

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA  
INSTITUTO DE FÍSICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

MOM  
530.145  
A662.2  
TES/MEM

**SISBI/UFU**



1000215483

Defeitos Extensos em Semicondutores  
- Discordância Parcial de  $90^\circ$  -

Jeverson Teodoro Arantes Junior

Uberlândia, 2004

Defeitos Extensos em Semicondutores  
- Discordância Parcial de  $90^\circ$  -

*Jeverson Teodoro Arantes Junior*

Defeitos Extensos em Semicondutores  
- Discordância Parcial de  $90^\circ$  -

*Jeverson Teodoro Arantes Junior*

## FICHA CATALOGRÁFICA

---

A662d Arantes Junior, Jeverson Teodoro, 1970 -

Defeitos Extensos em Semicondutores - Discordância Parcial de 90°  
Jeverson Teodoro Arantes Junior. - Uberlândia, 2004.

112p.: il.

Orientador: Tomé Mauro Schmidt.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia,  
Programa de Pós-Graduação em Física.

Inclui bibliografia.

1. Mecânica quântica-Teses. 2. Simulação (Computadores)-Teses.  
3. Semicondutores - Teses. 4. Física - Teses. I. Schmidt, Tomé Mauro.  
II. Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação  
em Física. III. Título.

CDU: 530.145 (043.3)

---

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA  
INSTITUTO DE FÍSICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

**Defeitos Extensos em Semicondutores  
- Discordância Parcial de  $90^\circ$  -**

Jeverson Teodoro Arantes Junior

Orientador: Prof. Dr. Tomé Mauro Schmidt

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Uberlândia, em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do grau de Mestre em Física.

Uberlândia, MG, Brasil  
2004

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA  
INSTITUTO DE FÍSICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

A COMISSÃO EXAMINADORA, ABAIXO ASSINADA, APROVA A  
DISSERTAÇÃO

**DEFEITOS EXTENSOS EM SEMICONDUTORES  
- DISCORDÂNCIA PARCIAL DE 90° -**

ELABORADA POR  
JEVERSON TEODORO ARANTES JUNIOR

COMO REQUISITO PARCIAL PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE  
MESTRE EM FÍSICA

COMISSÃO EXAMINADORA:

\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Tomé Mauro Schmidt - Orientador

\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Alexandre Marleta - UFU

\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Alex Antonelli - UNICAMP

Uberlândia, fevereiro de 2004.

*Dedico esta dissertação*

*A meu filho João Lucas Arantes Brito.*

*A minha esposa Adrienne Marlise Mendes Brito.*

*A meus pais e meus irmãos, pelo total apoio e por  
sempre incentivar-me na busca de  
meus objetivos.*

## AGRADECIMENTOS

Ao Professor Tomé M. Schmidt pela amizade, paciência e orientação responsável, apontando as falhas e sugerindo caminhos a seguir.

Ao prof. Roberto Hiroki por sua ajuda no processo inicial deste trabalho.

Aos vários professores que tive nesses vários anos de estudo, pela formação acadêmica e pelo exemplo profissional.

A todos do grupo de estrutura eletrônica, pela amizade e apoio.

Ao Prof. José Luis e ao Ricardo Kagimura por fornecerem-me os arquivos em L<sup>A</sup>T<sub>E</sub>X e ensinar-me a utilizá-los.

Aos vários amigos e colegas pelos momentos de distração .

Ao prof. Adalberto Fazzio do IF-USP pelo incentivo e discussões sobre o trabalho e pelos longos churrascos em sua casa.

Ao prof. José Roque do IF-USP por me ensinar a parte técnica do programa utilizado para os cálculos com pseudopotenciais ultrasuaves.

Aos colegas do Instituto de Física da USP, pela acolhida e amizade.

A Capes pelo apoio financeiro durante a realização deste trabalho.

Enfim, a todos que, de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.



## RESUMO

No presente trabalho, investigamos propriedades eletrônicas, estruturais e energias de formação de discordâncias parciais de  $90^\circ$  com suas reconstruções em silício [111]. Os cálculos foram feitos através de métodos de primeiros princípios, baseados na teoria do funcional da densidade com aproximação local (LDA) para o termo de exchange utilizando a correlação de Ceperley-Alder parametrizada por Perdew e Zunger e gradientes generalizados (GGA). A interação elétron-íon foi descrita utilizando pseudopotenciais de norma conservada descrito por Bachelet-Hamman-Schlüter (BHS) na forma de Kleinman-Bylander e também pseudo potencias ultrasuaves descritos por Vanderbilt.

Encontramos uma estrutura não reconstruída cuja energia é de  $0.57 \text{ (eV/\AA)}$ . No entanto, o núcleo da discordância encontra-se entre planos [111] muito próximos, podendo reconstruir-se facilmente. Esta reconstrução é conhecida como Single Period (SP), que baixa a energia de  $0.13 \text{ (eV/\AA)}$  em relação à não reconstrução. Através da introdução de degraus em cada sítio da rede ao longo da linha da discordância, temos a reconstrução Double Period (DP), que baixa a energia de  $0.1 \text{ (eV/\AA)}$  em relação à SP, sendo portanto, a mais estável.

Funcionando como uma armadilha para impurezas, a discordância possui uma componente estrutural relacionada com os campos de tensões no núcleo e fora dele que interage com as tensões produzidas pela impureza. Estas interações afetam propriedades de transporte de portadores. Neste contexto, estudamos Ge e As substitucionais e vacâncias na presença da discordância com reconstrução SP. Para o As substitucional e a vacância, observamos uma diferença de energia, para um sítio longe e outro no núcleo da discordância, de  $0.26 \text{ eV}$  e  $0.98 \text{ eV}$  respectivamente, a favor da posição no núcleo. Entretanto, o Ge substitucional, não apresentou preferência em relação a um sítio longe e outro no núcleo do defeito extenso.

Como conclusão deste trabalho, fizemos um estudo comparativo entre as aproximações LDA (GGA) para as reconstruções SP e DP, calculando sistematicamente a interação da vacâncias na reconstruções, mostrando que o sítio mais estável para a vacância na DP não se encontra no núcleo da discordância, mas acima deste. Sendo  $0.31 \text{ eV}$  energeticamente mais favorável que no núcleo.

## ABSTRACT

In the present work we investigate electronic and structural properties of a  $90^\circ$  partial dislocation in Si [111]. The calculations were made with first-principles methods based on Density Functional Theory (DFT) with the local density approximation (LDA) as stated by Ceperley and Alder and parametrized by Perdew and Zunger and generalized gradients (GGA). The electron-ion interaction were described using norm-conserving pseudopotentials by Bachelet-Hamman-Schlüter (BHS) in the Kleinman-Bylander form and ultrasoft pseudopotentials based on Vanderbilt development.

In Silicon, as well as in other zinc-blende semiconductors, dislocations generally belong to the [111] glide plane, lying along the [110] directions, that is the most closely-packed plane for silicon, leading to reconstructions. However, for a structure without reconstruction, our calculation indicate one energy formation of  $0.57$  (eV/Å), which reconstructs with an energy gain of  $0.13$  (eV/Å) and is identified by single period (SP) reconstruction. Inserting alternating kinks in the core of it, we have a double period (DP) reconstruction that lower the energy of the system by  $0.1$  (eV/Å) related to SP, being the most stable reconstruction.

Acting as sources and sinks for point defects, the dislocation structural component is related primarily with the strain and stress field inside and outside the core that interacts with stress field caused by impurities. These interactions have important effects on transport properties of carries. In this way, we study Ge and As substitutional and vacancy in the presence of a silicon  $90^\circ$  partial dislocation. For As substitutional and a vacancy in a SP reconstruction we observe an energy difference, for one site far from the core and one inside the core, of  $0.26$  eV and  $0.98$  eV respectively in favor of a site in the core. Although for Ge substitutional no preference were observed.

Concluding, we did a comparative study between LDA (GGA) approximation with norm-conserving (ultrasoft) pseudopotential for SP and DP reconstructions in a  $90^\circ$  partial dislocation. Now, using an ultrasoft pseudopotential and GGA, we did a systematic study of a vacancy in both reconstructions. This shows that for DP, the most energetically site is not in the core, but above it with an energy difference of the  $0.31$  eV related to the most energetically favorable site in the core.

# Sumário

Resumo	i
Abstract	iii
Lista de Figuras	vii
Lista de Tabelas	ix
1 Introdução	1
2 Metodologia	5
2.1 Introdução . . . . .	5
2.2 Procedimentos Teóricos . . . . .	7
2.2.1 Introdução . . . . .	7
2.2.2 A Aproximação de Born-Oppenheimer . . . . .	9
2.2.3 Produto de Hartree, Aproximação de Hartree-Fock . . . . .	10
2.2.4 A Teoria do Funcional da Densidade . . . . .	13
2.2.5 As Equações de Kohn-Sham . . . . .	18
2.2.6 A Teoria do Pseudopotencial . . . . .	22
3 Si Cristalino Puro	31
4 Discordância em Silício [111]	35
4.1 Introdução . . . . .	35
4.2 Origens da Discordância . . . . .	36

4.3	Construção da Célula Unitária . . . . .	38
4.3.1	Vetor de Burgers . . . . .	38
4.3.2	Discordâncias Parciais . . . . .	40
4.3.3	A Geometria da Célula Unitária . . . . .	43
4.4	Discordância sem Reconstrução . . . . .	44
4.5	Reconstrução SP . . . . .	48
4.6	Reconstrução DP . . . . .	54
5	<b>Defeitos Pontuais na Presença de Discordância em Si [111]</b>	<b>61</b>
5.1	Introdução . . . . .	61
5.2	Átomos Substitucionais . . . . .	63
5.2.1	Arsênio Substitucional . . . . .	65
5.2.2	Germanio Substitucional . . . . .	71
5.3	Vacância . . . . .	75
6	<b>Conclusões</b>	<b>85</b>
	<b>Bibliografia</b>	<b>87</b>

# Lista de Figuras

2.1	Pseudopotencial iônico para as funções de valência s, p e d do Si de acordo com a teoria de Hamann, Schlüter e Chiang. . . . .	27
2.2	Função de onda radial <i>all electron</i> (linhas pontilhadas) e pseudofunções de onda (linhas cheias) para os orbitais s, p e d do Si de acordo com a teoria de Hamann, Schlüter e Chiang. . . . .	27
2.3	Derivada logarítma para o átomo de Si com $l = 2$ , de acordo com a teoria de Hamann, Schlüter e Chiang. . . . .	28
3.1	Murnaghan fit para a célula unitária de Si com 2 átomos na base.	31
3.2	Estrutura de bandas para a célula unitária de Si com 2 átomos na base. . . . .	32
3.3	Murnaghan fit para a célula unitária de Si com 24 átomos na base.	33
3.4	Célula cristalina unitária de Si com 192 átomos na base. . . . .	34
4.1	Circuito de Burgers. . . . .	38
4.2	Estruturas Shuffle e Glide dos planos cristalográficos do diamante.	41
4.3	Vista superior da célula de Si com a discordância sem reconstrução.	44
4.4	Célula unitária de Si com a discordância sem reconstrução. . . .	45
4.5	Densidade total de carga da célula de Si sem reconstrução. . . .	46
4.6	Vista frontal do núcleo da célula de Si com reconstrução SP. . . .	48
4.7	Potencial eletrostático da reconstrução SP, integrado no plano xy.	50
4.8	Desdobramento dos níveis da reconstrução SP no ponto $\Gamma$ . . . .	51
4.9	Densidade de carga do Si com reconstrução SP. . . . .	52
4.10	Célula unitária do Si com a discordância na reconstrução SP. . .	53

4.11	Comparação das energias de formação das diferentes reconstruções da discordância em Si. . . . .	54
4.12	Célula unitária do Si com a discordância na reconstrução DP. . .	55
4.13	Vista lateral e parcial da célula unitária de Si em torno do núcleo da reconstrução DP. . . . .	56
4.14	Densidade de carga total integrada no plano xy . . . . .	57
4.15	Densidade de carga do Si com reconstrução DP. . . . .	58
4.16	Desdobramento dos níveis das reconstruções SP e DP no ponto $\Gamma$ . . . . .	59
5.1	Posições calculadas para o As substitucional no núcleo da reconstrução SP. . . . .	65
5.2	Densidade de carga total para o As substitucional fora e no núcleo da reconstrução SP. . . . .	66
5.3	Densidade de carga total integrada no plano xy para o As substitucional . . . . .	68
5.4	Desdobramento dos níveis, no ponto $\Gamma$ , para o As substitucional . . . . .	69
5.5	Densidade de carga do HOMO para o As substitucional na reconstrução SP. . . . .	69
5.6	Densidade de carga total para o Ge substitucional . . . . .	72
5.7	Densidade de carga total integrada no plano xy para o Ge substitucional . . . . .	73
5.8	Vista superior do dipolo de discordâncias da célula unitária de Si nas reconstruções SP e DP. . . . .	76
5.9	Comparação da energia de formação, das reconstruções, entre as aproximações LDA e GGA. . . . .	78
5.10	Níveis do ponto $\Gamma$ para o cristal e reconstruções SP(s) e DP (GGA) . . . . .	79
5.11	Níveis do ponto $\Gamma$ com a vacância na reconstrução SP (GGA) . . . . .	81
5.12	Níveis do ponto $\Gamma$ com a vacância na reconstrução DP . . . . .	82

# Lista de Tabelas

4.1	Distâncias de ligações em torno do núcleo da discordância na reconstrução SP. . . . .	49
4.2	Distâncias de ligações em torno do núcleo da discordância na reconstrução DP. . . . .	56
5.1	Energia de segregação para o As substitucional na reconstrução SP. . . . .	66
5.2	Distâncias de ligações em torno do núcleo da discordância na reconstrução SP, para o As substitucional. . . . .	67
5.3	Energia de segregação para o Ge substitucional na reconstrução SP. . . . .	71
5.4	Distâncias de ligações em torno do núcleo da discordância na reconstrução SP, para o Ge substitucional. . . . .	71
5.5	Distâncias de ligações em torno do núcleo da discordância na reconstrução SP e DP com aproximação GGA. . . . .	77
5.6	Energias de formação para as reconstruções SP e DP com aproximação GGA. . . . .	78
5.7	Energias de formação da vacância na reconstrução SP. . . . .	80
5.8	Energias de formação da vacância na reconstrução DP (GGA) . . . . .	82

LISTA DE TABELAS

x



# Capítulo 1

## Introdução

A teoria quântica tem provado ser de fundamental importância para o entendimento de uma variedade de fenômenos, incluindo os níveis de energia dos átomos, as ligações covalentes e a diferenciação entre metais e isolantes. Existe muitas razões para acreditar que com o entendimento de um número cada vez maior de fenômenos, a teoria quântica se consolidará cada vez mais. As regras da teoria quântica, ou Hamiltonianas, para cálculos de energia total de sistemas simples de um átomo tornou-se um dos mais poderosos e precisos testes para a teoria, e a base para cálculos de sistemas mais complexos, como uma extensão das Hamiltonianas atômicas.

Alguns momentos pensando, mostrará que quase todas as propriedades físicas estão relacionadas com as energias totais ou com a diferença entre energias totais. Como por exemplo, a constante de equilíbrio da rede de um cristal que é a constante que minimiza a energia total; superfícies e defeitos nos sólidos preferem estruturas que minimizem a energia total. Se energias totais podem ser calculadas, muitas propriedades físicas relacionadas a elas ou a diferença de energias totais também poderão ser determinadas computacionalmente. Como exemplo, para prever a constante de equilíbrio da rede de um cristal, uma série de cálculos de energia total será executada como forma para encontrar uma constante de rede em função deste parâmetro, que pode ser observado no capítulo 3. Cálculos de energia total também são utilizados com sucesso para cálculos de *bulk modulus*<sup>\*</sup>, vibrações da rede, constantes pizoelétricas e temperaturas e pressões de transições de fase.

É comum dizer que a mecânica quântica (MQ) foi inicialmente desen-

---

<sup>\*</sup>O *bulk modulus*, ou módulo de compressibilidade, fornece uma medida da rigidez do cristal ou da energia necessária para produzir uma dada deformação.

volvida para descrever eventos em escala atômica, o que levantaria a questão: "Qual o uso de cálculos de MQ na ciência não relacionados diretamente com eventos de escala atômica?". Desde que nosso mundo é composto e definido pelas interações entre átomos e moléculas, um entendimento detalhado do mundo só se conceberá através do entendimento e compreensão das interações entre átomos e moléculas. Há muitos exemplos de conexões entre os níveis atômicos e macroscópicos sendo utilizados hoje em dia. Mecanismos biológicos no desenvolvimento de novas formas de medicamentos, direcionam para o entendimento das reações. Por sua vez, as formas das drogas são estudadas e conhecidas somente pela descrição quântica das interações atômicas. Há também, vários exemplos da aplicação da mecânica quântica além da escala atômica na ciência dos materiais, mais precisamente nas falhas existentes nos materiais. As falhas ou defeitos nos materiais começam na escala atômica, onde uma ligação é estressada além de seu limite e se rompe. Sendo assim, a teoria quântica determina quando um material começará a possuir falhas. No entanto, o entendimento de propriedades e do comportamento de discordâncias, falhas no material conhecidas como defeitos extensos, vem da teoria clássica da elasticidade, mas, mesmo neste caso, o conhecimento é muito pequeno sobre o núcleo da discordância, precisamente porque esta parte requer um modelamento detalhado da mecânica quântica. Mesmo utilizando a teoria clássica da elasticidade, que pode ser aplicada em uma escala macroscópica, esta relaciona-se com o mundo atômico através da constante elástica, que é um parâmetro da teoria elástica determinada pelo comportamento mecânico-quântico do material.

Discordâncias em silício tem sido largamente estudadas nesta última década [1-5]. Uma importante conclusão no estudo desses defeitos em Si é a segregação dos elementos dopantes para a região do defeito extenso. Isso parece ser um comportamento geral para todos esses sistemas.

Em semicondutores III-V esses defeitos extensos ocorrem em planos perpendiculares à direção (111) [6, 7], onde podem ocorrer também migrações de discordâncias. Também podemos ter discordâncias centradas em planos de átomos tipo III ou no plano dos átomos do grupo V. Ainda temos a possibilidade de discordâncias de 60, 90 ou 30 graus. As de 60° dissociam-se em uma parcial de 90° e uma parcial de 30°. Havendo assim uma complexidade de combinações de defeitos extensos. A segregação de impurezas nesses sistemas pode levar à formação de defeitos pontuais com características diferentes na região de discordância, quando comparado à região de cristal puro.

Defeitos devido à falhas de empilhamento, Stacking Fault (SF), são esperados induzir menos perturbações no sistema quando comparados com dis-

cordâncias. Em cristais de silício dois tipos de SF são identificadas : intrínseca e extrínseca. A primeira ocorre quando a falha no empilhamento é revertida no plano superior à ocorrência da SF. E a 2ª quando o empilhamento é revertido dois planos após a quebra de seqüência do empilhamento. A perturbação nos níveis de energia é da ordem de 0,1 eV, e as relaxações atômicas não passam de 1% [8, 9]. Apesar dessa perturbação não ser grande, recentemente mostraram que há segregação de defeitos pontuais para a região da SF [10], que pode controlar o movimento de discordâncias. Em compostos III-V há um grande número de possíveis SF não equivalentes. Particularmente para os nitretos (GaN, InN e AlN), as diferenças nas energias de formação são menores que 0,1 eV entre os diferentes tipos de SF [11].

Para se esclarecer a plasticidade dos materiais é necessário um entendimento de sua estrutura atômica nos núcleos da discordância. Em particular, o mecanismo microscópico do movimento da discordância está intimamente relacionado com os defeitos que ocorrem na discordância, que por sua vez, estão conectados as camadas simétricas da rede e com a natureza da reconstrução no núcleo da discordância. A plasticidade decorre do fato que sob pressão a discordância pode mover-se dentro do cristal, quebrando e reconstruindo ligações através da propagação de degraus formados pelo defeito extenso. Existe duas formas diferentes para o movimento da discordância: a mais comum é através do plano que contém a linha da discordância e o vetor de Burgers, vetor que expressa a "magnitude" e a "direção" da distorção da rede cristalina; outra forma é o movimento normal ao vetor de Burgers. Este último, é definido como movimento não conservativo porque envolve transporte de massa pela interação com átomos intersticiais ou vacâncias.

A discordância parcial de 90° possui estrutura não reconstruída com seu núcleo formando um zigzag com átomos de silício três vezes coordenados. Nosso estudo concentra-se nesta discordância, verificando suas possíveis reconstruções. Dentre as reconstruções, fizemos um estudo comparativo entre suas estruturas eletrônicas e físicas. A partir daí, verificamos como defeitos pontuais interagem com a discordância parcial de 90° nas suas diferentes reconstruções. Como forma de conclusão do trabalho, verificamos a influência dos efeitos eletrônicos e estruturais no processo de segregação de impurezas para o núcleo da discordância.

Para se entender a estrutura geométrica e eletrônica de um sólido são necessários cálculos de energia total feitos através da mecânica quântica com subsequentes minimizações da energia com relação as coordenadas eletrônicas e nucleares dos átomos envolvidos no sistema. Devido á grande diferença de

massa entre os elétrons e os núcleos e pelo fato das forças que atuam nas partículas serem as mesmas, os elétrons respondem de modo essencial instantaneamente ao movimento dos núcleos. Desta forma os núcleos poderão ser tratados de forma adiabática, levando a separação das coordenadas eletrônicas e nucleares nas funções de onda de muitos corpos, chamada de aproximação de Born-Oppenheimer. Este "princípio adiabático" reduz o problema de muitos corpos para a solução da dinâmica dos elétrons em configurações onde as coordenadas dos núcleos são consideradas congeladas. Mesmo com essa aproximação, o problema de muitos corpos continua de difícil tratamento. Mais simplificações serão introduzidas para permitir que cálculos de energia total possam ser efetuados de maneira eficiente. Entre elas, a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) para modelar as interações elétron-elétron, teoria do pseudopotencial para modelar as interações elétron-íon, supercélulas para modelar sistemas com geometrias não periódicas e técnicas de minimização iterativas para relaxar as coordenadas eletrônicas.

## Capítulo 2

### Metodologia

#### 2.1 Introdução

Se desejamos discutir propriedades de sistemas interagentes, como elétrons em uma molécula ou sólido, é natural considerarmos uma função de onda de muitos elétrons,  $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N)$ , onde  $\vec{r}_i$  indica as coordenadas da  $i$ -ésima partícula. Uma das primeiras aproximações para a função de onda  $\Psi$ , feita por Hartree, utilizava uma função de muitos elétrons como um produto de funções de onda de uma partícula:

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N) = \Phi_1(\vec{r}_1)\Phi_2(\vec{r}_2) \dots \Phi_N(\vec{r}_N). \quad (2.1)$$

Onde cada uma das funções  $\Phi_i(\vec{r}_i)$  satisfazem a equação de Schrödinger de uma partícula com o termo do potencial sendo a média do campo gerado por todos os outros elétrons do sistema, descrito da seguinte forma:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_{ext} + V_i\right]\Psi_i = E_i\Psi_i, \quad (2.2)$$

onde o potencial de Coulomb  $V_i$  é obtido pela equação de Poisson

$$\nabla^2 V_i = 4\pi e^2 \sum_{j=1, j \neq i}^N |\Phi_j|^2, \quad (2.3)$$

sendo  $V_{ext}$  o potencial produzido pelo núcleo. A estatística de Fermi incorporada no sistema, substitui o produto da função de onda por uma função determinante simples, conhecida como aproximação de Hartree-Fock. A inclusão desta estatística aprimorou os cálculos de energia total tornando a aproximação de Hartree-Fock uma ferramenta indispensável para a física molecular. no entanto, sistemas grandes como sólidos continuavam sendo um desafio. Uma alternativa, seria a utilização de uma combinação linear das possíveis configurações. Esta aproximação cujos efeitos de correlação são inseridos no cálculo além de Hartree-Fock recebeu o nome de Interação de Configurações ( Configuration Interaction - CI ). Ela leva em princípio à função de onda exata através da qual muitas propriedades de interesse podem ser calculadas. Esta era uma solução atrativa para a resolução dos problemas de muitos corpos que demandou muito esforço para se chegar aqui. Um explosivo aumento no número de configurações com o aumento do número de elétrons significa, portanto, que somente alguns sistemas com poucos elétrons poderia ser calculado com grande precisão.

Uma nova ferramenta implementada por Thomas em 1927 e por Fermi em 1928, propunha um esquema baseado na densidade dos elétrons do sistema,  $\rho(\vec{r})$ . O esquema de Thomas-Fermi assumia que o movimento dos elétrons não era correlacionado e que a energia cinética correspondente poderia ser descrita por uma aproximação local baseada nos resultados para elétrons livres,  $[\rho(\vec{r})]^{5/3}$ . O potencial do sistema seria determinado pela equação ( 2.3), e admitindo um potencial químico constante levaria á aproximação de Thomas-Fermi para a densidade  $\rho(\vec{r})$ .

Em 1930, Dirac propôs que efeitos de troca fossem incluídos pela incorporação de um termo derivado da densidade de energia de troca de um sistema homogêneo. O uso de uma aproximação para o potencial de troca em adição ao termo Hartree da equação ( 2.2) foi sugerido por Slater em 1951 e por Gáspár em 1954. Gáspár utilizou a aproximação de Dirac para a energia de troca com uma pequena variação para o potencial de troca com a utilização do método variacional. Slater usou um argumento simples para mostrar que o potencial de troca em um sistema com densidade variável poderia ser aproximado por um termo com dependência local aproximadamente  $[\rho(\vec{r})]^{1/3}$  na densidade.

A demonstração de que propriedades do estado fundamental de um sistema de partículas interagentes estariam rigorosamente relacionadas com a densidade eletrônica foi demonstrada por Hohenberg e Kohn em 1964.

## 2.2 Procedimentos Teóricos

### 2.2.1 Introdução

O estudo das propriedades eletrônicas e estruturais de discordâncias, foi realizado através de cálculos de primeiros princípios. Esses são baseados nas leis fundamentais da Mecânica Quântica e usam de aproximações para a resolução da equação de Schrödinger. Assim, o objetivo do presente capítulo é encontrar soluções aproximadas para essa equação, de modo que as propriedades de um sistema quântico qualquer sejam determinadas.

