não analisamos a mudança da E_f permutando os primeiros vizinhos com os tipos atômicos.

Ao considerarmos os demais arranjos intersticiais, constatamos que o Hexagonal-Deslocado passa a ser a configuração mais estável para os interstício de Si em 1^a vizinhança de Si, ficando abaixo do Split[110]: 0,04 eV para liga 85% e 0,2 eV em liga 50%, tabela 7. Esta mudança pode ser atribuída ao aumento do parâmetro de rede do Si para a liga, beneficiando o defeito Hexagonal-Deslocado. Para a 1^a vizinhança de Ge não houve alteração na ordem de estabilidade dos defeitos, isto é, o Split[110] é a estrutura mais estável. Não foi encontrado uma posição dentro da liga em suas duas concentrações que houvesse a formação do FFCD.

	liga 85%	liga 50%
Defeito	1 V. Si	
Interstício de Si		
Split[110]	3,44	3,60
Tetra	3,58	3,62
Hexa	-	-
Hexa Desl.	3,40	3,40
Interstício de Ge		
Split[110]	3,43	3,53
Tetra	3,63	3,67
Hexa	-	-
Hexa Desl.	3,58	3,57

Tabela 7: E_f (eV) calculadas para liga 50% e 85% em 1^a vizinhança de Si nos interstícios: Split[110], Tetra, Hexa e Hexa-Deslocado.

Os valores calculados de E_f para um **AI** de Si com 1^a vizinhança de Si e 1^a vizinhança 50% estão indicados na tabela 8. O Hexagonal-Deslocado de Si, em vizinhança 50%, tem um valor da E_f maior em relação à 1^a vizinhança de Si, isto é, a presença de Ge na 1^a vizinhança aumentou a E_f do Hexagonal-Deslocado. Não houve a formação do Hexagonal-Deslocado para a 1^a vizinhança de Ge, corroborando com o cálculo em Ge puro que também não houve formação de Hexagonal-Deslocado.

Defeito	liga 85%		liga 50%	
	1 ^a V. Si	1 ^a V. 50%	1 ^a V. Si	1 ^a V. 50%
Interstício de Si				
Split[110]	3,44	3,43	3,60	3,49
Tetra	3,58	-	3,62	3,81
Hexa	-	3,72	-	-
Hexa Desl.	3,40	3,62	3,40	3,72

Tabela 8: E_f (eV) calculadas para liga 50% e 85% nos interstícios de Si nas configurações: Split[110], Tetra, Hexa e Hexa-Deslocado.

Na tabela 9, temos todos os resultados de cálculo de E_f estudados, o Split[110] só

não é a estrutura mais estável em 1^a vizinhança de Si com interstício de Si para as duas concentrações estudadas em liga SiGe. Nas duas concentrações, o Split[110] de Ge em 1^a vizinhança 50% foi a estrutura mais estável com E_f de 3,36 eV, seguido do Hexagonal-Deslocado de Si em 1^a vizinhança de Si com E_f de 3,40 eV.

Defeito	Si	liga 85%		liga 50%			Ge
		1 ^a V. Si	1 ^a V. 50%	1 ^a V. Si	1 ^a V. 50%	1 ^a V. Ge	
Interstício de Si							
Split[110]	3,41	3,44	3,43	3,60	3,49	3,66	3,72
Tetra	3,48	3,58	-	3,62	3,81	3,99	3,99
Hexa	3,44	-	3,72	-	-	4,00	4,00
Hexa Desl.	3,43	3,40	3,62	3,40	3,72	-	-
Interstício de Ge							
Split[110]	3,37	3,43	3,36	3,53	3,36	3,52	3,54
Tetra	3,55	3,63	3,69	3,67	3,79	3,90	3,84
Hexa	3,62	-	3,84	-	-	4,00	3,99
Hexa Desl.	3,61	3,58	-	3,57	3,80	-	-

Tabela 9: Todas as E_f (eV) calculadas para Material puro (Si, Ge) e liga 50% e 85% nos interstícios: Split[110], Tetra, Hexa, Hexa-Deslocado.

Na figura 17, vemos os gráficos de densidade de carga para as configurações do Split[110] em Si puro, Ge puro e liga 50%. Notamos o efeito de eletronegatividade nas ligações Si-Ge, pois há um deslocamento de carga na direção do Si, comprovando a sua maior eletronegatividade. Pode-se observar as ligações entre os átomos, especialmente nos dímeros temos uma densidade de carga menor do que as outras ligações, explica-se este fato por termos ligações alongadas de 2% a 5% em relação às ligações do material sem interstício.

Outra observação importante é que não notamos uma diferença de distribuição de carga quando comparamos distribuições, para mesmo interstício, em Si puro e em liga na 1^a vizinhança de Si, também válido para Ge puro e 1^a vizinhança de Ge. Isto é uma possível indicação que a distribuição eletrônica em torno do interstício não é afetada pela 2^a vizinhança indicando que a diferença nas energias de formação nestes casos podem ser explicadas pela diferença da relaxação estrutural da vizinhança. Estas observações também se verificam nas figuras 18 e 19. Para o Hexagonal-Deslocado vemos nas figuras 19(e), 19(f), 19(i), 19(j) a assimetria da distribuição de carga, com relação às figuras 19(a), 19(b), 19(c), 19(d), 19(g), 19(h) que são tipo Hexagonal.

