

**Estudos Teóricos Sobre
Discordâncias Cristalinas em
Silício**

Moisés Monteiro de Araújo

Estudos Teóricos Sobre Discordâncias Cristalinas em Silício

Moisés Monteiro de Araújo

Orientador: Ricardo Wagner Nunes

Co-orientador: João Francisco Justo Filho

Tese apresentada à UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS
GERAIS, como requisito parcial para a obtenção do grau de
DOUTOR EM CIÊNCIAS.

Maio de 2006

Dedico esta tese a três mulheres:

a Paixão, a Coragem e a Eternidade.

Luciene, Iraci e Vilma.

*Viva como se fosse morrer amanhã,
Estude como se fosse viver para sempre.*

Mahatma Gandhi.

Agradecimentos

Aos meus orientadores, Ricardo Wagner Nunes e João Francisco Justo, pelas discussões absolutamente relevantes sobre a física dos defeitos estendidos em semicondutores. E especialmente ao Ricardo, que além de orientador, sempre foi um bom e paciente amigo.

À todos os meus companheiros de luta, que tornaram meus dias em BH muito felizes. Em especial, aos meus “cumpadres” Mário Sérgio, Claudão e McGlennon: “... se todos fossem iguais a vocês...”

À todos os meus professores: tudo o que sei devo a vocês.

À Universidade Federal do Pará, onde deixei de ser criança.

À Universidade Federal de Minas Gerais, onde aprendi a ser cientista.

À Universidade Federal de Ouro Preto, onde descobri o que é ser professor.

À tia Maria (da sala do café “tia Maria”), pelos “xingos” mais agradáveis que já recebi.

Ao Vandick do Paysandu e ao Jeferson do Cruzeiro...

E sobretudo, à minha família que nunca deixou de confiar em mim. Valeu Mamãe (Iraci), Gata (Luciene), David, Laíse, Daniel e tia Vilma.

Sumário

RESUMO	vii
ABSTARCT	ix
1 Discordâncias Cristalinas	1
1.1 Descrição do Defeito	2
1.2 Materiais Covalentes	7
1.3 Dissociação de Discordâncias e Falhas de Empilhamento	10
1.4 Estruturas de Caroço em Discordâncias Cristalinas Parciais a 90°	15
1.5 Estruturas de Caroço em Discordâncias Cristalinas Parciais a 30°	21
2 Metodologia	24
2.1 A Teoria do Funcional da Densidade	25
2.2 O Funcional de Troca e Correlação	28
2.3 O Pseudopotencial	30
2.4 O Método Tight-Binding	35

2.5	A Matriz Densidade de Ordem- N	39
3	Efeitos de Carga	47
3.1	Mobilidade das Discordâncias	48
3.2	Modelo para Discordâncias Carregadas em Silício	52
3.3	Detalhes dos Cálculos	55
3.4	Estabilidade Relativa de Carços Carregados	60
4	Interações com Vacâncias	68
4.1	Interação Entre Discordâncias e Defeitos Pontuais	69
4.2	Vacâncias	71
4.3	Representação dos Sítios do Carço	74
4.4	Descrição das Geometrias Utilizadas	78
4.5	Discordâncias \times Vacâncias Neutras: Tratamento DMTB	81
4.6	Discordâncias \times Vacâncias Carregadas: Tratamento DFT	86
5	Conclusões	98
	Referências	103

Lista de Figuras

1.1	Representação esquemática da formação de discordâncias cristalinas em uma porção cúbica.	3
1.2	Representação gráfica do vetor de Burgers real.	5
1.3	Representação gráfica do vetor de Burgers local.	6
1.4	Possíveis planos de deslizamento na estrutura dc: glide e shuffle.	9
1.5	Esquema da dissociação de uma discordância cristalina total a 60°	12
1.6	Representação dos possíveis empilhamentos em um agrupamento compacto de uma estrutura fcc.	14
1.7	Modelos de reconstrução de caroço nas discordâncias cristalinas a 90°	17
1.8	Kinks na estrutura SP.	18
1.9	Visão do plano normal a direção $\{111\}$ das estruturas SP e DP das discordâncias cristalinas parciais a 90°	19
1.10	Modelos de reconstrução de caroço das discordâncias cristalinas parciais a 30°	23
2.1	Pseudofunções de onda para o silício, $l = 0$ e $l = 1$	34

2.2	Transformação de purificação de MacWeeney para a matriz densidade.	44
3.1	Representação esquemática da movimentação de uma linha de discordância via propagação de kinks.	49
3.2	Representação esquemática unidimensional das faixas de energia das discordâncias.	53
3.3	Slabs utilizadas nos cálculos sobre a influência de carga elétrica nas discordâncias cristalinas parciais em silício.	56
3.4	Modelo de curva de estabilidade.	61
3.5	Curvas de estabilidade para as discordâncias cristalinas parciais a 30° carregadas.	63
3.6	Curvas de estabilidade para as discordâncias cristalinas parciais a 90° carregadas.	65
4.1	Esquema da estrutura eletrônica das vacâncias em bulk de silício.	73
4.2	Notação de Bennetto <i>et al.</i> para o caroço das discordâncias cristalinas a 90°.	76
4.3	Representação dos sítios mais centrais do caroço das discordâncias cristalinas parciais a 90°.	77
4.4	Slabs utilizadas nos cálculos sobre a interação entre discordâncias cristalinas parciais a 90° e vacâncias em silício.	79
4.5	Resultados DMTB da interação vacância-discordância para as slabs “× 4” e “× 6” períodos de bulk.	84
4.6	Resultados DMTB da interação vacância-discordância para as slabs com 80 átomos.	85

4.7	Comparação entre os cálculos DMTB e DFT da interação vacância-discordância em sistemas neutros.	88
4.8	Resultados DFT para a interação vacância-discordância em sistemas carregadas.	90
4.9	Curvas de estabilidade das vacâncias no caroço central das discordâncias cristalinas a 90°.	93

Lista de Tabelas

3.1	Tabela com os resultados para as estabilidades relativas entre os diversos modelos de reconstrução de caroço “neutros” das discordâncias parciais em silício.	57
-----	---	----

Resumo

Neste trabalho investigamos propriedades eletrônicas e estruturais das discordâncias cristalinas que são importantes para o entendimento: *(i)* dos mecanismos associados à sua mobilidade pela matriz cristalina; *(ii)* do papel que elas exercem nos processos de espalhamento e recombinação de portadores de cargas em semicondutores. Ambas análises foram feitas em silício. Na abordagem do primeiro ponto, consideramos como o efeito de carga elétrica nas discordâncias cristalinas parciais a 30° e 90° influencia na estabilidade relativa entre os modelos propostos para a estrutura de seus caroços. De uma forma geral, observamos que estruturas de caroço não se estabilizam em estados de carga positivos. Além disso, nos estados de carga negativos, a estabilidade relativa da reconstrução é diminuída na parcial a 30° , enquanto que na parcial a 90° identificamos uma possível transição entre as geometrias reconstruídas e a não reconstruída. Desta forma, pudemos estabelecer algumas evidências teóricas que estão de acordo com observações experimentais de que as discordâncias cristalinas em silício são mais móveis em cristais sob o regime de dopagem tipo- n .

Em relação ao segundo ponto, analisamos a interação entre discordâncias cristalinas e vacâncias dos pontos de vista energético e eletrônico. Conseguimos estabelecer uma primeira visão de como é o processo de difusão das vacâncias neutras em regiões próximas aos caroços das discordâncias parciais a 90° : vacâncias são mais estáveis nos sítios centrais do caroço, e devem encontrar barreiras maiores de migração em direção ao caroço através do plano de deslizamento. Ao considerar sistemas carregados, verificamos como é o comportamento do acoplamento vacância-discordância para os cinco estados de carga possíveis para o defeito pontual. Estudamos ainda como as discordâncias influenciam

na estabilização das vacâncias, considerando as variações apresentadas em seus níveis de ionização U-negativos. Em geral, nos sítios mais favoráveis à formação de vacâncias no caroço, a região de estabilidade do estado de carga neutro é alargada em relação a uma vacância em bulk, porém, os níveis de ionização U-negativos são mantidos.

Utilizamos, em nossos cálculos, metodologias de primeiros princípios e semi-empíricas. Do primeiro grupo, utilizamos a teoria do funcional da densidade, dentro da aproximação do gradiente generalizado para o funcional de troca e correlação, aliada a um tratamento por pseudopotenciais para os elétrons do caroço atômico, e a uma expansão numa base de ondas planas para os estados de valência do sistema. Do segundo grupo, trabalhamos com um tratamento tight-binding para a matriz densidade do sistema que escala, em tempo computacional, linearmente com o número de elétrons.

Abstract

In this work, we investigate electronic and structural properties of dislocations in silicon, that are connected with: *(i)* the mechanisms associated with their propagation in the crystalline matrix; *(ii)* the carrier scattering and recombination processes that occur in the dislocation core. In connection with *(i)*, we consider the effects of charge in the relative stability of the various models that have been proposed for the core structure of the 30° e 90° partial dislocations. In general, we observe that core structures are not stable in positive charge states. Moreover, in negative charge states, the stability of the reconstructed core, against the unreconstructed one, is lowered in the 30° partial, while in the 90° partial our results suggest a possible structural transition between reconstructed and unreconstructed geometries. These results provide some theoretical evidences which are in agreement with experimental observations indicating that, in silicon, dislocations are more mobile in the *n*-type doping regime.

In relation with *(ii)*, we analyze energetic and electronic aspects of the interaction between dislocations and vacancies. We arrive at a general view of the landscape of the energy surface of neutral vacancies in and surrounding the core. We find that vacancies are more stable in the central core sites. Moreover, we anticipate that across the slip plane, dislocations should find larger barriers towards diffusion into and out of the core. For charged vacancies, we considered the stability of five different charge states and their U-negative ionization levels. In general, for the sites that are more favorable for the vacancy formation, the Fermi-level stability region of the neutral charge state is enlarged, with respect to a bulk vacancy. U-negative ionization levels are also present in core vacancies.

In our calculations, we employ *ab initio* and tight-binding methodologies. From the first group, we use a method based on the density functional theory, within the generalized-gradient approximation for the exchange and correlation functional, with a norm-conserving pseudo-potential treatment of the core electrons, and a plane-wave expansion for the wave functions of the valence electrons. From the second group, we use an order-N density-matrix treatment of a tight-binding Hamiltonian for silicon, with a computational effort that scales linearly with the number of atoms in the system.

Capítulo 1

Discordâncias Cristalinas

O estudo das discordâncias cristalinas é justificado pelo fato deste defeito estar intimamente associado aos processos de deformações plásticas em materiais. Particularmente em semicondutores, estes defeitos também são determinantes dos processos de espalhamento e recombinação de portadores. Esses processos dependem crucialmente da natureza da interação das discordâncias com impurezas e defeitos nativos.

Neste capítulo, iniciamos com a apresentação das características geométricas das discordâncias cristalinas, e da estrutura cristalina do material que foi tratado neste trabalho, o silício. Abordamos os aspectos geométricos desta estrutura, e descrevemos como produzir e representar os defeitos. Em seguida, descrevemos os tipos de discordâncias que são detectados experimentalmente no material em estudo, as dissociações que estas sofrem, e as falhas de empilhamento intrínsecas surgidas em decorrência destes processos dissociativos.

Ainda neste capítulo, discutimos os modelos de reconstrução de caroço propostos para as discordâncias cristalinas parciais a 90° e a 30° . No primeiro caso foram considerados: um modelo não reconstruído onde os átomos que formam o caroço possuem uma coordenação quase quántupla, e por isso é chamado de quasi-fivefold (QF); um totalmente reconstruído com o período igual ao período da rede perfeita, denominado de período

simples (SP); um último que também é totalmente reconstruído, porém com período dobrado se comparado com o da rede perfeita, denominado de período duplo (DP). No caso das discordâncias cristalinas parciais a 30° existem apenas dois modelos propostos: um não reconstruído com período simples; e outro reconstruído com período duplo.

1.1 Descrição do Defeito

Desde o final do século dezenove, observações experimentais feitas sobre deformações plásticas em metais mostravam que durante os processos deformativos havia a formação de faixas e aglomerados deslizados entre algumas porções destes materiais, gerados pelo cisalhamento entre distintas porções de uma determinada amostra. No entanto, o entendimento dos processos microscópicos envolvidos nesses fenômenos só foi possível com a descoberta de que os metais possuem estrutura cristalina, a partir do que pode-se visualizar estes deslizamentos como acontecendo entre porções adjacentes separadas por planos cristalinos. Imaginemos uma porção cúbica de um determinado cristal, e nesta um corte parcial que coincide com um determinado plano cristalino. Se deslizarmos as partes separadas por tal corte, uma em relação a outra, notaremos que a estrutura original do cristal, na região que limita o corte, deverá ser drasticamente alterada de modo acomodar a ausência de registro entre a região que sofre o deslizamento e a que não sofreu [1]. Veja a figura 1.1.

A esta região unidimensional, com características atômico-estruturais distintas do cristal original, chamaremos de discordâncias cristalinas, ou simplesmente, discordâncias¹. Na verdade, se pensarmos com um pouco mais de rigor, veremos que as discordâncias não estão restritas a esta região, apresentando influência elástica em porções relativamente afastadas do que devemos entender como sendo apenas o “caroço” destas. Devemos também dizer que à linha que limita o corte-deslizamento, dá-se o nome de linha de dis-

¹Na literatura em português, também são encontrados os termos “deslocação” e “deslocamento” para a tradução de “dislocation”.

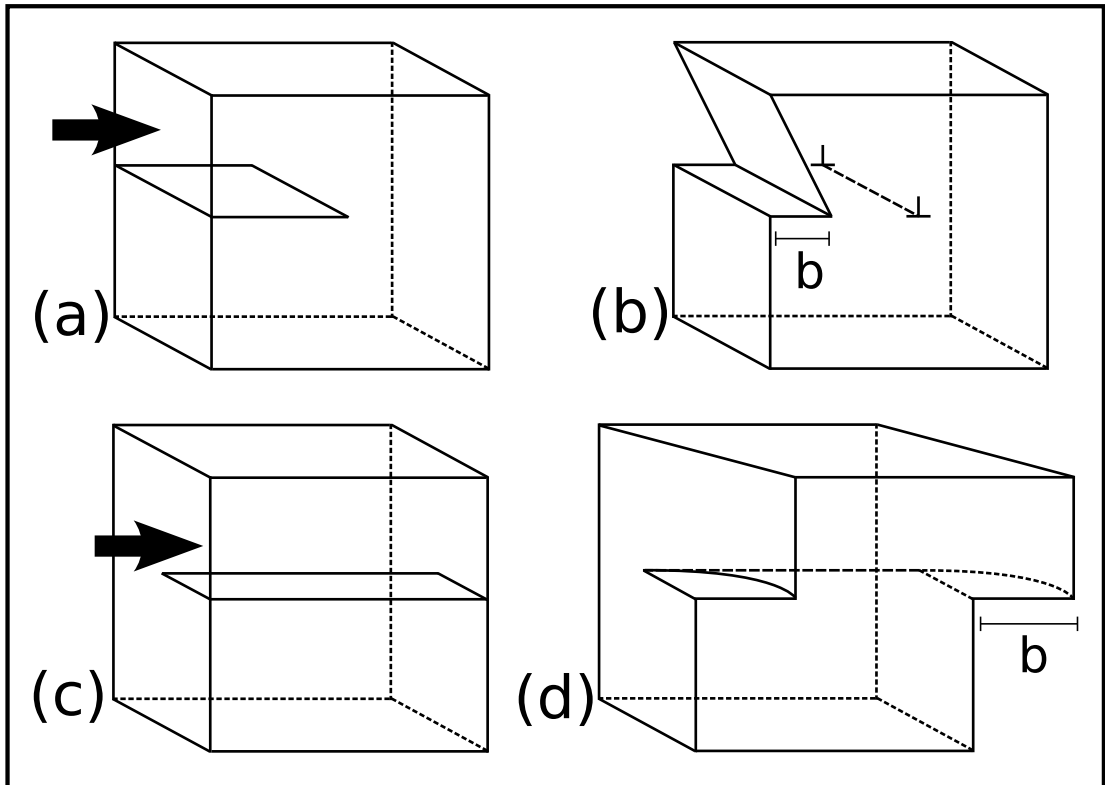


Figura 1.1: Nesta figura são representadas de forma esquemática: uma porção cúbica de um cristal sobre a influência de uma deformação plástica; e duas possibilidades para o plano de corte-deslizamento, com suas respectivas respostas estruturais. (a) e (b) indicam a formação de uma discordância cristalina em paralelo, a 90° . (c) e (d) indicam a formação de uma em parafuso, a 0° . São representados também os módulos do vetor de Burgers (**b**) e a linha de discordância em tracejado.

cordância e que esta será limitada por uma superfície livre, por outra linha de discordância ou por um outro defeito, sendo representada graficamente por \perp [2].