A equação de Schrödinger independente do tempo é dada por  $\mathcal{H}|\Psi\rangle = \varepsilon|\Psi\rangle$ , onde  $\mathcal{H}$  é o operador Hamiltoniano,  $|\Psi\rangle$  é a função de onda e  $\varepsilon$  são os autovalores de energia. A função de onda  $|\Psi\rangle$  é função das posições dos  $N$  elétrons e dos  $M$  núcleos de uma molécula ou de um sólido. Os vetores  $\vec{r}_i$  e  $\vec{R}_A$  descrevem a posição de um particular elétron  $i$  e de um particular núcleo  $A$ , respectivamente. A Hamiltoniana  $\mathcal{H}$  para esse sistema é composta de termos [12, 13] de energias cinética (T) e potencial (V):

$$\mathcal{H} = T_n + T_e + V_{en} + V_{ee} + V_{nn}. \quad (2.4)$$

sendo:

$$T_e = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 \text{ o operador energia cinética eletrônica;}$$

$$T_n = \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 \text{ o operador energia cinética nuclear e } M_A \text{ a razão entre a massa do núcleo } A \text{ e a massa de um elétron;}$$

$$V_{en} = - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} \text{ a interação de Coulomb atrativa elétron-núcleo, } Z_A \text{ o número atômico do núcleo } A \text{ e } r_{iA} = |\vec{r}_i - \vec{R}_A|;$$

$$V_{ee} = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \text{ a interação coulombiana repulsiva elétron-elétron e } r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|;$$

$$V_{nn} = \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \text{ a interação coulombiana repulsiva núcleo-núcleo e}$$
$$R_{AB} = |\vec{R}_A - \vec{R}_B|.$$

Por conveniência, foram utilizadas unidades atômicas nas equações acima, onde a carga do elétron ( $e$ ), a massa eletrônica ( $m_e$ ), a constante de Planck ( $\hbar$ ) e  $4\pi\epsilon_0$  possuem valores unitários.



## 2.2.2 A Aproximação de Born-Oppenheimer

A primeira aproximação usada para simplificar a resolução da equação de Schrödinger é a aproximação de Born-Oppenheimer [12, 13], que surge do fato da massa dos núcleos ser muito maior que a dos elétrons ( $M_{\text{núcleo}} \approx (10^4 \text{ a } 10^5)m_{\text{elétron}}$ ). Disso resulta que os núcleos movem muito lentamente em relação aos elétrons, enquanto o movimento eletrônico reage instantaneamente em relação à mudança das posições nucleares. Portanto, do ponto de vista dos elétrons, é uma boa aproximação considerá-los sob um campo de núcleos fixos e suas posições dependentes das diferentes configurações dos núcleos. Do exposto acima, pode-se separar os dois movimentos (eletrônico e nuclear) e chegar ao Hamiltoniano eletrônico,  $\mathcal{H}_{elec}$ , que descreve o movimento de  $N$  elétrons no campo de  $M$  núcleos fixos. Uma vez que a energia cinética  $T_n$  dos núcleos pode ser desprezada e a interação repulsiva entre os núcleos é constante, tem-se:

$$\mathcal{H}_{elec} = T_e + V_{en} + V_{ee}. \quad (2.5)$$

e então

$$\mathcal{H}_{elec}|\Psi_{elec}\rangle = \varepsilon_{elec}|\Psi_{elec}\rangle. \quad (2.6)$$

Como o potencial  $V_{en}$  e  $V_{ee}$  dependem das posições nucleares, a função de onda  $|\Psi_{elec}\rangle$  dependerá parametricamente das coordenadas nucleares e explicitamente das coordenadas eletrônicas,  $|\Psi_{elec}\rangle = \Psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_A\})$ .

A energia total é dada por:

$$\varepsilon_{total} = \varepsilon_{elec} + \varepsilon_{nn}. \quad (2.7)$$

Para o movimento dos núcleos, mostra-se que  $\varepsilon_{total}$  é a energia potencial efetiva para a hamiltoniana nuclear, logo:

$$\mathcal{H}_{nuclear} = T_n + \varepsilon_{total}. \quad (2.8)$$

A partir de agora, somente o problema eletrônico será considerado.

### 2.2.3 Produto de Hartree, Aproximação de Hartree-Fock

A aproximação de Hartree consiste em considerar a interação elétron-elétron sentida por um elétron  $i$  como um potencial de campo médio devido a todos os outros elétrons, de modo que a Hamiltoniana  $\mathcal{H}$  possa ser aproximada para uma Hamiltoniana de campo médio  $\mathcal{H}_{CM}$ , dada pelo somatório de hamiltonianas de um elétron [14]:

$$\mathcal{H} \approx \mathcal{H}_{CM} = \sum_{i=1}^N h(i). \quad (2.9)$$

Dessa forma, a função de onda total pode ser escrita como um produto de funções de onda de um elétron, que dependem das coordenadas espaciais  $\vec{r}_i$ . A função de onda de um elétron  $i$  é conhecida como orbital espacial,  $\Phi_i(\vec{r})$ , satisfaz a condição  $\int d\vec{r} |\Phi_i(\vec{r})|^2 = 1$  e obedece a equação abaixo, conhecida como equação de Hartree:

$$h(i)\Phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \Phi_i(\vec{r}), \quad (2.10)$$

onde:

$$h(i) = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{j \neq i} \int \frac{|\Phi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}'. \quad (2.11)$$

Logo, a função de onda total, conhecida como produto de Hartree, é:

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N) = \Phi_1(\vec{r}_1) \Phi_2(\vec{r}_2) \dots \Phi_N(\vec{r}_N). \quad (2.12)$$

Pode-se também chegar à equação de Hartree através do método variacional, adotando-se (2.12) como função tentativa. Para isso, deve-se anular a variação funcional em primeira ordem do valor esperado do Hamiltoniano (2.5) quando faz-se uma variação arbitrária em  $\Psi$ , com a restrição de manter  $\langle \Psi | \Psi \rangle =$

1. O problema de minimização com restrição é resolvido pelo método dos multiplicadores indeterminados de Lagrange, ou seja,  $\delta[E[\Psi] - \sum_i \varepsilon_i \int |\Phi_i(\vec{r})|^2 d\vec{r}] = 0$ , que leva à equação (2.10). Pode-se notar que a função tentativa é totalmente não correlacionada e não é anti-simétrica com relação à troca das coordenadas  $\vec{r}$  de dois elétrons.

No entanto, sabe-se que para um sistema de muitos elétrons (férmions), a função de onda total deve ser anti-simétrica e levar em conta o spin dos elétrons. A generalização mais simples para uma função anti-simétrica, partindo do produto de Hartree, é escrever  $\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \vec{x}_3, \dots, \vec{x}_N)$  como um determinante composto de orbitais-spin:

$$\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \vec{x}_3, \dots, \vec{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(\vec{x}_1) & \varphi_1(\vec{x}_2) & \dots & \varphi_1(\vec{x}_n) \\ \varphi_2(\vec{x}_1) & \varphi_2(\vec{x}_2) & \dots & \varphi_2(\vec{x}_n) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_n(\vec{x}_1) & \varphi_n(\vec{x}_2) & \dots & \varphi_n(\vec{x}_n) \end{vmatrix}, \quad (2.13)$$

onde:

$\vec{x} = \{\vec{r}, s\}$  denota as coordenadas espacial  $\vec{r}$  e de spin  $s$ ,

$\varphi_i(\vec{x})$  é o orbital-spin do elétron  $i$ , dado pelo produto do orbital espacial  $\Phi_i(\vec{r})$  pelas funções de spin  $\alpha(s)$  ou  $\beta(s)$ . Essas são completas e ortonormais, correspondendo aos spins "up" e "down", respectivamente.

O determinante acima é conhecido como determinante de Slater.

Agora, se utilizarmos o determinante de Slater como função tentativa no método variacional e proceder de maneira análoga ao que foi feito para o produto de Hartree, chega-se a um novo conjunto de equações, conhecidas como equações de Hartree-Fock:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla_i^2 + \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_j \int \frac{|\varphi_j(\vec{x}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{x}'\right)\varphi_i(\vec{x}) - \sum_j \varphi_j(\vec{x}) \int \frac{\varphi_j^*(\vec{x}')\varphi_i(\vec{x}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{x}' = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{x}). \quad (2.14)$$

Os dois últimos termos à esquerda de (2.14) representam o potencial efetivo sentido por um elétron  $i$  devido a todos os outros elétrons. A diferença

para a equação de Hartree é o último termo, chamado de *exchange*, que surge da anti-simetria da função de onda. Esse é um termo não-local e indica a correlação entre spins paralelos.

Para a inclusão de efeitos de correlação, principalmente para os elétrons de spins opostos, deve-se considerar a função de onda exata [13] para qualquer estado do sistema:

$$|\Psi_i\rangle = C_0|\Psi_0\rangle + \sum_{ra} C_a^r |\Psi_a^r\rangle + \sum_{a<b,r<s} C_{ab}^{rs} |\Psi_{ab}^{rs}\rangle + \\ + \sum_{a<b<c,r<s<t} C_{abc}^{rst} |\Psi_{abc}^{rst}\rangle + \dots, \quad (2.15)$$

onde:  $|\Psi_a^r\rangle, |\Psi_{ab}^{rs}\rangle, \dots$  são determinantes de Slater baseados no determinante usado na aproximação de Hartree-Fock  $|\Psi_0\rangle$ , porém substituindo-se um ou mais orbitais ocupados (índices a,b,c, ...) por orbitais virtuais desocupados (índices r, s, t, ...). Assim,  $\Psi_a^r$  é um determinante simplesmente excitado, onde o elétron que ocupava o orbital  $\Phi_a$  é promovido para um orbital virtual  $\Phi_r$ , e assim sucessivamente.

A série acima para a função de onda exata é infinita. Quando essa é truncada em algum termo, temos a aproximação conhecida como Interação de Configurações (Configuration Interaction, CI). Ela recebe esse nome, pois a função de onda é definida especificando-se a configuração dos orbitais-spin.

A solução para o problema de N elétrons é obtida utilizando-se de (2.15), truncada em algum termo, como função tentativa no método variacional linear. Tal procedimento leva a um problema de alto custo computacional e praticável somente para sistemas simples.

Assim, é necessário um outro método que também englobe os efeitos de *exchange-correlação* e que seja factível computacionalmente. Esse método é a Teoria do Funcional da Densidade.

## 2.2.4 A Teoria do Funcional da Densidade

A Teoria do Funcional da densidade [15-17] (DFT- Density Functional Theory) foi proposta em meados da década de 1960, permitindo a solução do problema do estado fundamental de um sistema de  $N$  elétrons através de uma equação análoga à equação de Schrödinger de “uma partícula”, onde os efeitos de *exchange-correlação* são incluídos de um modo formalmente exato. Vejamos como isso pode ser obtido.

Sabe-se que em um sistema de  $N$  elétrons sujeitos a um potencial externo  $v(\vec{r})$ , a função de onda  $\Psi$ , a densidade eletrônica  $\rho(\vec{r})$  e todas as demais propriedades do estado fundamental desse sistema são obtidas através da resolução da equação de Schrödinger de muitas partículas. Uma vez que  $v(\vec{r})$  define a Hamiltoniana desse sistema, todas as propriedades anteriores são funcionais de  $v(\vec{r})$ . Pierre Hohenberg e Walter Kohn demonstraram que o inverso também é verdade, ou seja,  $v(\vec{r})$  é funcional único de  $\rho(\vec{r})$ . Portanto, todas as propriedades do sistema são funcionais de  $\rho(\vec{r})$ .

Prova: Seja  $\Psi$  a função de onda correspondente ao estado fundamental do sistema, com uma Hamiltoniana  $\hat{H}$  com um potencial externo  $v(\vec{r})$ , onde  $\hat{H} = \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}$  (energia cinética + energia de interação elétron-elétron + energia potencial). Suponhamos que também exista um outro potencial externo  $v'(\vec{r})$ , que resulta numa Hamiltoniana  $\hat{H}'$  num estado  $\Psi'$ . Por hipótese, consideramos que os dois potenciais levam à mesma densidade  $\rho(\vec{r})$ . (Obs: estamos tratando de estados não degenerados, porém, a prova pode ser estendida também para sistemas degenerados.)

Temos que:

$$\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle < \langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle = \langle \Psi' | \hat{H}' | \Psi \rangle + \langle \Psi' | \hat{V} - \hat{V}' | \Psi' \rangle \quad (2.16)$$

Lembrando que:

$$\begin{aligned}
 \langle \Psi | \hat{V} | \Psi \rangle &= \sum_{i=1}^N \int dr_1 \dots \int dr_N \Psi(r_1 \dots r_N) v(r_i) \Psi(r_1 \dots r_N) \\
 \langle \Psi | \hat{V} | \Psi \rangle &= \sum_{i=1}^N \int dr_i v(r_i) \int dr_1 \dots \\
 \int dr_{i-1} \int dr_{i+1} \dots \int dr_N \Psi^* \Psi \langle \Psi | \hat{V} | \Psi \rangle &= \int dr \rho(\vec{r}) v(\vec{r}). \quad (2.17)
 \end{aligned}$$

utilizando o resultado da equação anterior na expressão (2.16), teremos

$$E < E' + \int [v(\vec{r}) - v'(\vec{r})] \rho(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (2.18)$$

Se repetirmos o procedimento para  $\langle \Psi' | H' | \Psi' \rangle$ , teremos

$$E' < E + \int [v'(\vec{r}) - v(\vec{r})] \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.19)$$

ou seja

$$E + E' < E' + E. \quad (2.20)$$

Então, como assumimos a mesma densidade  $\rho(\vec{r})$  para  $v \neq v'$ , obtemos um resultado absurdo. Ou seja, se  $\Psi \neq \Psi'$  não podemos ser levados à mesma densidade  $\rho(\vec{r})$ , conseqüentemente,  $\rho(\vec{r})$  leva necessariamente em  $\Psi$ ! Dessa forma,  $\rho(\vec{r})$  determina todos os observáveis. Concluindo, o teorema 1 nos diz que a densidade  $\rho(\vec{r})$  do estado fundamental deve conter as mesmas informações que a função de onda do estado em questão. Do ponto de vista prático, um observável físico designado pelo operador  $\hat{O}$  é determinado da seguinte forma:

$$O = \langle \Psi | \hat{O} | \Psi \rangle = O[\rho(\vec{r})] \quad (2.21)$$

Este será um funcional da densidade!

O segundo teorema de HK diz que a energia do estado fundamental  $E_0[\rho]$  é mínima para a densidade  $\rho(\vec{r})$  correta,

$$E[\rho] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} | \Psi \rangle. \quad (2.22)$$

Aqui  $\rho(\vec{r})$  é a densidade de um determinado estado fundamental  $\Psi$ ; não necessariamente a proveniente de  $\hat{H} = \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}$  que é  $\rho_0$ . Então

$$\begin{aligned} \rho \neq \rho_0 &\Rightarrow \Psi \neq \Psi_0, \text{ ou seja, } E > E_0 \\ \rho = \rho_0 &\Rightarrow \Psi = \Psi_0, \text{ ou seja, } E = E_0. \end{aligned}$$

$E[\rho]$  é um funcional de  $\rho(\vec{r})$ , cujo valor mínimo é obtido através da densidade eletrônica do estado fundamental! A equação (2.22) pode ser reescrita na forma:

$$E[\rho] = F[\rho] + \langle \Psi | \hat{V} | \Psi \rangle \quad (2.23)$$

onde  $F[\rho]$  é um funcional universal válido para qualquer sistema coulombiano e o termo  $\langle \Psi | \hat{V} | \Psi \rangle$  depende do sistema em questão.

Usando o fato que as interações de Coulomb são de longo alcance, é conveniente separar do funcional universal  $F[\rho]$  a parte coulombiana clássica,

$$F[\rho] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + G[\rho], \quad (2.24)$$

tal que

$$E[\rho] \equiv \int v_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + G[\rho], \quad (2.25)$$

onde:

- a) o primeiro termo é a energia de  $\rho(\vec{r})$ , devido ao potencial externo  $v_{ext}(\vec{r})$ ;
- b) o segundo termo é a energia clássica de Coulomb;
- c) o terceiro termo é um funcional único de  $\rho(\vec{r})$ .

O método variacional permite encontrar a energia e a função de onda aproximadas para o estado fundamental de um sistema quântico qualquer. Esse é baseado no princípio de que o valor esperado do Hamiltoniano  $\mathcal{H}$ , em qualquer estado  $|\Phi\rangle$ , é um limite superior para a energia exata do estado fundamental  $\varepsilon_0$ , ou seja:

$$\langle \mathcal{H} \rangle = E[\Phi] = \frac{\langle \Phi | \mathcal{H} | \Phi \rangle}{\langle \Phi | \Phi \rangle} \geq \varepsilon_0. \quad (2.26)$$

Se o estado  $|\Phi\rangle$  é normalizado,  $\langle \Phi | \Phi \rangle = 1$  e obtemos  $\langle \Phi | \mathcal{H} | \Phi \rangle \geq \varepsilon_0$ . A igualdade é válida somente para a função de onda do estado fundamental exata.

Enfim, o método variacional consiste em escolher uma função tentativa aceitável, dependente de certos parâmetros ajustáveis, para que  $E[\Phi]$  seja calculado. O valor esperado do hamiltoniano será tanto mais próximo de  $\varepsilon_0$ , quanto mais próxima  $|\Phi\rangle$  for do estado fundamental exato, ou seja, a energia indica a "qualidade" da função de onda tentativa. Então, quando encontrarmos os parâmetros que minimizam (2.26), teremos a função de onda e a energia do estado fundamental aproximadas do sistema.

O funcional energia de um sistema de  $N$  elétrons  $E[\Phi]$  possui um valor mínimo, igual a  $\varepsilon_0$ , para a função de onda do estado fundamental exata. De modo semelhante, o segundo teorema na DFT, estabelece que  $E[\rho]$  possui um valor mínimo (energia do estado fundamental) para a densidade eletrônica  $\rho(\vec{r})$  exata.

Salientamos que, para que a teoria chegasse nesse nível, trabalhos anteriores foram decisivos. Thomas (1927) e Fermi (1928), publicados independentemente, originaram a formulação conhecida como aproximação de Thomas-Fermi (TF), que pode ser obtida através do princípio variacional de um funcional geral, quando desprezamos as energias de *exchange* e correlação eletrônica.

Primeiramente vamos excluir de  $G[\rho]$  toda parte da energia de "exchange" e correlação eletrônica. Isto é, escrevemos:

$$G[\rho] = \int g[\rho] d\vec{r} \quad (2.27)$$

onde  $g[\rho]$  é um funcional da densidade, o qual podemos fazê-lo igual a energia cinética de um gás de elétrons livres (unidades atômicas)

$$g[\rho] = \frac{3}{10} [k_F[\rho]]^2 \rho \quad (2.28)$$



onde  $k_F$  é o momento de Fermi, dado por

$$k_F = (3\pi^2\rho)^{1/3}. \quad (2.29)$$

Segue que, quando desprezamos "exchange" e correlação eletrônica,

$$E[\rho] = \int v(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + \frac{3}{10}(3\pi^2)^{2/3} \int [\rho(\vec{r})]^{5/3} d\vec{r}. \quad (2.30)$$

Para a determinação de  $\rho(\vec{r})$ , usamos o vínculo que o número de partículas é fixo  $\int \rho(\vec{r})d\vec{r} = N$ . O procedimento variacional é

$$\delta\{E[\rho] - \mu[\rho(\vec{r})d^3r - N]\} = 0 \quad (2.31)$$

que pode ser reescrito forma

$$\int d\vec{r}\delta\rho(\vec{r})\left(\frac{\delta E[\rho]}{\delta\rho(\vec{r})}\right) = 0. \quad (2.32)$$

Como o número de partículas é fixo  $\int d\vec{r}\delta\rho(\vec{r}) = 0$ , então a quantidade  $\frac{\delta E}{\delta\rho}$  na equação (2.32) é uma constante independente de  $r$ . O que nos dá a forma da equação de Euler-Lagrange,  $\frac{\delta E[\rho]}{\delta\rho} = \mu$ , ou seja

$$v(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' + \frac{1}{2}(3\pi^2)^{2/3} \int [\rho(\vec{r})]^{2/3} = \mu \quad (2.33)$$

Denominando  $v_i(\vec{r})$  de potencial "interno"

$$v_i(\vec{r}) \equiv \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}', \quad (2.34)$$

teremos

$$\rho(\vec{r}) = \left(\frac{1}{3\pi^2}\right) \{2[\mu - v(\vec{r}) - v_i(\vec{r})]\}^{3/2}, \quad (2.35)$$

onde  $\mu$  é o potencial químico. Utilizando a relação que

$$\nabla^2 v_i(\vec{r}) = -4\pi\rho(\vec{r}). \quad (2.36)$$

teremos, substituindo (2.35) em (2.36).

$$\nabla^2 v_i(\vec{r}) = - \left( \frac{2\vec{r}/2}{3\pi} \right) [\mu - v(\vec{r}) - v_i(\vec{r})]^{3/2} \quad (2.37)$$

que é a equação de Thomas-Fermi [18, 19].

### 2.2.5 As Equações de Kohn-Sham

Até o momento tudo que discutimos é uma teoria geral e nada falamos da forma da densidade funcional  $G[\rho]$ . Em 1965, Kohn e Sham [16] foram os primeiros a apresentar uma estratégia para o cálculo de estrutura eletrônica de sistemas envolvendo muitas partículas. Vimos que a energia do estado fundamental de um gás de elétrons não homogêneo interagindo num potencial externo estático  $v(\vec{r})$  é escrito na forma

$$E[\rho] = \int v(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + G[\rho] \quad (2.38)$$

Kohn e Sham (KS) assumem que o funcional  $G[\rho]$  pode ser escrito na forma

$$G[\rho] \equiv T[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (2.39)$$

onde  $T[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_i^N \int \Psi_i^*(\vec{r}) \nabla^2 \Psi_i(\vec{r}) d\vec{r}$  é a energia cinética de um sistema de elétrons não-interagentes com densidade  $\rho(\vec{r})$  e  $E_{xc}$  contém a energia de "exchange" e energia de correlação de um sistema interagente com densidade  $\rho(\vec{r})$  (parte da energia cinética estará nesse funcional). Obviamente, a fórmula funcional exata para  $E_{xc}[\rho]$  não é simples, e nem mesmo conhecida. O procedimento KS é assumir que se  $\rho(\vec{r})$  variar de forma suficientemente lenta, escrevemos

$$E_{xc}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) d\vec{r}, \quad (2.40)$$

(a justificativa para essa expressão está no artigo de HK) onde  $\varepsilon_{xc}(\rho)$  é a energia de "exchange" e correlação por elétron de um gás de elétrons uniforme. O funcional de energia fica:

$$E[\rho] = \int v(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} + \int \int \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + T[\rho] + \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\rho) d\vec{r}. \quad (2.41)$$

De acordo com o princípio variacional da teoria do funcional da densidade, tomando a variação de  $E[\rho]$ , com o vínculo do número total de elétrons ser fixo (o mesmo procedimento adotado em (2.32)),

$$\int \delta \rho(\vec{r}) d\vec{r} = 0, \quad (2.42)$$

obtemos

$$\delta \left[ E[\rho] - \mu \int \rho(\vec{r}) d\vec{r} \right] = 0 \quad (2.43)$$

$$\int \delta \rho(\vec{r}) \left\{ \frac{\delta T}{\delta \rho} + v(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \mu_{xc}[\rho] - \mu \right\} d\vec{r} = 0 \quad (2.44)$$

Aqui  $\mu_{xc}$  é o potencial de "exchange-correlação",

$$\mu_{xc}[\rho] = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho} = \frac{d}{d\rho} (\rho \varepsilon_{xc}(\rho)). \quad (2.45)$$

Note que a equação (2.44) é a mesma obtida por HK quando aplicado num sistema de gás de elétrons não interagentes movendo-se num potencial

$$v^{KS} = v(\vec{r}) + \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \mu_{xc}(\rho). \quad (2.46)$$

Escrevendo  $T[\rho] = -\sum_i \int \varphi_i^* \nabla^2 \varphi_i d\vec{r}$  e dado o potencial  $v^{KS}$  podemos obter  $\rho(\vec{r})$  que satisfaça (2.44) resolvendo a equação de Schrödinger de uma partícula

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v^{KS}[\rho]\right)\varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i \quad (2.47)$$

onde

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\vec{r})|^2 \quad (2.48)$$

é a densidade de carga auxiliar, que através de um cálculo autoconsistente levamos à verdadeira densidade de carga do estado fundamental do sistema. Observe que  $v^{KS}$  depende de  $\rho$  e  $\rho$  dependerá de  $v^{KS}$ . A equação (2.47) é conhecida como equação de Kohn-Sham.

Para que a equação de Kohn-Sham possa ser resolvida é necessário fazer aproximações em  $E_{xc}[\rho]$ . A partir disso, a equação é resolvida auto-consistentemente: assume-se uma densidade eletrônica inicial, calcula-se  $v_{eff}(\vec{r})$  e resolve-se a equação (2.47): desse modo uma nova densidade é obtida através de (2.48) e o processo continua até que a auto-consistência seja alcançada.

Existem várias aproximações para esse termo, o qual, normalmente escrevemos como um funcional do tipo

$$E_{xc} \equiv E_{xc}[\rho(\vec{r})], \quad (2.49)$$

ou seja, expresso localmente, daí o nome aproximação da densidade local (LDA), que será utilizada neste trabalho.