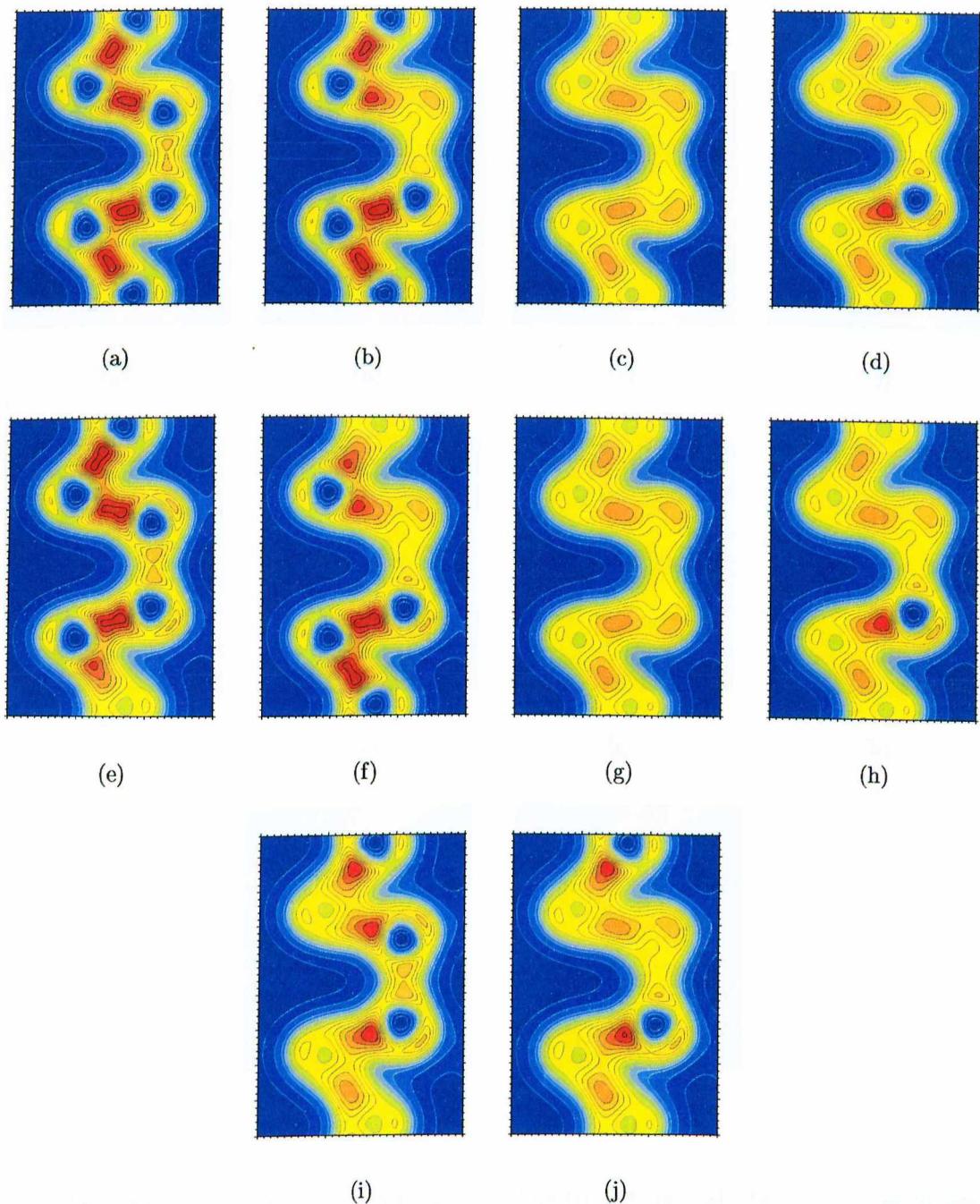


Figura 17: Densidade de carga total para o defeito *Split[110]*: (a) - Interstício(Int.) de Si em Si puro, (b) - Int. de Ge em Si puro, (c) - Int. de Ge em Ge puro, (d) - Int. de Si em Ge puro, (e) - Int. de Si em liga 50% na 1^a vizinhança de Si, (f) - Int. de Ge em liga 50% na 1^a vizinhança de Si, (g) - Int. de Ge em liga 50% na 1^a vizinhança de Ge, (h) - Int. de Si em liga 50% na 1^a vizinhança de Ge, (i) - Int. de Si em liga 50% na 1^a vizinhança 50%, (j) - Int. de Ge em liga 50% na 1^a vizinhança 50%