Ainda na figura 1.1, podemos perceber que existem inúmeras maneiras de realizar os deslizamentos sobre o plano de corte, sendo as discordâncias representadas na figura 1.1(c) chamadas de discordâncias laterais (ou de aresta) e as em 1.1(d) de discordância em parafuso. O deslizamento b é o módulo do vetor de Burgers, que representa a intensidade e o sentido das discordâncias e que, ao lado da linha de discordância, caracterizada pelo vetor $\vec{\xi}$, definem integralmente qualquer discordância. Podemos ainda ver que na discordância em parafuso \vec{b} é paralelo a $\vec{\xi}$. Quando o deslocamento não for em parafuso podemos determinar um plano de corte relativo ao vetor $\vec{b} \times \vec{\xi}$, chamado de plano de deslizamento. O conjunto destes três elementos chama-se sistema de deslizamento [2, 3].

Formalmente, podemos determinar o vetor de Burgers com o auxílio das figuras 1.2 e 1.3, onde as linhas mais escuras representam o que chamamos de circuito de Burgers. Estas envolvem as discordâncias que, em ambas as figuras, possuem $\vec{\xi}$ apontando para dentro do papel, logo os circuitos de Burgers devem obedecer à regra da mão direita². Na primeira figura, o vetor de Burgers é dado pela diferença entre o circuito escrito sobre um cristal perfeito e o escrito sobre um cristal que possui uma discordância, sendo chamado de vetor de Burgers real. Já na segunda figura, ele é dado pela diferença inversa e é chamado de vetor de Burgers local. Quando pudermos, por meio de translações e/ou distorções que não cruzem nem cortem o caroço transformar um dado circuito de Burgers em outro chamaremos estes dois circuitos de circuitos de Burgers equivalentes, os quais possuirão como principal característica o fato de que a resultante dos diversos vetores de Burgers dentro de cada um destes sempre será conservada [2].

Devemos notar ainda que se outros circuitos, além daquele representado graficamente, forem utilizados, os vetores de Burgers continuaram sendo os mesmos. A diferença entre

²Sendo assim, note que uma inversão no sentido de $\vec{\xi}$ implicará numa inversão de sentido do vetor de Burgers.

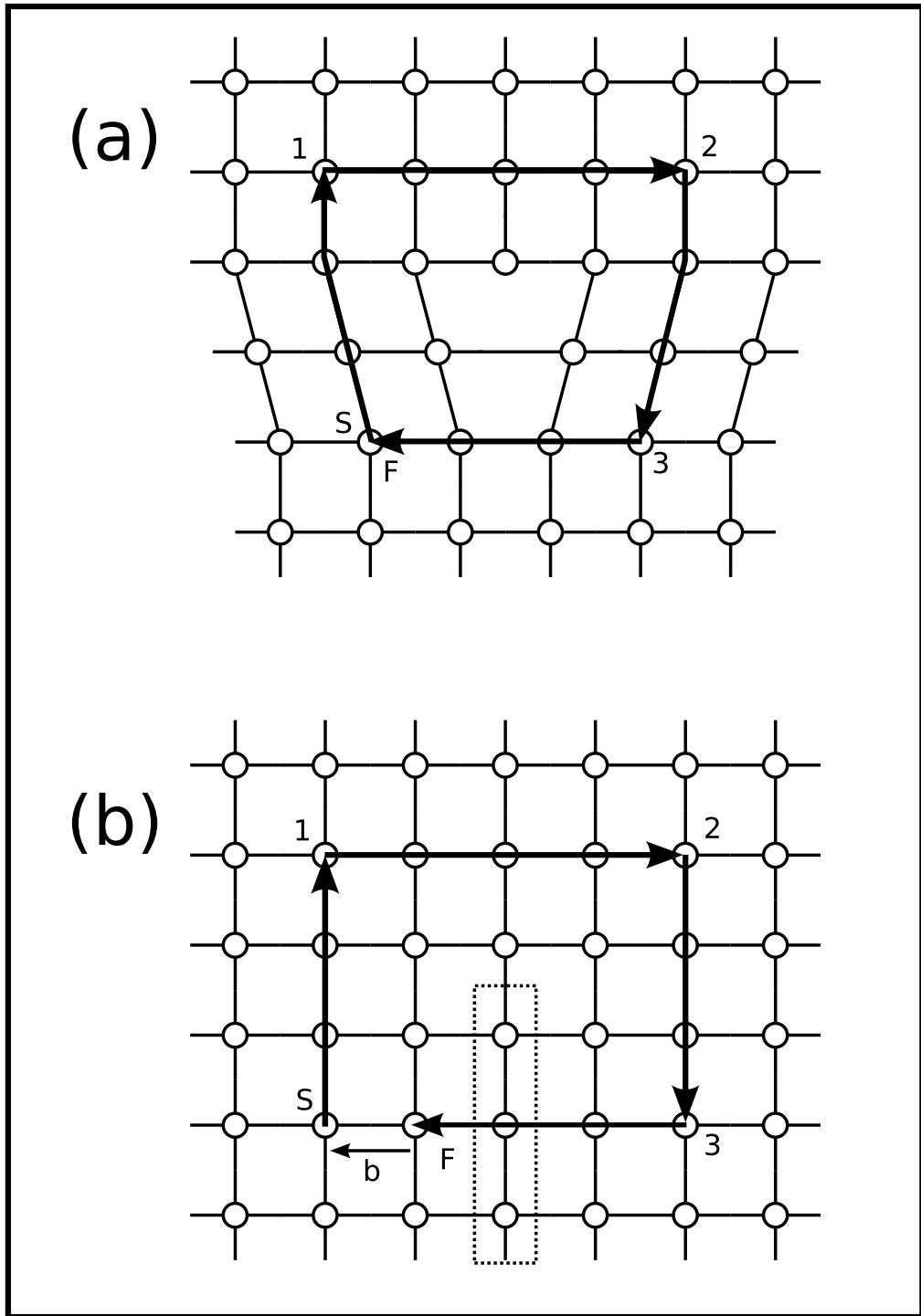


Figura 1.2: Definição esquemática do vetor de Burgers real: (a) circuito de Burgers em um cristal real com uma discordância cristalina e (b) em cristal perfeito referencial. $\vec{\xi}$ aponta para dentro do papel. Os sítios dentro da região em pontilhados pertencem ao semi-plano cristalino “retirado” no processo de formação das discordâncias.

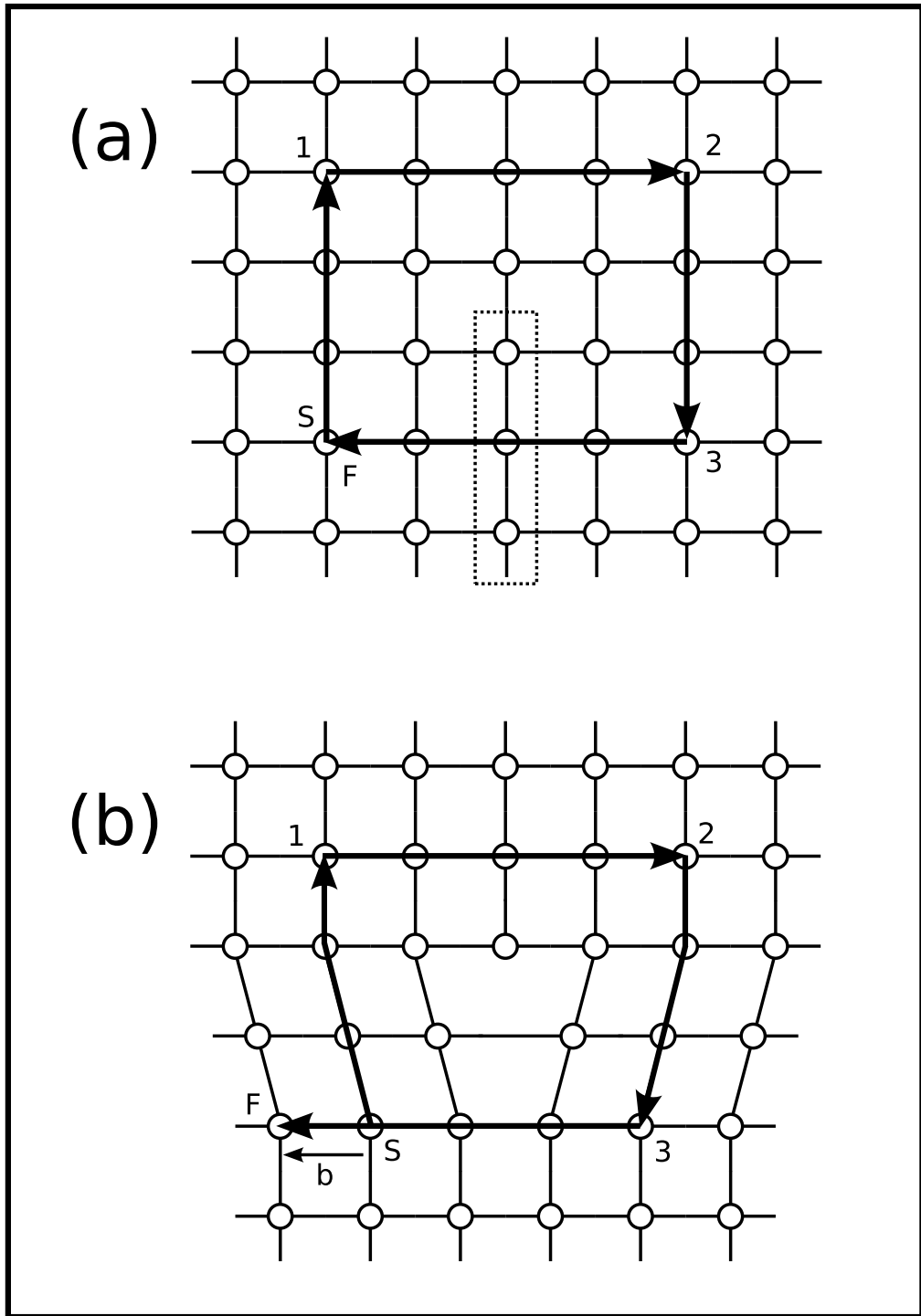


Figura 1.3: Definição esquemática do vetor de Burgers local: (a) circuito de Burgers em um cristal perfeito referencial e (b) em cristal cristal real com uma discordância cristalina. $\vec{\xi}$ aponta para dentro do papel. Os sítios dentro da região em pontilhados pertencem ao semi-plano cristalino “retirado” no processo de formação das discordâncias.

os dois tipos de vetores de Burgers, como pode ser visto novamente com o auxílio das figuras 1.2 e 1.3, é que o real pode sofrer variações sobre efeitos de tensões externas ou de vibrações térmicas. Contudo, se considerarmos circuitos de Burgers muito afastados da linha de discordância a diferença entre eles se tornará desprezível [3].

Por tudo que foi dito até aqui, fica fácil entender que as discordâncias são defeitos topológicos, pois mesmo que os circuitos de Burgers sejam suficientemente grandes, tais que passem por regiões muito distantes da linha de discordância, onde o cristal é quase perfeito, ainda registraram a sua existência. A consequência imediata desta propriedade é que as discordâncias cristalinas produzem campos de *strain* de longo alcance que podem ser tratados por uma teoria de elasticidade no limite do contínuo [3, 4]. Além do mais, nestas regiões, a característica estrutural do caroço é indistinguível, restando apenas o registro do seu vetor de Burgers [2, 4].

Uma última consideração a ser feita nesta seção é a seguinte: quando as discordâncias são formadas, a variação provocada na energia interna do sistema é muito significativa, porém a entropia associada a esta formação é muito pequena, desta forma, a variação na energia livre associada a formação das discordâncias é suficiente para colocar o sistema fora do equilíbrio termodinâmico. Portanto, as discordâncias cristalinas são defeitos de não-equilíbrio [5].

1.2 Materiais Covalentes

Muitos materiais que apresentam ligações covalentes e que possuem importância tanto científica como tecnológica possuem as estruturas cúbica do diamante (dc) ou *zinc-blende*, ambas são compostas por duas subredes fcc interpenetradas, separadas ao longo da diagonal principal por um quarto do parâmetro de rede. A diferença entre elas é que, no caso da estrutura dc, existe apenas um elemento químico, e no caso da *zinc-blende*, existem dois elementos químicos, e cada um deles é associado a uma subrede fcc. O

material que estudaremos neste trabalho, o silício, possui estrutura dc.

Esta seleção estrutural é devida a grande estabilidade dos quatro orbitais sp^3 , tetraedricamente direcionados, formados a partir da hibridização dos orbitais eletrônicos dos elétrons ns^2 e np^2 mais externos de cada átomo [6]. Estas estruturas, além de muito estáveis, apresentam baixo número de coordenação (quatro) e produzem faixas de valência completamente preenchidas e faixas de condução totalmente vazias, com a largura do *gap* diminuindo com n em decorrência de efeitos de blindagem. As ligações covalentes são características de muitos semicondutores, como o silício, o germânio e compostos III-V em geral [7].

Tal como na estrutura fcc, que é uma das mais comuns em metais cristalinos, na estrutura dc o plano de agrupamento mais compacto é o plano $\{111\}$ e os menores vetores de repetição são os vetores do tipo $\frac{a}{2}\langle 110 \rangle$, onde a é o parâmetro de rede. Também como nos metais, este plano é o plano de deslizamento preferencial, e os vetores de Burgers relativos às discordâncias observadas em semicondutores pertencem a este grupo de vetores [2]. Apesar destas similaridades, as discordâncias em metais fcc e em semicondutores covalentes possuem propriedades bastantes diferentes. Para melhor entender e melhor caracterizar as discordâncias na estrutura dc, citaremos algumas (talvez as mais importantes) das suas características, especialmente aquelas distintas das presentes em metais fcc.

A primeira destas trata da existência de dois distintos tipos de plano de deslizamento que podem ser tomados na estrutura dc [9]. Ambos pertencem ao grupo $\{111\}$ e podem ser vistos com o auxílio da figura 1.4. Os do tipo *shuffle* são tomados entre os planos de átomos que apresentam menor número de ligações e maior separação interplanar, $\frac{\sqrt{3}}{4}a_0$, enquanto que os do tipo *glide* apresentam maior número de ligações (o triplo, para ser mais exato), com uma distância interplanar menor, $\frac{\sqrt{3}}{12}a_0$. Apesar destes dois tipos de planos serem “deslizáveis” em princípio, observa-se que as discordâncias do grupo glide são as mais relevantes para os processos deformativos em altas temperaturas [10].

Outra característica própria das discordâncias em semicondutores covalentes é que, dada a maior rigidez das ligações covalentes se comparadas às ligações metálicas, as energias de caroço no primeiro caso são muito maiores que no segundo, gerando uma maior dificuldade em se “maleabilizar” tais materiais, já que a formação de discordâncias é fundamental para a realização deste processo. Por exemplo, o silício é quebradiço quando em temperatura ambiente e para que abandone esta condição, apresentando uma razoável maleabilidade, seria necessário aumentar-se a temperatura até aproximadamente 75% de sua temperatura de fusão, ou seja, quando uma barra de silício puder ser “entortada” como uma de metal, ela já estará próxima de iniciar seu processo de fusão [9].