Se a densidade eletrônica for fortemente não uniforme, a energia de "exchange-correlação" calculada via densidade de gás de elétrons uniforme não é uma boa aproximação. A correção normalmente utilizada no formalismo de HK é expressar o funcional  $E_{xc}[\rho]$  em termos de gradiente da densidade de carga total

$$E_{xc}[\rho] = \int d\vec{r} \varepsilon_{xc}(\rho) \rho d\vec{r} + \int d\vec{r} \varepsilon_{xc}^2(\rho) |\nabla \rho|^2 d\vec{r} + \dots \quad (2.50)$$

ou seja, as conhecidas expansões generalizadas em termos de gradientes (GGA) têm a seguinte fórmula funcional

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int d\vec{r} e_{xc}^{GGA}(\rho_1, |\nabla\rho|, \nabla^2\rho) \quad (2.51)$$

Usando as equações de KS (2.47) e (2.48), pode-se obter a energia total do sistema em função dos autovalores  $\varepsilon_i$ . Tomemos a equação de KS:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \mu_{xc}(\rho)\right]\varphi_i = \varepsilon_i\varphi_i \quad (2.52)$$

multiplicando à esquerda por  $\varphi_i^*$  e integrando em todo espaço e somando sobre todos os orbitais ocupados teremos

$$\sum_{i=1}^N \varepsilon_i = T[\rho] + \int v(\vec{r})\rho d\vec{r} + \int \int \frac{\rho(\vec{r}')\rho(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + \int \mu_{xc}(\rho)\rho d\vec{r} \quad (2.53)$$

comparando com o funcional de energia

$$E[\rho] = T[\rho] + \int v(\vec{r})\rho d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r}')\rho(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + \int \varepsilon_{xc}(\rho)\rho d\vec{r}. \quad (2.54)$$

teremos

$$E[\rho] = \sum_i \varepsilon_i - \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r}')\rho(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + \int \rho(\vec{r})[\varepsilon_{xc}(\rho) - \mu_{xc}(\rho)]d\vec{r}. \quad (2.55)$$

Uma informação importante, é o teorema de Janak, que diz: "Se  $E[\rho]$  for uma função diferenciável com o número de partículas

$$\frac{\partial E[\rho]}{\partial n_i} = \varepsilon_i \quad (2.56)$$

onde  $\varepsilon_i$  é o autovalor exato da teoria do funcional da densidade e  $n_i$  o número de ocupação do orbital  $i$ ".

## 2.2.6 A Teoria do Pseudopotencial

A teoria do pseudopotencial é uma aproximação que visa simplificar cálculos de estrutura eletrônica reduzindo o tempo de cálculo computacional. O uso de pseudopotenciais nos permite a inclusão parcial de efeitos relativísticos nos potenciais efetivos, bem como acrescentar graus de liberdade eletrônicos na Hamiltoniana. Antes de mostrarmos como essa simplificação ocorre, consideremos que os estados eletrônicos presentes em moléculas e sólidos dividem-se em "dois tipos": os elétrons do "caroço" e os de valência. Os primeiros estão fortemente ligados e mais próximos aos núcleos, e suas funções de onda permanecem quase inalteradas quando o átomo é colocado em diferentes ambientes químicos. Já os últimos são responsáveis pelas ligações químicas, ou seja, elétrons de caroço são considerados quimicamente inertes. Assim, é uma aproximação razoável considerar somente os graus de liberdade dos elétrons de valência em cálculos de propriedades eletrônicas de moléculas e sólidos. No entanto, é necessário levar em conta a ortogonalidade entre os elétrons do caroço e os elétrons de valência. Isso pode ser feito com a utilização de pseudopotenciais. A interface entre elétrons de caroço e elétrons de valência não é muito clara em cálculos de ondas planas: elétrons de caroço = todas camadas completas. As funções de onda do caroço são transferidas através de cálculos de referência atômica, onde, elétrons de caroço de átomos diferentes não se superpõem. A idéia de pseudopotencial, em sua formulação primordial, foi obtida através de um cálculo simples [21, 22], com o auxílio do método de ondas planas ortogonalizadas (OPW-Orthogonalized Plane Waves) [14] de Herring [23]. Segundo o método OPW, a função de onda do elétron de valência  $|\Psi_k^v\rangle$  pode ser escrita como:

$$|\Psi_k^v\rangle = |\Phi_k^v\rangle - \sum_c |\Psi_k^c\rangle \langle \Psi_k^c | \Phi_k^v \rangle, \quad (2.57)$$

onde  $|\Phi_k^v\rangle$  é a parte suave de  $|\Psi_k^v\rangle$  e pode ser bem descrita por uma expansão com poucas ondas planas, e  $-\sum_c |\Psi_k^c\rangle \langle \Psi_k^c | \Phi_k^v \rangle$  é a parte "de caroço" de  $|\Psi_k^v\rangle$ , sendo escrita como uma combinação de funções de onda  $|\Psi_k^c\rangle$  dos elétrons do caroço.

Definido  $|\Psi_k^v\rangle$ , o problema é encontrar a equação de onda satisfeita por  $|\Phi_k^v\rangle$ . Para isso, supomos que  $|\Psi_k^v\rangle$  e  $|\Psi_k^c\rangle$  são autofunções do hamiltoniano  $\mathcal{H}$  a ser estudado, obedecendo à equação de Schrödinger:

$$\mathcal{H}|\Psi_k^v\rangle = E_k^v|\Psi_k^v\rangle, \quad (2.58)$$

e

$$\mathcal{H}|\Psi_k^c\rangle = E_k^c|\Psi_k^c\rangle. \quad (2.59)$$

Substituindo-se (2.57) em (2.58) e utilizando-se de (2.59), obtemos:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}(|\Phi_k^v\rangle - \sum_c |\Psi_k^c\rangle \langle \Psi_k^c | \Phi_k^v \rangle) &= E_k^v(|\Phi_k^v\rangle - \sum_c |\Psi_k^c\rangle \langle \Psi_k^c | \Phi_k^v \rangle) \text{ e} \\ (\mathcal{H} + \sum_c (E_k^v - E_k^c) |\Psi_k^c\rangle \langle \Psi_k^c |) |\Phi_k^v\rangle &= \mathcal{H}' |\Phi_k^v\rangle = E_k^v |\Phi_k^v\rangle. \end{aligned} \quad (2.60)$$

Escrevendo

$$\mathcal{H} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{efetivo}(\vec{r}), \quad (2.61)$$

obtemos

$$\begin{aligned} \mathcal{H}' &= -\frac{1}{2}\nabla^2 + (V_{efetivo}(\vec{r}) + \sum_c (E_k^v - E_k^c) |\Psi_k^c\rangle \langle \Psi_k^c |) = \mathcal{H}' \\ &= -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{ps}, \end{aligned} \quad (2.62)$$

onde  $V_{efetivo}(\vec{r})$  é o potencial efetivo original,  $V_{ps}$  é o pseudopotencial de Phillips e Kleinman (PK) [21], e  $|\Phi_k^v\rangle$  é a pseudo-função de onda de valência.

Pode-se notar que  $V_{ps}$  é não-local, com dependência angular,

$$\langle \Phi_k^v | V_{efetivo}(\vec{r}) | \Phi_k^v \rangle < 0$$

e

$$\langle \Phi_k^v | (\sum_c (E_k^v - E_k^c) |\Psi_k^c\rangle \langle \Psi_k^c |) | \Phi_k^v \rangle = \sum_c (E_k^v - E_k^c) |\langle \Phi_k^c | \Phi_k^v \rangle|^2 > 0,$$

pois  $V_{efetivo}(\vec{r})$  tem caráter repulsivo e os autovalores de energia dos elétrons de valência ficam acima dos do caroço. Assim, o potencial repulsivo cancela parcialmente o potencial atrativo, levando a um pseudopotencial "fraco". Desse modo, obtém-se o autovalor exato  $E_k^v$  de forma mais simples, através de uma Hamiltoniana modificada  $\mathcal{H}'$ , uma pseudo-função de onda suave e um pseudopotencial fraco.

Comparando a equação 2.58 e com a 2.60, verifica-se que para os elétrons de valência os autovalores da hamiltoniana com o potencial real, são idênticos

aos autovalores da hamiltoniana com pseudopotencial. A equação 2.62 é bastante útil para a introdução do problema dos pseudopotenciais, mas seu uso prático é difícil pelo fato da existência do chamado buraco de ortogonalização. Se multiplicarmos 2.57 por  $\langle \Psi_k^v |$  e  $\langle \Phi_k^v |$ , respectivamente, teremos duas equações que combinadas levarão a:

$$\langle \Psi_k^v | \Psi_k^v \rangle = \langle \Phi_k^v | \Phi_k^v \rangle - \sum_c |\langle \Phi_k^v | \Psi_k^c \rangle|^2. \quad (2.63)$$

O segundo termo do lado direito da expressão acima é uma ortogonalização de buraco. Portanto, de acordo com 2.63 não é possível ortogonalizar simultaneamente  $|\Psi_k^v \rangle$  e  $|\Phi_k^v \rangle$  e conseqüentemente não é possível tornar a pseudofunção de onda igual a função de onda real na região de valência. Para a realização de cálculos atômicos, utiliza-se do formalismo da DFT na aproximação da densidade local, considerando-se uma blindagem eletrônica de simetria esférica. Assim, os cálculos serão realizados auto-consistentemente através da resolução da equação radial de Kohn-Sham:

$$\left(-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V(\rho, r)\right) r R_{nl}(r) = \varepsilon_{nl} r R_{nl}(r), \quad (2.64)$$

onde:

$R_{nl}(r)$  é a função de onda atômica radial dos elétrons de valência,  $n$  e  $l$  são números quânticos principal e de momento angular, respectivamente,  $V(\rho, r)$  é a soma dos potenciais iônico ( $-\frac{Z}{r}$ ), de Hartree ( $V_H(\rho, r)$ ) e de *exchange-correlação*.  $\rho$  é a densidade eletrônica.

Logo, obtêm-se  $R_l(r)$  e  $\varepsilon_l$ , onde a dependência de  $n$  foi omitida. A partir disso, a técnica para obter os pseudopotenciais é primeiramente substituir a parte oscilatória da função de onda atômica radial na região do caroço, por uma função  $F(r)$  analítica conveniente, sujeita a determinadas condições que serão apresentadas mais adiante. A função  $F(r)$  é da seguinte forma:

$$F(r) = r R_l^{ps}(r) = r^{l+1} f(r), \quad (2.65)$$

onde  $R_l^{ps}(r)$  é a pseudo-função de onda radial na região do caroço e  $f(r)$  pode ser um polinômio  $f(r) = p(r) = ar^4 + br^3 + cr^2 + d$  ou uma função exponencial  $f(r) = e^{p(r)}$ .

Uma vez que a Hamiltoniana modificada atuando na pseudo-função de onda deve produzir um mesmo autovalor  $\varepsilon_l$ , temos da equação de Kohn-Sham:

$$\left(-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V_{ps}(r)\right) r R_l^{ps}(r) = \varepsilon_l r R_l^{ps}(r). \quad (2.66)$$



O pseudopotencial  $V_{ps}(r)$  na região do caroço é obtido com a inversão da equação anterior:

$$V_{ps}(r) = \epsilon_l - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2rR_l^{ps}} \frac{d^2}{dr^2}(rR_l^{ps}). \quad (2.67)$$

As condições essenciais para a determinação de  $R_l^{ps}$  são [24, 25]:

1. Os autovalores da pseudo-função de onda (PFO) e da função de onda real (FOR) devem ser iguais.
2. A PFO não deve conter nós. Isso garante um pseudopotencial sem singularidades, com exceção da origem. A ausência do termo linear em  $p(r)$  complementa a condição, garantindo um pseudopotencial sem singularidade na origem.
3. A PFO e a FOR normalizadas devem coincidir além de um raio de corte  $r_c$ . A região do caroço corresponde à região onde  $r < r_c$ .
4. A condição anterior implica que:

$$\int_0^{r_c} |R_l^{ps}(r)|^2 r^2 d\vec{r} = \int_0^{r_c} |R_l(r)|^2 r^2 d\vec{r},$$

ou seja, a carga contida na esfera de raio  $r_c$  é igual para as duas funções de onda (conservação da norma). Tal propriedade garante, através do teorema de Gauss, que o potencial eletrostático produzido fora de  $r_c$  será o mesmo para a real e pseudo distribuição de carga.

Como a primeira e a segunda derivadas de  $F(r)$  e  $rR_l(r)$  devem ser iguais no ponto  $r = r_c$ , asseguraremos que a pseudo-função de onda "encontra" a função de onda real de modo contínuo e diferenciável em  $r_c$ . Com as condições acima, determinam-se os coeficientes de  $p(r)$ . O pseudopotencial deve ser utilizado em diferentes ambientes químicos, por isso devemos retirar a blindagem dos elétrons de valência, já que essa depende do ambiente químico em que o pseudopotencial está. O pseudopotencial resultante é o pseudopotencial iônico, obtido pela subtração dos potenciais de Hartree e de *exchange-correlação* calculados a partir das PFO de valência, ou seja,

$$V_{ion,l}^{ps}(r) = V_{ps}(r) - V_H^{ps} - V_{xc}^{ps}(r). \quad (2.68)$$

Para a utilização de pseudopotenciais em cálculos auto-consistentes em moléculas e sólidos, deve ser utilizado o pseudopotencial iônico total, que pode ser escrito em forma de operador como:

$$\hat{V}_{ion}^{ps}(r) = V_{local}^{ps}(r) + \sum_l V_{semi}^l(r)|l\rangle\langle l|. \quad (2.69)$$

onde:

$V_{local}^{ps}(r)$  é a parte local (independente de  $l$ ) e de longo alcance do potencial total. Para raios grandes, essa parte do potencial total comporta-se como  $-\frac{Z_{valência}}{r}$ ;  $V_{semi}^l(r)|l\rangle\langle l|$  é a parte semi-local do potencial total, dependente de  $l$  e de curto alcance.

Um ponto interessante deste desenvolvimento é que os dois aspectos de transferabilidade dos pseudopotenciais para moléculas e sólidos, expressos nas propriedades 3 e 4, estão relacionados por uma única identidade [26]:

$$-2\pi[(r\phi)^2 \frac{d}{d\epsilon} \frac{d}{dr} \ln\phi]_R = 4\pi \int_0^{r_c} \phi^2 r^2 dr, \quad (2.70)$$

onde  $\phi$  é a solução da equação de Schrödinger radial para a energia  $\epsilon$ . A derivada logarítmica de  $\phi$  está relacionada com o "phase shift" do espalhamento [27]. Como exigimos que as funções de onda sejam normalizadas, dentro de uma esfera de raio  $R > r_c$ , o lado direito da equação acima é igual tanto para a pseudofunção como para a função de onda obtida para o cálculo com todos os elétrons. Pois a densidade de carga deve ser a mesma neste limite, já que nessa região a pseudo e a função de onda real são forçadas a serem idênticas. Assim, para que nosso sistema seja transferível a sistemas cristalinos, a derivada logarítmica da pseudofunção de onda deve se aproximar da derivada logarítmica da função real.

Na figura 2.1 plotamos o pseudopotencial iônico para os orbitais s, p e d para o Si. Observamos que longe do caroço ( $r > 2$  bohr), ele tende ao potencial coulombiano, enquanto que próximo ao núcleo atômico, tende a uma constante. Também obtemos as pseudofunções desses orbitais, que, como podemos ver na figura 2.2, são funções sem nós na origem, como devem ser.

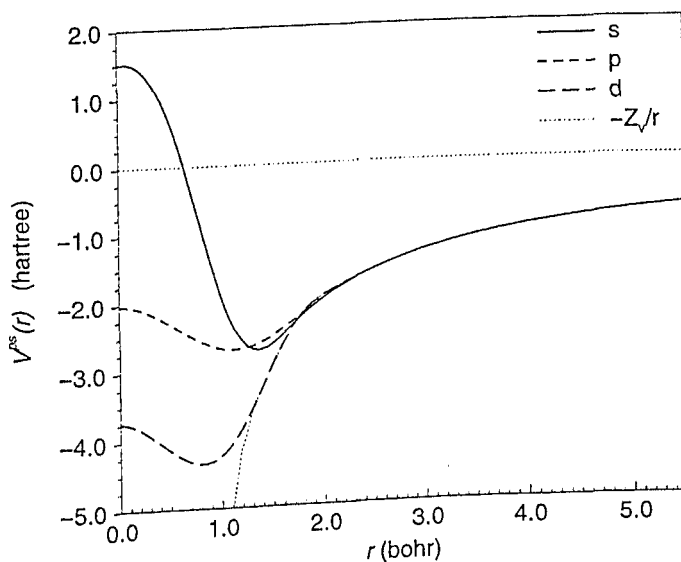


Figura 2.1: Pseudopotencial iônico para as funções de valência s, p e d do Si de acordo com a teoria de Hamann, Schlüter e Chiang.

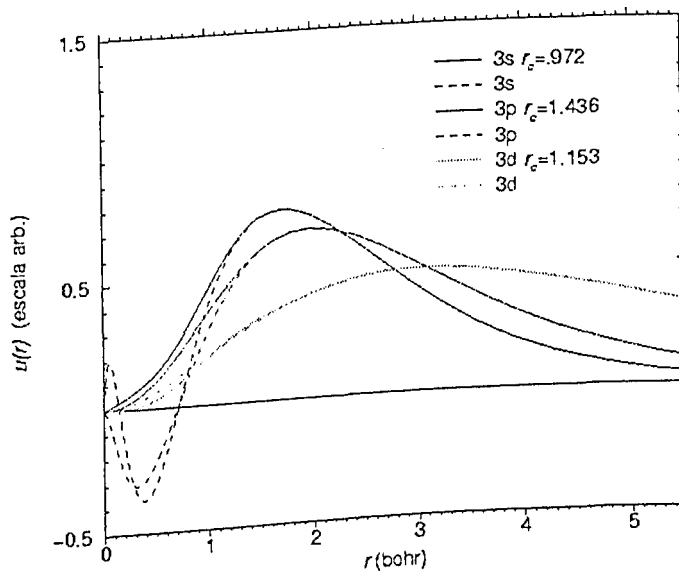


Figura 2.2: Função de onda radial *all electron* (linhas pontilhadas) e pseudo-funções de onda (linhas cheias) para os orbitais s, p e d do Si de acordo com a teoria de Hamann, Schlüter e Chiang.

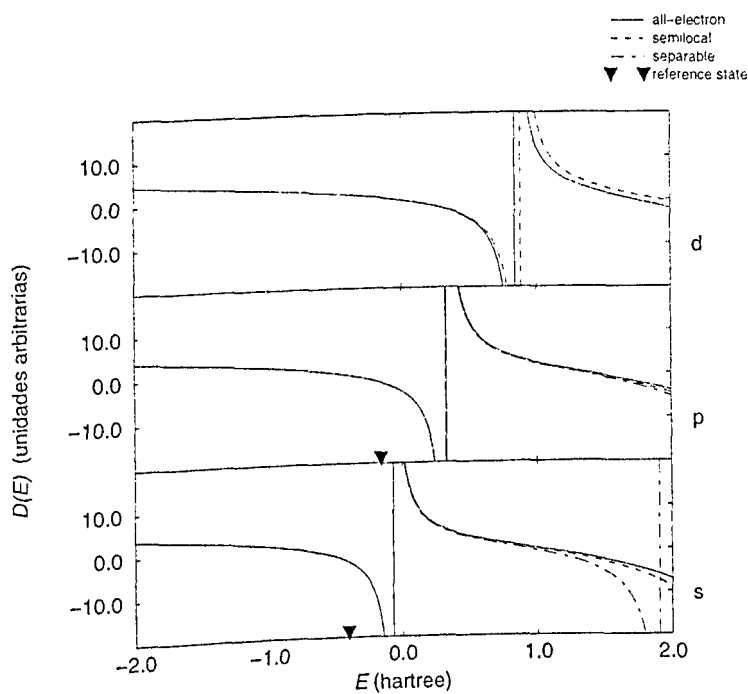


Figura 2.3: Derivada logarítma para o átomo de Si com  $l = 2$ , de acordo com a teoria de Hamann, Schlüter e Chiang.

Kleinman e Bylander [28] observaram que usando um pseudopotencial não local no lugar do pseudopotencial semilocal (não local nas coordenadas angulares mas local na coordenada radial), pode-se reduzir significativamente o número de integrais para a obtenção das bandas de energia.

Na figura 2.3 é mostrada a dependência da derivada logarítma com a energia para os orbitas s, p, e d do Si. A linha cheia é o resultado do cálculo com todos os elétrons. A linha tracejada maior é o resultado com o pseudopotencial mantendo o caroço congelado, de acordo com Hamann e outros [24]. A linha tracejada menor é o resultado usando a aproximação proposta Kleinman e Bylander [28].

### Pseudopotenciais Ultrasuaves

O desenvolvimento dos pseudopotenciais de primeiros princípios (*ab initio*) de norma conservada deram um grande impulso ao estudo das propriedades eletrônicas dos materiais, principalmente materiais que exibem ligações cova-

lentes to tipo *sp*. Entretanto, para estudos de outros materiais como por exemplo metais de transição ou elementos da segunda coluna da tabela periódica, ainda é necessário um grande esforço computacional.

Como solução para este problema, Vanderbilt [29] propôs um método de geração de pseudopotenciais que permite descrever elementos que necessitavam de uma grande expansão em ondas planas para serem bem-descritos com um número menor de ondas planas. Este tipo de pseudopotencial reside em dois fatos :

1. a inclusão de mais de uma energia de referência para a pseudofunção de onda; isto foi proposto ao mesmo tempo por Vanderbilt e Blöchl [30],
2. a relaxação na condição de conservação da norma.

De (1), por construção, as propriedades de espalhamento determinadas pelas derivadas logarítmicas são verificadas não somente para uma energia, mas para as várias energias, o que pode aumentar a transferabilidade do pseudopotencial.

De (2), permite-se que as pseudofunções de onda possam ser o mais suaves possíveis dentro da região de caroço, reduzindo a energia de corte necessária para descreve-las. Tecnicamente, é necessário uma condição generalizada de ortogonalidade, de forma a recuperar a carga eletrônica, onde a densidade eletrônica é dada pelo módulo quadrado da função de onda somada a funções localizadas na região do caroço. Assim, a densidade eletrônica é dada por uma parte deslocalizada suave, composta pelo quadrado da função de onda, e uma parte dura, localizada no caroço. É importante observar que essas funções locais aparecem apenas na densidade eletrônica. Diferentemente dos potenciais com conservação de norma, o pseudopotencial é inserido em um ciclo de auto-consistência durante o processo de blindagem, o que melhora a transferabilidade do mesmo em relação a mudanças na configuração da carga. Estas diferenças permitem o aumento significativo dos raios de corte, sem sacrifício da transferabilidade do pseudopotencial.

A formulação matemática para esses pseudopotencias não será descrita neste trabalho. Mas vale lembrar que eles são amplamente utilizados para cálculos de estrutura eletrônica e estão implementados em alguns dos principais códigos de cálculos *ab initio*.



## Capítulo 3

### Si Cristalino Puro

Com uma célula unitária com 2 átomos na base, dispostos em uma rede fcc, e com uma energia de corte de 12 Ry, calculamos a energia total para vários parâmetros de rede. Fitando os dados, fig. 3.1, com a equação de estado de

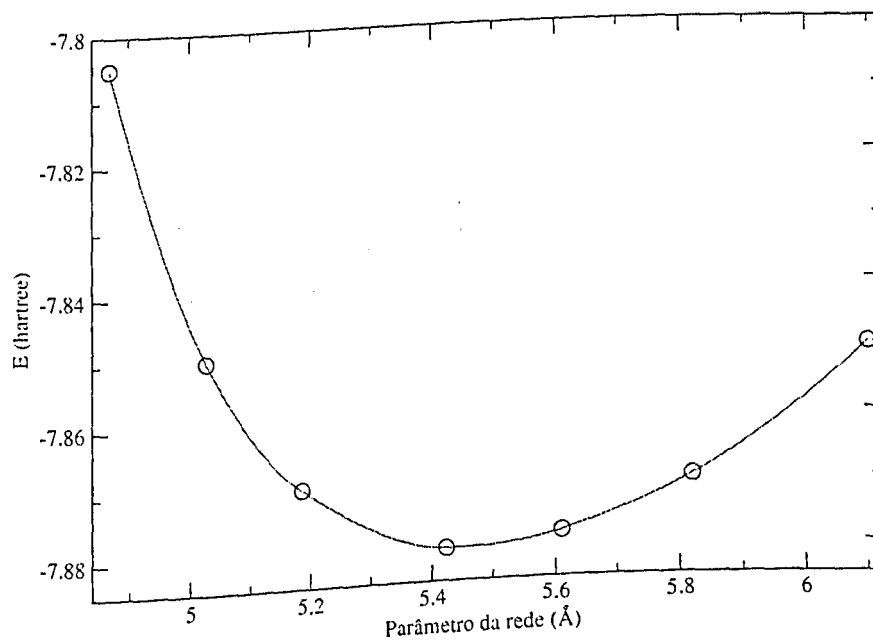


Figura 3.1: Murnaghan fit para a célula unitária de Si com 2 átomos na base.

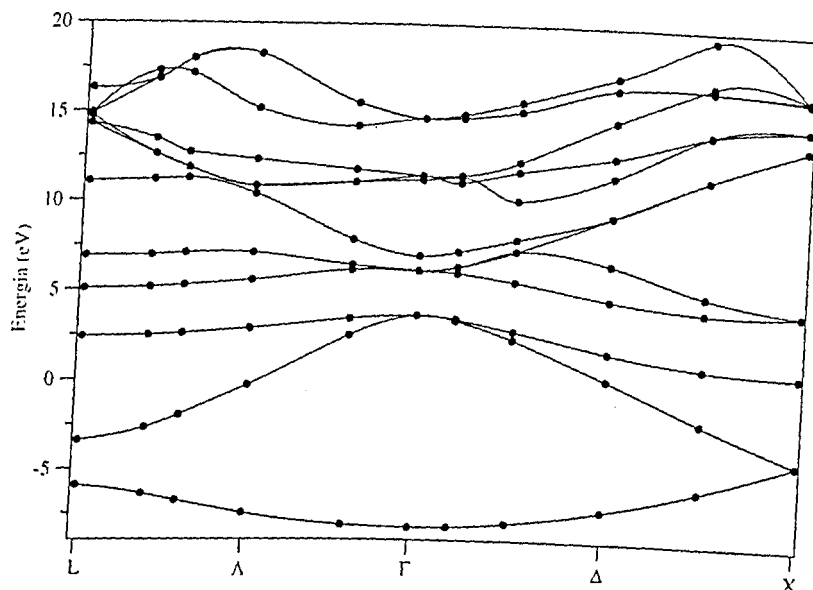


Figura 3.2: Estrutura de bandas para a célula unitária de Si com 2 átomos na base.