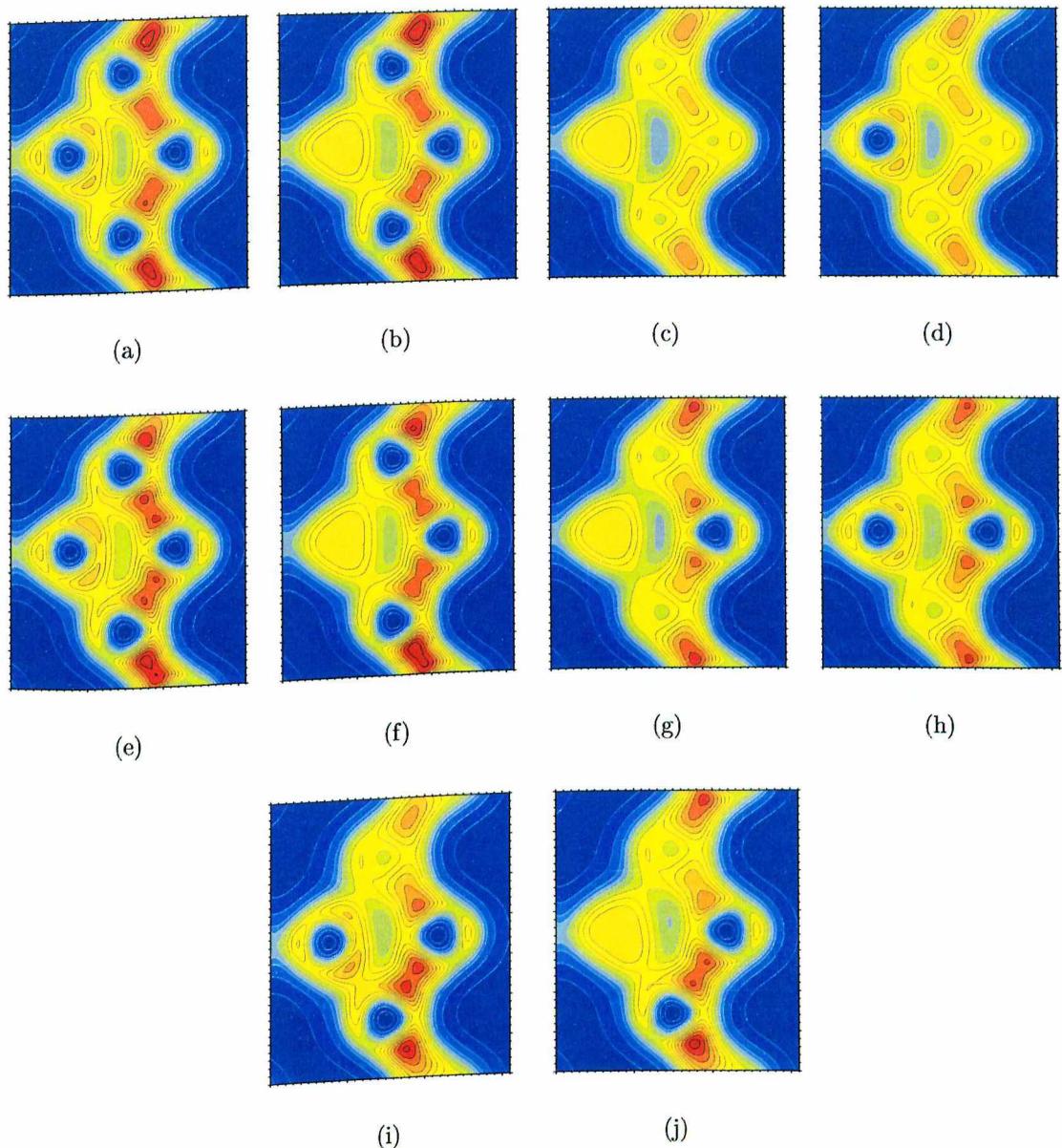


Figura 18: Densidade de carga total para o defeito Tetragonal: (a) - Int. de Si em Si puro, (b) - Int. de Ge em Si puro, (c) - Int. de Ge em Ge puro, (d) - Int. de Si em Ge puro, (e) - Int. de Si em liga 50% na 1^a vizinhança de Si, (f) - Int. de Ge em liga 50% puro, (g) - Int. de Ge em liga 50% na 1^a vizinhança de Ge, (h) - Int. na 1^a vizinhança de Ge , (i) - Int. de Si em liga 50% na 1^a vizinhança de Si em liga 50% na 1^a vizinhança 50%, (j) - Int. de Ge em liga 50% na 1^a vizinhança 50%

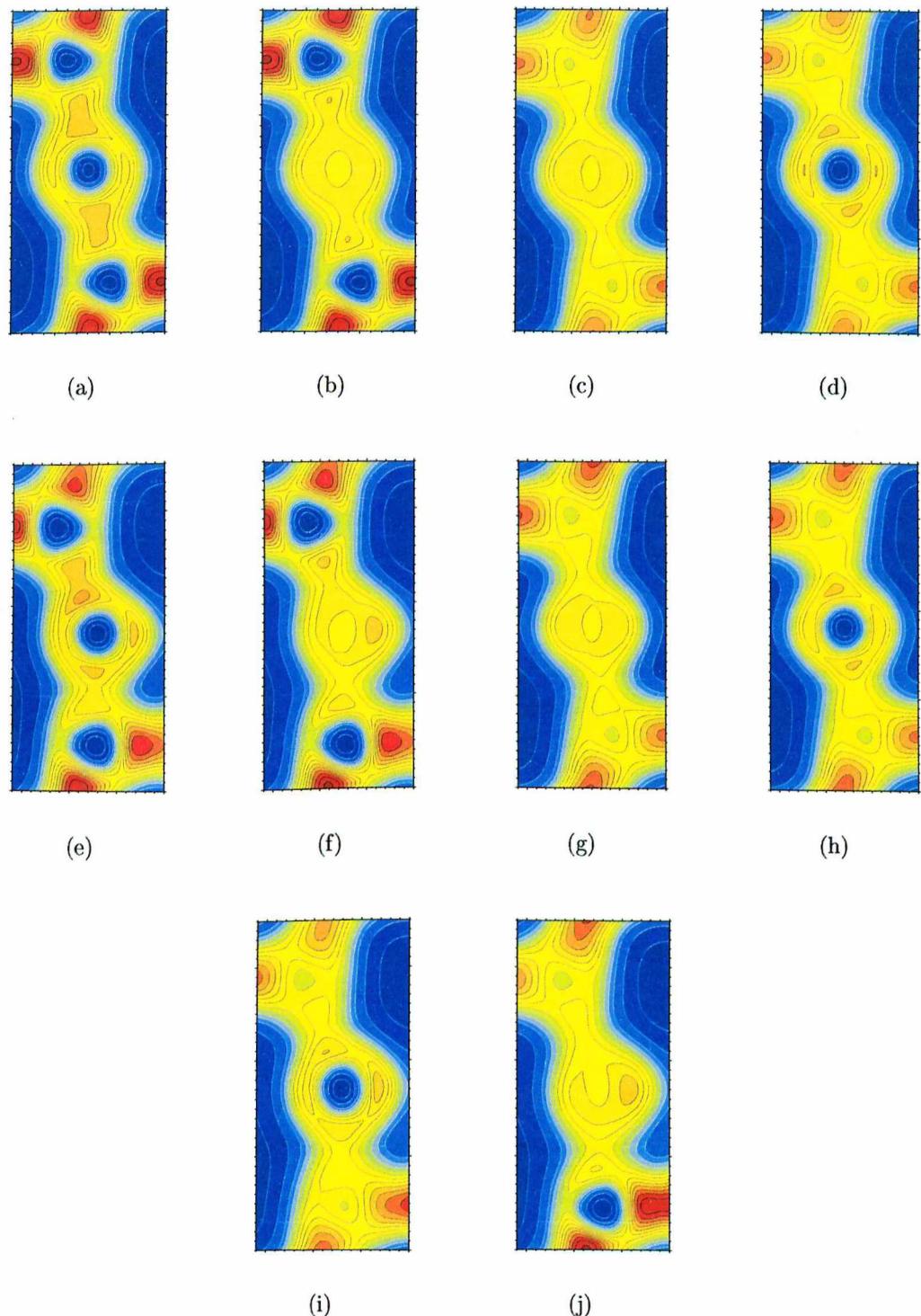


Figura 19: Densidade de carga total para o defeito Hexagonal: (a) - Int. de Si em Si Puro, (b) - Int. de Ge em Si Puro, (c) - Int. de Ge em Ge puro, (d) - Int. de Si em Ge Puro, (e) - Int. de Si em liga 50% na 1^a vizinhança de Si, (f) - Int. de Ge em liga 50% na 1^a vizinhança de Si, (g) - Int. de Ge em liga 50% na 1^a vizinhança de Ge, (h) - Int. de Si em liga 50% na 1^a vizinhança de Ge, (i) - Int. de Si em liga 50% na 1^a vizinhança 50%, (j) - Int. de Ge em liga 50% na 1^a vizinhança 50%

4 Conclusão

Utilizando cálculos de primeiros princípios, nós examinamos a estabilidade energética, a geometria de equilíbrio e a estrutura eletrônica para os auto-interstícios mais estáveis em Ge e a estabilidade energética para os auto-interstícios mais estáveis na liga Si_xGe_{1-x} nas concentrações de 50% e 85% de Si.