A terceira e última característica diz respeito ao aparecimento de estados eletrônicos localizados dentro do gap por ocasião da presença das discordâncias. A natureza destes estados eletrônicos é um problema central em física de semicondutores, uma vez que as discordâncias podem agir como centros de recombinação e espalhamento de portadores de carga. A ocupação destes estados possibilita às discordâncias adquirirem cargas elétricas, tornando-se então, susceptíveis a ação de campos eletrostáticos tanto quanto a campos elásticos. Portanto, quando estudos a respeito da movimentação das (ou nas) discordâncias forem feitos devemos levar em conta, além dos termos mecânicos, termos de origem eletrostática para o hamiltoniano do sistema [5, 9].

1.3 Dissociação de Discordâncias e Falhas de Empilhamento

Quando o vetor de Burgers for um vetor de repetição de rede, como os vetores citados na seção anterior, a discordância cristalina associada é chamada de discordância total. Estas podem apresentar-se dissociadas em discordâncias parciais, sem esquecer que a soma dos vetores de Burgers dissociados deve ser igual ao vetor de Burgers total [2, 4], como mostrado na figura 1.5. Esta afirmação é devida ao que foi dito sobre circuitos de Burgers

equivalentes. Poderíamos imaginar que qualquer vetor de repetição de rede poderia ser um virtual vetor de Burgers real e que este poderia dissociar-se em quaisquer vetores que obedecessem a restrição que acabamos de citar. No entanto, não é esta vasta variedade de discordâncias totais e parciais o que é observada. Experimentalmente, observa-se em materiais covalentes a predominância das discordâncias totais em parafuso (a 0°), que dissociam-se em duas parciais a 30° , e das totais a 60° , que dissociam-se em uma parcial lateral (a 90°) e outra parcial a 30° [4].

A nova nomenclatura utilizada no parágrafo anterior é relativa aos ângulos formados entre os vetores de Burgers e o vetor relativo a linha de discordância, $\vec{\xi}$ [4]. O plano de deslizamento em todas estas discordâncias é o plano $\{111\}$, também definido na seção anterior, e a linha de discordância é paralela ao vetor $[\bar{1}10]$. Desta forma, com base em conhecimentos mínimos de álgebra vetorial e no que foi dito anteriormente a respeito dos menores vetores de repetição de rede numa estrutura dc, podemos escrever os vetores de Burgers relativos às discordâncias totais por:

$$\vec{b}_{par.}(= \vec{b}_{0^\circ}) = \frac{a}{2}[\bar{1}10] \text{ e } \vec{b}_{60^\circ} = \frac{a}{2}[\bar{1}01], \quad (1.1)$$

e os relativos às discordâncias parciais por:

$$\vec{b}_{lat.}(= \vec{b}_{90^\circ}) = \frac{a}{6}[\bar{1}\bar{1}2] \text{ e } \vec{b}_{30^\circ} = \frac{a}{6}[\bar{2}11], \quad (1.2)$$

onde, genericamente, \vec{b}_α representa uma discordância parcial (ou total) a α graus. As quatro discordâncias relativas a estes quatro vetores são, portanto, as que merecem estudos específicos. Neste trabalho trataremos somente das discordâncias parciais a 30° e 90° em semicondutores dc de silício.

Sempre que uma dissociação ocorre, um defeito muito comum e de baixa energia é formado na região entre as duas linhas de discordâncias dissociadas, a falha de empilhamento [2], representada na figura 1.5. Considerando a figura 1.6, que representa um plano

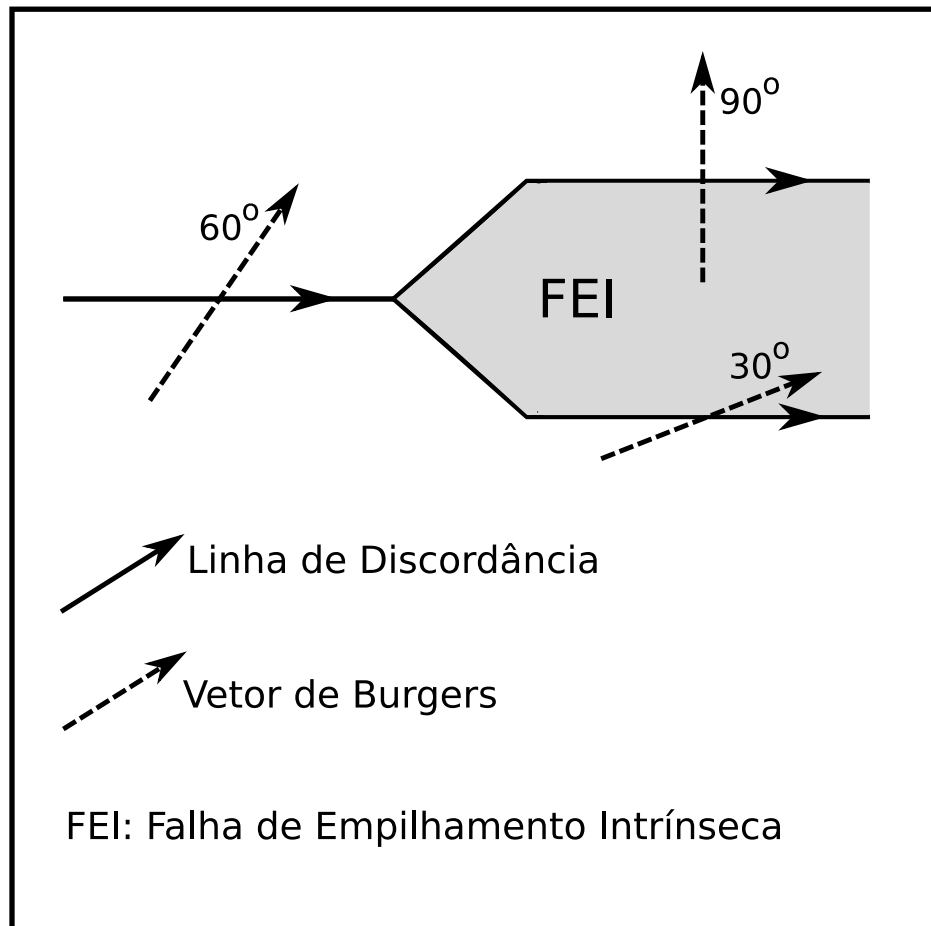


Figura 1.5: Esquema de dissociação de uma discordância cristalina total a 60° em uma a 30° e outra a 90° , os vetores de Burgers e as linhas de discordâncias também estão representadas. A região em destaque é região da falha de empilhamento que é formada entre as duas novas discordâncias.

$\{111\}$ em uma estrutura fcc³, e se considerarmos ainda que o empilhamento correto para a formação de uma estrutura perfeita é “ABCABCABC”, a falha de empilhamento será exatamente uma alteração nesta seqüência. No caso da estrutura dc, a seqüência perfeita seria “AaBbCcAa BbCcAaBbCc”, com maiúsculas e minúsculas representando as duas sub-redes fcc interpenetradas.

Note (veja a figura 1.4 novamente) que os planos de deslizamento shuffle serão aqueles entre “Aa”, “Bb” ou “Cc”, ou seja, entre camadas que em uma visão normal ao plano $\{111\}$, aparecerão sobrepostas. Já os planos de deslizamento glide estarão entre as camadas “cA”, “aB” ou “bC”, que não aparecerão sobrepostos como as anteriores, sendo, portanto, as que apresentarão as falhas de empilhamento na estrutura dc. As observações experimentais, que constatarem a presença das dissociações e a formação das falhas de empilhamento, servem como mais um indicativo de que os deslizamentos do tipo glide são favorecidos em relação aos do tipo shuffle.

Vamos agora explicar fisicamente o porquê das discordâncias totais dissociarem-se em discordâncias parciais. Para isto, é preciso ter o conhecimento de que a energia de formação de uma discordância cristalina é diretamente proporcional ao quadrado do módulo do vetor de Burgers [3, 4], *i. e.*,

$$E_{form.} \propto |\vec{b}|^2. \quad (1.3)$$

Agora, se tomarmos como exemplo a dissociação de uma discordância total a 60° tal qual descrito anteriormente,

$$\vec{b}_{60^\circ} = \vec{b}_{90^\circ} + \vec{b}_{30^\circ}, \quad (1.4)$$

e considerando a desigualdade triangular,

$$|\vec{b}_{60^\circ}|^2 \geq |\vec{b}_{90^\circ}|^2 + |\vec{b}_{30^\circ}|^2, \quad (1.5)$$

³Devemos lembrar que a estrutura fcc é a rede de Bravais associada à estrutura dc.

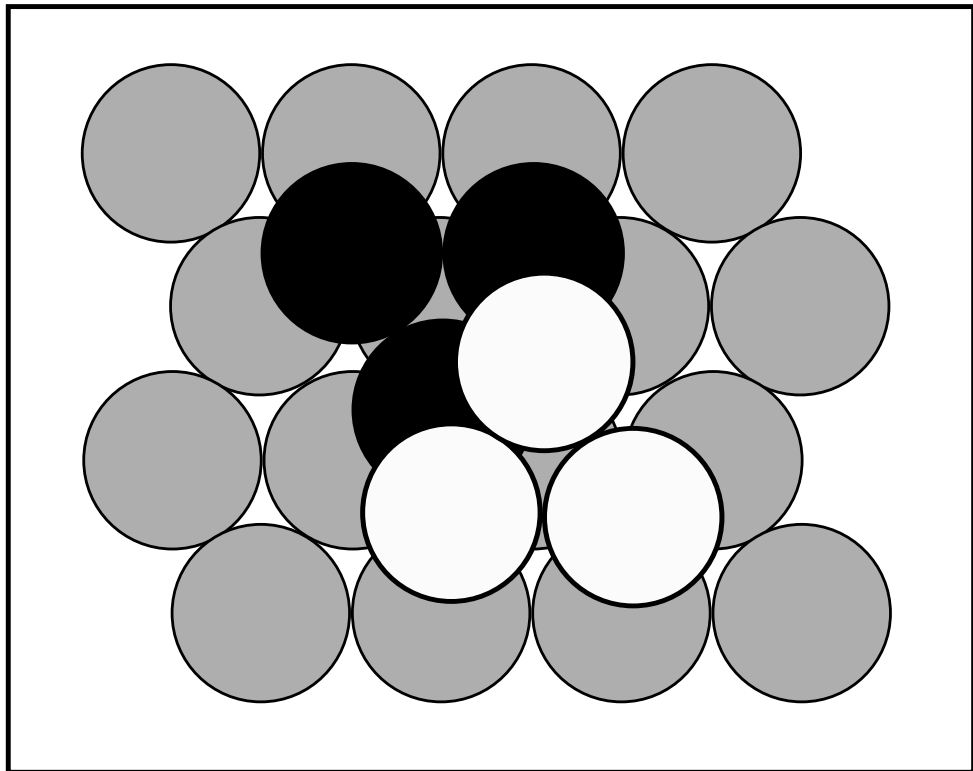


Figura 1.6: *Projeção normal de um plano $\{111\}$ em um agrupamento compacto de uma estrutura fcc com os átomos representados por esferas maciças. A camada de referência é representada na cor cinza e as duas possíveis posições de se acomodar a próxima camada são indicadas na cor preta e na cor branca.*

podemos ver que existe um ganho energético elástico imediato neste processo de dissociação. Por outro lado, haverá um aumento na energia do sistema em decorrência da formação da falha de empilhamento, ou seja, a dissociação só será energeticamente favorável quando o ganho de energia elástica for superior ao que deve ser gasto para a formação desta falha. Isto de fato acontece nesta dissociação e na dissociação da discordância total a 0° também anteriormente descrita.

Continuando com a visão dos empilhamentos sugeridos pela figura 1.6 (novamente na estrutura fcc), podemos ver que existem diferentes formas de falhas de empilhamento [8]. Por exemplo: se apenas uma camada aparecer fora de uma seqüência perfeita, a falha de empilhamento será dita intrínseca, e será semelhante ao que aconteceria se removêssemos uma camada de um cristal perfeito, exatamente entre as duas camadas desta falha; mas se imediatamente após esta primeira quebra de seqüência ocorrer uma segunda, a falha será extrínseca, e aparecerá como se introduzíssemos uma nova camada ao cristal perfeito. No caso das discordâncias cristalinas em semicondutores de as falhas de empilhamento presentes são do tipo intrínsecas.

1.4 Estruturas de Carço em Discordâncias Cristalinas Parciais a 90°

Nesta seção iremos discutir as possíveis estruturas de carço das discordâncias parciais a 90° . A estrutura não reconstruída é obtida aplicando-se a teoria contínua de elasticidade à estrutura cristalina dc, conforme é mostrado na figura 1.7(a). Esta geometria é constituída de duas linhas em zig-zag de átomos de carço triplamente coordenados, e esta sub-coordenação leva à formação de orbitais pendentes que se acomodam quase paralelamente ao plano de deslizamento, mantendo-se a simetrias de espelho ao longo da direção da discordância. A relaxação dessa estrutura com a imposição de que as simetrias espectrais não sejam quebradas, produz a chamada geometria “quasi-fivefold” (QF),

figura 1.7(b), onde os átomos sub-coordenados se aproximam, diminuindo sua distância através do caroço do defeito [11, 12]. A denominação quasi-fivefold se justifica, uma vez que na estrutura relaxada as distâncias entre átomos nas duas linhas em zig-zag são ainda muito grandes e não configuram reconstrução completa das ligações atômicas.

Aparentemente, há uma maneira bastante natural para que esta estrutura realize reconstrução plena das ligações atômicas, quebrando a simetria de espelho ao longo da linha. Desta forma ligações são formadas entre os átomos da maneira mostrada na figura 1.7(c). Como a configuração atômica gerada preserva a periodicidade da rede ao longo da direção da discordância, receberá a denominação de estrutura de período simples (SP). Todos os átomos tem agora quatro vizinhos, como no *bulk*, e os orbitais pendentes foram eliminados. Cálculos *ab initio* e *tight-binding* feitos em silício mostram que essa estrutura tem energia em torno de $180 \text{ meV}/\text{Å}$ menor que a estrutura quasi-fivefold [4, 12].

Como pode ser visto na figura 1.8, a estrutura SP apresenta *kinks* que são gerados por excitações termo-mecânicas e que possibilitam a movimentação das linhas de discordâncias [8, 14, 15, 16]. Estes kinks são completamente reconstruídos, com energia de formação muito baixas, da ordem de $0,1 \text{ eV}$ [15] de acordo com cálculos *tight-binding*, e portanto introduzem pouca tensão de deformação no caroço da estrutura SP. Em decorrência desta baixa energia de formação, e do fato de que um kink e seu correspondente antikink exercem interação elástica atrativa um sobre o outro, pode-se esperar uma energia de formação desprezível para este par quando o kink e o anti-kink estiverem ocupando sítios adjacentes ao longo do caroço (a menor distância possível entre eles).