Murnaghan [31], obtivemos o valor de  $5.41 \text{ \AA}$  para o parâmetro da rede, com um erro de  $0.37\%$ . Com esse parâmetro, fizemos o levantamento da estrutura de bandas, fig. 3.2, onde o Gap encontrado foi de  $0.47 \text{ eV}$ , que está dentro do erro da aproximação LDA e de acordo com outros cálculos da literatura [32].

Para garantir a confiabilidade de nosso cálculo, quanto à configuração estrutural, utilizamos outra célula unitária com 24 átomos na base,  $12 \text{ Ry}$  de energia de corte, crescida na direção  $(111)$ .

Com esta célula, novamente calculamos a energia total para vários parâmetros de rede. Os valores encontrados foram fitados pela equação de estado de Murnaghan [31], fig. 3.3, resultando um parâmetro de equilíbrio no valor de  $5.42 \text{ \AA}$ . Sendo o valor experimental de  $5.43 \text{ \AA}$ , o erro obtido foi de  $0.18\%$ . A escolha da direção de crescimento da célula unitária, foi devido à formação da discordância em Si, visto nas próximas seções, ser preferencialmente na direção  $(111)$ . É importante ressaltar que essa célula, com 24 átomos na base, é ortorrômbica, também pelo fato da célula contendo a discordância ser ortorrômbica por cons-





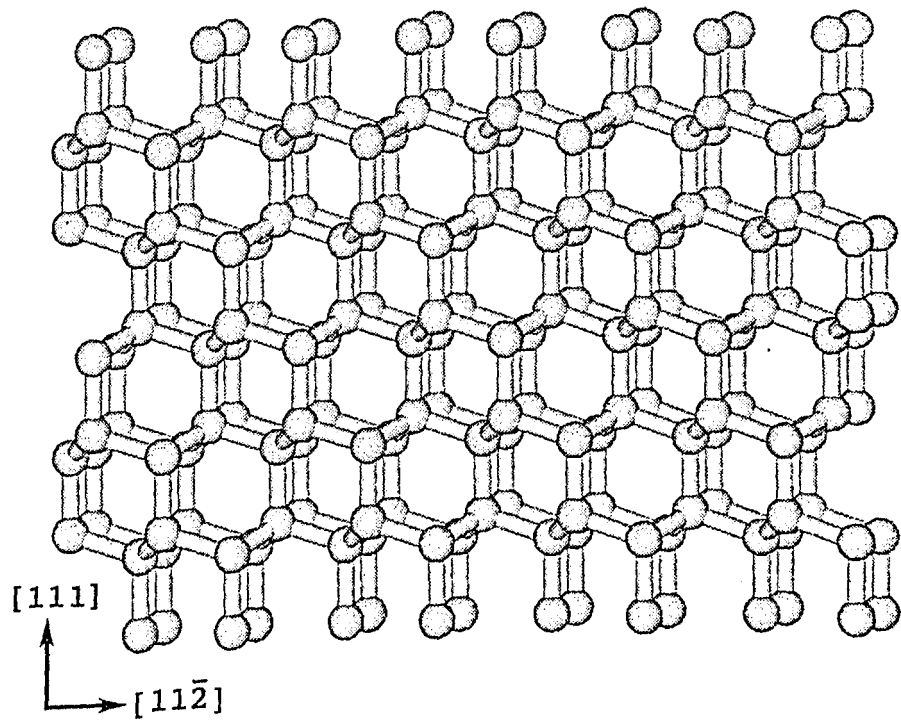


Figura 3.4: Célula cristalina unitária de Si com 192 átomos na base.

## Capítulo 4

# Discordância em Silício [111]

### 4.1 Introdução

A arte de transformar materiais para uso tecnológico através da manipulação de sub-estruturas da discordância data de pelo menos 8000 anos com os caldeiros de cobre Sumérios [33]. O entendimento físico a nível atômico dos mecanismos envolvidos, por outro lado, começaram a pouco mais de 50 anos atrás, onde os conhecimentos mais modernos sugerem que mesmo hoje, estamos longe do entendimento completo. A maioria das propriedades físicas do cristal são afetadas de forma mais ou menos intensa, devido à presença da discordância, simplesmente pela conseqüente degradação da estrutura cristalina.

Discordâncias são de fundamental importância na física de semicondutores, do ponto de vista mecânico e eletrônico. São geradoras da plasticidade nos cristais e agem como armadilhas e centros de espalhamento para portadores eletrônicos. O entendimento da plasticidade dos sólidos, claramente requer um conhecimento da estrutura atômica no núcleo da discordância. Em particular, o mecanismo microscópico da mobilidade da discordância está intimamente relacionado com defeitos que podem ocorrer dentro da discordância, que por sua vez, estão conectados com a simetria da rede e com a natureza da reconstrução do núcleo da discordância.

As discordâncias predominantes em silício acontecem na direção (110), com o slip plane na direção (111) e vetor de Burgers a  $0^\circ$  e  $60^\circ$  com a direção de propagação. A de  $60^\circ$  se dissocia em uma discordância parcial de  $30^\circ$  e outra parcial de  $90^\circ$ , separadas por uma falha de empilhamento (stacking fault), enquanto que a de  $0^\circ$  se dissocia em duas parciais de  $30^\circ$ .

## 4.2 Origens da Discordância

Poderia ser pensado que discordâncias em cristais são defeitos que possuem uma concentração de equilíbrio finita em alguma temperatura acima do zero absoluto. Isto é verificado para o caso de vacâncias e átomos substitucionais. No entanto, a mesma análise usada para investigar defeitos pontuais indicam que discordâncias não ocorrem em concentrações de equilíbrio. Pois a energia livre só será minimizada se todas as discordâncias forem removidas do cristal, ou seja, caso deixe o sistema relaxar por um tempo infinito, a uma determinada temperatura, as discordâncias serão eliminadas. Não há uma concentração de equilíbrio termodinâmico finita com discordâncias.

### Tensão térmica

A presença de tensões térmicas levam à formação de discordâncias. Este processo é de particular importância no caso de materiais que são pobres em condução de calor. Gradientes de temperatura surgem em cristais isolantes que são preparados a altas temperaturas e resfriados rapidamente. Se o gradiente for apreciável, uma grande tensão elástica surgirá. Sob estas condições surgirão discordâncias no cristal perfeito para aliviar a tensão.

### Impurezas atômicas

Nenhum cristal pode ser crescido completamente sem impurezas. Durante o processo de crescimento é inevitável que impurezas atômicas sejam introduzidos no cristal. Se a concentração dessas impurezas não é uniforme na superfície de crescimento do cristal, a diferença de tamanho entre a impureza e o material crescido produzem tensão elástica no cristal. Sendo alta, essa tensão provoca o surgimento de discordâncias como forma de minimizá-la.

### Vacâncias

A eliminação de defeitos pontuais fora do equilíbrio é outra forma de criação de discordâncias no cristal. Suponha, por exemplo, que o cristal é crescido a partir do líquido fundido (melt). Enquanto, no ponto de fusão o cristal contém uma concentração de equilíbrio de vacâncias ou interstícios. Esta concentração pode ser maior que 0.1 ou 1 %. O cristal agora é resfriado até a temperatura ambiente, onde a concentração de equilíbrio de defeitos pontuais é essencialmente zero. Desde que há por volta de  $10^{23}$  sítios da rede por  $cm^3$ , aproximadamente  $10^{20}$  até  $10^{21}$  defeitos pontuais por  $cm^3$  deverão ser removidos do cristal para restaurar o equilíbrio. Uma amostra com dimensões macroscópicas inicialmente sem discordâncias, não possui drenos suficientes

para todos os defeitos pontuais. É claro que a superfície age como um canal de escoamento, mas a maioria dos defeitos estão muito longe para alcança-la por difusão. O excesso de defeitos pontuais pode ser eliminado se precipitarem para fora da rede. Por exemplo, vacâncias podem formar grandes espaços vazios no cristal. Vacâncias e interstícios podem se precipitar entre camadas atômicas, formando degraus. Estes degraus são formadores de discordâncias.

## 4.3 Construção da Célula Unitária

### 4.3.1 Vetor de Burgers

Definimos o vetor da discordância, vetor de Burgers, pelo procedimento sugerido por Frank [34]. Inicialmente vamos considerar uma discordância em uma rede cúbica simples. A figura 4.1 (a) mostra uma seção normal ao plano do cubo interceptando uma discordância. Enquanto a figura 4.1 (b) representa uma rede cristalina perfeita, que utilizaremos como referência.

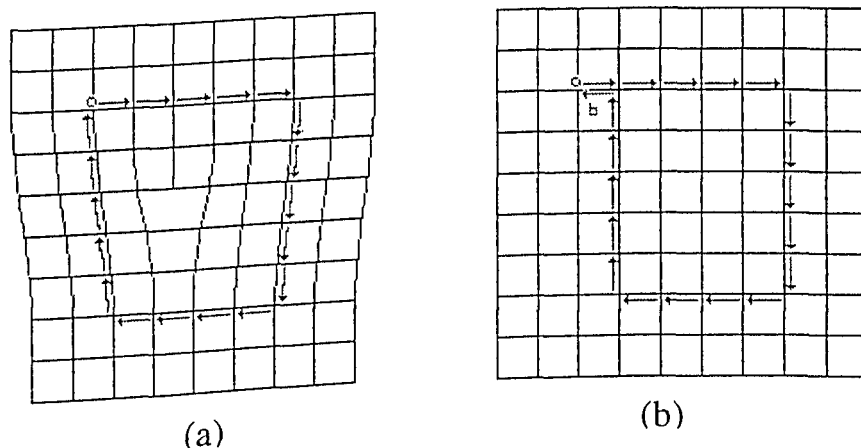


Figura 4.1: Circuito de Burgers. (a) Discordância em uma rede cúbica simples; (b) rede cúbica simples perfeita.

Na figura 4.1 (a), o cristal é dividido em duas partes. Uma região “boa”, onde a tensão é pequena em relação ao empacotamento atômico cristalino, região superior comprimida e outra “ruim” perto da linha da discordância onde a variação em relação ao cristal puro é grande, região inferior, ou seja, uma região mais tensionada. A diferença para completar o circuito, comparando a região cristalina, figura 4.1 (b), com a região do defeito, figura 4.1 (a),

é conhecido como vetor de Burgers,  $\vec{b}$ . É sempre importante lembrar que o circuito de Burgers deve começar e terminar na região de SF. Podemos dizer que o vetor de Burgers expressa a "magnitude" e a "direção" da distorção da rede cristalina, associada a uma discordância, ou seja, corresponde a distância de deslocamento dos átomos ao redor da discordância.

Existe dois tipos extremos de discordância, o tipo "edge" e "screw". Os dois são gerados por planos atômicos que deslizam sobre si mesmos, mas a diferença entre ambos é o ângulo do vetor de Burgers com relação a linha da discordância. No tipo "edge" o vetor de Burgers é normal a linha da discordância, enquanto que no tipo "screw" eles são paralelos. A maioria das discordâncias possuem configurações intermediárias entre o vetor de Burgers e a linha de deslocamento, neste caso são mistos dos tipos edge e screw.

### 4.3.2 Discordâncias Parciais

Discordâncias possuem uma energia interna derivada da distorção que elas provocam no cristal. Esta energia total é composta por duas contribuições, uma parte pelo núcleo e outra fora do núcleo da discordância. No núcleo da discordância a teoria elástica do contínuo não pode ser aplicada devido a natureza atômica do sólido. Fora do núcleo, a teoria elástica diz que a energia é proporcional ao módulo quadrado do vetor de Burgers. No entanto, discordâncias com vetor de Burger,  $\vec{b}$ , tende a dissociar-se em duas parciais com vetores  $\vec{b}_1$  e  $\vec{b}_2$  satisfazendo as seguintes relações :

$$|\vec{b}|^2 < |\vec{b}_1|^2 + |\vec{b}_2|^2 \quad (4.1)$$

$$\vec{b} = \vec{b}_1 + \vec{b}_2 \quad (4.2)$$

(negligenciando detalhes do caracter edge/screw).

Uma vez formadas, as discordâncias parciais irão repelir-se mutuamente (força Peach-Koehler). Mas, sendo o vetor de Burgers das parciais, menor que o vetor da rede, a região entre as parciais será imperfeita e conterá uma SF. Um dos requisitos para a dissociação é o abaixamento da energia com a SF. O custo energético para formar a SF está associado de forma similar a uma tensão superficial. A separação entre as parciais é determinado pelo equilíbrio entre essa força e pela força gerada pela repulsão das discordâncias parciais. Neste contexto, a identificação das discordâncias se faz de acordo com sua natureza (parcial ou perfeita) e com relação ao ângulo entre a linha da discordância com o vetor de Burger.

Na estrutura do diamante, caso o Si, que consiste de duas redes FCC interpenetradas e deslocadas de  $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$  com cada átomo rodeado por 4 átomos vizinhos situados nos vértices de um tetraedro, a menor distância de translação entre dois átomos na mesma subrede é ao longo da direção  $\langle 110 \rangle$ , que corresponde a metade da diagonal da face do cubo e é a distância do segundo vizinho na estrutura do diamante. Uma discordância com o vetor de Burgers nesta direção é energeticamente mais estável. Hornstra [35] descreveu três tipos de discordâncias perfeitas na estrutura do diamante: screw,  $60^\circ$  e edge; todas elas, possuem seus eixos e vetor de Burgers ao longo da direção  $(110)$ .



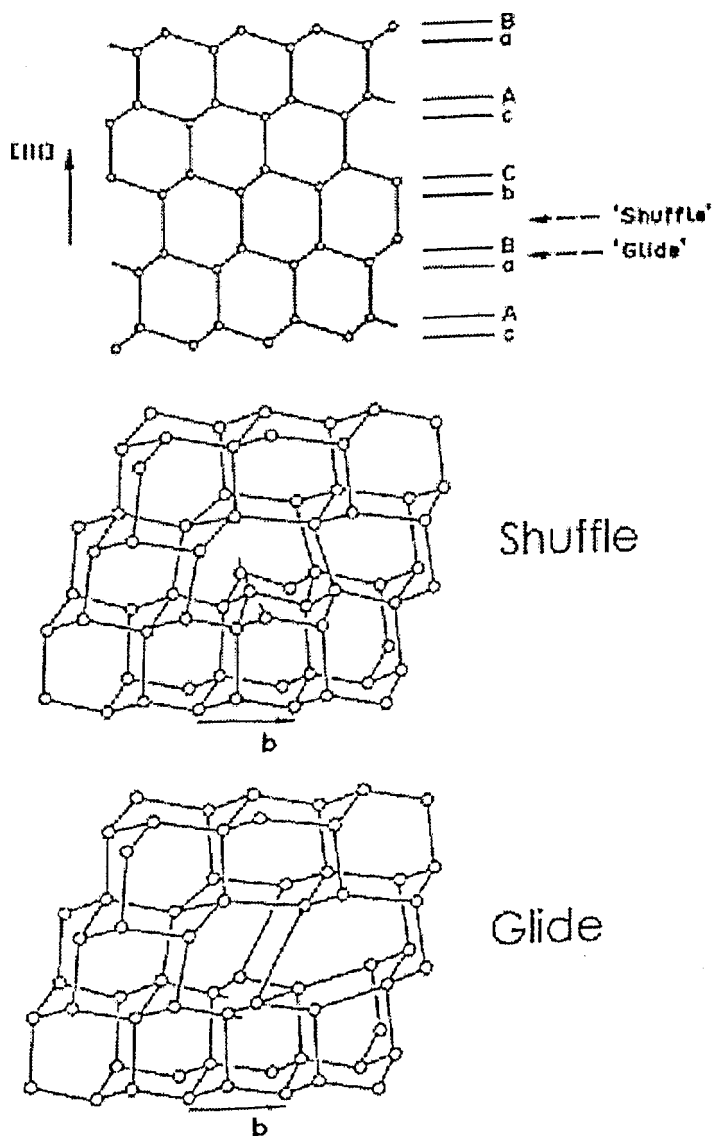


Figura 4.2: Estruturas Shuffle e Glide dos planos cristalográficos do diamante.

Os planos [111], são os planos de maior empacotamento, e são os planos de deslocamento (slip planes) para a discordância screw e de  $60^\circ$ . Na estrutura do diamante, figura 4.2, o empilhamento atômico é do tipo ...AaBbCc... onde os planos identificados pela mesma letra (maiúscula ou minúscula) possui átomos em posições semelhantes no plano [111] originando duas possibilidades de deslizamento nesta direção. Então quando uma tensão de cisalhamento é

aplicada ao cristal. o deslocamento pode ocorrer no plano entre os planos mais afastados. como exemplo entre Bb, formando a discordância do tipo "shuffle", ou entre planos mais próximos. aB, identificada como "glide". Sendo que na discordância do tipo "shuffle" o número de ligações é um terço do tipo "glide", esperaríamos que a "shuffle" fosse energeticamente mais favorável e com maior mobilidade. Mas observações de microscopia sugerem que esta discordância existe e move-se de forma dissociada em parciais, além do fato que SF(s) não são estáveis no plano "shuffle" indicando que a maioria pertencem ao plano "glide". A discordância de  $60^\circ$  é uma das mais comuns observadas durante a compressão. O vetor de Burgers para o tipo "glide" dissociam-se de acordo com a equação:

$$\frac{1}{2}[110] \longrightarrow \frac{1}{6}[121] + \frac{1}{6}[211], \quad (4.3)$$

que corresponde a dissociação da discordância do tipo "screw" quando a linha da discordância está na direção (011). resultando duas parciais de  $30^\circ$ . Se a linha da discordância está na direção [110] a equação acima é a dissociação de  $60^\circ$  em uma de parcial de  $90^\circ$  e em outra parcial de  $30^\circ$ .

### 4.3.3 A Geometria da Célula Unitária

Com uma célula unitária grande, envolvendo o defeito, no caso, 192 átomos, simulamos uma rede infinita, pela repetição periódica da célula. O uso de condições de contorno periódicas, requer que a soma dos vetores de Burger, na célula unitária, seja zero. De outra forma, a energia elástica tensionada do cristal seria infinita. Isto significa que a célula unitária deve conter pelo menos duas discordâncias, sendo assim, o vetor de Burger deve ser igual em magnitude e com sentidos opostos para as duas discordâncias.

Em um estudo mais realista dos efeitos eletrônicos da SF, a célula deve conter um par de discordâncias perfeitas, dissociadas com vetores de Burger opostos, o que leva a células unitárias muito grandes. Para restringir o tamanho do problema, uma das parciais da discordância perfeita dissociada, pode ser substituída por uma outra parcial diferente de modo que a soma dos vetores de Burger, das duas parciais, seja zero. Isto significa que a célula unitária precisa conter duas parciais de  $30^\circ$  ou duas parciais de  $90^\circ$ . O campo de tensão é influenciado por esta mudança, no entanto, esta deficiência não altera a topologia da SF.

Há outra consideração que deve ser levada em conta na construção de células unitárias. Geralmente, células unitárias contendo discordâncias geram grain-boundaries quando a célula é repetida periodicamente. A não ser que o tamanho da célula esteja equivalente com a periodicidade. Uma maneira de resolver este problema é construir uma célula unitária, onde é gerada a discordância em um quadrupolo da rede [36]. Isto evita a auto geração de grain-boundaries, o que significa que a célula pode ser reproduzida sem falhas em seus limites.

## 4.4 Discordância sem Reconstrução

Nesta configuração, fig. 4.3, o núcleo da discordância apresenta-se três vezes coordenado ao longo da linha da discordância, formando um zig-zag, com as ligações quebradas quase paralelas com o plano de deslocamento, que possui simetria de espelho. Como as discordâncias interrompem a simetria

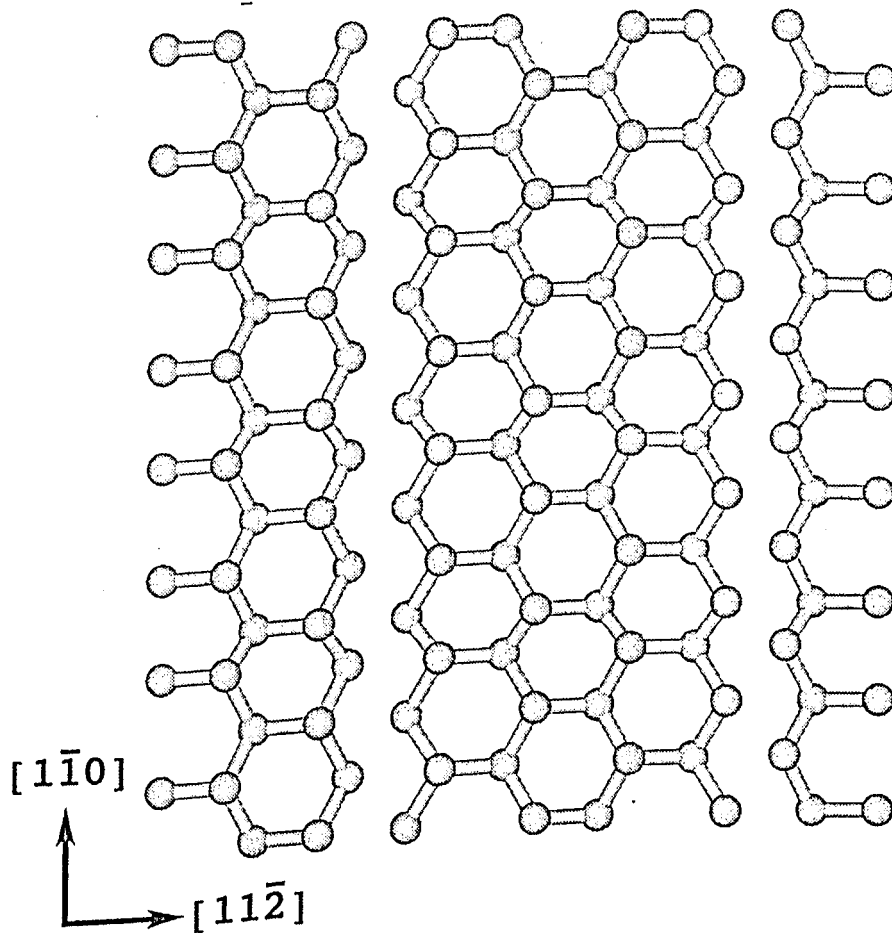


Figura 4.3: Vista superior da célula de Si com a discordância sem reconstrução.

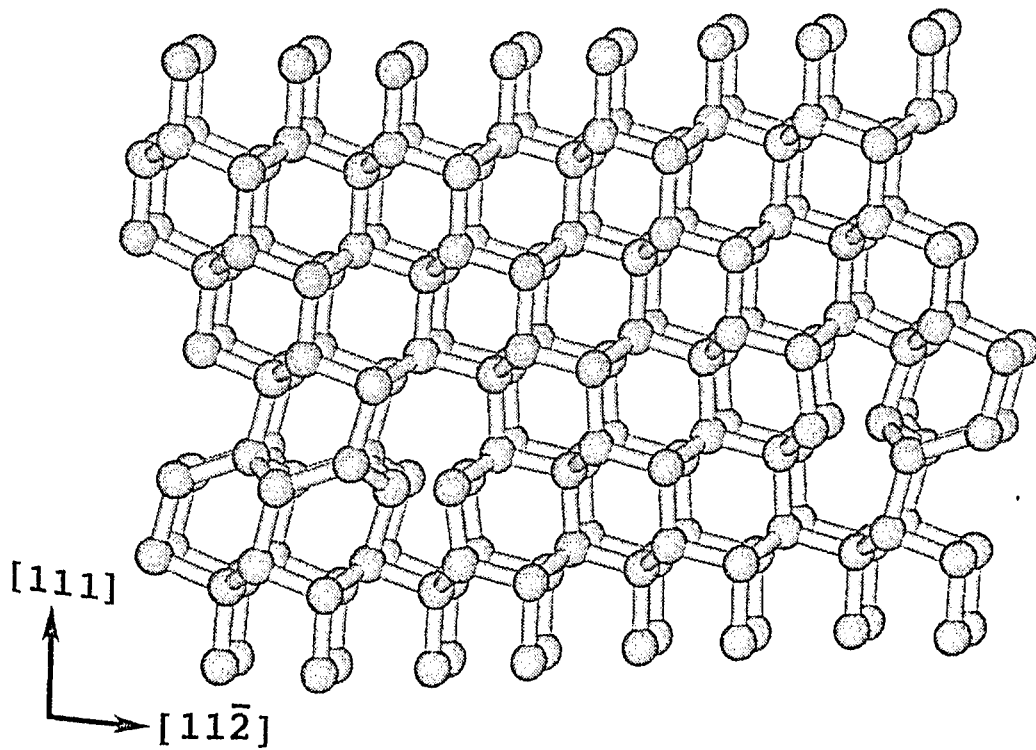


Figura 4.4: Célula unitária de Si com a discordância sem reconstrução.

translacional do cristal, fig. 4.4, níveis são esperados no gap. Em 1956, Shockley [37] propôs que ligações incompletas no núcleo da discordância, agiam como aceitadores, e algumas medidas experimentais [38,39] pareciam comprovar esta idéia. Atualmente, no entanto, este modelo não é aplicado para discordância em Si [40]. Em particular, discordância de  $60^\circ$  é geralmente dissociada em pares de  $90^\circ$  e/ou  $30^\circ$ , separadas por uma SF intrínseca. O núcleo encontra-se entre planos (111) muito próximos e pode se reconstruir facilmente, com comprimentos de ligação pouco maiores que a ligação cristalina. A baixa densidade de ligações incompletas no núcleo, indica a reconstrução, que é confirmada por vários experimentos [41-43]. Em nosso cálculo, encontramos uma energia de 2.19 eV por ligação não reconstruída. A não reconstrução, pode ser observada na fig. 4.5, que mostra a densidade de carga total, com uma distância entre os dímeros de Si no núcleo de 2.85 Å.