Para o estudo de Ge nós encontramos que o defeito Split[110] é a estrutura energeticamente mais estável que os defeitos Tetragonal e Hexagonal por uma diferença de 0,29 eV e 0,44 eV¹ respectivamente. Em contraste com outro trabalho teórico [45], nós encontramos que as E_f para os *Al*s em Ge são maiores quando comparadas com os mesmos defeitos em Si.

O defeito estrutural FFCD, que dá origem a uma configuração tipo auto-intersticial, é uma estrutura energeticamente mais favorável do que o Split[110] em 0,76 e 0,73 eV no Si e no Ge, respectivamente. Já a estrutura Hexagonal-Deslocado ocorre no Si, ocasionando uma queda da E_f de 0,01 eV quando comparada com o defeito Hexagonal. Porém, a estrutura Hexagonal-Deslocado não ocorre no Ge.

Os cálculos das energias de ionização para o Split[110] indicaram que o nível (+/0) é ressonante com a banda de valência: 0,08 eV abaixo da VBM, e o nível (0/-) está 0,37 eV acima da VBM. Estes resultados estão em desacordo com que foi encontrado em um recente experimento [48]. Posteriormente a publicação [48], o mesmo grupo experimental mostrou que não é possível identificar o nível introduzido próximo da CBM como doador ou aceitador [49].

Na análise da liga Si_xGe_{1-x} , inicialmente calculamos os interstícios em material puro, sendo o interstício de tipo atômico diferente do material, notamos que no defeito Split[110] de Ge no Si tem menor E_f , 0,04 eV mais baixa que o Split[110] de Si em Si. Em concordância com este fato, todos os Split[110] calculados na liga (nas duas concentrações: $x=0,50$ e $0,85$) com interstícios de Ge possuem E_f mais baixa que o interstício de Si

¹Para cálculo em super-célula com 128 átomos e $E_{cut}=16$ Ry

quando comparados na mesma posição e concentração da liga.

Na liga para todos os Split[110] examinados, temos que o Split[110] de Ge em primeira vizinhança mista (vizinhança com 50% de Si e 50% de Ge) tem a menor E_f , que é de 3,36 eV, atribuímos esta baixa E_f (quando comparada a outros Split[110]) à uma possível relaxação mais favorável devido à assimetria na 1^a vizinhança.

Ao considerarmos os demais arranjos intersticiais, constatamos a não formação do FFCD nas posições da liga estudadas. O Hexagonal-Deslocado passa a ser a configuração mais estável ($E_f=3,40$ eV) para o interstício de Si em 1^a vizinhança de Si nas duas concentrações examinadas. Esta mudança pode ser atribuída ao aumento do parâmetro de rede do Si para a liga, beneficiando o Hexagonal-Deslocado. O Hexagonal-Deslocado não forma em 1^a vizinhança de Ge, reforçando o fato que o Hexagonal-Deslocado não forma em Ge puro. Este ainda forma em 1^a vizinhança 50%, mas a presença de Ge na 1^a vizinhança aumenta a E_f do Hexagonal-Deslocado.

Finalmente, ao considerarmos todos os defeitos nas duas concentrações estudadas da liga Si_xGe_{1-x} , o Split[110] de Ge em 1^a vizinhança 50% apresenta a menor energia de formação, 3,36 eV, seguido do Hexagonal-Deslocado de Si em 1^a vizinhança de Si com E_f igual a 3,40 eV.

***ANEXO A – Trabalho aceito para publicação
(15/09/2004) na revista Physical
Review B***

A.1 Abstract

The electronic and structural properties of self-interstitial and self-interstitial-related defects in Ge have been investigated by first-principles calculations. In accordance with previous works we find that the Split[110] structure is the most stable energetically, among the self-interstitial defects in Ge. However, in disagreement with previous calculations, we find that the formation energy of the Split[110] self-interstitial in Ge is larger than the formation energy of the same defect in Si. Our results differ from previous ones because our calculations are better converged with respect to Brillouin zone sampling. Concerning charged defects, we find that the (+/0) ionization level of the Split[110] self-interstitial in Ge is placed at 0.08 eV below the valence band minimum (VBM), while the (0/-) level is located at 0.37 eV above the VBM. Also, we find that a self-interstitial-related defect, called four-fold coordinated defect, is stable in Ge with a formation energy of 2.82 eV.

A.2 Introduction

Among the intrinsic point defects, the self-interstitials, vacancies and Frenkel pairs are considered the most important ones. There are several ways to create intrinsic point defects in solid materials, during the growth process, by ion implantation, plasma etching, and by electron irradiation. These point defects play an important role in the electrical properties, self-diffusion and dopant diffusion processes in semiconductor materials. Since Si dominates the microelectronic industry, the electronic and structural properties of intrinsic defects in this material have attracted the majority of experimental as well as theoretical studies.

However, nowadays considerable interest exists also in the SiGe alloys, because this material has been successfully applied in electronic and photonic devices. Indeed, there are numerous experimental and theoretical works addressing the electronic and structural properties of intrinsic defects in SiGe alloys. Griglione *et al.* [53] performed an experimental investigation of the Ge diffusion in $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}$ quantum wells, similarly Zangenberg *et al.* [12] studied the Ge diffusion in the $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ alloys, as a function of the alloy concentration (x). From the theoretical point of view, vacancies and vacancy mediated Ge diffusion in SiGe alloys have been investigated by *ab initio* calculations [13, 16]. And recently, we have performed an *ab initio* study on the formation of extended defects and their interaction with vacancies in SiGe alloys [17]. As expected, the physical properties of SiGe alloys mimic the properties of pure Si and pure Ge, in the Si-rich and Ge-rich limits, respectively. Thus, in order to understand the properties of intrinsic defects in SiGe, it is important to comprehend their properties in both materials, Si and Ge. However, differently from Si, there are quite few experimental as well as theoretical works related to intrinsic defects in Ge.