Öberg *et al.* [17] reportaram uma energia de somente 4 meV para a formação do par, enquanto Nunes *et al.* [15] encontraram um valor de 10 meV em um primeiro trabalho. No entanto, ao aplicar um potencial de Keating em uma supercélula com 96 átomos eles obtiveram valores *negativos* ($\sim -300 \text{ meV}$) para a energia de formação de pares kink-antikink [18], mas o significado destes resultados não foi imediatamente apreciado, até que em 1997 [13], este mesmo grupo, verificou que se continuasse o processo de inserção

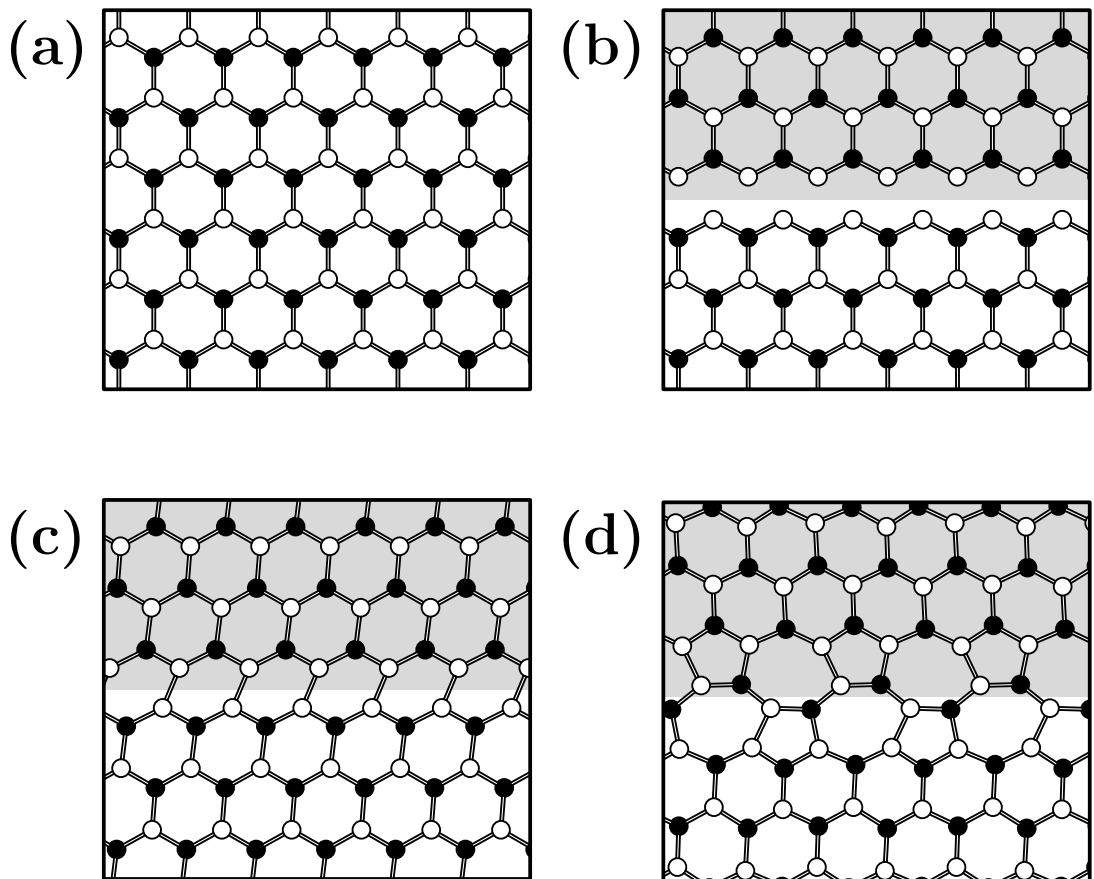
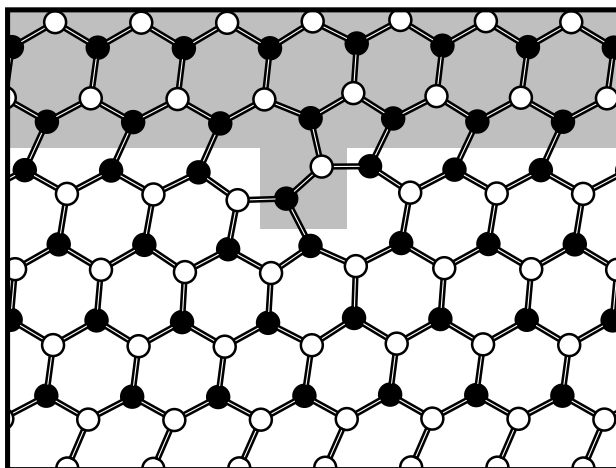


Figura 1.7: Modelos de reconstrução de caroço das discordâncias cristalinas parciais a 90° : (a) Plano $\{111\}$ de bulk; (b) geometria quasi-fivefold, QF; (c) geometria de período simples, SP; e (d) geometria de período duplo, DP. Nesta figura os pontos claros e escuros representam as duas sub-camadas fcc da estrutura de (ou zinc-blende) e a região em cinza marca a região da falha de empilhamento.

(a)



(b)

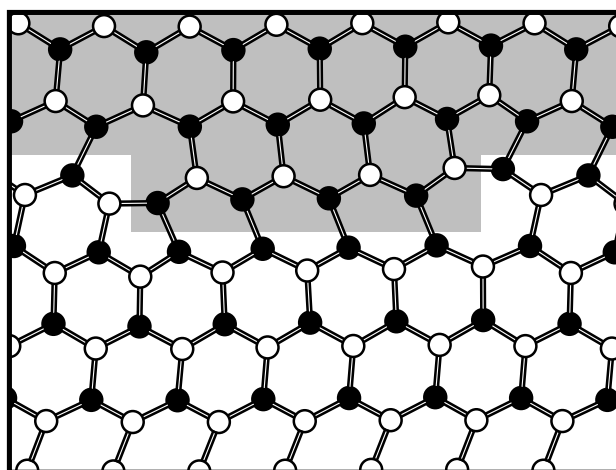


Figura 1.8: *Kinks na estrutura SP: (a) Par kink-antikink ocupando sítios adjacentes, distância nula; (b) Par kink-antikink separados por um distância não nula.*

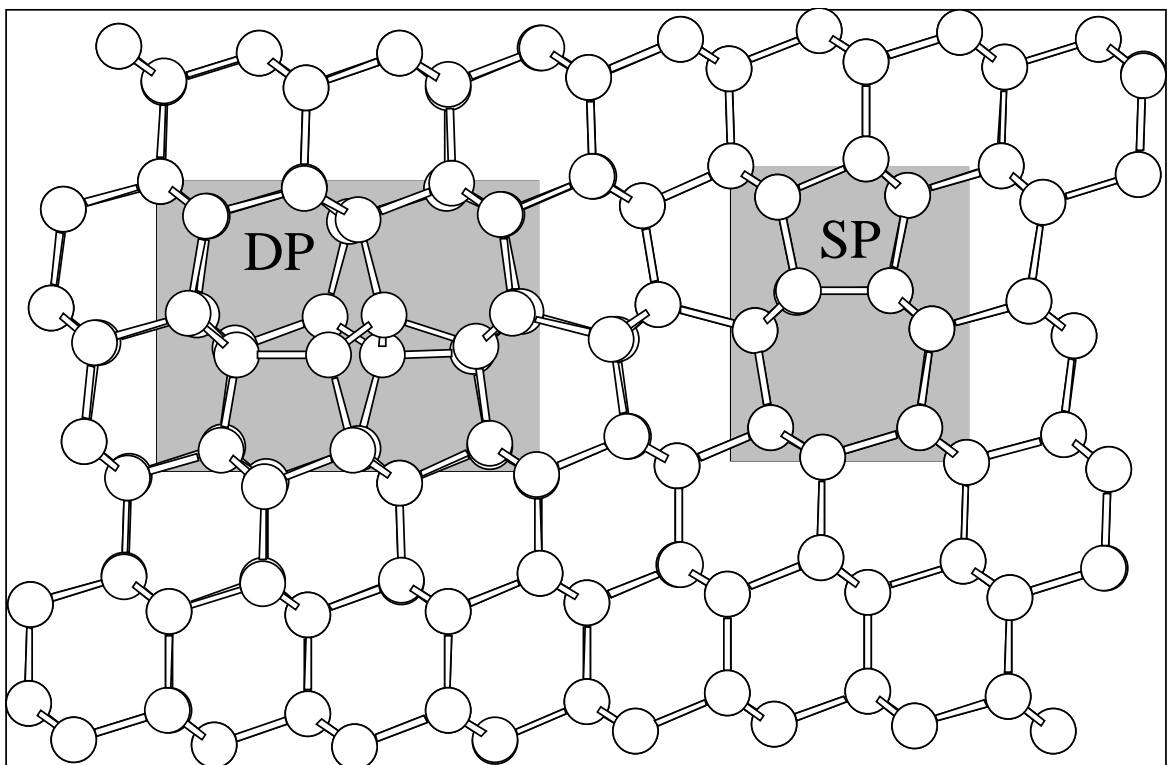


Figura 1.9: *Visão do plano normal a direção $\{111\}$ das estruturas DP e SP das discordâncias cristalinas parciais a 90° . Nota-se a formação de anéis pentagonais e heptagonais em ambas as estruturas.*

de pares kink-antikink ao longo da estrutura SP, seria obtida uma estrutura de caroço com energia menor (por um valor em torno de $60 \text{ meV}/\text{\AA}$) do que a própria estrutura SP. Nesta estrutura, além da quebra de simetria especular presente na estrutura SP, o período ao longo da direção da discordância é dobrado, ou seja, tem-se a quebra das translações de período simples. Por esta razão, esta geometria leva o nome de estrutura de período duplo (DP), figura 1.7(d).

Em estudos posteriores para a configuração DP no silício, no diamante e no germânio [19], mostrou-se, a partir de cálculos *ab initio* e *tight binding*, que esta estrutura é a de menor energia nestes três materiais. Blase *et al.* [20] mostraram através de cálculos *ab initio* que a geometria DP é a mais estável no diamante para uma faixa extensa de estados de *stress* deste material.

Conseguir evidências experimentais que possam diferenciar claramente as estruturas SP e DP é muito difícil uma vez que ambas são completamente reconstruídas, portanto não introduzem níveis profundos no gap, o que daria origem a um sinal de EPR (electron paramagnetic resonance). Os resultados dos experimentos com essa técnica, que indicam uma densidade muito pequena de ligações pendentes no caroço do defeito, são compatíveis com as duas configurações [8, 9]. Além disso, as duas geometrias consistem de anéis de cinco e sete átomos quando vistas em projeção ao longo da direção da discordância (figura 1.9) sendo ambas compatíveis com os resultados dos experimentos com a técnica TEM (transmission electron microscopy) no nível presente de resolução desses experimentos [21]. Contudo, P. Batson [22] sugeriu que uma estrutura derivada a partir da geometria DP, que ele chama de “Extended DP structure”, parece ser a mais consistente com os resultados de seus experimentos de caracterização da discordâncias a 90° numa liga de SiGe, através de uma combinação das técnicas STEM (scanning tunnelling electron microscopy) e EELS (electron energy loss spectroscopy). Bennetto *et al.* [13] já haviam sugerido que técnicas de difração, por serem sensíveis à periodicidade do defeito, seriam adequadas para diferenciar entre as duas geometrias.

1.5 Estruturas de Carço em Discordâncias Cristalinas Parciais a 30°

Iremos agora apresentar os modelos propostos para a estrutura de carço das discordâncias cristalinas parciais a 30° . Neste tipo de discordância existem dois modelos que estão representados na figura 1.10. O primeiro é não reconstruído e possui o mesmo período da rede perfeita original. Neste, os átomos do carço são triplamente coordenados com dos vizinhos representados na figura e um terceiro que está em uma posição perpendicular ao plano desta. A subcoordenação presente nesta geometria produz o aparecimento de ligações pendentes aproximadamente paralelas a linha de discordância em questão. Quando estas ligações pendentes são reconstruídas a geometria indicada na segunda parte da figura é gerada, e como na geometria não reconstruída existe exatamente um elétron por período simples, após a reconstrução, a nova estrutura possuirá um período dobrado (duplo) em relação a rede perfeita. Vários resultados teóricos [17, 18, 24] mostram que a geometria “reconstruída com período duplo” é mais estável que a geometria “não reconstruída com período simples” com diferença de energia de até $300 \text{ meV}/\text{\AA}$, ou seja, um valor muito maior do que os encontrados nas comparações feitas nas parciais a 90° .

Evidências experimentais [21] e modelos teóricos [18, 23] mostram que as discordâncias parciais a 30° em silício controlam a velocidade de propagação das discordâncias pela matriz cristalina. As discordâncias totais a 60° e 0° , neste material, possuem mobilidades muito próximas e como no processo de dissociação de ambas são formadas parciais a 30° , é natural supor que são estas discordâncias parciais que controlam a velocidade de propagação das discordâncias totais que as geraram. Contudo, o estabelecimento deste modelo só foi possível com observações que mostram que nas discordâncias parciais a 30° a concentração de kinks formados, em condições bem controladas de stress externo e de temperatura, é muito menor que nas parciais a 90° [16], e como os kinks são os controladores dos processos de “difusão” das discordâncias cristalinas [23, 24], essa menor

densidade de kinks resulta em uma discordância mais lenta, o que é o requisito necessário para o controle da velocidade do complexo formado pelas discordâncias dissociadas e pela falha de empilhamento intrínseca.

No capítulo 3, falaremos um pouco mais detalhadamente dos mecanismos segundo os quais os kinks intermeiam a propagação das discordâncias pelo meio cristalino.

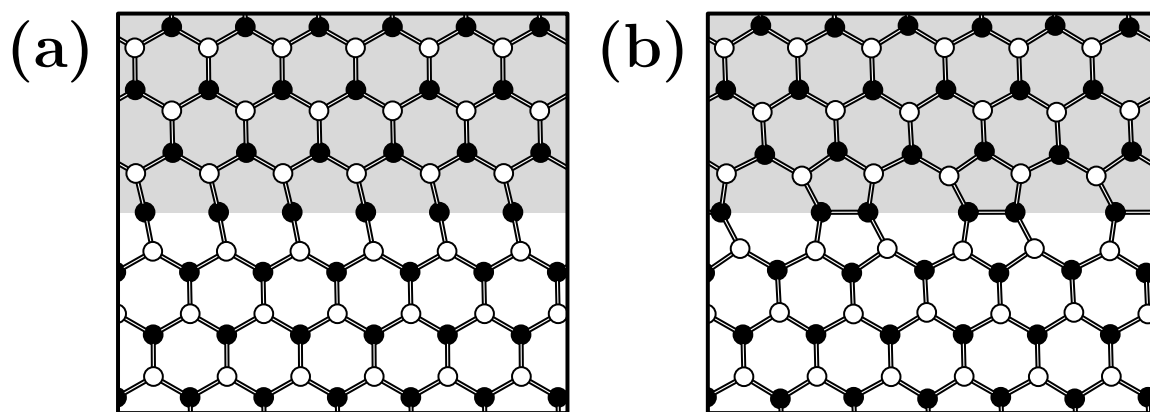


Figura 1.10: Modelos de reconstrução de caroço das discordâncias cristalinas parciais a 30° . Geometrias (a) não reconstruída de período simples e (b) reconstruída de período duplo.

Capítulo 2

Metodologia

Neste trabalho realizamos cálculos de minimização de energia em sistemas formados por dezenas, em alguns casos centenas, de átomos, com o objetivo de localizar configurações atômicas de maior estabilidade. Para isto precisamos construir e diagonalizar hamiltonianos com um número enorme de elementos. Apesar de existirem várias formas de se construir estes hamiltonianos, todas possuem limitações computacionais próprias: os métodos de primeiros princípios limitam em muito o tamanho dos sistemas a serem estudados, enquanto que os semi-empíricos, apesar de permitirem o estudo de sistemas maiores, envolvem um número maior de aproximações, o que limita seu escopo de aplicações. Por seu reconhecido sucesso, iremos utilizar na maioria dos cálculos apresentados aqui um método de primeiros princípios baseado na teoria do funcional da densidade (DFT) [25, 26] associado a uma aproximação de pseudopotencial [27, 28] para o tratamento dos elétrons de caroço dos sistemas em questão. No caso dos cálculos em estruturas que necessitam de um número muito grande de átomos, usamos o método semi-empírico da matriz densidade *tight-binding* de ordem- N (DMTB) [29], que é bem rápido do ponto de vista computacional, mas limita nossos cálculos a obtenção de energias totais e geometrias de equilíbrio.

Este capítulo está dividido em duas partes. Nas três primeiras seções trataremos da me-

todologia DFT, apresentando a sua formulação básica, ou seja, os teoremas sobre os quais ela foi construída e as manipulações algébricas que a tornam computacionalmente implementável. Trataremos do funcional de troca e correlação que é um importante nível de aproximação nesta metodologia (aqui falaremos das aproximações de densidade local [30] e de gradiente generalizado [31]). Em seguida, discutiremos o tratamento por pseudopotencial dos átomos do caroço atômico, sem adentrarmos muito em suas técnicas. Já nas duas últimas seções trataremos do método do hamiltoniano cristalino tight-binding (ou simplesmente método tight-binding) e a parametrização do hamiltoniano para o silício devida a Kwon [32], que nele está implementada. Na última seção, explicaremos o método da matriz densidade tight-binding de ordem- N , que é de fato o método semi-empírico que utilizaremos em nossos cálculos.