A presença de níveis no gap, implica que há estados eletrônicos localizados

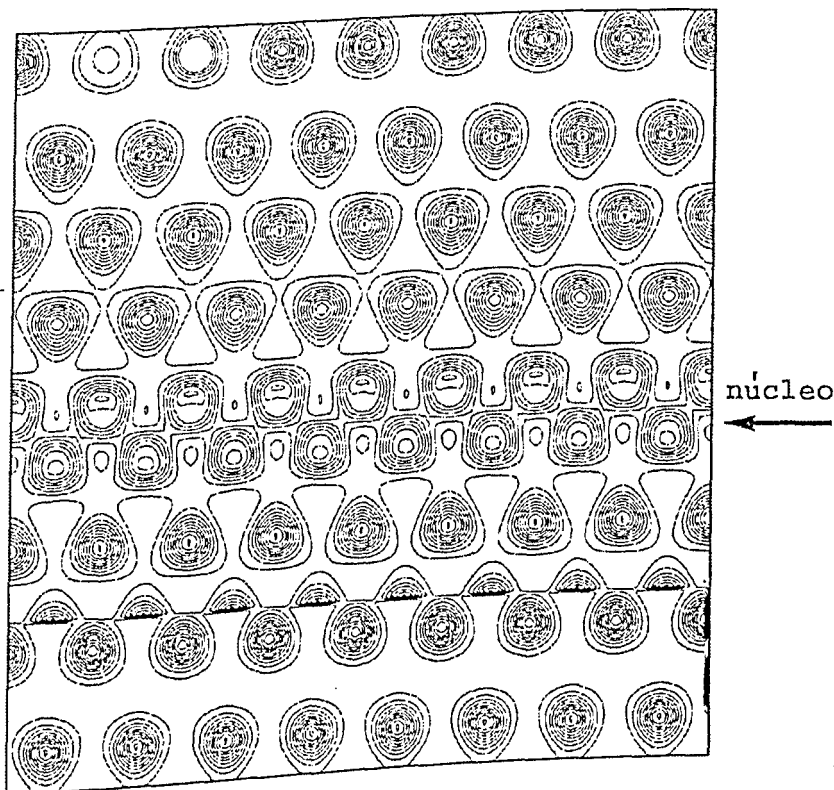


Figura 4.5: Densidade total de carga da célula de Si sem reconstrução.

na discordância, que por sua vez, agem como armadilhas para portadores ou como sítios preferenciais para impurezas heterovalentes [44]. A ocupação destes estados terá muitas conseqüências, talvez a mais importante delas seja que a discordância e outros defeitos atrairão cargas elétricas, tornando-se sujeitas à força de interação eletrostática bem como elástica. Somando-se a isto, espera-se que a energia desses estados localizados variem com o movimento do defeito. As energias de migrações terão termos mecânicos e eletrônicos. A questão mais interessante com respeito a estrutura elástica do núcleo da discordância é se as ligações incompletas irão ou não reconstruir, se a estrutura atômica do núcleo pode distorcer suficientemente para permitir que elétrons desemparelhados formem orbitais de ligações entre si. Se observarmos a fig. 4.5, que mostra

Jeverson Teodoro Arantes Junior

claramente a não reconstrução, é possível verificar linhas de átomos paralelos no núcleo da discordância. Estes átomos possuem ligações incompletas, cujos orbitais flutuantes, estão a pequenos ângulos com o plano de deslocamento e normais à linha da discordância. A distância entre essas linhas de átomos é maior que o valor ideal para primeiros vizinhos, no entanto, uma pequena deformação local na estrutura, que permita uma variação nas linhas dos átomos do núcleo da discordância, de aproximadamente o vetor de Burger dividido por três,  $b/3$ , paralela à linha da discordância permitirá que as ligações incompletas sejam restauradas, tornando-se também quatro vezes coordenadas.

## 4.5 Reconstrução SP

Esta reconstrução, deriva-se da quebra de simetria da célula não reconstruída, e possui energia de 1.67 eV por ligação reconstruída em relação ao cristal. Baixando a energia de 0.13 eV/Å em relação à não reconstrução. Cálculos prévios na aproximação LDA encontraram 0.23 eV/Å por discordância [36]. A distância da ligação reconstruída é 2.418 Å, ou seja, 2.9% maior que o valor cristalino, comparável com 2.5% encontrados por Bigger [36] e 3.0% encontrados por Bennetto [45].

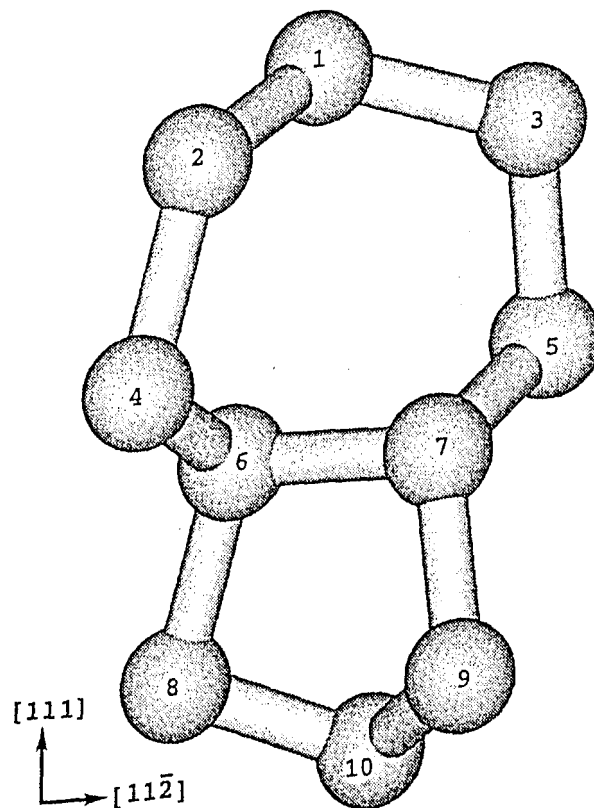


Figura 4.6: Vista frontal do núcleo da célula de Si com reconstrução SP.



Tabela 4.1: Distâncias de ligações em torno do núcleo da discordância na reconstrução SP.

Átomos	Distância
1-2	2.422 Å
1-3	2.398 Å
2-4	2.389 Å
3-5	2.367 Å
4-6	2.304 Å
5-7	2.329 Å
6-7 (núcleo)	2.418 Å
6-8	2.356 Å
7-9	2.347 Å
8-10	2.305 Å
9-10	2.316 Å

A figura 4.6 mostra a configuração final para a SP após a relaxação dos átomos em torno do núcleo da discordância; e na tabela 4.1 mostramos a distâncias das ligações.

É possível verificar que as ligações acima dos primeiros vizinho do núcleo da discordância apresentam um alongamento médio de 1.87%, enquanto que abaixo do núcleo, entre o primeiro e o segundo plano de átomos, as ligações apresentam um encurtamento médio de 1.68% em relação à distância cristalina.

Observa-se também um encurtamento de 1.96% na ligação entre os átomos 4 e 6, que está do lado da SF. Entretanto, na ligação entre os átomos 5 e 7 há um encurtamento é de 0.89% que localiza-se do lado cristalino da célula. Portanto, fica claro que a tensão é maior do lado da SF.

Se observarmos a densidade eletrônica integrada ao longo da direção (111), ou seja no plano xy, fig. 4.7 (a), identificamos uma menor densidade de carga na região do núcleo da discordância. O que leva à reafirmação dos dados da literatura. O que ocorre porém, é que o processo de reconstrução não é unicamente eletrônico, possuindo uma componente de relaxação estrutural que altera o potencial na região do núcleo da discordância. Com todos esses efeitos, o potencial eletrostático na região do núcleo da discordância passa a ser repulsivo conforme figura 4.7 (c) e com o valor de 0.09 eV por discordância.

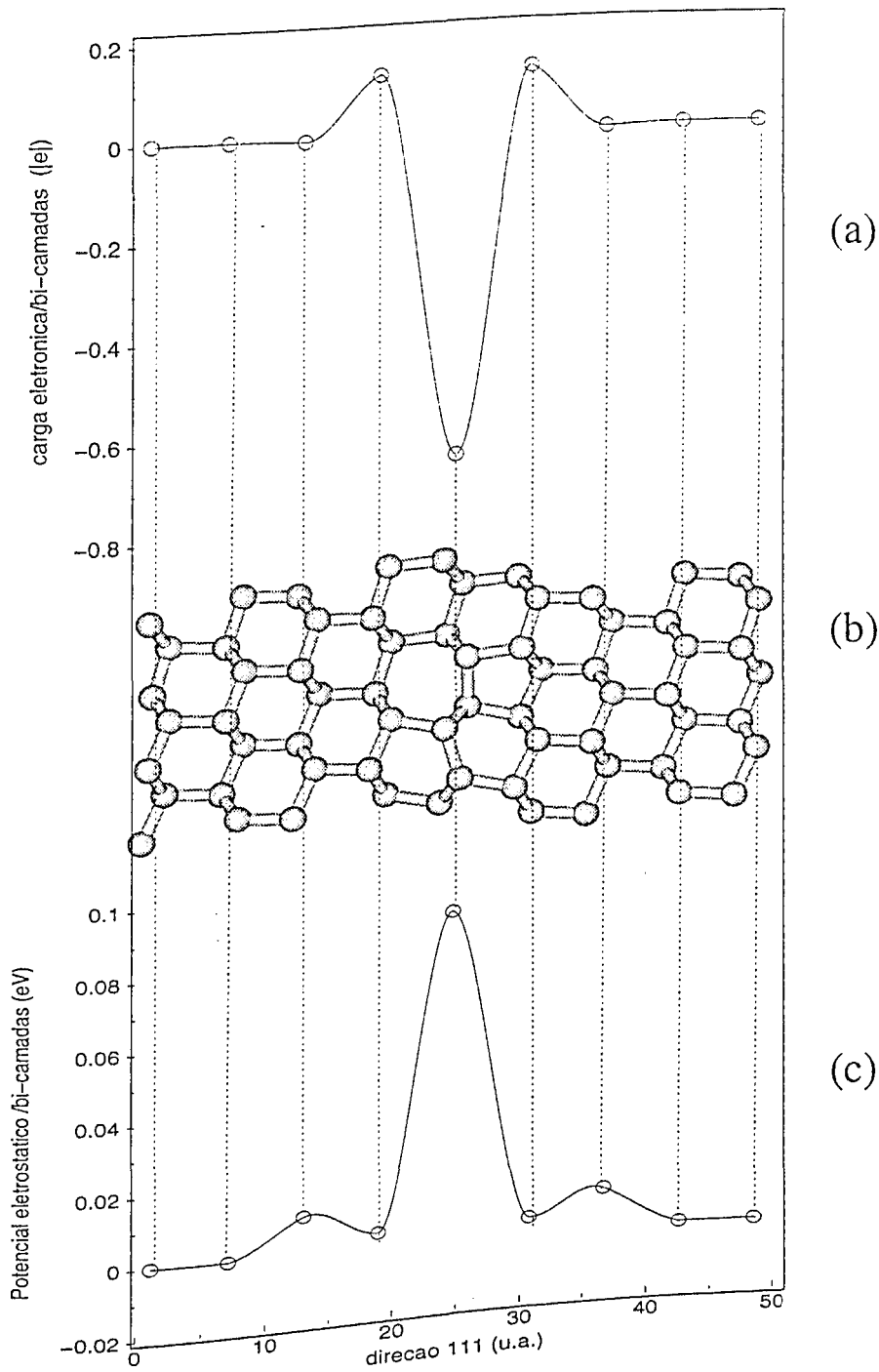


Figura 4.7: (a) Densidade de carga total integrada no plano xy; (b) diagrama da estrutura atômica; (c) Potencial eletrostático da reconstrução SP, integrado no plano xy.

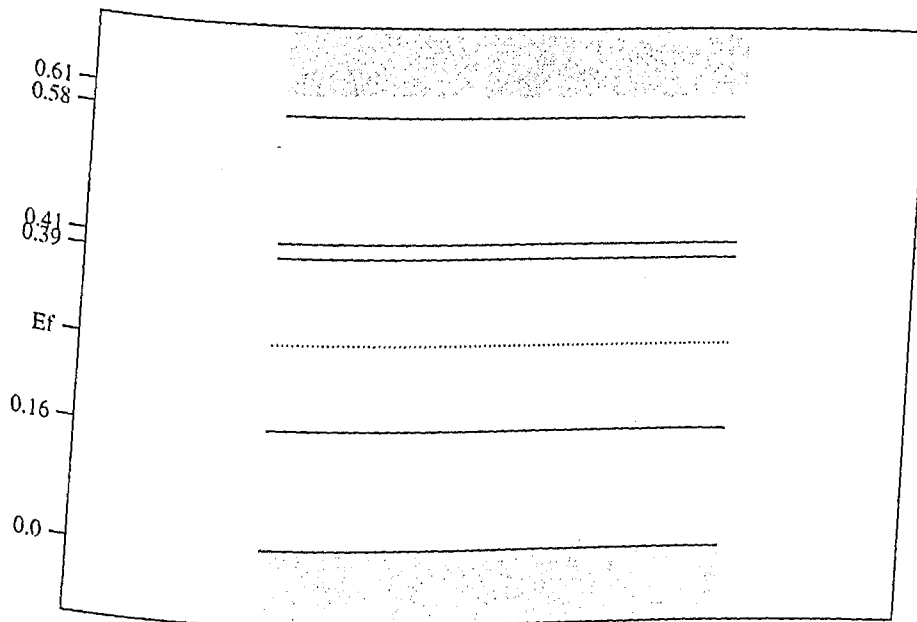


Figura 4.8: Desdobramento dos níveis da reconstrução SP no ponto  $\Gamma$

Com esta reconstrução obtivemos um gap no valor de 0.23 eV e um desdobramento dos níveis no ponto Gama conforme fig. 4.8. Encontramos um nível localizado em  $E v + 0.16$  eV, que é da mesma ordem de grandeza que os valores experimentais,  $E v + 0.15$  eV, encontrados por Weber [46]. Em outros estudos de estrutura eletrônica de reconstruções em discordâncias parciais de  $90^\circ$  Lodge [47] encontrou níveis eletrônicos no valor de  $E v + 0.11$  eV em uma célula unitária com 64 átomos, Lehto [48] o valor de  $E v + 0.15$  eV, para uma célula unitária com 196 átomos e Feng Liu [49] o valor de  $E v + 0.17$  eV para uma célula unitária com 648 átomos.

A ligação do núcleo da discordância, encontrada na densidade de carga, é observada com mais facilidade, numa vista superior da célula unitária, fig. 4.10 (b). No entanto, na densidade de carga observamos apenas uma das discordâncias da célula unitária, fig. 4.10 (a).

Na figura 4.9 (a), mostramos a densidade de carga total, onde é possível identificar a reconstrução, comparado com a fig. 4.5 não reconstruída.

O comportamento da densidade de carga total, é observado também para

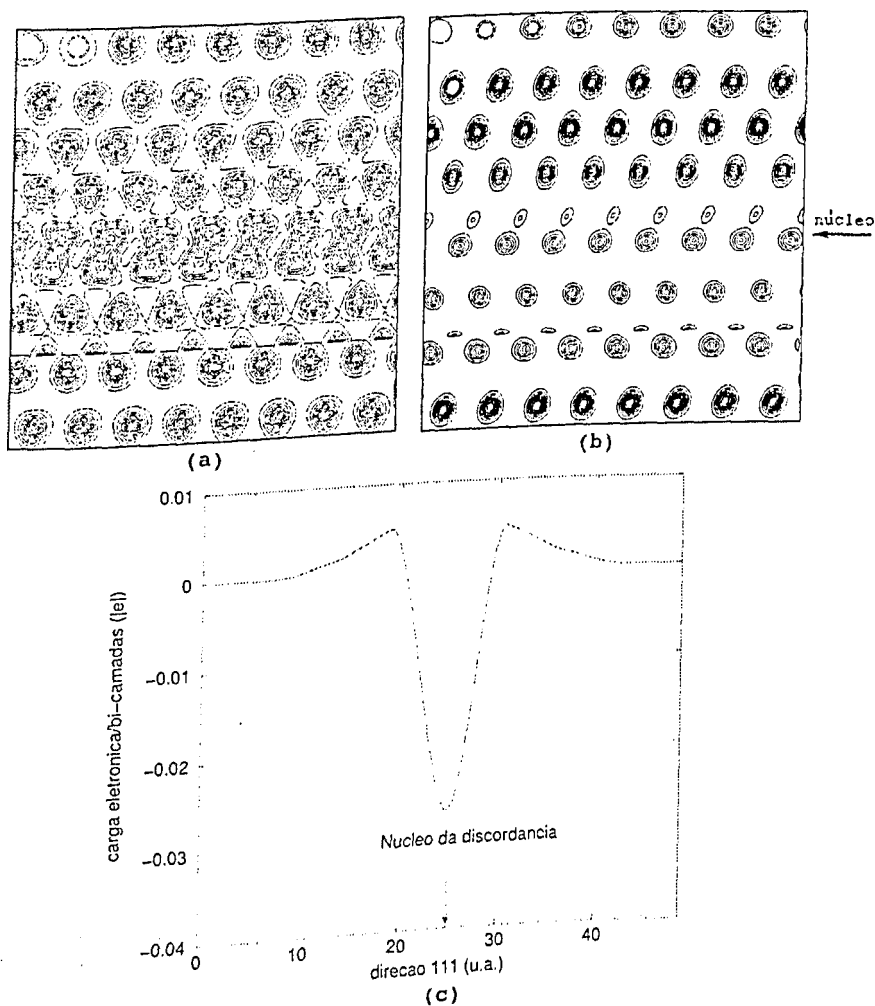


Figura 4.9: Densidade de carga do Si com reconstrução SP. Densidade de carga total (a); HOMO (b) e integração da carga do HOMO no plano xy (c).

a densidade de carga do HOMO, fig. 4.9 (b), onde há uma densidade de carga menor na região do núcleo da discordância, confirmada pela integração da densidade no plano xy, fig. 4.9 (c).

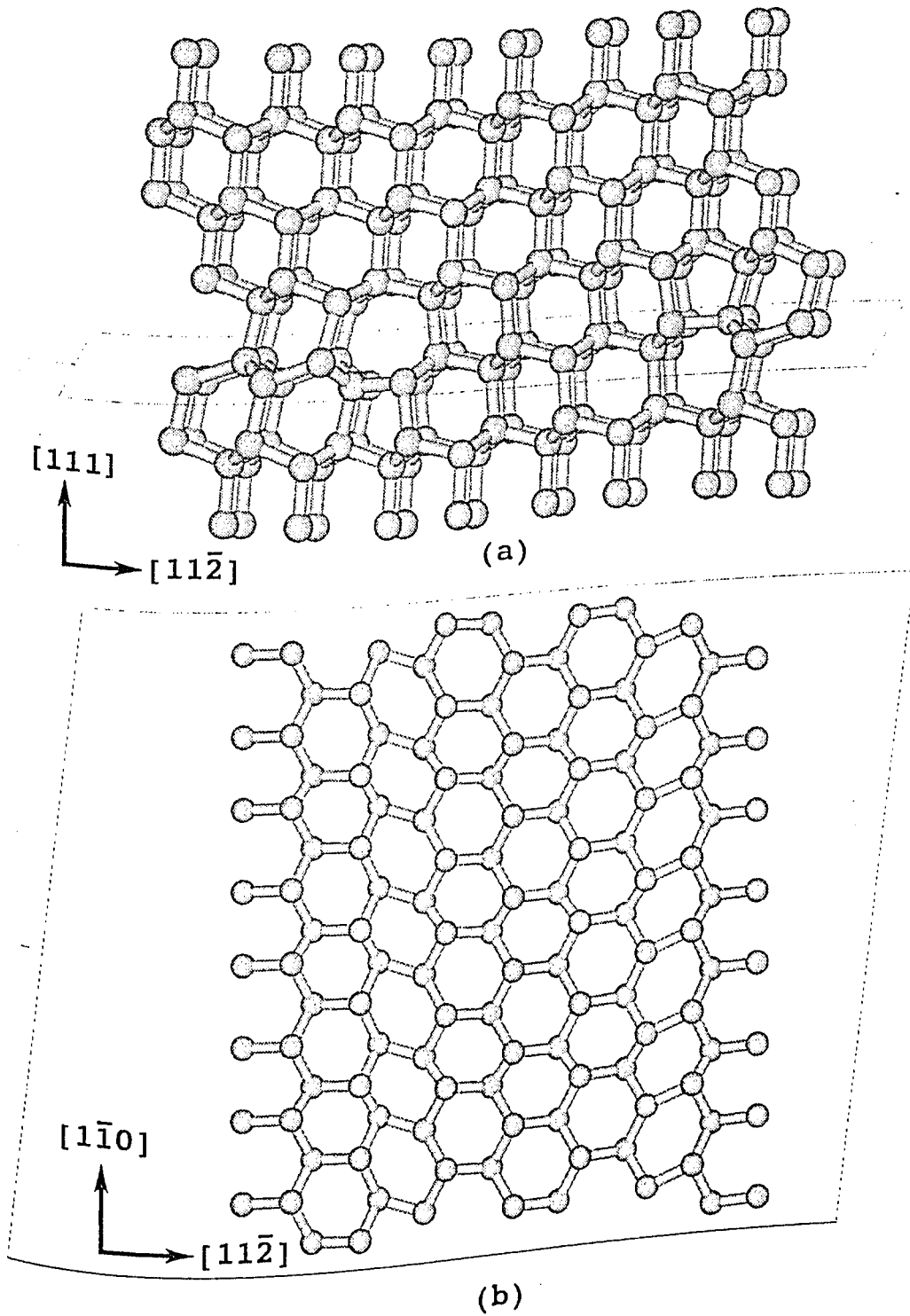


Figura 4.10: Célula unitária do Si com a discordância na reconstrução SP, (a) vista lateral e (b) vista superior com corte no plano da discordância.

## 4.6 Reconstrução DP

A reconstrução DP, fig. 4.12 (b), proposta inicialmente por J. Bennetto [45] é a mais estável das reconstruções em Si, baixando a energia de 0.09 eV/Å em relação à SP conforme o gráfico 4.11. Benneto encontrou uma diferença de energia entre  $\overline{SP}$  e DP no valor de -79 meV/Å. Esta reconstrução deriva-se da SP pela introdução de degraus em cada sítio da rede ao longo da linha da discordância, fig. 4.12 (a).

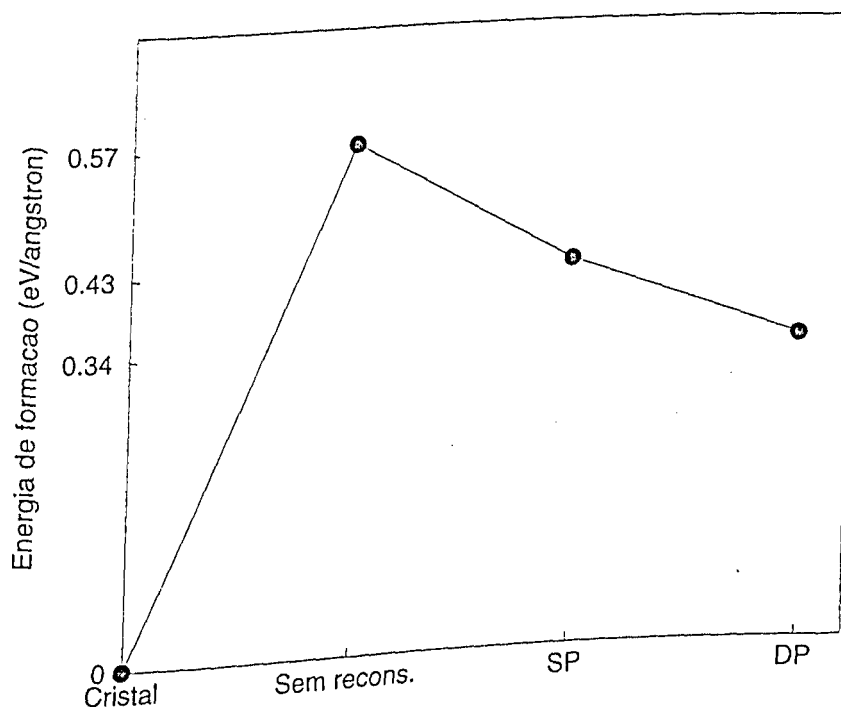


Figura 4.11: Comparação das energias de formação das diferentes reconstruções da discordância em Si.