Haesslein *et al.* [48] identified, by means of perturbed angular spectroscopy (PAC), two point defects produced by electron irradiation in Ge. They found that one of these defects, lying 0.20 eV above the valence band maximum (VBM), was the mono-vacancy acceptor state. The other one, lying 0.04 eV below the conduction band maximum (CBM), was initially tentatively assigned as a donor state for the self-interstitials (SIs). However, according to first-principles calculations [45, 54], the SI defect in Ge introduces an *acceptor* level near the CBM. This theoretical finding was the motivation for further PAC investigations [49], in which it was shown that it is not possible, experimentally, to distinguish if the level introduced by the SI defect near the CBM is actually an acceptor or a donor state.

In addition, Ehrhart and Zillgen [55] verified a high concentration of Frenkel pairs, also created by electron irradiation in Ge. Fazzio *et al.* [56] performed an *ab initio* investigation of the electronic and structural properties of vacancies in Ge. While, recently, Janotti *et al.* [46] and Silva *et al.* [45, 54] investigated, using *ab initio* calculations, the SIs in Ge. They considered, for the SIs, the structural models which had been previously proposed for Si [42]. Similarly to Si, the Split[110] structure in Ge has the lowest formation energy. However, Silva *et al.* [45] indicated that the formation energy of SIs for Ge is “much smaller than for Si”. As far as ionization levels are concerned, they calculated [45, 54] a donor state at 0.07 eV above the VBM, and an acceptor state at $\text{VBM} + 0.31$ eV (already mentioned in the last paragraph).

Recently, a new structural arrangement, which is energetically stable, has been proposed for SI in Si [51], it has been called the “displaced hexagonal”. Also, a self-interstitial-related defect, called four-fold coordinated defect (FFCD) [50, 51, 57], has been proposed recently. The FFCD is formed by a single vacancy and a SI, where the defect exhibits a perfect four-fold coordination. Total energy results indicate that the FFCD has a small formation energy in Si. However, the FFCD has not been identified experimentally. Furthermore, to our knowledge, there are no *ab initio* investigation of the FFCD and the “displaced hexagonal” intrinsic point defects in Ge. It is worth to point out that the FFCD can not be considered just as a kind of self-interstitial defect, since the number of atoms is conserved in the FFCD, and the SI defect involves an excess of one atom [57].

In this paper, we report a *first principles* investigation of the SI defect in Ge. We have considered the Split[110], Hexagonal, Tetrahedral, and the “displaced hexagonal” models. We also investigated the FFCD defect in Ge. The equilibrium geometries of the FFCD and the Split[110] structures have been detailed. For the Split[110] model, we have calculated the position of the (+/0) and (0/−) ionizations levels, and compared with experimental results [48, 49].

A.3 Theoretical Approach

The calculations were performed in the framework of the density function theory [21], within the local density approximation, by using the Ceperley–Alder correlation [25] as parameterized by Perdew and Zunger [26]. The electron–ion interaction was treated by using norm-conserving pseudopotentials [60]. The wave functions were expanded in a plane wave basis with energy cutoff (E_{cut}) up to 16 Ry. The Brillouin zone (BZ) was mapped by using up to 14 special k points [58]. To simulate the self-interstitial defects, we used periodic supercells of 64 and 128 atoms. To obtain the equilibrium geometry, the atoms were relaxed within a force convergence criterion of 25 meV/Å.

A.4 Results and Discussions

In order to find out the energetically most stable structure for the neutral Ge SI defect, we have initially examined three different atomic arrangements, viz: Split[110] [shown in Fig. 20(a)], Tetrahedral, and Hexagonal. Our calculated formation energies, summarized in Table 10, indicate that the Split[110] model is the energetically most favorable. This

result is in accordance with previous theoretical works [45, 46, 54]. Similar results have been verified for SI defects in Si, namely the Split[110] configuration also exhibits the lowest formation energy [42, 51].

It is important to note that, if we consider only the Γ point for the BZ integration, the formation energy of the Split[110] structure in Ge is lower than the same defect structure in Si [45, 46, 54]. Using a supercell with 128 atoms, $E_{cut} = 12$ Ry, and the Γ point for the BZ integration, we obtained a formation energy of 2.34 eV for the Split[110] defect in Si, which is 0.43 eV higher than the formation energy of the same defect in Ge. On the other hand, improving the BZ sampling, by increasing the number of special k -points (up to fourteen), we find that the formation energy of the Ge SI defect is higher than the formation energy of the Si SI defect. For instance, the formation energy of the Split[110] arrangement in Ge is 3.55 eV (128 atoms, 4 special k -points and $E_{cut} = 12$ Ry, see Table 10), meanwhile for Si (using the same calculation procedure) we find a formation energy of 3.49 eV. Thus we can state that, in contrast with previous theoretical investigations [45, 46, 54], the formation energy of the SI defects in Ge is higher than the same defects in Si. Such disagreement is due to an inappropriate BZ sampling by using only the Γ point.

Recently, Mushadani and Needs [51] performed a very comprehensive theoretical study addressing the intrinsic point defects in Si. They find a “Displaced Hexagonal” structure, where the interstitial Si atom moves outward from the hexagonal site by 0.48 Å, which is 0.03 eV lower in energy with respect to the (perfect) Hexagonal configuration. Using a supercell with 128 atoms, $E_{cut} = 12$ Ry, and four special k -points for the BZ integration, we also obtained the “Displaced Hexagonal” arrangement in Si. We find a formation energy 0.02 eV lower than the Hexagonal configuration, and the interstitial Si atom is displaced by 0.29 Å from the hexagonal ring toward the Tetrahedral site. However, we do not find any energetically stable position, for the Ge SI atom, between the Tetrahedral and Hexagonal sites. That is, the “Displaced Hexagonal” structure is not expected to occur in Ge.