2.1 A Teoria do Funcional da Densidade

Esta teoria trata do problema de um sistema de elétrons interagentes, submetidos a um potencial externo. Sua base está no trabalho de 1964 devido a Hohenberg e Kohn [25], onde são enunciados e demonstrados dois teoremas¹:

1. Para um dado sistema com N elétrons interagentes, o potencial externo $v(\vec{r})$ que age sobre ele é um funcional único, a menos de uma constante, da densidade eletrônica do estado fundamental do sistema $\rho_0(\vec{r})$:

$$v(\vec{r}) = V_{ext}[\rho_0(\vec{r})] + C. \quad (2.1)$$

2. Pode-se definir um funcional universal da energia $E[\rho]$, em termos da densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$, válido para qualquer potencial externo $v(\vec{r})$:

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{ext}[\rho] + V_H[\rho] + E_{xc}^{HK}[\rho], \quad (2.2)$$

¹Formulações mais gerais destes teoremas são apresentados por Levy [33] e Lieb [34].

onde $V_H[\rho]$ é o termo de Hartree relativo a interação Coulombiana entre os elétrons, e $E_{xc}^{HK}[\rho]$ é termo de troca e correlação eletrônica de Hohenberg-Kohn. O mínimo global deste funcional é a energia exata do estado fundamental, e a densidade eletrônica que o minimiza é densidade eletrônica exata do estado fundamental:

$$\left[\frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho} \right] = 0 \rightarrow E_{\min.}[\rho_0] = E_0^{exata}. \quad (2.3)$$

A consequência imediata do primeiro teorema é que, como o hamiltoniano eletrônico do sistema pode ser inteiramente determinado pela densidade eletrônica do estado fundamental, todas as propriedades eletrônicas do sistema serão completamente determinadas por esta densidade. No caso do segundo teorema, uma vez conhecida a densidade eletrônica do sistema, através do cálculo variacional, podemos obter a energia exata do seu estado fundamental. Desta forma, este método é exato, mas possui uma limitação prática, a determinação do funcional universal.

Em 1965 Kohn e Sham [26] apresentaram um conjunto de equações auto-consistentes para mapear o funcional universal em um problema de uma partícula. Nesta formulação, vamos considerar o hamiltoniano do sistema de N elétrons interagentes, levando-se em conta a aproximação de Born-Oppenheimer²:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext}, \quad (2.4)$$

onde o primeiro termo representa a energia cinética eletrônica, o segundo a interação elétron-elétron (com alto grau de complexidade), e o terceiro o potencial externo total que age sobre todos elétrons do sistema.

Inicialmente, Kohn e Sham isolaram no termo da energia cinética eletrônica do funcional de Hohenberg-Kohn, equação 2.2, uma parte relativa a um sistema de elétrons não

²Esta aproximação separa o movimento dos núcleos do movimento eletrônico e em seguida congela os núcleos. Desta forma, o potencial externo passa a ter uma componente relativa a um potencial efetivo dos núcleos congelados [36, 39].

interagentes, $T_S[\rho]$:

$$T[\rho] = T_S[\rho] + \delta T, \quad (2.5)$$

e em seguida reescreveram o termo de troca e correlação incluindo a componente restante da energia cinética:

$$E_{xc}^{KS}[\rho] = E_{xc}^{HK}[\rho] + \delta T, \quad (2.6)$$

desta forma, o funcional universal de Kohn-Sham passa a ser:

$$E[\rho] = T_S[\rho] + V_{ext}[\rho] + V_H[\rho] + E_{xc}^{KS}[\rho]. \quad (2.7)$$

Podemos entender o ansatz de Kohn-Sham da seguinte forma: para cada ponto \vec{r} a densidade eletrônica pode ser considerada a que seria obtida para um sistema de N elétrons não interagentes³:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \psi_i^*(\vec{r})\psi_i(\vec{r}), \quad (2.8)$$

e as correções no hamiltoniano, decorrentes desta consideração, são incluídas dentro do funcional de troca e correlação de Kohn-Sham, $E_{xc}^{KS}[\rho]$.

O funcional universal da energia pode ser escrito da seguinte forma:

$$E[\rho] = T_S[\rho] + \int v(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + E_{xc}[\rho], \quad (2.9)$$

com:

$$T_S[\rho] = - \int \sum_{i=1}^N \psi_i^*(\vec{r}) \frac{\nabla^2}{2} \psi_i(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (2.10)$$

³Originalmente as densidades consideradas possuíam variação espacial suave, depois mostrou-se que está característica não era necessária para a exatidão do formalismo de Kohn-Sham [27].

Vamos aplicar o princípio variacional ao funcional 2.9 com a intenção de obter as equações que descrevem o estado fundamental do sistema. Desta forma devemos fazer uma minimização, $\frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho} = 0$, levando-se em conta o vínculo da conservação do número de partículas, $\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N$. Este é um problema de determinar-se extremos de um funcional de Lagrange dado por:

$$L[\rho] = E[\rho] - \epsilon_i \left(\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} - N \right), \quad (2.11)$$

onde ϵ_i representa os multiplicadores de Lagrange. Chegamos então a seguinte equação:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho} \right] \psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}). \quad (2.12)$$

A equação 2.12 é chamada equação de Kohn-Sham e é formalmente exata desde que sejam conhecidos todos os componentes do primeiro termo, o que de fato, como veremos na próxima seção, não é possível. Ela deve ser resolvida auto-consistentemente em $\rho(\vec{r})$ com a utilização da relação 2.8. Primeiro define-se uma função de onda eletrônica inicial, a partir da qual calcula-se uma densidade eletrônica inicial que aplicada a equação 2.12 retornará uma nova função de onda. Com esta nova função de onda repete-se o processo até que seja obtida função de onda exata do problema,

$$\psi_i^o(\vec{r}) \rightarrow \rho^o \rightarrow \psi_i^1(\vec{r}) \rightarrow \rho^1 \rightarrow \dots \rightarrow \psi_i^{exata}(\vec{r}) \rightarrow \rho^{exata} : E^{exata}[\rho]. \quad (2.13)$$

2.2 O Funcional de Troca e Correlação

Como falamos na seção anterior, a equação de Kohn-Sham é exata, porém como não somos capazes de conhecer exatamente o funcional de troca e correlação $E_{xc}[\rho]$ para um dado sistema, devemos introduzi-lo de maneira aproximada em nossos cálculos. Existem duas aproximações clássicas para a escolha deste funcional. A primeira considera que a energia de troca e correlação por elétron no ponto \vec{r} para um dado sistema, $\epsilon_{xc}(\vec{r})$, é igual

à energia de troca e correlação por elétron de um gás homogêneo de elétrons que possui a mesma densidade $\rho(\vec{r})$. Esta é a chamada aproximação de densidade local (LDA) [30], gerando a seguinte forma para o funcional de troca e correlação:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \epsilon_{xc}(\rho)\rho(\vec{r})d\vec{r}. \quad (2.14)$$

onde $\epsilon_{xc}(\rho)$ é a energia de troca e correlação por partícula do gás de elétrons interagentes. O funcional LDA é uma excelente aproximação para sistemas onde a densidade eletrônica varia lentamente e consiste em ignorar correções na energia de troca e correlação provenientes de inomogeneidades locais desta densidade.

Vamos agora utilizar esta aproximação para redefinir a equação de Kohn-Sham. Inicialmente devemos calcular a derivada funcional de $E_{xc}^{LDA}[\rho]$,

$$\frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho} = \frac{d}{d\rho} [\epsilon_{xc}(\rho)\rho(\vec{r})]. \quad (2.15)$$

Substituindo 2.15 em 2.12 chegamos a seguinte equação (equação de Kohn-Sham LDA):

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}d\vec{r}' + \mu_{xc}(\rho) \right] \psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}), \quad (2.16)$$

onde $\mu_{xc}(\rho)$ é chamado de potencial de troca e correlação LDA e é dado pela expressão:

$$\mu_{xc}(\rho) = \frac{d}{d\rho} [\epsilon_{xc}(\rho)\rho(\vec{r})]. \quad (2.17)$$

Manipulando-se algebricamente a equação 2.9 com a utilização das equações LDA (2.17 e 2.17) obtemos a seguinte expressão para a energia total eletrônica:

$$E_t = \sum_{i=1}^N \epsilon_i - \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}d\vec{r}d\vec{r}' + \int \rho(\vec{r}) [\epsilon_{xc}(\rho) - \mu_{xc}(\rho)] d\vec{r}. \quad (2.18)$$

A energia de troca e correlação por elétron é obtida a partir de cálculos Monte Carlo [35] em um volume finito com condições de contorno periódicas, e a energia por elétron é extrapolada para um volume infinito.

A segunda aproximação para o funcional de troca e correlação, citada no início desta seção, é exatamente o próximo passo no sentido de melhorar o funcional LDA. Devemos incluir, além do termo $\rho(\vec{r})$, o seu gradiente $\vec{\nabla}\rho(\vec{r})$, dando origem à aproximação do gradiente generalizado (GGA) [31]. O funcional de troca e correlação passa a ser representado pela seguinte expressão:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int f(\rho, \vec{\nabla}\rho) d\vec{r}. \quad (2.19)$$

Aqui existe uma enorme quantidade de possíveis funções f para produzir estes funcionais GGA. A escolha da melhor, ou da mais eficiente, é feita por “extrapolações conceituais” baseadas em análises criteriosas do comportamento de ϵ_{xc} em alguns sistemas particulares.

2.3 O Pseudopotencial

Na implementação do método DFT, precisamos definir um conjunto de funções base para a representação a função de onda. Esta base pode ser: um conjunto formado por combinações lineares de orbitais atômicos, LCAO; um conjunto de ondas planas, PW; ou um conjunto misto LCAO e PW [27, 36]. A escolha da base que melhor trata um problema em questão dependerá da experiência proveniente de cálculos anteriores realizados. Sabe-se que, em geral, uma base PW trata melhor sistemas onde não existe vácuo entre porções atômicas distintas, ou seja, no tratamento de sistemas cristalinos infinitos. Em contrapartida, sistemas moleculares e *clusters* são melhor tratados com a utilização de base LCAO. Não falamos aqui de nenhuma regra geral, e sim de uma tendência, já que a escolha da melhor base dependerá de outros parâmetros técnicos que não serão mencionados aqui.

É computacionalmente evidente que precisamos lidar com bases finitas, sendo, para isto, necessário definir um número máximo de funções base usadas em nossos cálculos. Para escolher qual “tamanho de base” é o ideal ao nosso problema precisamos lidar com o

seguinte fato: quanto maior o tamanho da base, melhor serão os resultados obtidos, porém maior será o tempo computacional necessário para a realização do cálculo. Resolvemos esta questão com cálculos de convergência com o tamanho da base. Ainda sobre este tema, devemos relatar que o número de funções base necessárias para uma boa descrição de funções de onda bem localizadas é muito maior quando lidamos com uma base de funções não localizadas, como as ondas planas [36, 37].

Vem das observações feitas neste último parágrafo a motivação para a criação de uma teoria de pseudopotencial. Comparados aos elétrons de valência, os elétrons do caroço atômico possuem funções de onda bem mais localizadas e são, em geral, mais numerosos. Portanto, se pudermos resolver separadamente caroço e valência, e se a resolução do caroço for geral, dependendo unicamente do elemento químico em questão, estaremos reduzindo enormemente o custo computacional em nossos trabalhos. Esta separação é fisicamente possível já que os elétrons de caroço são quimicamente inertes, não participando das ligações químicas, e suas funções de onda praticamente não são alteradas quando mudamos o ambiente químico do átomo [36].

Esta técnica de tratamento de caroço consiste em substituir o forte potencial iônico e os elétrons do caroço atômico por um pseudopotencial agindo sobre uma pseudofunção de onda de valência. Este pseudopotencial deve possuir uma característica fundamental chamada de transferabilidade, segundo a qual um pseudopotencial calculado para um determinado átomo possa ser utilizado quando este átomo estiver em diferentes ambientes químicos. Para que esta transferabilidade seja alcançada, as pseudofunções de onda precisam apresentar as mesmas propriedades de espalhamento das funções de onda reais, o que é obtido impondo-se as seguintes condições:

- os pseudoautovalores e os autovalores de valência reais devem ser equivalentes,

$$\epsilon_l^{ps} = \epsilon_l^{real} = \epsilon_l ; \quad (2.20)$$

- as pseudofunções devem ser iguais às funções de onda de valência reais (ambas

normalizadas) para distâncias maiores que o raio do caroço atômico, *i. e.*, para $r \geq r_c$:

$$\psi_l^{ps}(r) = \psi_l^{real}(r) = \psi_l(r), \quad r \geq r_c; \quad (2.21)$$

- A derivada logarítmica da pseudofunção de onda deve ser igual a derivada logarítmica da função de onda real, para $r = r_c$:

$$r \frac{d}{dr} \ln \psi_l^{ps}(r) = r \frac{d}{dr} \ln \psi_l^{real}(r), \quad r = r_c. \quad (2.22)$$

Como o espalhamento depende do momento angular, vamos ter um pseudopotencial para cada valor de l .

A segunda condição imposta acima (relação 2.21) é complementada pela imposição da conservação da norma das pseudofunções de onda de valência⁴, ou seja, as integrais de 0 a r_c da densidade de carga real e da pseudodensidade de carga são iguais:

$$\int_0^{r_c} r^2 |\psi_l^{ps}(r)|^2 dr = \int_0^{r_c} r^2 |\psi_l^{real}(r)|^2 dr. \quad (2.23)$$

Quando uma função de onda incide em uma região R do espaço, que está sobre a influência de potencial espalhador, sua fase é mudada e esta mudança está relacionada com a derivada em relação à energia da sua derivada logarítmica [27]:

$$-2\pi \left[(r\psi_l)^2 \frac{d}{d\epsilon} \frac{d}{dr} \ln \psi_l \right]_R = 4\pi \int_0^R r^2 |\psi_l|^2 dr, \quad (2.24)$$

podemos concluir que para a pseudofunção de onda com conservação de norma, o pseudopotencial reproduz, até primeira ordem, o comportamento das propriedades de espalhamento em função da energia. Além disso, pela lei de Gauss, o potencial eletrostático produzido fora de r_c é idêntico para as distribuições de carga associadas tanto à densidade de carga real, quanto à pseudodensidade.

⁴Restringimos nossa discussão aos pseudopotenciais com conservação de norma porque estes são os únicos utilizados neste trabalho.

Para obtermos os pseudopotenciais que serão utilizados na resolução de um dado sistema, precisamos efetuar cálculos DFT atômico sobre a mesma aproximação para o funcional de troca e correlação (LDA ou GGA) que será empregada durante todo o procedimento de cálculo. Para isso, utiliza-se a equação radial de Kohn-Sham:

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V_\rho(r) \right] r\psi_l(r) = \epsilon_l r\psi_l(r), \quad (2.25)$$

que é resolvida de forma auto-consistente no potencial $V_\rho(r)$ dado pela soma dos potenciais iônico, de Hartree e de troca e correlação.