Sua geometria é consistente com informações experimentais sobre discordância parcial de  $90^\circ$ . A figura 4.12 mostra a configuração final para a DP

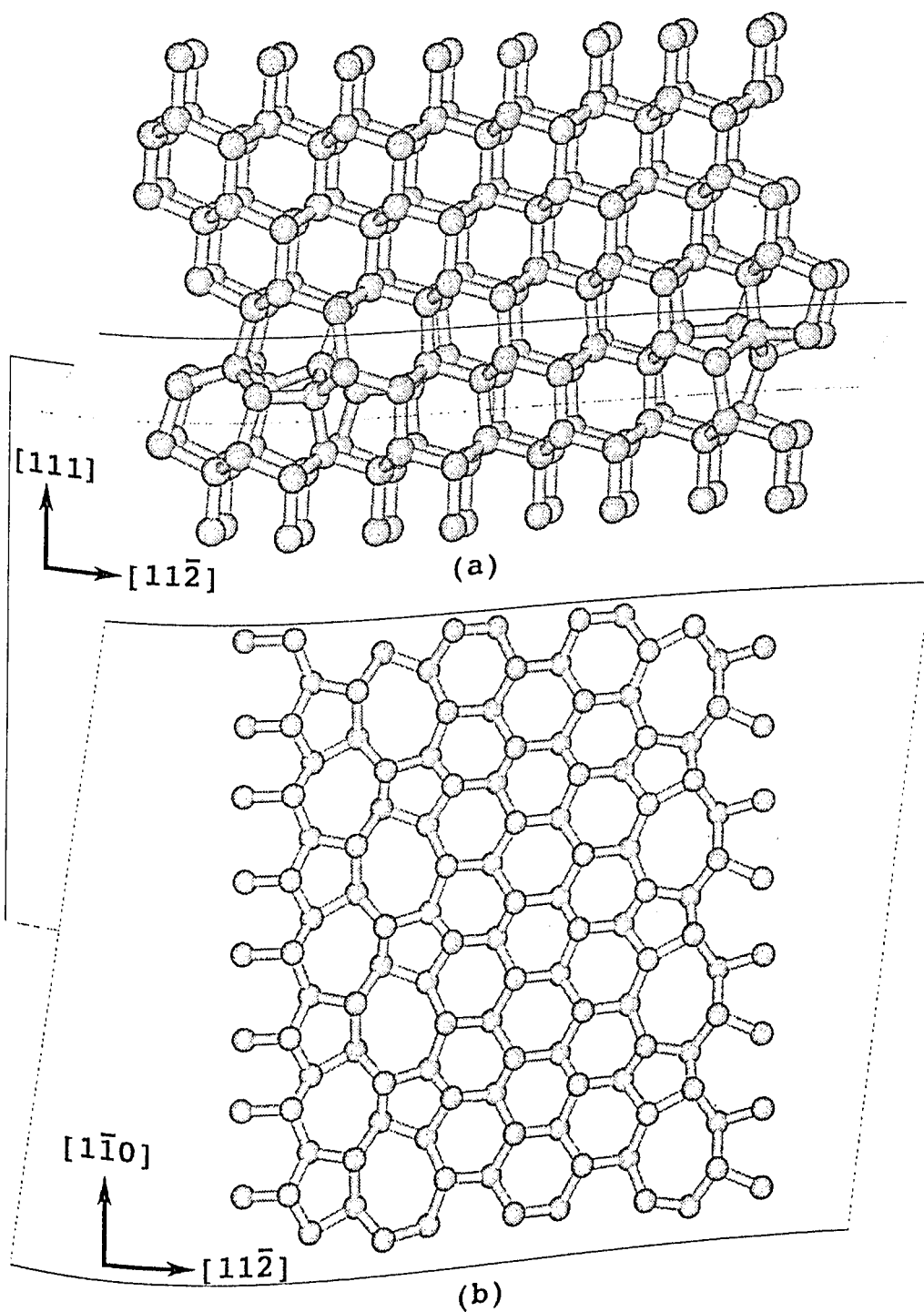


Figura 4.12: Célula unitária do Si com a discordância na reconstrução DP, (a) vista lateral e (b) vista superior com corte no plano da discordância.

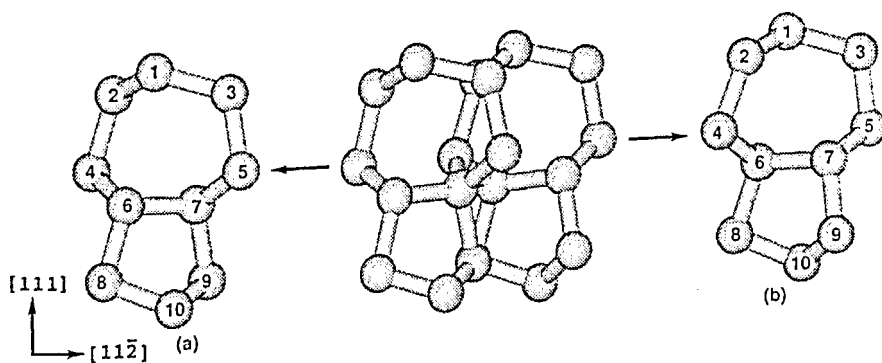


Figura 4.13: Vista lateral e parcial da célula unitária de Si em torno do núcleo da reconstrução DP. (a) parte anterior; (b) parte posterior. após a relaxação dos átomos em torno do núcleo da discordância; e na tabela 4.2 mostramos a distância das ligações. Para a fig. 4.13 (a) e (b), observamos para as ligações acima dos primeiros vizinhos do núcleo da discordância um alongamento médio de 1.23% e 1.92% respectivamente. Enquanto que para as ligações abaixo do núcleo, entre o primeiro e o segundo plano de átomos, houve um encurtamento médio de 1.19% e 1.34%. Para as ligações entre os átomos 4 e 6, e 5-7, observamos um encurtamento de 1.74% e 0.94% para o caso (a) e 1.40% e 0.42% para o caso (b). O núcleo da discordância apresenta um alongamento de 1.79% e 2.76% para (a) e (b) respectivamente. O caso (c) assemelha-se mais a reconstrução SP do que o caso (a), pois são equivalentes sem inversão dos ângulos entre as ligações 4-6, 5-7, 2-1-3 e 8-10-9.

Tabela 4.2: Distâncias de ligações em torno do núcleo da discordância na reconstrução DP.

Átomos	Distância fig. 4.13 (a)	Distância fig. 4.13 (b)
1-2	2.382 Å	2.426 Å
1-3	2.403 Å	2.394 Å
2-4	2.376 Å	2.408 Å
3-5	2.355 Å	2.353 Å
4-6	2.309 Å	2.317 Å
5-7	2.328 Å	2.340 Å
6-7 (núcleo)	2.392 Å	2.415 Å
6-8	2.335 Å	2.379 Å
7-9	2.346 Å	2.330 Å
8-10	2.346 Å	2.306 Å
9-10	2.320 Å	2.331 Å
	2.324 Å	



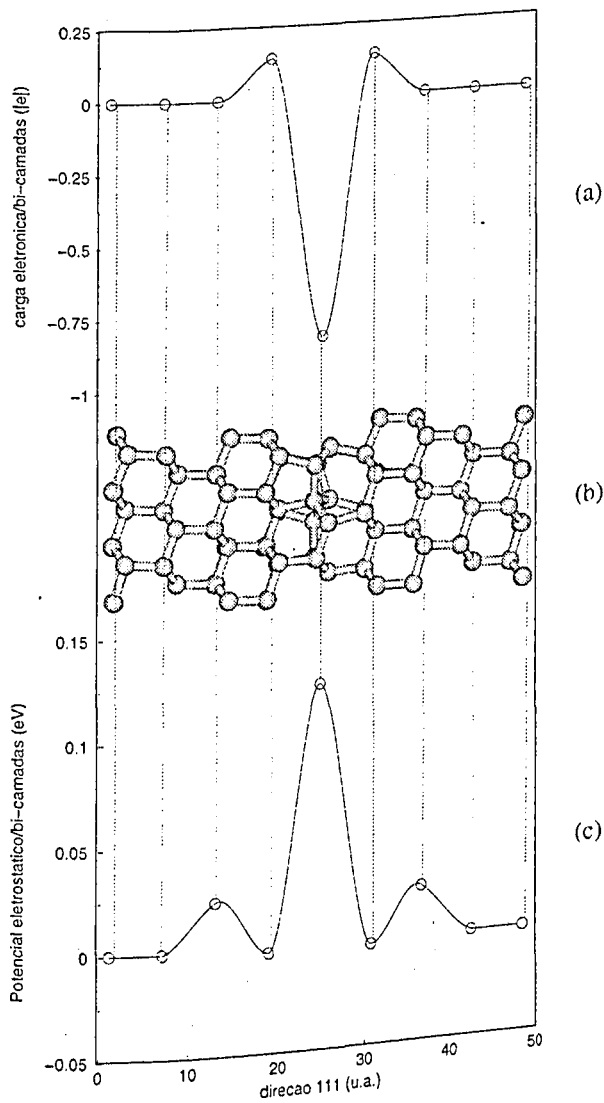


Figura 4.14: (a) Densidade de carga total integrada no plano xy; (b) diagrama da estrutura atômica; (c) Potencial eletrostático da reconstrução DP, integrado no plano xy.

Se observarmos a densidade eletrônica integrada ao longo da direção (111), fig. 4.14 (a), identificamos uma menor densidade de carga na região do núcleo da discordância. O processo de reconstrução não sendo unicamente eletrônico, possui uma componente de relaxação estrutural que altera o potencial na região do núcleo da discordância, como visto anteriormente. Com todos esses efeitos, o potencial eletrostático na região do núcleo da discordância

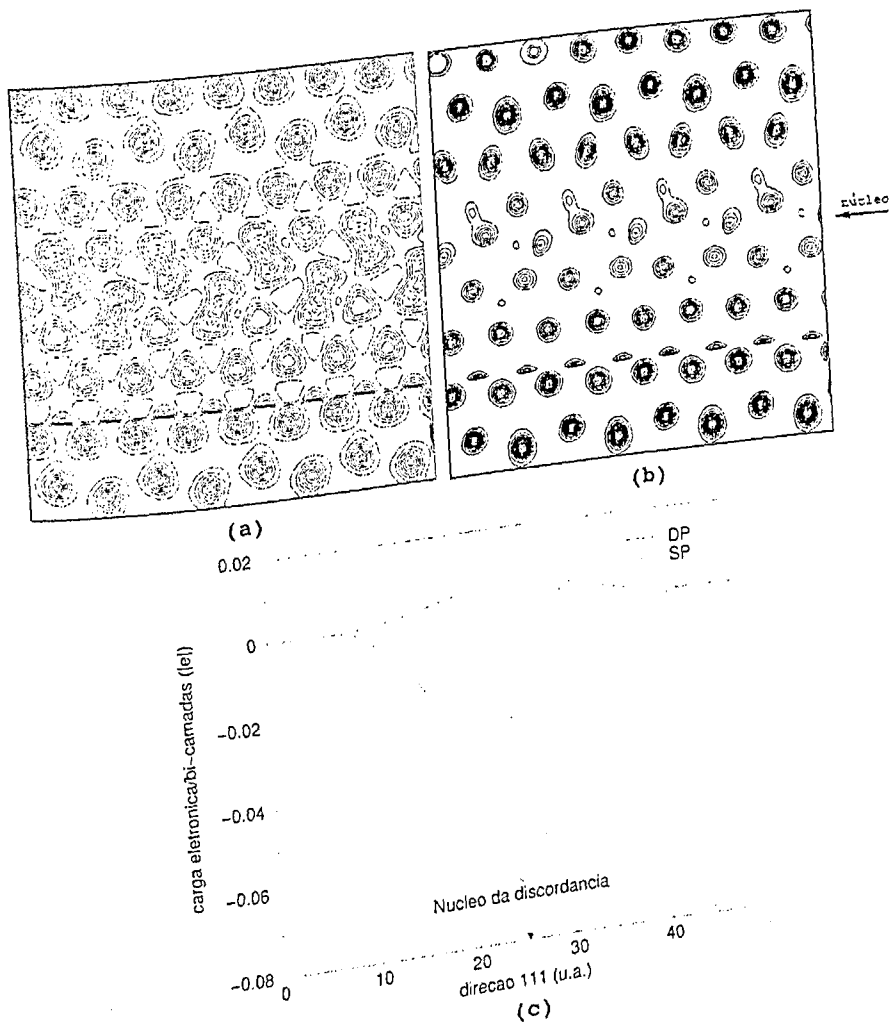


Figura 4.15: Densidade de carga do Si com reconstrução DP. Densidade de carga total (a); HOMO (b) e integração da carga do HOMO no plano xy (c).

passa a ser repulsivo conforme figura 4.14 (c) e com o valor de 0.12 eV por discordância.

Na figura 4.15 (a), mostramos a densidade de carga total, onde é possível identificar a reconstrução. A ligação do núcleo da discordância, encontrada na densidade de carga, é observada com mais facilidade, numa vista superior da célula unitária, fig. 4.12 (b). No entanto, na densidade de carga observamos apenas uma das discordâncias da célula unitária. O comportamento da densidade de carga total, é observado também para a densidade de carga do HOMO, fig. 4.15 (b), onde há uma densidade de carga menor na região do núcleo da

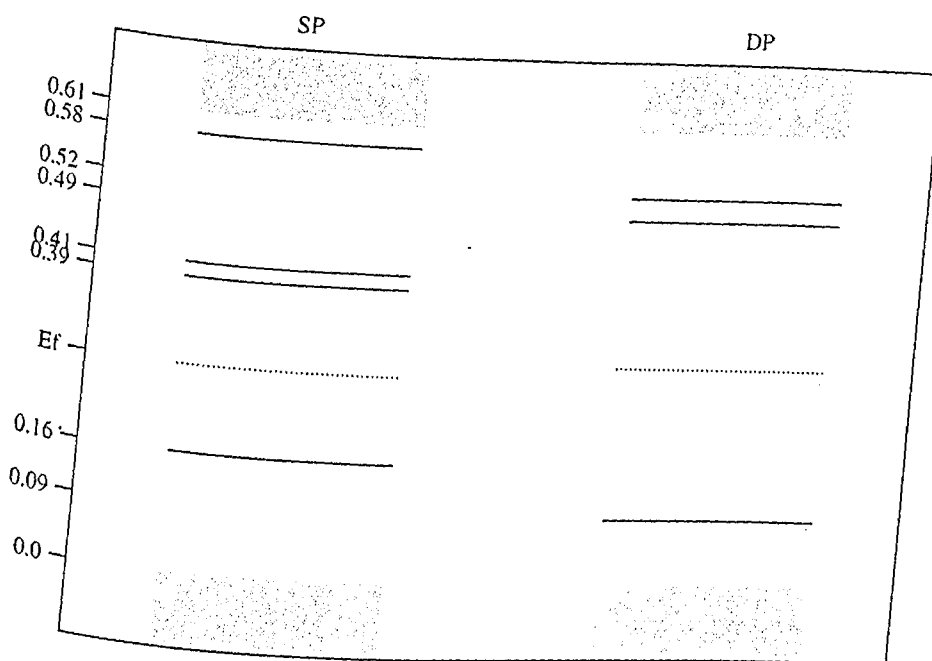


Figura 4.16: Desdobramento dos níveis das reconstruções SP e DP no ponto  $\Gamma$ .

discordância, confirmada pela integração da densidade no plano  $xy$ , fig. 4.15 (c). Lateralmente, as ligações do núcleo da discordância são as ligações 6-7 representadas na figura 4.13 (a) e (b). Experimentos de EPR [40, 50], mostraram uma baixa densidade de ligações incompletas no núcleo da discordância, levando as reconstruções SP e DP a serem totalmente reconstruídas. Ambos os núcleos consistem em anéis de 5, 6, 7 ligações, figuras 4.10 (b) e 4.12 (b), todos consistentes com imagens produzidas por microscopia eletrônica de transmissão [51].

Nesta reconstrução, encontramos um gap no valor de 0.4 eV, com um desdobramento dos níveis no ponto Gama, fig. 4.16, maior do que o encontrado na reconstrução SP, o que já era esperado, pois a DP é mais estável. Encontramos para esta reconstrução um estado no valor de  $E_v + 0.09$  eV. Estes estados, apesar de inertes, por estarem completos, são inserido no gap devido à discordância reconstruída. No entanto, Nunes [52] não observou estes estados, dizendo que nenhuma das reconstruções inseririam estados profundos no gap.



## Capítulo 5

# Defeitos Pontuais na Presença de Discordância em Si [111]

### 5.1 Introdução

Defeitos são definidos por sua natureza química e por sua configuração geométrica. Como veremos, a configuração geométrica inclui a interação do defeito com a rede, como exemplo, o re-arranjo atômico em torno do defeito. Considerações sobre a geometria do defeito é necessária por duas razões: primeiro, configurações atômicas e eletrônicas não são independentes, e segundo, a simetria, com o uso da teoria de grupo, simplifica o tratamento de estruturas eletrônicas.

O defeito pontual nos cristais é uma entidade que causa uma interrupção na periodicidade da rede. Isto ocorre de acordo com as seguintes circunstâncias:

- a) uma impureza ocupa um sítio da rede, defeito substitucional;
- b) um átomo é removido do seu sítio regular, este defeito caracteriza a vacância;
- c) um átomo está em um sítio diferente do regular da rede, defeito intersticial.

Estes defeitos são responsáveis pela condutividade elétrica observada em cristais iônicos, e podem alterar profundamente propriedades óticas. Entretanto, sua presença é um fenômeno de equilíbrio térmico normal, e podem ser considerados uma característica intrínseca dos cristais reais. A noção de defeitos pontuais implica que a perturbação da rede mantém-se localizada, envolvendo posições atômicas e poucos vizinhos. Mas a perturbação eletrônica associada

pode se estender por longas distâncias, ou seja, não ser localizadas.

Defeitos extensos como discordâncias em materiais, criam uma região comprimida e outra tensionada, fig. 4.1. em lados opostos do plano de deslocamento (glide plane). Na presença de impurezas, a tensão em torno do núcleo da discordância pode ser reduzido se impurezas menores que o material. moverem-se para a região comprimida enquanto as maiores moverem-se para a região tensionada.

## 5.2 Átomos Substitucionais

### Introdução

Estudos da constante da rede revelaram que impurezas pentavalentes entram na rede mediante substituição de átomos normais, e não em posições intersticiais. O cristal como um todo, permanece neutro porque o elétron dado, permanece no cristal.

O elétron se move no potencial coulombiano  $\frac{e}{er}$  do íon da impureza, num cristal covalente, onde  $\epsilon$  é a constante dielétrica estática do meio. O fator  $\frac{1}{\epsilon}$  leva em consideração a redução da força coulombiana entre as cargas produzida pela polarização eletrônica do meio. Este tratamento é válido para órbitas grandes em comparação com a distância entre os átomos, e para movimentos lentos dos elétrons, tal que a frequência dos orbitais sejam pequenas em comparação com a frequência correspondente ao gap de energia.

Em dispositivos semicondutores, discordâncias podem afetar sensivelmente o comportamento de impurezas dopantes: (1) o núcleo da discordância passa a ser um caminho rápido para a difusão de impurezas, que influencia o perfil do dopante de forma descontrolada, e (2) impurezas podem ser capturadas na região do núcleo da discordância, direcionando para segregações preferenciais e desativando eletricamente a impureza, ou seja, ocasionando uma fuga de corrente como resultado da difusão do dopante para a região do núcleo da discordância.

Acredita-se que as impurezas são capturadas em sítios com ligações imperfeitas no núcleo da discordância. No entanto, trabalhos experimentais [40, 53] e teóricos [47, 49, 54-60] estabeleceram que discordâncias em Si e Ge se reconstroem de maneira que todos os átomos fiquem tetra-coordenados. Entretanto, um simples átomo substitucional no núcleo da discordância, não apresenta nenhuma diferença apreciável em relação à substituição de um átomo no bulk, longe do núcleo, resultando energias de segregação baixas.

A interação entre discordância e o dopante pode ser descrita por um efeito

não local e/ou local. O efeito não local, também chamado de efeito Patel, resulta do deslocamento do nível de Fermi conforme dopagem doadora ou aceitadora. O efeito local surge da segregação da impureza no núcleo da discordância.



## 5.2.1 Arsênio Substitucional

Investigamos o Arsênio substitucional interagindo com a discordância na reconstrução SP e calculamos a energia de segregação, comparando a energia entre uma configuração substitucional em uma posição cristalina com outra no núcleo da discordância. Encontramos uma energia de segregação de 0.26 eV. As energias de formação para outras posições calculadas encontram-se na tabela 5.1. Este resultado está consistente com outro resultado teórico efetuado em discordância parcial de  $90^\circ$  que encontrou energias de -0.15 a 0.33 eV [61]. Dois efeitos contribuíram para esta energia de segregação, chamada de energia de relaxação estrutural da rede ao redor da impureza (energia elástica) e interação coulombiana de longo alcance entre a impureza e o núcleo da discordância com transferência de carga entre os defeitos (energia eletrostática).

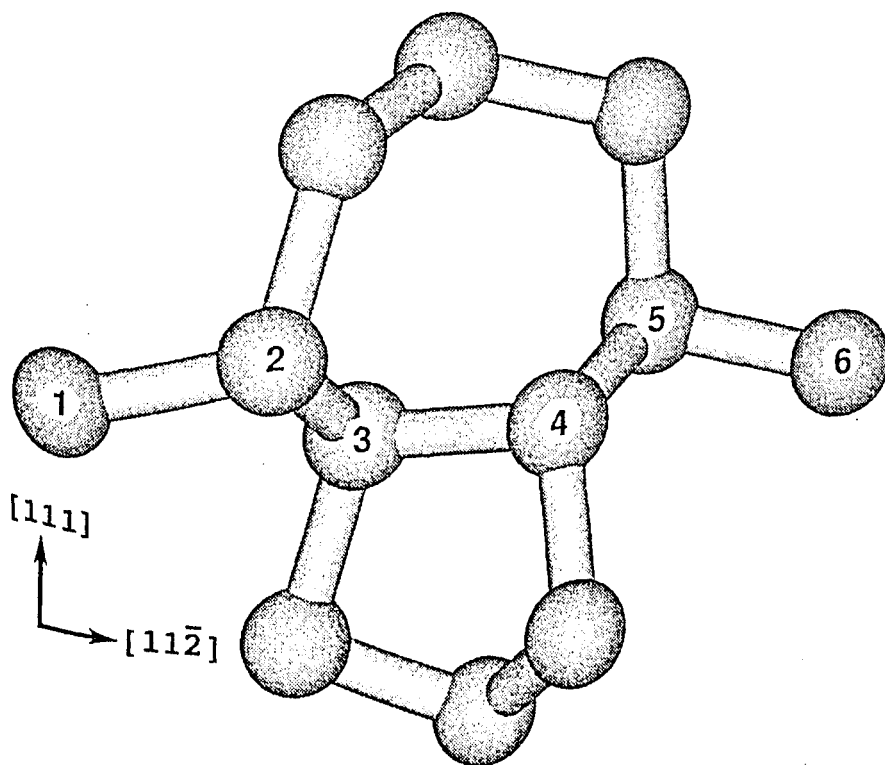


Figura 5.1: Posições calculadas para o As substitucional no núcleo da reconstrução SP.

Tabela 5.1: Energia de segregação para o As substitucional na reconstrução SP.

Átomo	Energia (eV)
Bulk	0.00
1 "SF"	-0.14
3 "SF" (núcleo)	-0.26
4 "Cr" (núcleo)	-0.17
5 "Cr"	-0.12
6 "Cr"	-0.02

Encontramos que a presença do átomo de Arsênio distorce pouco a rede, tanto em um sítio cristalino como no núcleo da discordância, comparado com as posições atômicas do material puro. O átomo de Arsênio na região cristalina da célula, mantém a configuração tetragonal com quebra da simetria local tetraédrica. As ligações maiores, possuem um alongamento médio de 0.59%, enquanto que as menores sofrem um encurtamento médio de 7.02%.

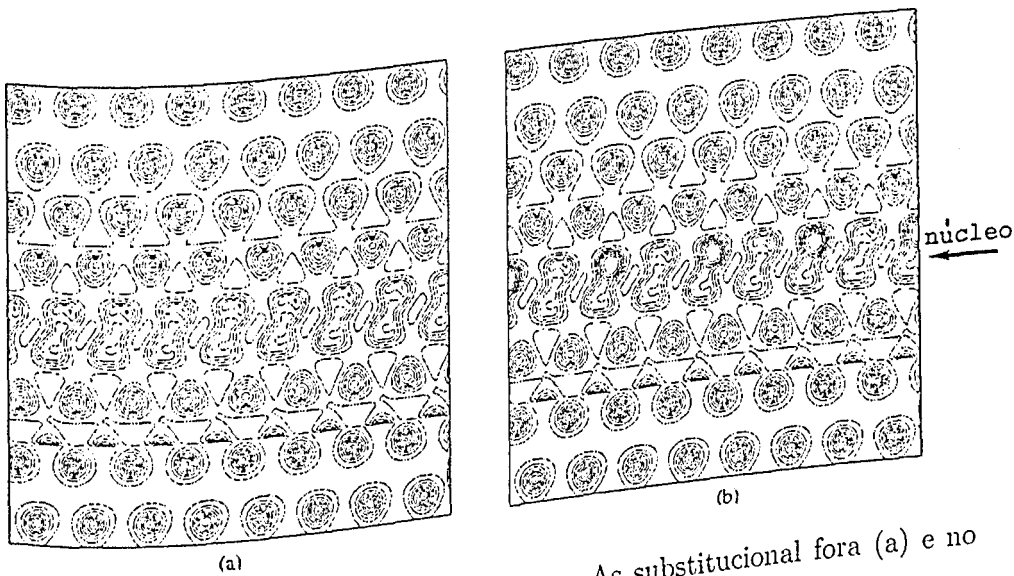


Figura 5.2: Densidade de carga total para o As substitucional fora (a) e no núcleo (b) da reconstrução SP.

Tabela 5.2: Distâncias de ligações em torno do núcleo da discordância na reconstrução SP, para o As substitucional.

Átomo	Distâncias 1 <sup>os</sup> vizinhos (Å)	Média (Å)
Bulk	2.361, 2.367, 2.328, 2.042	2.274
1 "SF"	2.407, 2.379, 2.343, 2.322	2.362
3 "SF" (núcleo)	2.379, 2.418, 2.357, 2.304	2.364
4 "Cr" (núcleo)	2.418, 2.430, 2.329, 2.347	2.381
5 "Cr"	2.430, 2.381, 2.367, 2.329	2.377
6 "Cr"	2.382, 2.374, 2.358, 2.349	2.366

Com o átomo de Arsênio no núcleo da discordância com reconstrução SP, fig. 5.1, posição 3, temos também a preservação da estrutura tetraédrica. Novamente, as ligações maiores sofrem um alongamento médio de 1.47%, enquanto que a menor sofre um encurtamento de 1.96%.

Outras posições foram calculadas e as distâncias das ligações encontram-se na tabela 5.2\*. É importante observar que a posição mais estável do núcleo da discordância encontra-se do lado da SF.

Verificando a densidade de carga total, fig. 5.2, observamos que em (a), quando o As substitucional encontra-se no bulk, não é possível diferenciar esta densidade da densidade de carga total da reconstrução SP pura. Visualizamos apenas a reconstrução. Isto devido ao fato do átomo de As não encontrar-se no plano da discordância.