The FFCD, shown in Fig. 20(b), has been proposed as an energetically stable structure in Si [50, 51, 57, 59]. This point defect, formed by an self-interstitial–vacancy pair, has a relatively small formation energy. Mushadani and Needs obtained a formation energy of 2.80 eV for the FFCD, in agreement with previous calculations by Goedecker et al. [50], who obtained 2.34 eV. We have also calculated the FFCD in Si, and we obtained a formation energy of 2.73 eV. More importantly, we find that the FFCD is also stable in Ge, with a formation energy of 2.82 eV. To our knowledge, it is the first *ab initio* calculation

of this defect in Ge. The equilibrium geometry of the FFCD in Ge is summarized in Fig. 20(b) and Table 11. The C Ge–Ge bond is compressed by 5 % compared with the bond length of the Ge bulk (2.39 Å), while the $A1$ and $A2$ bonds are stretched by 8 %. Furthermore, the calculated total charge density, depicted in Fig. 20(d), indicates an increase (reduction) of the electronic concentration along the C ($A1$ and $A2$) bond(s).

atoms/supercell	128	128	128	64	64
BZ sampling	$1k$ (Γ)	$4k$	$4k$	$14k$	$14k$
E_{cut}	12 Ry	12 Ry	16 Ry	12 Ry	16 Ry
Split[110]	1.91	3.55	3.55	3.58	3.54
Tetrahedral	2.29	3.85	3.84	3.85	3.84
Hexagonal	2.49	3.99	3.99	3.99	4.00

Tabela 10: Formation energies (in eV) of the self-interstitial defects in Ge, as a function of the number of atoms in the supercell, number of special k -points, and energy cutoff.

Having established that the Split[110] model corresponds to the most probable structure for the self-interstitial defects in Ge, we summarize its equilibrium geometry in Fig. 20(a) and Table 12. We have considered two different calculation procedures, viz: (a) $E_{cut} = 12$ Ry and the Γ -point for the BZ integration, and (b) $E_{cut} = 16$ Ry and four special k -points for the BZ integration. Using the calculation procedure (a), we find: (i) The equilibrium bond length of the Ge-dimer, aligned along the [110] direction [D in Fig. 20(a)], is equal to 2.54 Å, corresponding to a bond stretch of 6 % compared with the bond length of the Ge bulk. (ii) The bond lengths $D1 - D4$ (neighboring the Ge-dimer) are all identical, and also with the same value as the Ge-dimer bond length (D). (iii) A , B , and C Ge–Ge bonds are slightly compressed/stretched within a range of 0.02 Å, compared with the Ge–Ge bond length in the perfect crystal. These results compare very well with those obtained by Silva *et al.* [45]. On the other hand, using the calculation procedure (b), we obtained a different picture for the equilibrium geometry: (i) The Ge-dimer is stretched by 5 % (2.51 Å), while (ii) the neighboring Ge–Ge bond lengths ($D1 - D4$) are equal to 2.55 Å. (iii) The Ge–Ge bond length A (B) is compressed (stretched) by 0.04 Å (0.04 Å), compared with the bond length of the Ge bulk. Identical results were obtained for $E_{cut} = 12$ Ry.

Figure 20(c) depicts the total charge density along the Ge-dimer of the Split[110] structure. The Ge-dimer exhibits a covalent character, with a slightly reduced charge density along the Ge–Ge bond, which is attributed to the increase of the Ge–Ge dimer bond length.

Concerning the properties of charged defects, we calculated the ionization energies of

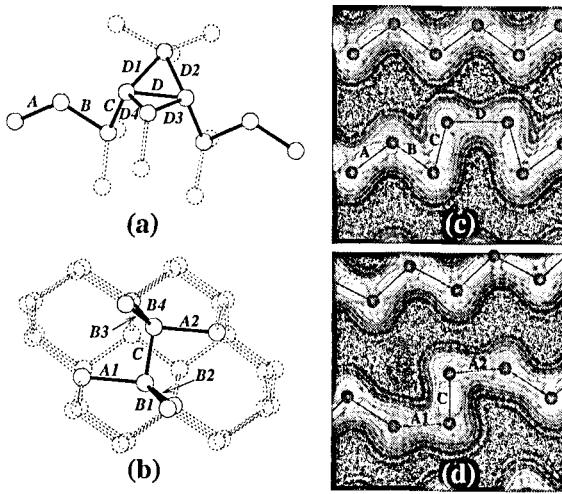


Figura 20: Structural models and the total charge densities for the self-interstitial defects in Ge, (a)/(c) Split[110], and (b)/(d) FFCD.

$$\frac{A1 - A2}{2.57} \quad \frac{B1 - B4}{2.41} \quad \frac{C}{2.27}$$

Tabela 11: Equilibrium geometry of the FFCD in Ge. The bonds, A_i , B_i and C are shown in Fig. 1(b). The calculations were performed using a supercell with 128 atoms and $E_{cut} = 16$ Ry. The bond lengths are in Å.

the Ge SI defect. The formation energies, considering three charge states (q): -1 , 0 and $+1$, were calculated using the procedure described in Ref. [47]. We find that the average potentials, \bar{V}_D and \bar{V}_H [see eq. (8) of Ref. [47]], are aligned within an energy range of 0.02 eV in the bulk like region of the defect-containing supercell. Figure 21 illustrates our calculated formation energies. The ionization levels, with respect to the Ge bulk valence band maximum (VBM), correspond to the electronic chemical potential where the formation energies of two different charge states become equal [47]. We find that the $(+/0)$ level is placed at 0.08 eV below the VBM, i.e., resonant in the valence band of bulk Ge, and the $(0/-)$ ionization level is located at 0.37 eV above the VBM. Meanwhile, Silva *et al.* [45] find the $(+/0)$ level near the VBM ($VBM + 0.07$ eV), and the $(0/-)$ level 0.31 eV above the VBM. Recent experimental investigations [48, 49] verified a level, for

N_k	A	B	C	D	$D1 - D4$
$1 (\Gamma)$	2.39	2.43	2.38	2.54	2.54
4	2.35	2.41	2.37	2.51	2.55

Tabela 12: Equilibrium geometry of the neutral Ge self-interstitial defect in the Split[110] configuration, as a function of the number of special k -points (N_k). The bonds, $A - Di$, are shown in Fig. 1(a). The calculations were performed using a supercell with 128 atoms and $E_{cut} = 16$ Ry. The bond lengths are in Å.