Depois de determinados $\psi_l(r)$ e ϵ_l , podemos construir a equação de Kohn-Sham para o pseudopotencial $V^{ps}(r)$ aplicado sobre a pseudofunção de onda $\psi_l^{ps}(r)$,

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V^{ps}(r) \right] r\psi_l^{ps}(r) = \epsilon_l r\psi_l^{ps}(r), \quad (2.26)$$

ou seja,

$$V^{ps}(r) = \epsilon_l - \frac{l(l+1)}{2r^2} - \frac{2}{2r\psi_l^{ps}(r)} \frac{d^2}{dr^2} [r\psi_l^{ps}(r)]. \quad (2.27)$$

Como a blindagem dos elétrons de valência depende do ambiente químico, precisamos modificar o pseudopotencial de forma a eliminar esta característica das pseudofunções de onda, uma vez que estamos buscando pseudopotenciais transferíveis. O pseudopotencial modificado receberá o nome de pseudopotencial iônico, e será obtido pela subtração das contribuições da densidade eletrônica de valência, ρ^v , para o potencial de Hartree [27, 39] e para o potencial de troca e correlação, ou seja,

$$V_{iônico}^{ps}(\vec{r}) = V^{ps}(\vec{r}) - \int \frac{\rho^v(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' - \frac{\delta E_{xc}[\rho^v]}{\delta \rho^v}. \quad (2.28)$$

Desta forma, o pseudopotencial iônico é dividido em uma parte local, Coulombiana de longo alcance e independente de l , e uma parte não local, de curto alcance e dependente

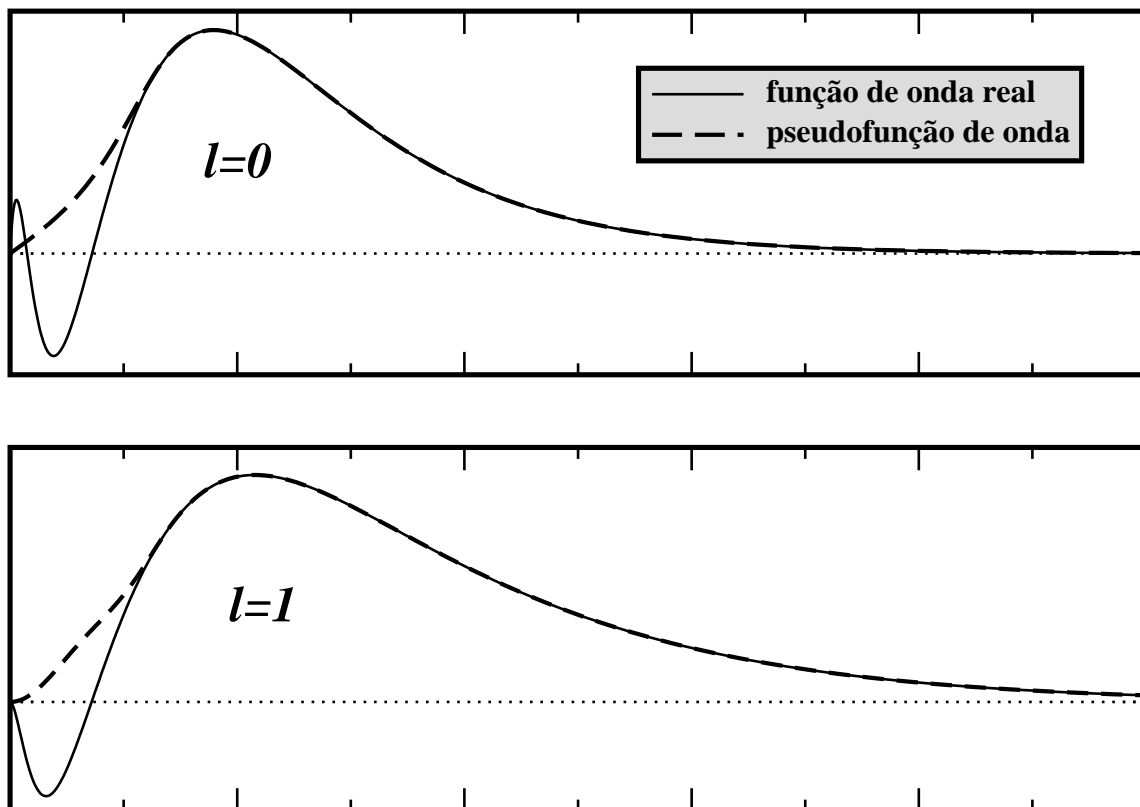


Figura 2.1: Comparação gráfica entre as pseudofunções de onda (linhas tracejadas) e as funções de onda reais (linhas cheias) para os orbitais $l = 0$ e $l = 1$ do silício. O raio de corte usado foi de $0,75 \text{ \AA}$. Estas funções foram geradas utilizando uma base LCAO e um funcional de troca e correlação GGA implementados no código SIESTA [38].

de l :

$$V_{iônico}^{ps}(\vec{r}) = V_{local}^{ps}(\vec{r}) + \sum_l V_{\tilde{n}local,l}^{ps} |l\rangle \langle l|. \quad (2.29)$$

2.4 O Método Tight-Binding

O método do hamiltoniano cristalino tight-binding, ou simplesmente tight-binding (TB), é elaborado levando-se em conta o fato de que todas as interações eletrônicas entre os diversos componentes do sistema estudado podem ser agrupadas em um único potencial eletrônico com a periodicidade da rede, $V(\vec{r}) = V(\vec{r} + \vec{R})$. Portanto, $H(\vec{r}) = H(\vec{r} + \vec{R})$, e seus autoestados serão estados de Bloch:

$$H\Psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = \epsilon_n(\vec{k})\Psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) \Rightarrow \Psi_{n\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}}\Psi_{n\vec{k}}(\vec{r}), \quad (2.30)$$

onde o índice n é o *índice de faixa* e o vetor de onda \vec{k} é o quasi-momento cristalino, este último relacionado com as simetrias translacionais da rede cristalina e, portanto, do hamiltoniano [7].

Da mesma forma que na seção anterior, precisamos definir uma base para a representação da função de onda apresentada na equação 2.30. Uma primeira sugestão seria uma base tipo PW, com grande facilidade de integrações e diferenciações analíticas, e que deixa a exatidão do problema dependente apenas do tamanho da base, mas que demanda um tempo computacional muito grande⁵, além de não possuir uma relação matematicamente simples com os orbitais atômicos presentes no cristal. Como segunda sugestão, podemos usar uma base tipo LCAO que permite o uso de um número de elementos bem menor do que no caso das PW's para uma boa representação dos sistemas em questão e permite que várias propriedades físicas associadas a estrutura iônica dos sistemas sejam facilmente representáveis [6, 40].

⁵Pelos mesmos argumentos usados na seção sobre pseudopotenciais.

A estratégia tight-binding está na escolha de uma base de orbitais quasi-atômicos, $\{\phi_\alpha\}$, no “espírito” LCAO. O índice α é associado às diversas funções de onda atômicas centradas em cada sítio da rede. O uso de orbitais localizados permite que restrinjamos os elementos do hamiltoniano fora da diagonal principal às interações atômicas entre próximos vizinhos. Para cada orbital atômico, φ_α , definimos os orbitais de Bloch da seguinte maneira:

$$\phi_{\alpha\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \varphi_\alpha(\vec{r} - \vec{R}), \quad (2.31)$$

onde a soma é sobre os sítios da rede de Bravais do cristal. Os orbitais de Bloch formam a base de representação da solução tight-binding.

Note que:

$$\begin{aligned} \phi_{\alpha\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}'} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}'} \varphi_\alpha(\vec{r} + \vec{R} - \vec{R}'), \\ &= e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \frac{1}{\sqrt{N}} \left[\sum_{\vec{R}'} e^{i\vec{k}\cdot(\vec{R}' - \vec{R})} \varphi_\alpha(\vec{r} - (\vec{R}' - \vec{R})) \right], \\ &= e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \frac{1}{\sqrt{N}} \left[\sum_{\vec{R}'} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}'} \varphi_\alpha(\vec{r} - \vec{R}') \right], \end{aligned}$$

então:

$$\phi_{\alpha\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \phi_{\alpha\vec{k}}(\vec{r}), \quad (2.32)$$

ou seja, os estados $\phi_{\alpha\vec{k}}(\vec{r})$ na equação 2.31⁶ são realmente estados de Bloch agrupados segundo seus quasi-momentos cristalinos, portanto segundo os elementos de simetria translacional do cristal. Quando utilizarmos estes orbitais como base para a representação matricial do hamiltoniano cristalino, este se apresentará sobre a forma de matriz com blocos de “representações irredutíveis” (irreps) [39, 41], deixando o processo de diagonalização do hamiltoniano total reduzido à diagonalização de cada uma destas irreps.

⁶Que é na verdade uma transformada de Fourier de orbitais atômicos.

Escrevendo os auto-estados do hamiltoniano cristalino como combinações lineares dos orbitais de Bloch:

$$\Psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_j C_j^{(n)} \phi_{j\vec{k}}(\vec{r}), \quad (2.33)$$

e determinando as constantes $C_j^{(n)}$, o problema é completamente resolvido.

Os auto-valores do hamiltoniano cristalino relativos aos auto-estados descritos por 2.30 e 2.33, representam a estrutura de faixas do sistema cristalino e são dados por:

$$\epsilon_n(\vec{k}) = \frac{\langle \Psi_{n\vec{k}} | H | \Psi_{n\vec{k}} \rangle}{\langle \Psi_{n\vec{k}} | \Psi_{n\vec{k}} \rangle} = \frac{\int d\vec{r} \Psi_{n\vec{k}}^*(\vec{r}) H \Psi_{n\vec{k}}(\vec{r})}{\int d\vec{r} \Psi_{n\vec{k}}^*(\vec{r}) \Psi_{n\vec{k}}(\vec{r})}. \quad (2.34)$$

Com a aplicação da equação 2.33 (e de sua forma conjugada) chegaremos a:

$$\epsilon_n(\vec{k}) = \frac{\sum_{ij} C_i^{*(n)} C_j^{(n)} \int d\vec{r} \phi_{i\vec{k}}^*(\vec{r}) H(\vec{r}) \phi_{j\vec{k}}(\vec{r})}{\sum_{ij} C_i^{*(n)} C_j^{(n)} \int d\vec{r} \phi_{i\vec{k}}^*(\vec{r}) \phi_{j\vec{k}}(\vec{r})}. \quad (2.35)$$

ou de maneira mais compacta:

$$\epsilon_n(\vec{k}) = \frac{\sum_{ij} C_i^{*(n)} C_j^{(n)} \langle \phi_i | H | \phi_j \rangle}{\sum_{ij} C_i^{*(n)} C_j^{(n)} \langle \phi_i | \phi_j \rangle} = \frac{\sum_{ij} H_{ij}(\vec{k}) C_i^{*(n)} C_j^{(n)}}{\sum_{ij} S_{ij}(\vec{k}) C_i^{*(n)} C_j^{(n)}}. \quad (2.36)$$

Onde $H_{ij}(\vec{k})$ e $S_{ij}(\vec{k})$ são, respectivamente, os elementos de matriz do hamiltoniano e da matriz de overlap para cada uma das irreps (representadas por \vec{k}) definidas pela base em questão.

Para determinar a energia do estado fundamental devemos minimizar $\epsilon_n(\vec{k})$ com respeito aos parâmetros $C_i^{(n)}$:

$$\underbrace{\frac{\partial \epsilon_n(\vec{k})}{\partial C_i^{(n)}}}_0 = \frac{\sum_j H_{ij}(\vec{k}) C_j^{(n)}}{\sum_{lj} S_{lj}(\vec{k}) C_l^{*(n)} C_j^{(n)}} - \frac{\left(\sum_{lj} H_{lj}(\vec{k}) C_l^{*(n)} C_j^{(n)} \right) \cdot \left(\sum_j S_{ij}(\vec{k}) C_j^{(n)} \right)}{\left(\sum_{lj} S_{lj}(\vec{k}) C_l^{*(n)} C_j^{(n)} \right)^2}. \quad (2.37)$$

Com algumas pequenas manipulações algébricas e usando a equação 2.36, chegamos ao seguinte sistema de equações lineares:

$$\sum_j C_j^{(n)} H_{ij}(\vec{k}) - \epsilon_n(\vec{k}) \sum_j C_j^{(n)} S_{ij}(\vec{k}) = 0, \quad (2.38)$$

que só apresentará solução se a seguinte condição para sua representação matricial for satisfeita:

$$\det [H(\vec{k}) - \epsilon_n(\vec{k})S(\vec{k})] = 0. \quad (2.39)$$

Esta é a equação secular que resolve nosso problema tight-binding construído em uma base de orbitais de Bloch.

Podemos facilitar um pouco mais este problema se utilizarmos uma base que torne a matriz de overlap idêntica à matriz unitária, ou seja, se utilizarmos uma base ortonormal. Formalmente, isso é equivalente a utilizarmos uma base definida pela seguinte transformação unitária dos orbitais de Bloch:

$$w_n(\vec{r} - \vec{R}) = \frac{\Omega}{8\pi^3} \sum_{\vec{k}} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}} \phi_{n\vec{k}}(\vec{r}), \quad (2.40)$$

onde Ω é o volume da célula unitária e as funções $w_n(\vec{r} - \vec{R})$ que definem esta base ortonormal são chamadas de funções de Wannier. Desta forma teremos que as novas equações seculares do nosso problema serão:

$$\det [H(\vec{k}) - \epsilon_n(\vec{k})I] = 0. \quad (2.41)$$

Aqui chegamos ao ponto principal da estratégia tight-binding: se pudermos definir uma ‘receita’ para a determinação dos elementos de matriz do hamiltoniano cristalino, sem uma definição explícita da base, poderemos facilmente resolver estas equações seculares apenas por resolução de sistemas de equações lineares. Ou seja, na metodologia tight-binding as

bases para a representação do hamiltoniano vem de forma indireta por meio destas receitas que são as chamadas parametrizações semi-empíricas do hamiltoniano cristalino.

2.5 A Matriz Densidade de Ordem- N

O método da matriz densidade de ordem- N , desenvolvido por Li, Nunes e Vanderbilt [29], está intimamente ligado ao tratamento tight-binding semi-empírico descrito na seção anterior uma vez que considera, em sua formulação, que os estados eletrônicos cristalinos podem ser descritos em termos de orbitais atômicos e que o hamiltoniano cristalino poderá ser escrito de forma parametrizada. Por isso, este método foi chamado de método da matriz densidade tight-binding de ordem- N (DMTB). O fato deste método escalar linearmente (ordem- N) com o número de átomos necessários para a construção das geometrias em estudo, permite que sejam tratados sistemas muito maiores que os tratáveis pelos métodos até agora descritos.

Iniciaremos esta seção com uma pequena revisão do conceito de matriz densidade eletrônica. Considere um sistema cujos N auto-estados de menor energia do seu hamiltoniano H , representados por $|\psi_n\rangle$, são ocupados por $2N$ elétrons. Definimos a matriz densidade $\hat{\rho}$ como sendo o projetor sobre estes auto-estados ocupados, ou seja:

$$\hat{\rho} = \sum_{n=1}^N |\psi_n\rangle\langle\psi_n|, \quad (2.42)$$

de tal modo que, se A for um observável qualquer do sistema, o valor esperado deste será dado pela expressão:

$$\langle A \rangle = 2 \operatorname{tr} [\hat{\rho}A]. \quad (2.43)$$

Desta forma, o traço da matriz $\hat{\rho}$ nos dará exatamente o número de auto-estados ocupados pelos elétrons deste sistema.

A matriz densidade é invariante sobre uma transformação unitária, o que permite escrevê-la em termos das funções de Wannier definidas na seção anterior:

$$\hat{\rho} = \sum_{n, \vec{R}} |w_n(\vec{r} - \vec{R})\rangle \langle w_n(\vec{r} - \vec{R})|. \quad (2.44)$$

As funções de Wannier são exponencialmente localizada em semicondutores [7], por isso, a representação da matriz densidade pela equação acima, faz com que ela, também, apresente esta importante propriedade, ou seja,

$$\lim_{(\vec{R}-\vec{R}') \rightarrow \infty} \langle w_n(\vec{r} - \vec{R}) | \hat{\rho} | w_m(\vec{r} - \vec{R}') \rangle \propto e^{-\vec{k} \cdot (\vec{R} - \vec{R}')}. \quad (2.45)$$

Podemos entender o significado físico do projetor matriz densidade $\hat{\rho}$, se pensarmos em um espaço vetorial de Hilbert composto por todos os auto-estados possíveis, ocupados ou não, para um dado sistema cristalino. Quando aplicamos tal projetor a um vetor escrito neste espaço, temos a parte deste vetor que é composta apenas pelos estados ocupados, ou seja, a matriz densidade “seleciona” os estados que são ocupados no sistema em questão. Outra propriedade importante da matriz densidade é que por ser um projetor ela será idempotente:

$$\hat{\rho}^2 = \hat{\rho}. \quad (2.46)$$

Se conseguíssemos uma maneira de determinar exatamente $\hat{\rho}$, todas as informações sobre a física de um determinado sistema cristalino representado por ele seriam facilmente determinadas com o auxílio da equação 2.43. Esta é a motivação para a busca de uma solução numérica para este projetor ou para a sua utilização na solução de problemas como os que serão abordados neste trabalho.