No entanto, no caso (b), quando o As encontra-se no núcleo da discordância, verificamos uma densidade de carga maior à sua volta. Utilizando a densidade eletrônica integrada ao longo da direção [111], ou seja no plano xy, fig. 5.3 (a), podemos confirmar estes resultados. Novamente, observamos um potencial repulsivo no núcleo da discordância, no qual, com o As no núcleo o potencial torna-se um pouco mais repulsivo. No caso da reconstrução SP pura, o valor do potencial por discordância é facilmente obtido. Pois como a célula unitária possui duas discordâncias em diferentes planos atômicos, e a integração feita foi por planos, basta dividirmos o potencial encontrado por dois e teremos um resultado por discordância. O potencial no núcleo da discordância, mesmo sendo repulsivo para elétrons, não deixa de ser atrativo para impurezas doadoras. Aqui, os valores dos gráficos são relativos aos dados obtidos por célula unitária. Pois substituímos apenas um átomo de Si por cálculo.

\*A posição 2 nas tabelas 5.1 e 5.2, por motivos computacionais, ainda não convergiu.

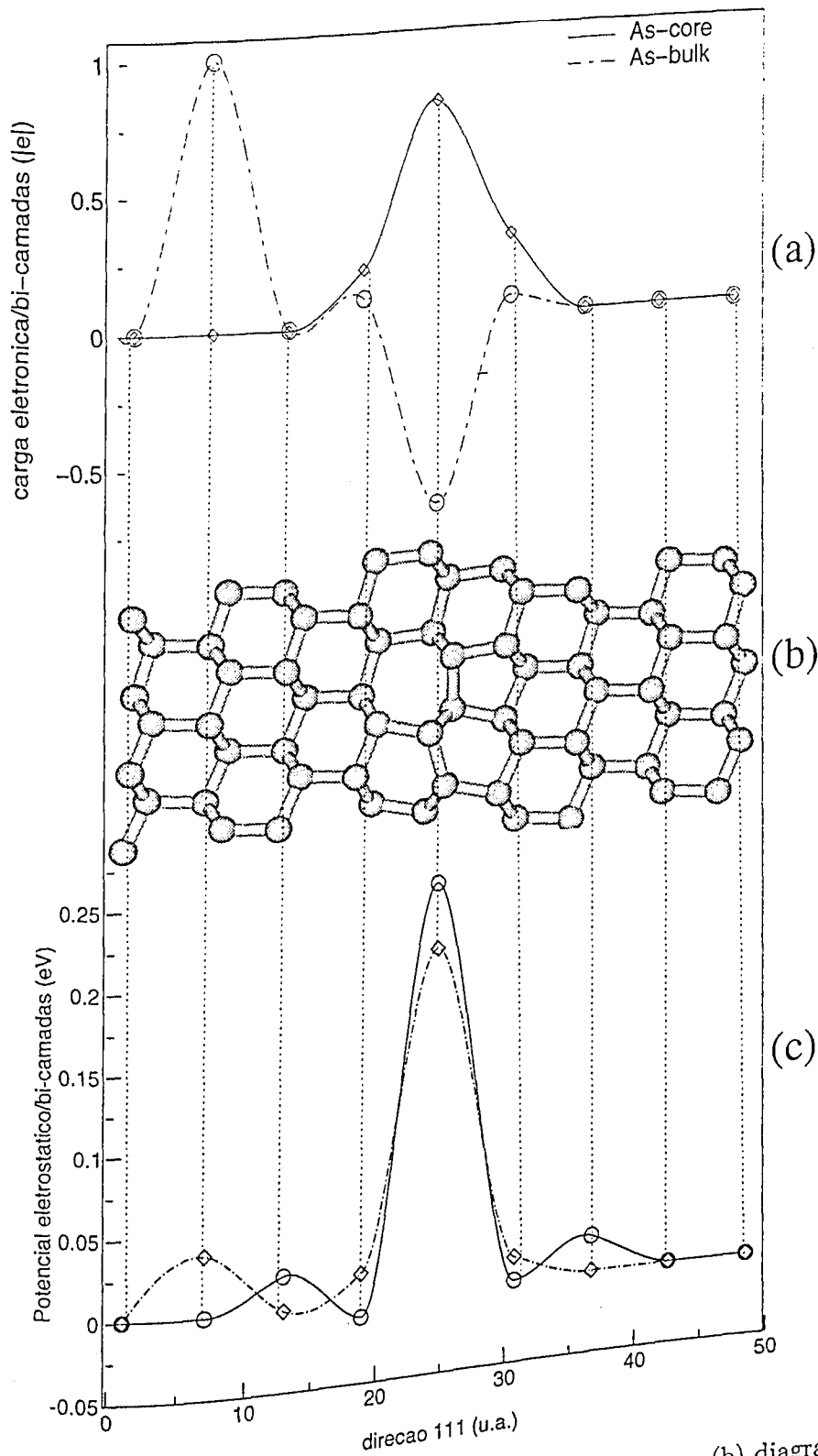


Figura 5.3: (a) Densidade de carga total integrada no plano xy; (b) diagrama da estrutura atômica; (c) Potencial eletrostático da reconstrução DP, integrado no plano xy.

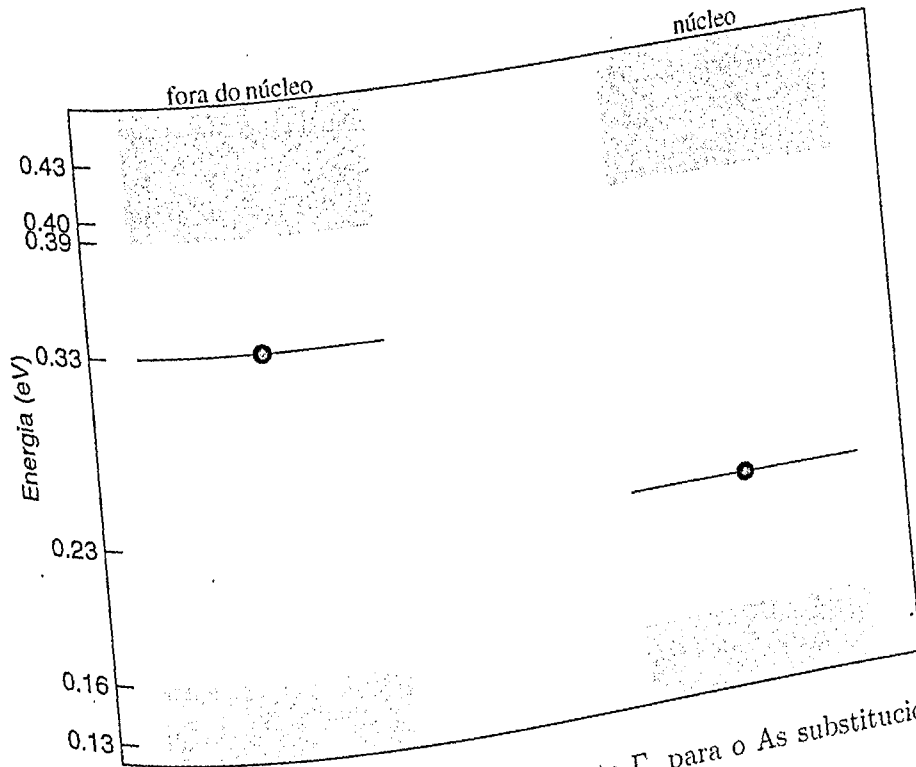


Figura 5.4: Desdobramento dos níveis, no ponto  $\Gamma$ , para o As substitucional. A parte hachurada representa a SP pura.

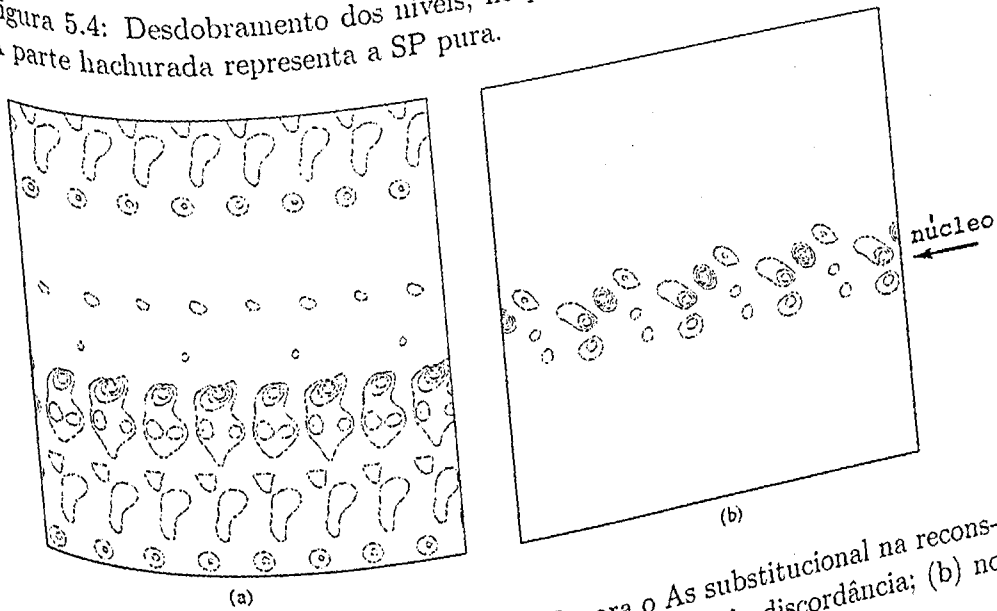


Figura 5.5: Densidade de carga do HOMO para o As substitucional na reconstrução SP. (a) Arsênio substitucional longe do núcleo da discordância; (b) no núcleo.

Através da figura 5.4 podemos comparar o desdobramento dos níveis no ponto  $\Gamma$  para o As substitucional. Para o As substituindo um átomo de Si no bulk, obtivemos um gap no valor de 0.07 eV, ao passo que para o As substitucional no núcleo da discordância o gap encontrado foi de 0.20 eV, com uma diferença de apenas 0.03 eV em relação à SP pura. O As substitucional no bulk, cria um nível localizado em  $E_v + 0.17$  eV enquanto que no núcleo, o nível criado situa-se em  $E_v + 0.07$  eV em relação à SP pura.

É interessante observar que há uma transferência de carga para o nível criado pelo As substitucional no bulk. no entanto, neste caso, o último orbital ocupado (HOMO) não se encontra no núcleo da discordância. Esta densidade foi obtida no plano da discordância. Para o As no núcleo, o gap aumentou e o HOMO encontra-se no núcleo da discordância, conforme figura 5.5 (b), onde observamos a carga bem localizada. A energia total baixa e aprisiona o elétron junto com a impureza.

## 5.2.2 Germanio Substitucional

Investigamos o Germanio substitucional interagindo com a discordância na reconstrução SP e calculamos a energia de segregação, comparando a energia entre uma configuração substitucional em uma posição cristalina com outra no núcleo da discordância. Encontramos uma energia de segregação de 0.005 eV, visto na tabela 5.3.

Tabela 5.3: Energia de segregação para o Ge substitucional na reconstrução SP.

Átomo	Energia (eV)
Bulk	0.000
"SF" (núcleo)	0.005

Portanto, o átomo de Ge substitucional na discordância parcial de 90° com reconstrução SP não possui sítio preferencial, mantendo as características do material puro. Encontramos que a presença do átomo de Germanio distorce pouco a rede, tanto em um sítio cristalino como no núcleo da discordância, comparado com as posições atômicas do material puro. O átomo de Germanio tanto no bulk quanto no núcleo, não quebra a simetria local tetraédrica, o que já era esperado.

Tabela 5.4: Distâncias de ligações em torno do núcleo da discordância na reconstrução SP, para o Ge substitucional.

Átomo	Distâncias 1 <sup>os</sup> vizinhos (Å)	Média (Å)
Bulk	2.366, 2.360, 2.370, 2.327	2.327
"SF" (núcleo)	2.379, 2.356, 2.418, 2.304	2.364

As distâncias de ligações, tabela 5.4, sofrem um alongamento médio de 1.46% para a substituição no núcleo e 0.65% no bulk, para as ligações maiores,

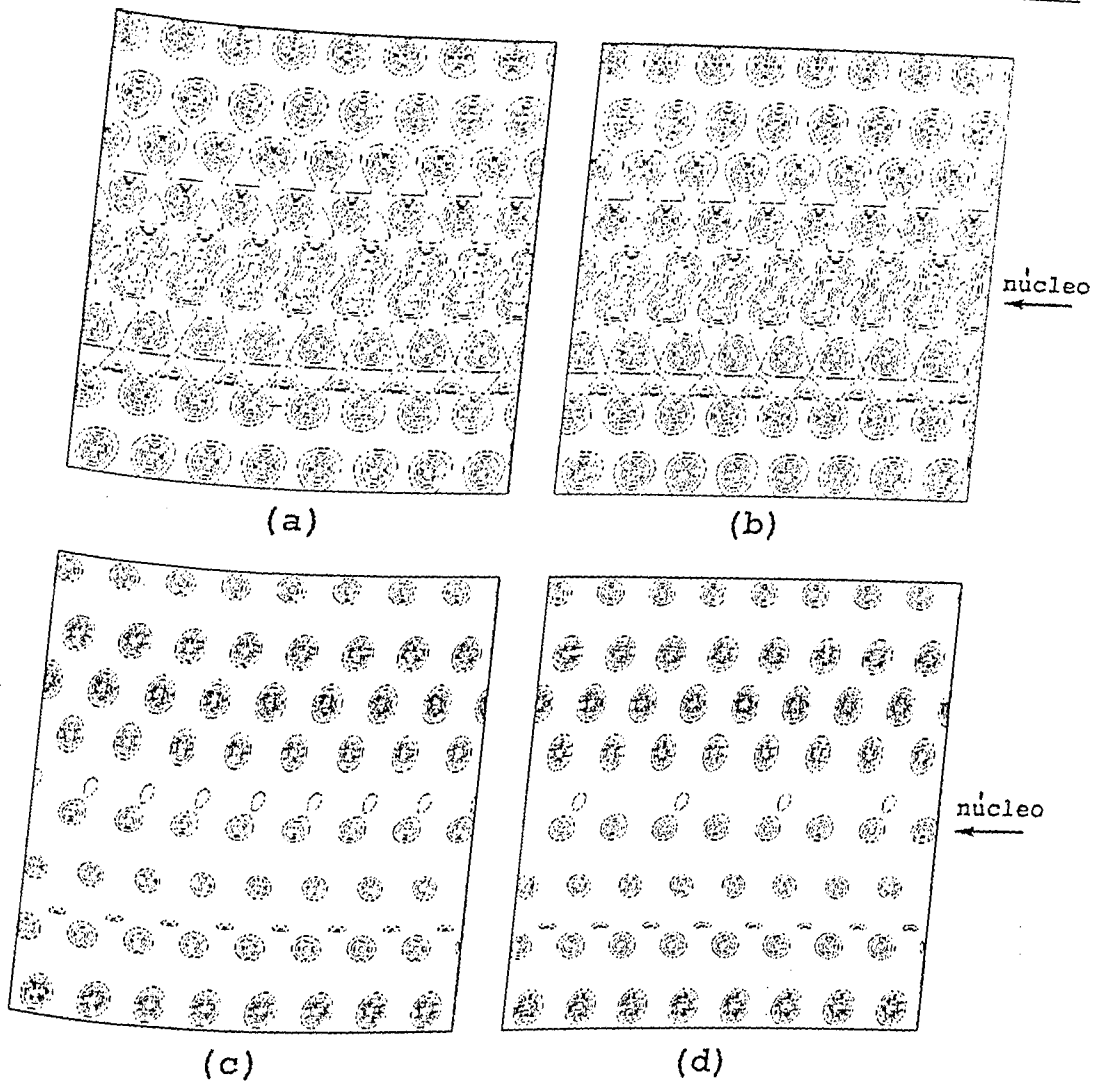


Figura 5.6: Densidade de carga total (a e b) e do HOMO (c e d) para o Ge substitucional. (a) Ge no bulk; (b) Ge no núcleo (c) Ge no bulk; (d) Ge no núcleo.

enquanto que a menor ligação sofre um encurtamento de 1.95% para o núcleo e 0.98% para o bulk.

Verificando a densidade de carga total, fig. 5.6, observamos que em (a), quando o Ge substitucional encontra-se no bulk, e em (b) quando encontra-se no núcleo, não é possível diferenciar da densidade de carga total da reconstrução SP pura. Visualizando apenas a reconstrução. Isto devido ao fato do átomo de



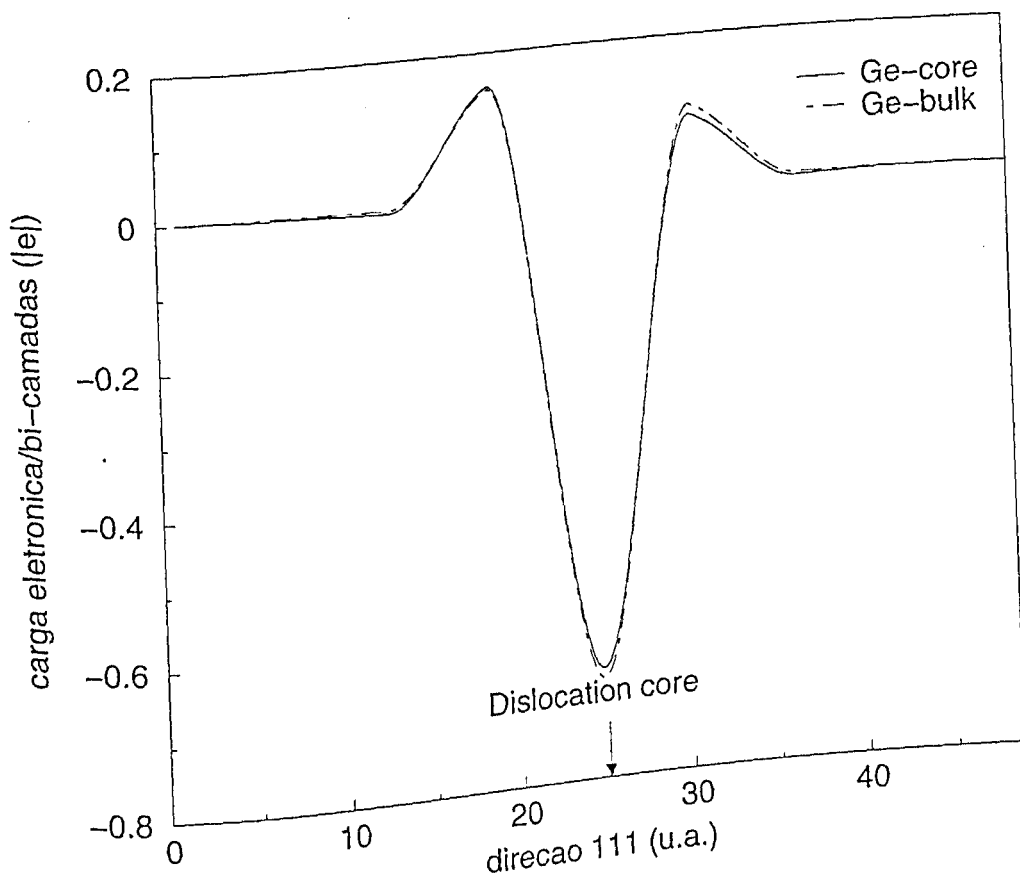


Figura 5.7: Densidade de carga total integrada no plano xy para o Ge substitucional.

Ge ser isoeletrônico com o Silício.

No caso da densidade de carga do HOMO, figura 5.6 (c) e (d), verificamos as mesmas características observadas na SP pura, onde há uma densidade de carga menor no núcleo da discordância mostrando que o último orbital ocupado não se encontra totalmente observável no plano da discordância, diferente do que acontece quando o átomo substitucional é o As, fig. 5.5 (b), onde a carga é bem localizada.

O Gap encontrado para o Ge substitucional foi de 0.25 e 0.23 eV para a substituição fora e no núcleo respectivamente. O que é da mesma ordem do Gap para a SP pura. A densidade eletrônica integrada ao longo da direção (111) no plano xy, figura 5.7 possui características semelhantes à SP pura.

Cálculos com Ge substitucional, utilizando aproximação GGA e pseudopotencial ultrasuave, cujos detalhes da célula serão descritos no capítulo sobre vacância, reforçaram os resultados obtidos para a aproximação LDA. Em uma posição longe do núcleo, encontramos uma energia de formação de 0.02 eV, enquanto que para o Ge no núcleo a energia de formação foi de 0.01 eV. Essas energias foram calculadas para a reconstrução SP.

## 5.3 Vacância

### Introdução

Em adição a discordância, cristais possuem outros defeitos que interagem com a mesma. Esta interação é um dos mais importantes tópicos em discussão para cristais reais em temperaturas finitas. Mesmo em cristais puros infinitos, vacâncias estão presentes a temperaturas finitas como defeitos pontuais intrínsecos, que baixam a energia livre do cristal. Di-vacâncias, tri-vacâncias, etc., também existem como defeitos pontuais, mas, exceto a temperaturas próximas as de fusão. Elas estão geralmente presentes em muito pequena concentração em relação a vacância simples. Por esta razão, a discussão se restringirá a mono-vacância.

A vacância é criada pela retirada de um átomo e em seguida é efetuado o relaxamento da estrutura, sendo de grande importância no processo de difusão de impurezas. Por isso torna-se necessário o entendimento de sua natureza iônica e eletrônica. Com a criação da vacância, quatro ligações são quebradas. Estas ligações quebradas formam novas ligações. Estas por sua vez, dependem do estado de carga da vacância, influenciando a ocupação eletrônica. Nosso estudo restringe-se a vacância neutra.

## Resultados e Discussões

Em um cálculo inicial, utilizando aproximação LDA e pseudopotencial de norma-conservada, verificamos que a vacância segrega para a região do núcleo da discordância com uma energia de 0.98 eV para a reconstrução SP. Como computacionalmente estava extremamente caro a execução desses cálculos, ou seja, um tempo computacional excessivo, optamos pela mudança para pseudopotenciais ultrasuaves. Utilizando esses pseudopotenciais, aumentamos o tamanho da célula unitária de forma que a vacância e sua imagem pudessem estar a uma distância consideravelmente maior.

Na construção da célula unitária para a reconstrução SP, temos duas possibilidades para os dipolos de discordâncias que podem ser paralelos, figura 5.8 (a) identificado por  $SP_p-dip$  e não paralelos, identificados por  $SP_{np-dip}$ , figura 5.8 (b). Este último é o mais estável dos dois. A partir deste fato,

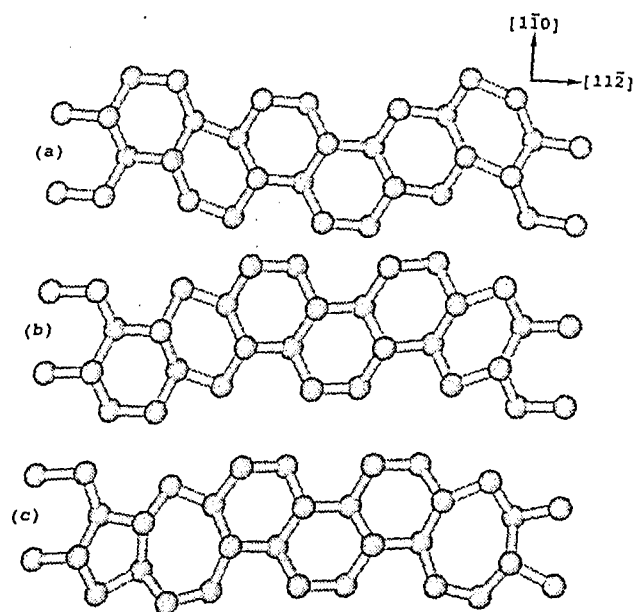


Figura 5.8: Vista superior do dipolo de discordâncias da célula unitária de Si nas reconstruções SP e DP; (a) dipolo com reconstrução não paralela SP; (b) Dipolo com reconstrução paralela SP; (c) dipolo na reconstrução DP.

faz-se uma média para os valores dessas energias totais, identificada por  $\overline{SPe}$  com valor de 0.05 eV/Å. Isto é um problema de construção, pois utilizando um cálculo com supercélulas, simulando um cristal infinito, o vetor de Burgers da célula unitária necessita ser nulo, para não fornecer uma energia elástica de estiramento infinita. Na figura 5.8 (c), encontramos a reconstrução DP. Esta é a reconstrução mais estável de todas, e como visto anteriormente, foi identificada por J. Bennetto [45]. Permitindo um melhor empacotamento atômico, que pode ser observado na tabela 5.5 e com as ligações identificadas pelos números dos átomos nas figuras 4.6 e 4.13. As energias de formação encontram-se na tabela 5.6, e como podemos verificar, a diferença de energia entre as reconstruções SP encontram-se em acordo com Nunes [62].

Tabela 5.5: Distâncias de ligações em torno do núcleo da discordância na reconstrução SP e DP com aproximação GGA.

Átomos	SP fig. 4.6	DP fig. 4.13 (a)	DP fig. 4.13 (c)
1-2	2.471 Å	2.429 Å	2.486 Å
1-3	2.477 Å	2.494 Å	2.474 Å
2-4	2.423 Å	2.419 Å	2.453 Å
3-5	2.393 Å	2.381 Å	2.381 Å
4-6	2.405 Å	2.335 Å	2.389 Å
5-7	2.356 Å	2.412 Å	2.372 Å
6-7 (núcleo)	2.486 Å	2.431 Å	2.465 Å
6-8	2.389 Å	2.364 Å	2.431 Å
7-9	2.366 Å	2.373 Å	2.349 Å
8-10	2.340 Å	2.365 Å	2.337 Å
9-10	2.339 Å	2.347 Å	2.358 Å

No caso anterior, cálculo com aproximação LDA, utilizamos apenas uma das construções da célula unitária para a SP, célula com reconstrução não paralela ( $SP_{np-dip}$ ), o que na realidade sub-estimamos sua energia de formação. No grafico 5.9 podemos fazer uma comparação dos resultados obtidos nas diferentes aproximações para o exchange. Como era esperado, a reconstrução DP, para ambas aproximações para o termo de exchange, é a mais estável.

Tabela 5.6: Energias de formação para as reconstruções SP e DP com aproximação GGA.