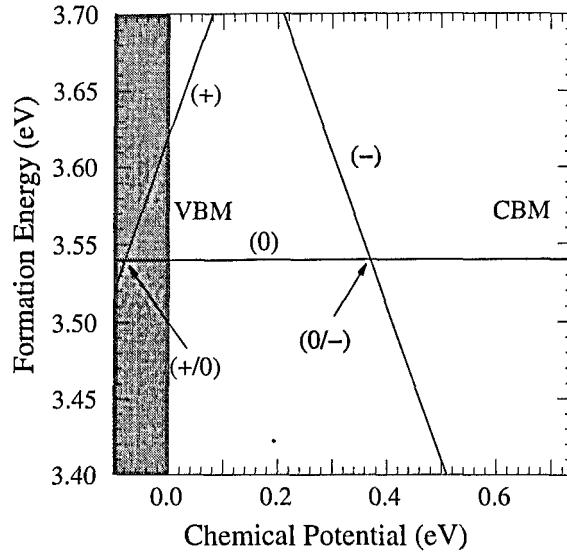


Figura 21: Formation energies of the Split[110] self-interstitial defect in Ge, as a function of the electronic chemical potential. The arrows indicate the $(-/0)$ and $(0/+)$ ionization energies.

the SI defect in Ge, lying 0.04 eV below the CBM of Ge. However, the experiments were no able to distinguish if this level is an acceptor or a donor state. Thus, our calculations, in accordance with Silva *et al.* [45], indicate that the experimentally verified ionization level at 0.04 eV below the CBM is indeed an acceptor state.

Our calculated single particle energy levels, for the neutral Split[110] structure in Ge, reveal that the highest occupied state (HOMO) is placed at 0.04 eV above the VBM. Figure 22(a) shows that the HOMO spreads out along the Ge–Ge bonds, with a strong valence band character. On the other hand, at 0.20 eV below the VBM, namely resonant with the Ge valence band, we find a sigma-like bonding state along the SI defect, as shown in Fig. 22(b). Similar electronic distribution has been obtained by Silva *et. al.* (see Fig. 3(a) of Ref. [45]). At 0.18 eV from the VBM, we find the lowest unoccupied state (LUMO). The electronic distribution of the LUMO is depicted in Fig. 22(c). It is interesting to note that the LUMO is localized on the Ge atoms neighboring the Split[110] SI defect. In contrast, at 0.24 eV from VBM, we find an unoccupied state localized along the Ge–Ge bond of the SI defect, cf Fig. 22(d).

A.5 Conclusion

In summary, using first-principles calculations, we have examined the energetic stability, equilibrium geometry, and the electronic structure of SI defects and SI-related defects

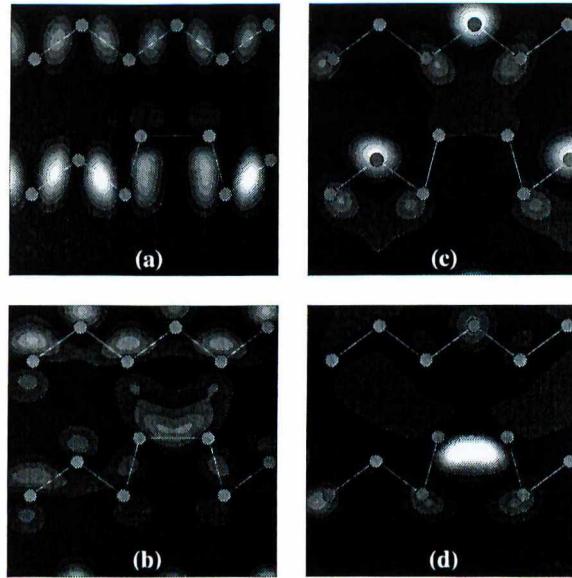


Figura 22: (a) highest occupied electronic state at 0.04 eV above the VBM, (b) occupied electronic state at 0.20 eV below the VBM, (c) lowest unoccupied electronic state at 0.18 eV from VBM, and (d) unoccupied electronic state at 0.24 eV from VBM.

in Ge. We find that the Split[110] SI structure is energetically more stable than the Tetrahedral and Hexagonal models by 0.29 eV and 0.44 eV, respectively. The energetic preference of the Split[110] model has also been verified for SI defects in Si. However, in contrast with previous theoretical works [45], we find that the SI defect formation energy in Ge is higher compared with the same defects in Si. In Ref. [45] the formation energies of 3.20 and 2.29 eV have been reported for SI defects in Si and Ge, respectively. While here we find 3.49 and 3.55 eV for the same defects. Our results differ from previous ones because our calculations are better converged with respect to BZ sampling. It is worth to point out that an accurate determination of intrinsic defects formation energies in Si and Ge is important for the understanding of SiGe alloy properties, for instance, self-diffusion and diffusion of impurities.

The self-interstitial-related FFCD, previously verified in Si, is also energetically stable in Ge. On the other hand, based upon our total energy results, the Displaced Hexagonal structure (also an energetically stable SI defect Si) is not expected to occur in Ge.

The calculated ionization energies, for the Split[110] structure, indicate that the $(+/0)$ level is resonant within the valence band (0.08 eV below the VBM), and the $(0/-)$ ionization level lies 0.37 eV above the VBM. These results, in accordance with Silva *et al.* [45], indicate that the experimentally verified [48, 49] ionization level at 0.04 eV below the CBM is indeed an acceptor state. From our calculated single particle energy levels,

we find that the HOMO exhibits a strong valence band character, and at 0.2 eV below the VBM we find a sigma-like bonding state along the Ge–Ge bond of the SI defect. Similarly, we verified an unoccupied state at 0.24 eV above the VBM strongly localized along the Ge–Ge bond of the SI defect.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work received financial support from the Brazilian agencies CAPES, CNPq, and FAPEMIG, and computer time from CENAPAD–SP.