Voltemos agora a equação de Schrödinger de um elétron:

$$H|\psi_n\rangle = \epsilon_n|\psi_n\rangle. \quad (2.47)$$

Utilizando o conjunto completo de orbitais quasi-atômicos de Bloch descritos anteriormente, chegamos a seguinte relação para os estados ocupados $|\psi_n\rangle$ do sistema:

$$|\psi_n\rangle = \sum_i |\phi_i\rangle \langle \phi_i | \psi_n \rangle = \sum_i \psi_{n,i} |\phi_i\rangle, \quad (2.48)$$

e para o hamiltoniano cristalino H :

$$H = \sum_{ij} |\phi_i\rangle \langle \phi_i | H | \phi_j \rangle \langle \phi_j | = \sum_{ij} H_{ij} |\phi_i\rangle \langle \phi_j|. \quad (2.49)$$

Destas três últimas relações chegamos facilmente ao seguinte grupo de equações secundares:

$$\sum_j H_{ij} \psi_{n,j} = \epsilon_n \psi_{n,i}, \quad (2.50)$$

aqui os diversos $\psi_{n,i}$ são as componentes dos auto-vetores $|\psi_n\rangle$ quando escritos sobre a base de orbitais quasi-atômicos de Bloch. Se fôssemos simplesmente resolver esta equação, precisaríamos novamente diagonalizar o hamiltoniano cristalino, o que seria uma operação que escala com o cubo do número de átomos. Mostraremos agora como o método DMTB irá produzir um algoritmo mais simples e mais rápido para a solução deste problema.

Os elementos da matriz densidade eletrônica $\hat{\rho}$ sobre esta base são:

$$\hat{\rho}_{ij} = \sum_n \langle \phi_n | \psi_n \rangle \langle \psi_n | \phi_j \rangle = \sum_n \psi_{n,i} \psi_{n,j}^*. \quad (2.51)$$

Note que o número de elétrons do sistema será determinado pela expressão:

$$N_e = 2 \operatorname{tr}[\hat{\rho}] = 2 \sum_i \hat{\rho}_{ii}, \quad (2.52)$$

onde cada auto-estado ocupado do hamiltoniano cristalino será ocupado por dois elétrons de *spins* contrários.

A energia eletrônica total será escrita da seguinte forma:

$$E = 2 \operatorname{tr}[\hat{\rho}H] = 2 \sum_{ij} \hat{\rho}_{ij} H_{ij}, \quad (2.53)$$

que é equivalente à soma de todos os auto-valores ocupados do hamiltoniano cristalino, ou seja:

$$E = 2 \sum_{n=1}^N \epsilon_n. \quad (2.54)$$

Caso deixássemos os cálculos “rolarem” por todo o alcance dos elementos da matriz densidade, mesmo que esta decaia exponencialmente, ainda teríamos de computar uma infinidade de termos que, apesar de não apresentarem nenhum ganho numérico, gastariam um grande tempo de processamento. Para eliminar esta inconveniência introduzimos a idéia de raio de corte dos elementos da matriz densidade (R_c), representada pela relação

$$\hat{\rho}_{ij} = 0 \quad \xrightarrow{Q^{do.}} \quad R_{ij} > R_c, \quad (2.55)$$

ou seja, para cada valor possível de i , a variação permitida para j deverá ser sobre os L átomos contidos dentro do círculo centrado no átomo i e com raio R_c . Esta é a única aproximação introduzida por este método, e é a que leva ao comportamento linear em N do tempo computacional necessário à solução das equações acima.

Em todos os cálculos que realizamos neste trabalho utilizamos uma simulação de estrutura cristalina por super-células, independente de tratarmos o problema do ponto de vista DFT ou tight-binding. Esta simulação é a representação de sistemas formados por um número muito grande de átomos por repetições no espaço de estruturas menores (supercélulas) com apenas N átomos, cada qual com M auto-estados eletrônicos preenchidos. A rapidez do método DMTB vem da observação de que, como em cada supercélula temos $N \times M$ valores possíveis para os índices i e n , o número de graus de liberdade para o par (i, j) será $N \times M \times L \times M$, *i. e.*, $N \times L \times M^2$. Contudo, quando tratamos de sistemas que

necessitem de supercélulas muito grandes para uma boa representação, L não escalará com N e o número de graus de liberdade citado será de ordem N : “o método DMTB escala linearmente com o número de átomos”.

O próximo passo seria estabelecer um procedimento para a minimização da energia total do sistema, equação 2.53, em relação aos elementos da matriz densidade eletrônica, $\hat{\rho}_{ij}$, com a utilização do vínculo do número de elétrons N_e fixo dado pela equação 2.52. No entanto, é mostrado ser mais eficiente utilizar um potencial químico fixo μ (nível de Fermi) e minimizar o grande potencial:

$$\Omega = E - \mu N_e = \text{tr} [\hat{\rho}(H - \mu)], \quad (2.56)$$

uma vez que este procedimento eliminará a necessidade de se explicitar este vínculo.

Se esta minimização for feita sem se levar em conta a idempotência da matriz densidade (equação), os auto-valores $\lambda_{\hat{\rho}}$ de $\hat{\rho}$, tenderão a $+\infty$ para os estados ocupados (abaixo de μ), e a $-\infty$ para os desocupados (acima de μ). Mas, quando considerarmos tal vínculo, estes auto-valores valerão 1 e 0, para estes respectivos estados. Para determinar estes auto-valores necessitaremos efetuar um número de cálculos de ordem N^3 , portanto, devemos tentar incluir o vínculo da idempotência de forma indireta. Para isto usaremos a seguinte transformação de purificação, introduzida por MacWeeney [42],

$$\tilde{\rho} = 3\hat{\rho}^2 - 2\hat{\rho}^3. \quad (2.57)$$

A partir de agora, devemos entender $\hat{\rho}$ como sendo uma matriz densidade teste, a qual contém o grau de liberdade variacional do problema, e $\tilde{\rho}$ será a matriz densidade física como descrito anteriormente. Note que uma matriz idempotente é invariante sobre esta transformação ($\tilde{\rho} = \hat{\rho}$ se $\hat{\rho}^2 = \hat{\rho}$).

Com esta transformação o grande potencial passará a ser escrito da seguinte forma:

$$\Omega = \text{tr} [\tilde{\rho}(H - \mu)] = \text{tr} [(3\hat{\rho}^2 - 2\hat{\rho}^3)(H - \mu)] \quad (2.58)$$

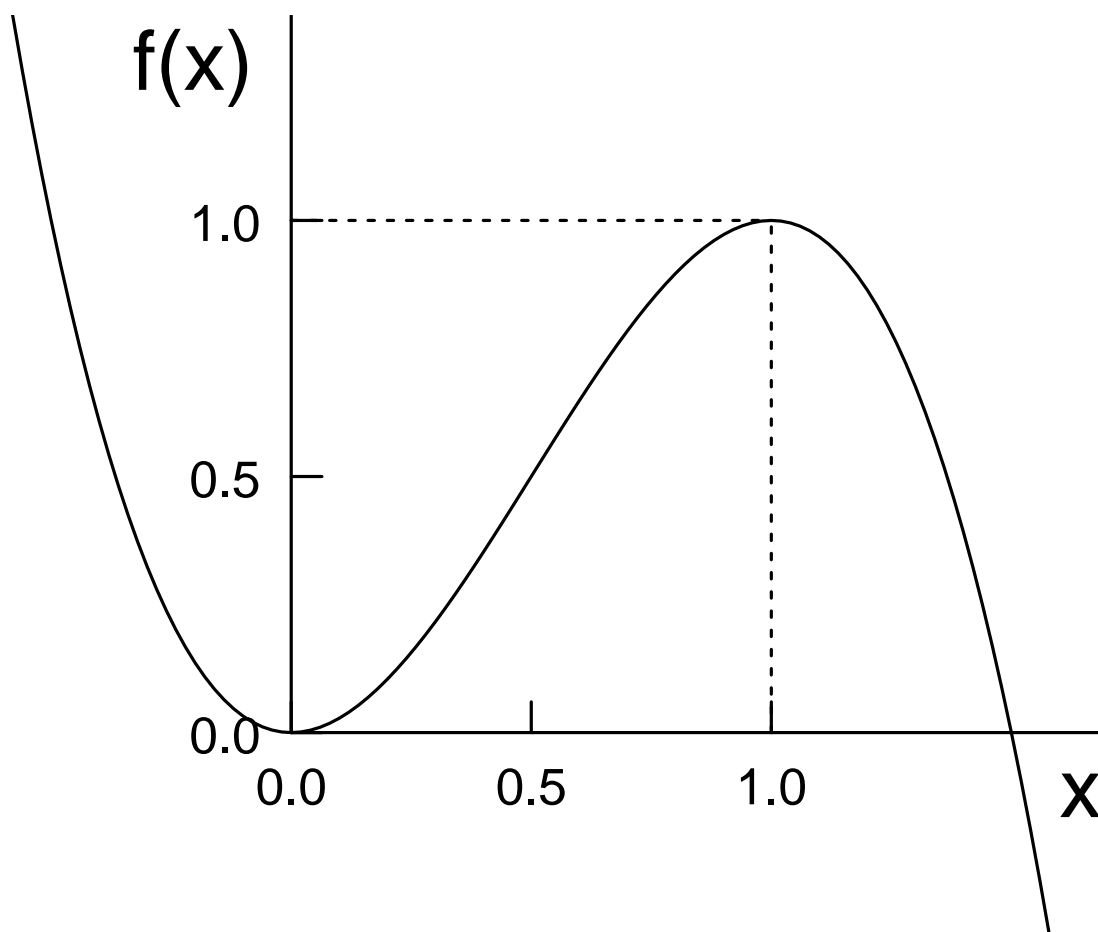


Figura 2.2: A transformação de purificação de MacWeeney, $\tilde{\rho} = 3\hat{\rho}^2 - 2\hat{\rho}^3$, define a matriz densidade densidade física ($\tilde{\rho}$) em relação a matriz densidade teste ($\hat{\rho}$) e é utilizada para incluir o vínculo da idempotência de forma indireta.[Na figura $f(x) \equiv \tilde{\rho}(\hat{\rho})$]

onde impomos o raio de corte para os elementos da matriz densidade teste conforme a equação 2.55.

Podemos controlar a exatidão dos cálculos fazendo com que o raio de corte dos elementos de matriz torne-se sistematicamente maior, uma vez que o caráter variacional do método faz com que, nesta situação, o grande potencial se aproxime cada vez mais do seu valor exato. Numa situação limite:

$$\Omega \equiv \Omega_{exato} \xrightarrow{Q^{do.}} R_c \rightarrow +\infty. \quad (2.59)$$

No entanto, quanto maior o valor de R_c , maior será o tempo de processamento necessário ao cálculo.

Em termos práticos, a solução de problemas cristalinos com a utilização da metodologia DMTB é a seguinte: “Damos um chute inicial para $\hat{\rho}_{ij}$ (em geral $\frac{1}{2}\delta_{ij}$), e iniciamos um processo de minimização iterativa do grande potencial, a partir do gradiente:

$$\frac{\delta\Omega}{\delta\hat{\rho}} = 3(\hat{\rho}H' + H'\hat{\rho}) - 2(\hat{\rho}^2H' + \hat{\rho}H'\hat{\rho} + H'\hat{\rho}^2), \quad (2.60)$$

onde $H' = H - \mu$. No ponto de mínimo este gradiente vale zero,

$$\left[\frac{\delta\Omega}{\delta\hat{\rho}} \right]_{min.} = 0. \quad (2.61)$$

Porém, o mínimo encontrado não será global, pois como esquematizado na figura 2.2, existem soluções assintóticas correspondentes a $\hat{\rho} \rightarrow +\infty$ para estados ocupados, e a $\hat{\rho} \rightarrow -\infty$ para estados desocupados. Contudo, iniciando o processo de minimização como citado acima, o sistema atingirá o mínimo local metaestável desejado, e não chegará às soluções assintóticas, sendo $\lambda_{\hat{\rho}} \in [0, 1]$ e $\Omega \geq \Omega_{exato}$, ou seja, obteremos um limite superior variacional para a energia exata do sistema.

Além disso, é fácil notar que erros de primeira ordem em $\hat{\rho}$ geram erros de segunda ordem em $\tilde{\rho}$ e em Ω , portanto:

$$\Omega - \Omega_{exato} \propto (\delta\rho)^2. \quad (2.62)$$

Podemos, com a utilização de uma expressão de Hellmann-Feynman, calcular as “forças” do sistema em questão. Mantendo-se μ fixo e derivando-se o grande potencial em relação a uma determinada coordenada atômica (q), teremos:

$$\frac{d\Omega}{dq} = \frac{\partial\Omega}{\partial\hat{\rho}} \frac{d\hat{\rho}}{dq} + \frac{\partial\Omega}{\partial H} \frac{dH}{dq}, \quad (2.63)$$

onde o primeiro termo é anulado na solução variacional, de acordo com 2.61. Como $\partial\Omega/\partial H = \tilde{\rho}$, temos então que:

$$\frac{d\Omega}{dq} = tr \left[\tilde{\rho} \frac{dH}{dq} \right]. \quad (2.64)$$

Esta equação nos dá a força generalizada do sistema quando este estiver sendo descrito pelo método DMTB, e será a expressão que utilizaremos nos processos de relaxação estrutural iterativa e nos cálculos que envolvam dinâmica molecular.

As equações principais do método DMTB são: a que descreve a forma final do grande potencial eletrônico a ser utilizado no processo de minimização (equação 2.58); a que descreve o gradiente do grande potencial em relação a $\hat{\rho}$; e a definição do raio de corte dos elementos da matriz densidade (equação 2.55) que nos fornece o controle da precisão e do tempo de processamento do método. Os hamiltonianos utilizado para construir estas equação em cada problema particular possuirão as mesmas parametrizações utilizadas nos métodos TB tradicionais.

Capítulo 3

Efeitos de Carga

Em semicondutores, as propriedades eletrônicas das discordâncias cristalinas são tão mais importantes que as suas propriedades elásticas, uma vez que estes defeitos introduzem estados no gap que são fundamentais nos processos de recombinação e espalhamento de portadores. São, também, de grande importância os efeitos de carga nas discordâncias, em decorrência da dependência da mobilidade destes defeitos com o regime de dopagem da matriz cristalina. Os aspectos elétricos e eletrônicos das discordâncias são bastante estudados do ponto de vista experimental, porém o volume de trabalho teóricos sobre este tema ainda é muito reduzido.

Neste capítulo apresentamos alguns problemas associados aos efeitos de carga em discordâncias cristalinas parciais em silício. Estudamos como o regime de dopagem da matriz cristalina deste material pode influenciar na mobilidade das discordâncias, além do efeito de carga na estabilidade relativa dos modelos de caroço das parciais a 30° e 90° . Nossa intenção é dar alguma contribuição à busca de um modelo unificado que conjugue as propriedades eletrônicas e mecânicas das discordâncias, e que possa servir de ponto de partida para uma descrição mais completa, tanto da sua estrutura eletrônica, como das suas propriedades elétricas mais gerais em semicondutores.