Estrutura	$E_{def-f}$ (eV/Å)	Nunes <sup>a</sup>	Blase <sup>b</sup>
$SP_{p-dip}$	0.57		
$SP_{np-dip}$	0.52		
$\Delta SP$	0.05	0.048	
$\overline{SP}$	0.55		
DP	0.31		
DP- $\overline{SP}$	0.24	0.07	
DP- $SP_{np-dip}$	0.21		0.12 a 0.14 <sup>b</sup>

<sup>a</sup>Efetuada com aproximação LDA utilizando uma supercélula com 192 átomos e 7 Ry de energia de corte [62].

<sup>b</sup>Efetuada com aproximação LDA utilizando uma supercélula com 192 átomos e 36 Ry de energia de corte [63].

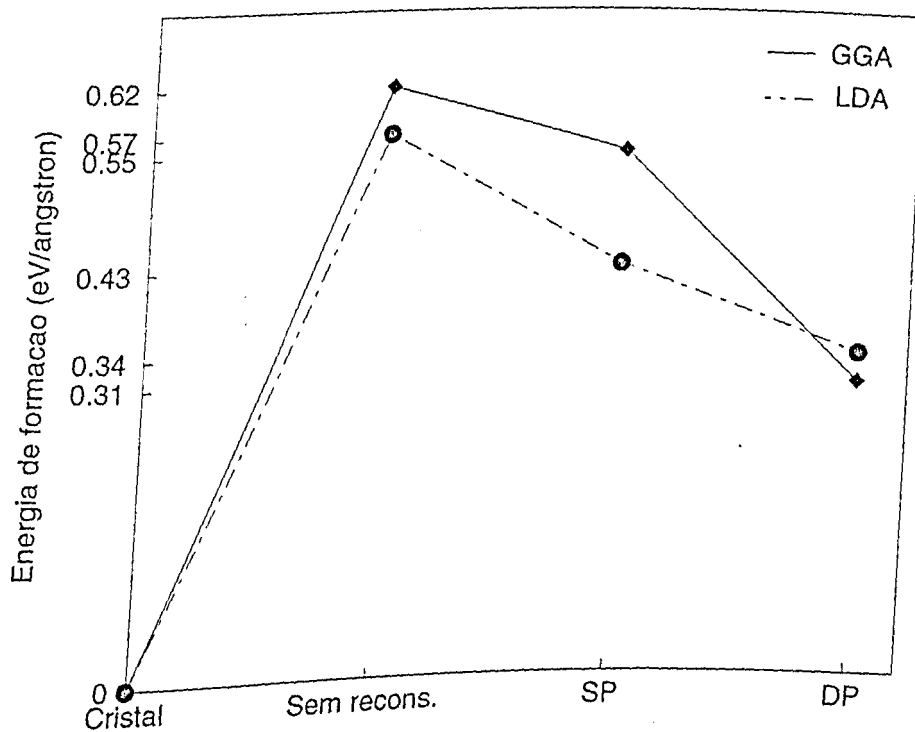


Figura 5.9: Comparação da energia de formação, das reconstruções, entre as aproximações LDA e GGA para a célula cristalina, sem reconstrução, SP e DP.

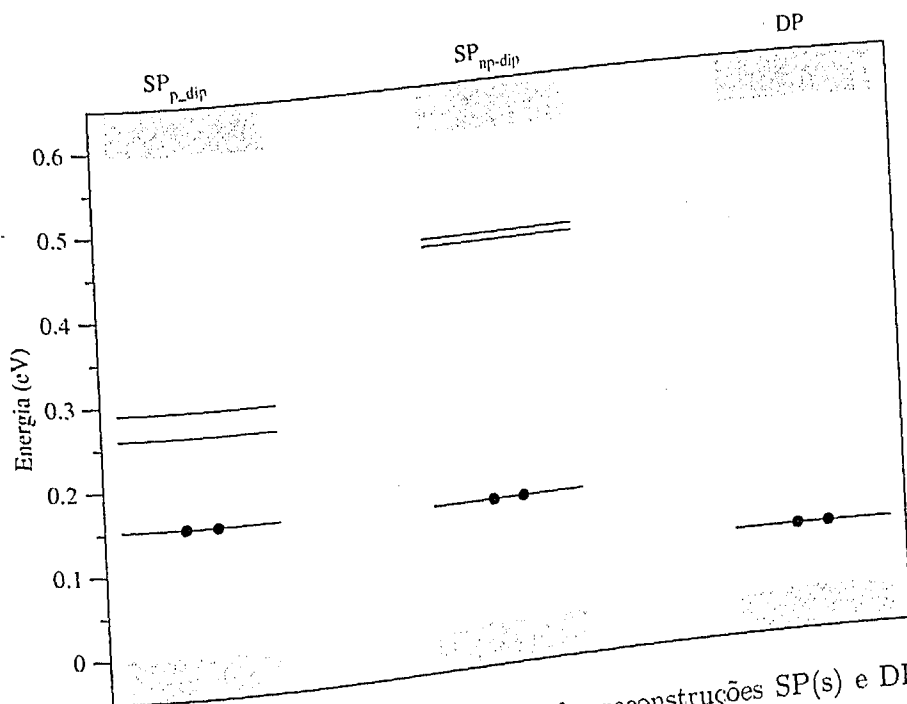


Figura 5.10: Níveis do ponto  $\Gamma$  para o cristal e reconstruções SP(s) e DP. A parte hachurada corresponde ao cristal.

Verificando assim, que as aproximações para o termo de *exchange* com pseudopotenciais de norma conservada e ultrasuaves, não alteram o comportamento das reconstruções da discordância.

Trabalhos anteriores mostraram a existência de níveis de energia dentro do gap associados aos defeitos estendidos [8, 49, 64]. Na figura 5.10, mostramos a estrutura eletrônica das discordâncias reconstruídas no ponto  $\Gamma$ . A reconstrução DP aplica a diferença HOMO-LUMO no ponto  $\Gamma$  em 0.27 eV comparada com a  $SP_{np-dip}$ , criando um estado ocupado a 0.08 eV acima do máximo da banda de valência da estrutura cristalina. A reconstrução DP abre o gap, limpando os estados dentro do mesmo, associados com a reconstrução. A diferença HOMO-LUMO entre as SP(s) é de 0.2 eV, que é da mesma ordem da diferença HOMO-LUMO entre a DP e a SP mais estável. Na  $SP_{np-dip}$ , temos o surgimento de um estado ocupado a 0.15 eV acima da banda de valência do cristal. Weber [46] observou estados da SF a 0.15 eV acima da banda de valência. Portanto, verificamos que os estados eletrônicos da SF estão relacionados com os estados da reconstrução da discordância.

Utilizando uma célula com 384 átomos para a reconstrução SP, calculamos vacâncias pela retirada de átomos de Silício conforme a figura 4.6. A distância entre uma vacância e sua imagem foi de aproximadamente 15.5 Å. Os valores encontrados para as energias de formação encontram-se na tabela 5.7. No cálculo da energia de formação utilizamos a fórmula abaixo:

$$E_f = E^{N-1} - E^N + \mu_{Si} \quad (5.1)$$

Onde  $E_f$  é a energia de formação,  $E^{N-1}$  é a energia da configuração com a vacância,  $E^N$  é a energia da reconstrução SP sem vacância e  $\mu_{Si}$  é o potencial químico do Silício.

Tabela 5.7: Energias de formação da vacância na reconstrução SP.

Átomos	Energia de Formação (eV)
bulk	2.59
1	2.80
2	2.47
3	3.08
4	2.21
5	2.34
6 núcleo "SF"	1.37
7 núcleo "Cr"	2.35
8	2.48
9	3.06
10	2.58

Observando as energias de formação, verificamos que há uma segregação da vacância para o núcleo da discordância, especificamente para o lado da SF. Assim sendo, para a reconstrução SP a diferença de energia entre o valor do bulk e a posição 6 (núcleo, lado da SF) é de 1.22 eV, enquanto que para o cálculo com aproximação LDA encontramos 0.97 eV. Lehto [9] encontrou uma diferença de energia entre uma vacância fora e longe do núcleo com uma no núcleo e encontrou o valor de 2.0 eV para uma reconstrução SP, entretanto, Justo [67] encontrou o valor de 1.28 eV para uma reconstrução na discordância parcial de 30°. Investigações teóricas efetuadas por Antonelli [65] e Justo [67]



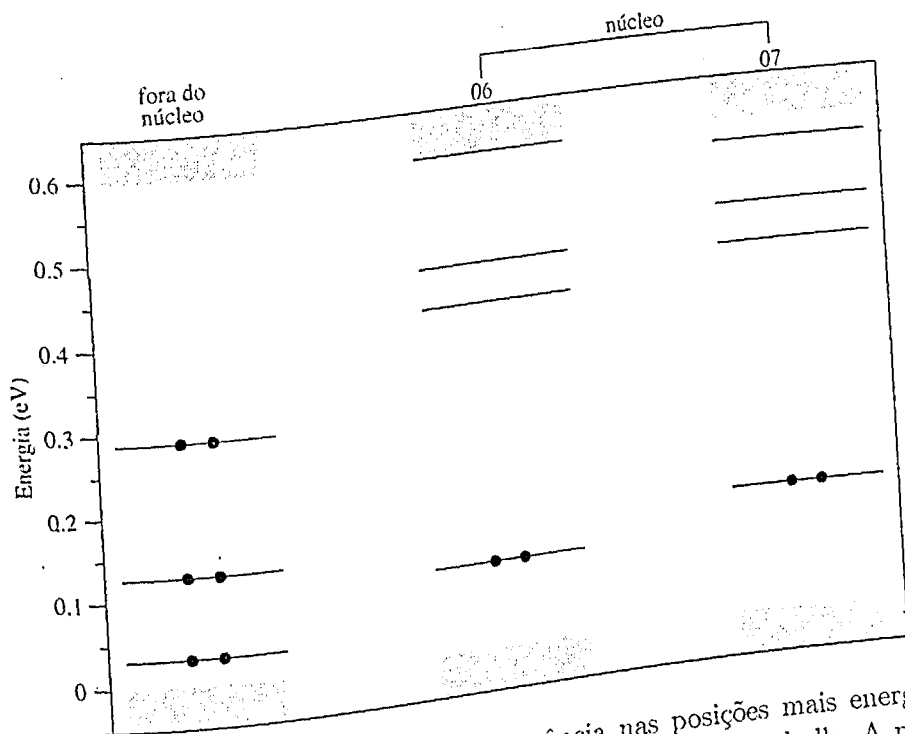


Figura 5.11: Níveis do ponto  $\Gamma$  com a vacância nas posições mais energeticamente favoráveis para a reconstrução SP comparadas com o bulk. A parte hachurada corresponde aos níveis do cristal.

mostraram que a energia de formação da vacância em silício pode ser 1.3 eV mais baixa em defeitos extensos como discordâncias e SF.

Na figura 5.11, mostramos a estrutura eletrônica da reconstrução  $SP_{np-dip}$  com dipolo não paralelo. Isto, porque é a mais estável das SP's. Podemos observar que a vacância na posição 6, do lado da SF, figura 4.6, é a mais estável e dá origem a um estado ocupado no valor de 0.1 eV acima do máximo da banda de valência do cristal. A posição 7, no entanto, dá origem a um nível ocupado a 0.15 eV acima do máximo da banda de valência do cristal. A diferença HOMO-LUMO para estas duas posições é aproximadamente 0.3 eV, com um deslocamento de 0.05 eV. Podemos verificar que eletronicamente são muito similares, entretando energeticamente não. Pois, a posição 6 faz fronteira com a SF enquanto a posição 7 encontra-se do lado cristalino.

Também, com uma célula de 384 átomos e distância entre a vacância e sua imagem de aproximadamente  $15.5 \text{ \AA}$ , calculamos a energia de formação para

Tabela 5.8: Energias de formação da vacância na reconstrução DP (GGA)

Átomos	$E_f$ fig. 4.13(a) (eV)	$E_f$ fig. 4.13(c) (eV)
bulk	2.92	2.92
1	3.12	3.04
2	2.27	1.61
3	2.97	3.31
4	2.23	2.17
5	2.92	3.43
6	1.92	2.08
7	2.34	2.61
8	2.58	2.27
9	2.59	2.93
10	2.68	2.64

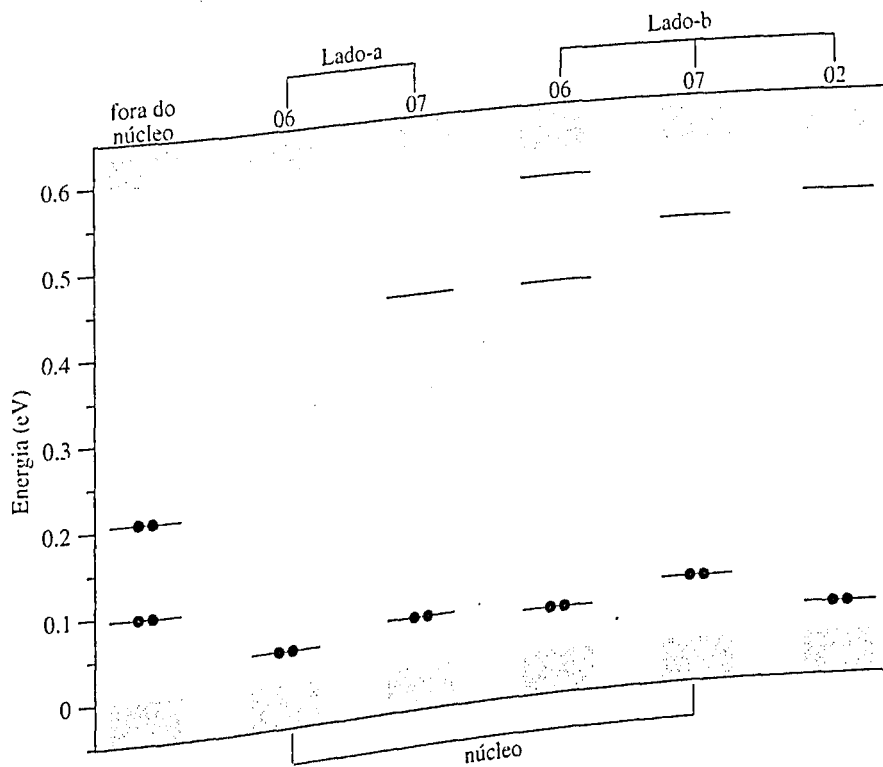


Figura 5.12: Níveis do ponto  $\Gamma$  com a vacância nas posições mais energeticamente favoráveis para a reconstrução DP comparadas com o bulk. A parte hachurada corresponde ao cristal.

várias configurações da vacância na reconstrução DP, conforme figura 4.13. As energias de formação encontram-se na tabela 5.8.

A posição 2, lado b, é a energeticamente mais favorável dentre todas as posições calculadas para a vacância nesta reconstrução. As posições cujos átomos foram retirados podem ser observadas na figura 4.13. O que podemos verificar é que esta posição não se encontra no núcleo da reconstrução. A diferença de energia entre a vacância nesta posição comparada com o bulk, posição fora e longe do núcleo, é de 1.31 eV, favorável à posição 2. Fora esta posição, a posição 6, do lado da SF, em ambos os lados da reconstrução DP é também a mais energeticamente favorável.

Na figura 5.12, mostramos a estrutura eletrônica da reconstrução DP. Verificamos também que eletronicamente são muito similares, mas energeticamente não.



## Capítulo 6

### Conclusões

Neste trabalho, com o uso de cálculos *ab initio*, dentro do formalismo do funcional da densidade, com aproximações LDA e GGA para o termo de *exchange* e pseudopotenciais de norma-conservada e ultrasuaves para a interação elétron-íon, investigamos propriedades eletrônicas, estruturais e energias de formação de discordâncias parciais de  $90^\circ$  com suas reconstruções em silício [111], bem como a interação de defeitos pontuais na presença do defeito extenso. A utilização de mais de uma aproximação para o *exchange* e mais de um tipo de pseudopotencial, nos propiciou um estudo sistemático entre os métodos.

Utilizando-se da aproximação LDA e pseudopotencial de norma conservada, encontramos uma estrutura não reconstruída cuja energia é de  $0,57 \text{ eV}/\text{Å}$  em relação a estrutura cristalina. Como o núcleo da discordância encontra-se entre planos [111] muito próximos, esta estrutura não reconstruída possui uma estabilidade muito tênue. Verificamos duas reconstruções, a primeira é conhecida como Single Period (SP) que baixa a energia de  $0,13 \text{ eV}/\text{Å}$  em relação à não reconstrução. Através da introdução de degraus em cada sítio da rede ao longo da linha da discordância, temos a reconstrução Double Period (DP), que baixa a energia de  $0,09 \text{ eV}/\text{Å}$  em relação à SP, sendo portanto, a mais estável. Com aproximação GGA e pseudopotencial ultrasuave, encontramos um ganho de energia de  $0,24 \text{ eV}/\text{Å}$  da DP em relação à SP. Como podemos observar, qualitativamente os diferentes métodos são similares, não alterando o comportamento das reconstruções.

Funcionando como uma armadilha para impurezas, a discordância possui uma componente estrutural relacionada com os campos de tensões no núcleo e fora dele que interage com as tensões produzidas pela impureza. Estas interações afetam propriedades de transporte de portadores. Neste contexto, es-

tudamos Ge e As substitucionais na presença da discordância com reconstrução SP. Para o As substitucional, observamos uma diferença de energia para um sítio longe e outro no núcleo da discordância de 0.26 eV a favor da posição no núcleo. Entretanto, o Ge substitucional, não apresentou preferência em relação a um sítio longe e outro no núcleo do defeito extenso. Assim como verificou-se para outros tipos de discordância, a de  $90^\circ$  funcional como um potencial atrativo para impurezas doadoras, onde o nível doador torna-se mais profundo no gap. Embora a discordância atraia impurezas, ela pura, apresenta um potencial eletrostático repulsivo, funcionando como um centro espalhador para os portadores.

Com a utilização dos pseudopotenciais ultrasuaves, obtivemos um ganho em tempo computacional, propiciando um estudo sistemático da vacância em torno e no núcleo das reconstruções da discordância parcial de  $90^\circ$ . Para a vacância no núcleo da reconstrução SP, obtivemos uma energia de formação no valor de 1,37 eV, com uma diferença de energia em relação à vacância longe do núcleo de 1.22 eV, favorecendo a segregação para o centro do defeito extenso. Surpreendentemente, na DP, mostramos que o sítio mais estável para a vacância nesta reconstrução não se encontra no núcleo da discordância, mas acima deste. Sendo 0.31 eV energeticamente mais favorável que no núcleo.

# Referências Bibliográficas

- [1] H. Alexander, *Dislocation in Solids*, F. R. N. Nabarro, 1986.
- [2] A. Maiti, M. F. Chisholm, S. J. Pennycook and S. T. Pantelides, *Phys. Rev. Lett.* 77, 1306 (1996).
- [3] T. Kaplan, Mark Mostoller and M. F. Chisholm, *Phys. Rev. B* 58, 12865 (1998).
- [4] M. F. Chisholm, A. Maiti, S. J. Pennycook and S. T. Pantelides, *Phys. Rev. Lett.* 81, 132 (1998).
- [5] S. Pizzini, *Phys. Stat. Sol. (a)* 171, 123 (1999).
- [6] C. Frigeri, et. all. *Phys. Stat. Sol.* 138, 657 (1993).
- [7] J. Ertel, H. G. Brion and P. Haansen, *Phys. Stat. Sol.* 138, 497 (1993).
- [8] M. Y. Chou, M. L. Cohen and S. G. Louie, *Phys. Rev. B* 32, 7979 (1985).
- [9] N. Letho and S. Oberg, *Phys. Rev. B* 56, 12706 (1997).
- [10] J. F. Justo, A. Antonelli, T. M. Schmidt and A. Fazzio, *Physica B* 273, 473 (1999).
- [11] C. Stampfl and Chris G. Van de Walle, *Phys. Rev. B* 57, R15052 (1998).
- [12] G. Baym, *Lectures on Quantum Mechanics*, W. A. Benjamin, Massachusetts, 1969.
- [13] A. Szabo and N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry*, Macmillan Publishing CO, 1982.
- [14] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid State Physics*, Harcourt Brace College Publishers, 1976.

- [15] P. Hohenberg and W. Kohn. Phys. Rev. 136, B864 (1964).
- [16] W. Kohn and L. J. Sham. Phys. Rev. 140, A1133 (1965).
- [17] M. Schlüter and L. J. Sham, Physics Today, February 1982, page 36.
- [18] L. H. Thomas, Proc. Cambridge Philos. Soc. 23, 542 (1927).
- [19] E. Fermi, Z. Phys. 48, 73 (1928).
- [20] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996).
- [21] J. C. Phillips and L. Kleinman, Phys. Rev. 116, 287 (1959).
- [22] M. L. Cohen, Physics Today, July 1979, page 40.
- [23] C. Herring, Phys. Rev. 57, 1169 (1940).
- [24] D. R. Hamann, M. Schlüter, and C. Chiang. Phys. Rev. Lett. 43, 1494 (1979).
- [25] G. P. Kerker, J. Phys. C 13, L189(1980).
- [26] A. P. Policarpo, Tese de Mestrado, Instituto de Física "Gleb Wataghin", Unicamp, 1994.
- [27] J. D. Joannopoulos and M. L. Cohen, J. Phys. C 6, 1572 (1973).
- [28] L. Kleinmann and D. M. Bylander, Phys. Rev. Lett. 48, 1425 (1982).
- [29] D. Vanderbilt, Phys. Rev. B 41, 7892 (1990).
- [30] P. E. Blöchl, Phys. Rev. B 41, 5414 (1990).
- [31] F. D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 30, 244 (1944).
- [32] M. J. Puska, S. Pöykkö, M. Pesola and R. M. Nieminen, Phys. Rev. B 58, 1318 (1998).
- [33] J. G. Parr, *Man, Metals and Modern Magic*, ASM-Iowa State College Press, Ames, Iowa, (1958).
- [34] F. C. Frank, Phil. Mag. 42, 809 (1951).
- [35] J. Hornstra, J. Phys. Chem. Solids 5, 129 (1958).



- [36] J. R. Bigger, D. A. McInnes, A. P. Sutton, M. C. Payne, I. Stich, R. D. King-Smith, D. M. Bird and L. J. Clarke, *Phys. Rev. Lett.* 69, 2224 (1992)
- [37] W. Shockley, *Phys. Rev.* 91, 228 (1953)
- [38] W. Schröter, *Inst. Phys. Conf. Ser.* 46, 114 (1978)
- [39] S. Mantovani, U. del Penino, and E. Mazzega, *Phys. Status Solidi B* 35, 451 (1976)
- [40] P. B. Hissch, *Mater. Sci. Technol.* 1, 666 (1985).
- [41] H. Alexander in *Dislocation in Solids*, edited by F.R.N. Nabarro (North Holland, Amsterdam, 1986), Vol. 7, p. 113.
- [42] P. R. Wilshaw and G. R. Booker, *Inst. Phys. Conf. Ser.* 76, 329 (1985)
- [43] R. Woodham and G. R. Booker, *Inst. Phys. Conf. Ser.* 87, 787 (1989)
- [44] M. S. Duesbery and G. Y. Richardson, *Solid State and Materials Sciences*, 17(1):1-46 (1191)
- [45] J. Bennetto, R. W. Nunes, and D. Vanderbilt, *Phys. Rev. Lett.* 79, 245 (1997)
- [46] E. R. Weber and H. Alexander, *J. Phys. Paris (Colloq.)* 4, C-319 (1983)
- [47] K. W. Lodge, A. Lapicciarella, C. Battistoni, N. Tomassini, and S. L. Altmann, *Philos. Mag. A* 60, 643 (1989)
- [48] N. Lehto, *Phys. Rev. B* 55, 15601 (1997)
- [49] F. Liu, M. Mostoller, V. Milman, M. F. Chisholm, and T. Kaplan, *Phys. Rev. B* 51, 17192 (1995)
- [50] H. Alexander and H. Teicher in *Material Science and Technology*, edited by R. W. Cahn, P. Hassen,
- [51] H. R. Kolar, J. C. H. Spence, and H. Alexander, *Phys. Rev. Lett.* 77, 4031 (1996)
- [52] R. W. Nunes, *Phys. Rev. Lett.* 80, 4000 (1998)
- [53] A. Olson and J. C. H. Spence, *Philos. Mag. A* 43, 945 (1980)
- [54] F. Louchet and J. Thibault-Dresseaux, *Rev. Phys. Appl.* 22, 207 (1987)

- [55] S. Marklund, *Phys. Status Solidi B* 100, 77 (1980)
- [56] M. Heggie, R. Jones, and A. Umerski, *Philos. Mag. A* 63, 571 (1991)
- [57] R. Jones, A. Umerski, P. Stich, M. I. Heggie, and S. Oberg, *Phys. Status Solidi A* 137, 389 (1993)
- [58] K. Masuda, K. Kojima, and T. Hoshino, *Jpn. J. Appl. Phys.* 1 22, 1240 (1983)
- [59] M. Mostoller, M.F. Chisholm, and T. Kaplan, *Phys. Rev. Lett.* 72, 1494 (1994)
- [60] T. A. Arias and J. D. Joannopoulos, *Phys. Rev. B* 49, 4525 (1994)
- [61] A. Maiti, T. Kaplan, M. Mostoller, M.F.Chisholm, S. J. Pennycook, and S. T. Pantelides, *Appl. Phys. Lett.* 70, 336 (1997)
- [62] R. W. Nunes, J. Bennetto, and D. Vanderbilt, *Phys. Rev. Lett.* 77, 1516 (1996).
- [63] X. Blase, K. Lin, A. Canning, S. G. Loui and D. C. Chrzan, *Phys. Rev. Lett.* 84, 5780 (2000).
- [64] K. Leung, A. F. Wright and E. B. Stechel, *App. Phys. Lett.* 74, 2495 (1999).
- [65] A. Antonelli, J. F. Justo and A. Fazzio, *Phys. Rev. B* 60, 4711 (1999).
- [66] J. F. Justo, M. de Koning, W. Cai and V. V. Bulatov, *Phys. Rev. Lett.* 84, 2172 (2000).
- [67] J. F. Justo, M. de Koning, W. Cai and V. V. Bulatov, *Phys. Rev. Lett.* 84, 2172 (2000).