Referências

- [1] A. H. Wilson, *Proc. Roy. Soc. A* **134**, 279 (1931).
- [2] W. Schottky, *Naturwissenschaften* **26**, 843 (1938).
- [3] F. Seitz, *Physics Today Janeiro*, pag. 22 (1995).
- [4] A. J. Chiquito e F. Lanciotti, *Rev. Bras. Ens. de Fis.* **20**, 309 (1998).
- [5] A. Jiménez , et al., *Appl. Phys. Lett.* **82**, 4827 (2003).
- [6] R. J. Kaplar, et al., *Sol. En. Mat. and Sol. Cells* **69**, 85 (2001).
- [7] D. C. Look, et al., *Mater. Sci. Eng. B* **80**, 383 (2001).
- [8] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond* (Cornell University Press, Ithaca, NY, 1967).
- [9] L. Vegard, *Z. Phys.* **5**, 17 (1921)
- [10] J. C. Aubry, et al., *Phys. Rev. B* **59**, 12872 (1999)
- [11] P. Venezuela, et al., *Phys. Rev. B* **64**, 193202 (2001)
- [12] N. R. Zangenberg, et al., *Phys. Rev. Lett.* **87**, 125901 (2001)
- [13] P. Venezuela, et al., *Phys. Rev. B* **65**, 193306 (2002)
- [14] P. Venezuela, et al., *Comp. Mat. Sci.* **22**, 62 (2001)
- [15] P. Laitinen, et al., *PRL* **89**, 085902 (2002)
- [16] G. M. Dalpian, et al., *Appl. Phys. Lett.* **81**, 3383 (2002)
- [17] R. H. Miwa, P. Venezuela e A. Fazzio, *Phys. Rev. B* **67**, 205317 (2003)
- [18] D. L. Harame, et al., *Appl. Surf. Sci.* **224**, 9 (2004)
- [19] O. G. Schmidt e K. Eberl, *Nature* **410**, March (2001)
- [20] S. H. Wei, et al., *Phys. Rev. B* **42**, 9622 (1990)
- [21] P. Hohenberg e W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).
- [22] W. Kohn e L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).

- [23] D. R. Hartree, *Proc. Cam. Philos. Soc.* **24**, 89 (1928) e V. Fock, *Z. Phys.* **61**, 126 (1930)
- [24] E. Wigner e F. Seitz, *Phys. Rev.* **43**, 804 (1933)
- [25] D. M. Ceperley e D. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 566 (1980).
- [26] J. P. Perdew e A. Zunger, *Phys. Rev. B* **45**, 566 (1980).
- [27] C. Hering, *Phys. Rev.* **57**, 1169 (1940).
- [28] J. C. Philips e L. Kleinman, *Phys. Rev.* **116**, 287 (1959).
- [29] B. J. Austin, C. Heine e L. J. Sham, *Phys. Rev.* **127**, 276 (1962).
- [30] G. B. Bachelet, D. R. Hamann e M. Schlüter, *Phys. Rev. B* **26**, 4199 (1982).
- [31] D. R. Hamann, M. Schlüter e C. Chiang *Phys. Rev. Lett.* **43**, 1494 (1979)
- [32] H. Hellmann, *Einführung in die Quantenchemie* (Deuticke, Wien, 1937), p. 285 e R. P. Feynman, *Phys. Rev.* **56**, 340 (1939)
- [33] J. Ihm, A. Zunger e M. L. Cohen *J. Phys. C: Solid State Phys.* **12**, 4409 (1979)
- [34] L. Nordheim, *Ann. Phys. (Leipzig)* **9**, 607 (1931)
- [35] J. M. Sanches, F. Ducastelle e D. Gratias, *Physica A* **128**, 334 (1984)
- [36] A. Smakula e V. Sils, *Phys. Rev.* **99**, 1737 (1955).
- [37] J. P. Dismukes, L. Ekstrom e R. J. Paff, *J. Phys. Chem.* **68**, 3021 (1964).
- [38] E. Holzschuh, *Phys. Rev. B* **28**, 7346 (1983).
- [39] F. Tekia, M. Ferhat e A. Zaoui, *Physica B* **293**, 183 (2000).
- [40] K. A. Mader, A. Baldereschi, H. V. Kanel, *Sol. State Comm.* **69**, 1123 (1989).
- [41] Physics of Semiconductor Device, 2nd Edition, S. M. Sze, John Wiley & Sons, New York (1981)
- [42] R. J. Needs, *J. Phys.: Condens. Matter* **11**, 10437 (1999).
- [43] P. E. Blöchl, et al., *Phys. Rev. Lett.* **70**, 2435 (1993).
- [44] J. Zhu, et al., *Phys. Rev. B* **54**, 4741 (1996).
- [45] A. J. R. Silva, et al., *Phys. Rev. B* **62**, 9903 (2000).
- [46] A. Janotti, et al., *Physica B* **273-274**, 575-578 (1999).
- [47] T. Matilla e Alex Zunger, *Phys. Rev. B* **58**, 1367 (1998)
- [48] H. Haesslein, R. Sielemann e C. Zistl, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 2626 (1998)
- [49] R. Sielemann, H. Haesslein e C. Zistl, *Physica B* **302-303**, 101 (2001)

- [50] S. Goedecker, T. Deutsch e L. Billard, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 235501 (2002)
- [51] O. K. Al-Mushadani e R. J. Needs, PRB **68**, 235205 (2003)
- [52] G. Theodorou, P. C. Kelires e C. Tserbak, PRB **50**, 18 (355)1994
- [53] Michelle Griglione, et al., *J. Phys. Chem.* **88**, 1366 (2000).
- [54] Antônio J.R. Silva, et al. *Physica B* **302-303**, 364 (2001).
- [55] P. Ehrhart e H. Zillgen, *J. Phys. Chem.* **85**, 3503 (1999).
- [56] A. Fazzio, et al., *Phys. Rev. B* **61**, R2401 (2000).
- [57] F. Cargnoni, C. Gatti, e L. Colombo, *Phys. Rev. B* **57**, 170 (1998)
- [58] J. D. Park e H. J. Monkhorst, *Phys. Rev. B* **16**, 1748 (1977).
- [59] M. Tang, et al., *Phys. Rev. B* **55**, 14279 (1997).
- [60] L. Kleinman e D.M. Bylander, *Phys. Rev. Lett.* **48**, 1425 (1982).