Na primeira seção deste capítulo apresentamos uma breve discussão sobre a mobili-

dade das discordâncias cristalinas em semicondutores e discutimos como esta é influenciada tanto pela reconstrução de caroço, como pelo regime de dopagem da matriz cristalina. Na segunda seção, apresentamos o modelo que representa a estrutura eletrônica das discordâncias cristalinas neutras, e discutimos como este responderia à presença de carga elétrica. Em seguida, na terceira seção, detalhamos a modelagem teórico-computacional utilizada.

Na quarta e última seção, apresentamos os resultados principais do problema estudado neste capítulo: o comportamento da reconstrução de caroço das discordâncias parciais em silício sobre a influência de carga elétrica, e como este comportamento pode ser associado à sua mobilidade.

3.1 Mobilidade das Discordâncias

Os processos de formação¹ e de movimentação pela rede cristalina das discordâncias estão associados aos campos de deformação plástica introduzidos em um dado material, em processos de cisalhamento entre os planos cristalinos. Portanto, a resposta deste dado material a uma deformação plástica aplicado é diretamente relacionada tanto à formação das discordâncias, como a movimentação destas pela matriz cristalina. Em materiais onde o acoplamento discordância-rede é muito forte, como é o caso dos semicondutores covalentes, o mecanismo fundamental de mobilidade das linhas de discordância é a nucleação e a propagação de pares *kink-antikink* ao longo do caroço. Na figura 3.1 apresentamos um esquema para este mecanismo de movimentação².

A velocidade das discordâncias cristalinas é expressa em função da temperatura T e

¹Citado no primeiro capítulo.

²Na figura 1.8 já havíamos apresentado um par *kink-antikink* específico para uma discordância parcial a 90° com caroço SP, exatamente o que deu origem a estrutura de caroço DP.

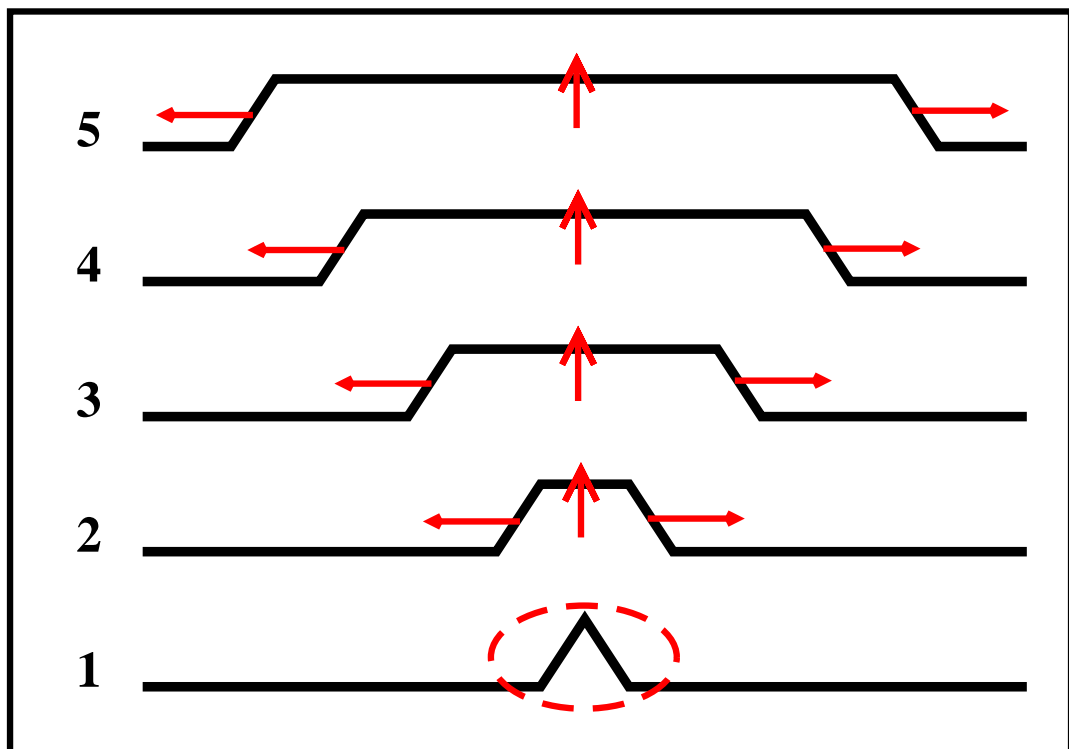


Figura 3.1: Apresentamos, nesta figura, um esquema para a movimentação de uma linha de discordância por intermédio da nucleação e da propagação de um par kink-antikink. A formação do par é mostrada no instante “1”. Nos instantes seguintes (de “2” até “5”), o afastamento entre o par faz com que a linha de discordância gradativamente mude de posição.

da tensão externa τ pela seguinte expressão[2]:

$$v = v_o \left(\frac{\tau}{\tau_o} \right)^m \exp \left(- \frac{E}{k_B T} \right), \quad (3.1)$$

onde v_o e τ_o são constantes. O expoente de tensão m está entre 1 e 2, e possui uma dependência com τ : se a tensão externa aumentar m diminuirá. Porém, dados experimentais[43] registram $m = 1$ para um grande variação de valores de τ em silício muito puro. O principal motivo de apresentarmos esta equação é a relação “exponencial” entre a velocidade das discordâncias e a energia de ativação dos kinks E , ou seja, uma diminuição de E implica em uma forte aceleração da discordância, enquanto o seu aumento implica em forte desaceleração.

A estrutura atômica dos kinks depende da estrutura atômica do caroço das discordâncias onde eles são formados, e sua multiplicidade é decorrente de três fatores: (i) das quebras de simetria da rede cristalina associadas à reconstrução do caroço da discordância; (ii) da associação das linhas de discordância com outros defeitos pontuais; (iii) da característica geométrica da discordância representada por seu vetor de Burgers. O estudo da multiplicidade dos kinks nas discordâncias parciais a 90° com caroço SP já foi realizado[15] e o levantamento das possíveis características dos kinks na estrutura DP já foi levantado[10, 14], porém ainda não foram publicados resultados de cálculos sistemáticos sobre os diversos kinks formados nesta estrutura (DP) e sobre suas barreiras de migração ao longo do caroço.

Independente de suas estruturas atômicas, a propagação dos kinks pelo caroço das discordâncias em semicondutores necessita da quebra e da reconstrução de fortes ligações covalentes, o que indica que as estruturas de caroço não reconstruídas poderiam apresentar maior mobilidade para estas excitações pontuais, o que tornaria as discordâncias com estes tipos de caroço mais móveis. Por exemplo, as discordâncias cristalinas parciais a 90° com estrutura de caroço QF se movimentariam mais facilmente pela matriz cristalina do que as com caroço SP e DP[14]. Ou seja, as energias de ativação dos kinks estão diretamente

relacionadas as energias de reconstrução de caroço.

Na região do caroço das discordâncias cristalinas existe uma baixa concentração de ligações pendentes, apontando para as estruturas totalmente reconstruídas, o que é confirmado por resultados teórico sobre a estabilidade relativa entre os diversos modelos de caroço. No caso do silício, cálculos *ab initio* e tight-binding indicam que a estrutura reconstruída tem energia de formação em torno de $180 \text{ meV}/\text{Å}$ menor, em relação ao caroço não reconstruído, nas discordâncias parciais a 90° , e em torno de $355 \text{ meV}/\text{Å}$ nas discordâncias parciais a 30° . Desta maneira, se sobre alguma condição estas estabilidades relativas fossem alteradas, as energias de ativação dos kinks relativos a cada modelo também seriam alteradas.

Vários trabalhos experimentais foram realizados sobre a influência da dopagem da matriz cristalina na formação e na propagação dos kinks ao longo da linha de discordância em semicondutores[44] e, a partir destes trabalhos, vários mecanismos de aceleração ou de desaceleração das discordâncias sobre efeitos de carga foram propostos[8, 16]. Particularmente, vamos chamar a atenção para uma propriedade considerada, e confirmada, nestes trabalhos, o fato do tipo de dopante não ser muito relevante na variação da mobilidade das discordâncias, e sim o regime de dopagem da matriz cristalina que é representado pela posição do nível de Fermi. Efeitos de temperatura e tensão externa também foram considerados nestes trabalhos.

Existem evidências experimentais de que as discordâncias em semicondutores são aceleradas quando o regime de dopagem vai do intrínseco³ para o tipo-*n*, com a energia de ativação dos kinks diminuindo em germânio[45] e em silício[46]. Nesse último material ela ela cai de 2,2 eV para 0,5 eV. Já a situação para o regime de dopagem tipo-*p* não é muito clara, uma vez que em germânio o aumento da concentração de impurezas aceitadoras causa um aumento na energia de ativação dos kinks[16], enquanto que em silício

³O regime de dopagem intrínseco é aquele onde há, aproximadamente, igual porcentagem de impurezas doadoras (tipo-*n*) e aceitadoras (tipo-*p*), o que deixa o nível de Fermi próximo ao meio do gap do bulk.

um comportamento inverso é observado[45].

Resumindo, além da temperatura da amostra e da tensão aplicada, a mobilidade das discordâncias cristalinas é afetada pelo tipo de reconstrução de caroço e pelo regime de dopagem da matriz cristalina.

3.2 Modelo para Discordâncias Carregadas em Silício

Apesar da sua grande importância, como pode ser na seção anterior, do ponto de vista de cálculos atomísticos, somente recentemente os efeitos de uma concentração de carga no caroço das discordâncias têm recebido alguma atenção[47]. Os estudos teóricos atuais estão quase que exclusivamente focalizados em sistemas não carregados[10, 11, 12, 13].

Em silício, quando o caroço da discordância for neutro e não reconstruído será caracterizado por uma determinada concentração de ligações pendentes associadas aos seus orbitais atômicos de valência sp^3 . A formação de ligações covalentes entre estas ligações é a *driving force* para a reconstrução de caroço. Do ponto de vista eletrônico, o caroço não reconstruído possui uma faixa de energia metálica semi-ocupada bem no meio do gap de bulk. Quando há a reconstrução de caroço, esta faixa sofre um *split*, dando origem a uma faixa de discordância de valência totalmente ocupada próxima ao topo da faixa de valência da matriz cristalina e a uma de condução totalmente desocupada próxima ao fundo da faixa de condução da matriz cristalina[48]. A figura 3.2 mostra de forma esquemática o que acabamos de descrever.

O split descrito acima é responsável pela estabilidade dos caroços reconstruídos uma vez que diminui a energia dos elétrons associados à faixa de valência da discordância e, portanto, diminui a energia do sistema com um todo. Exatamente em decorrência deste esquema de estrutura eletrônica, a variação no estado de dopagem da matriz cristalina, representada pela variação do nível de Fermi pelo gap do material, afeta de forma diferente

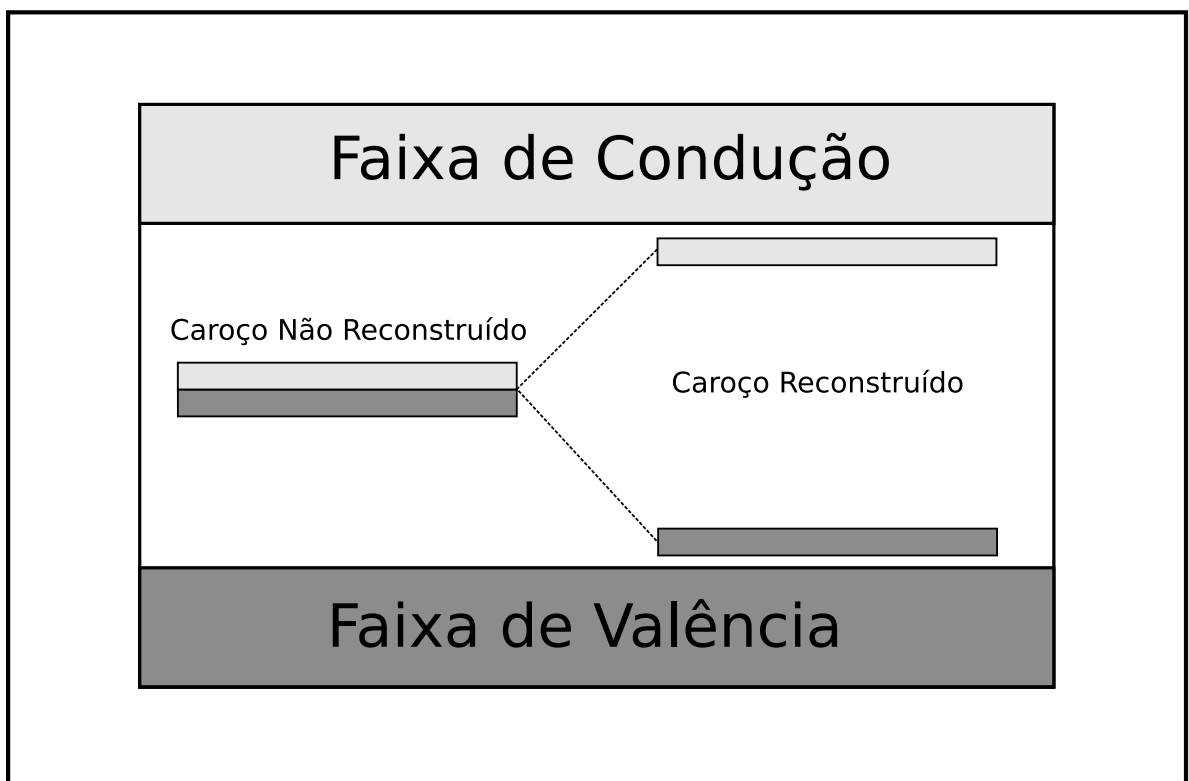


Figura 3.2: Nesta figura é representado esquematicamente o que se pode esperar para o comportamento das faixas de energia das discordâncias cristalinas neutras. Note o “split”, induzido por reconstrução de caroço, que leva a estrutura eletrônica das discordâncias de uma caráter puramente metálico a um semi-condutor.

os modelos de caroço reconstruídos e não reconstruídos. Por exemplo, se a posição do nível de Fermi for exatamente igual ao topo da faixa de valência da discordância reconstruída, a faixa metálica da discordância não reconstruída estará completamente vazia, portanto, para esta posição do nível de Fermi, o caroço reconstruído é neutro e o não reconstruído é positivo.

O modelo de resposta da estrutura eletrônica das discordâncias a uma variação do nível de Fermi do sistema, da forma como foi descrito acima, apesar de muito simples, serve como ponto de partida para o estabelecimento do tipo de análise que iremos realizar neste trabalho. Como o excesso de carga elétrica tem o efeito de enfraquecer as ligações químicas, ou por “esvaziar” níveis ligantes, ou por “encher” níveis anti-ligantes, seria o responsável pelo aumento da mobilidade das discordâncias, uma vez que os caroços se tornariam mais “moles” facilitando a formação e a migração dos kinks[16]. Portanto, a análise do comportamento dos caroços das discordâncias perfeitas⁴ carregadas em silício pode nos fornecer importantes elementos ao entendimento da influência do regime de dopagem da matriz cristalina na sua mobilidade.

Contudo, podemos esperar que o efeito de carga elétrica nas discordâncias cristalina não seja exatamente o que é previsto por este modelo. Provavelmente, a posição das faixas de discordância deverão responder a variação do nível de Fermi caminhando para posições diferentes das esperadas no caso de neutralidade de carga. Além do mais, efeitos relacionados ao acoplamento elétron-rede também deverão ser levados em consideração na edificação de um modelo mais completo e realista da estrutura eletrônica das discordâncias carregadas.

Em nossos cálculos, focalizamos nossa atenção nos regimes de carga estáveis em cada modelo de caroço propostos para as discordâncias parciais a 30° e 90°, e na estabilidade relativa entre estes modelos quando estiveram nestes regimes de carga estável. Desta forma, simulamos como é a reconstrução de caroço destas discordâncias para diferentes

⁴Livres de defeitos, impurezas ou excitações pontuais.

regimes de dopagem da matriz cristalina, o que tentaremos associar aos efeitos da dopagem na mobilidade destes tipos de discordâncias.

3.3 Detalhes dos Cálculos

Para enfrentar o problema descrito na seção anterior, as supercélulas utilizadas serão slabs de camada dupla com um par de discordâncias com vetores de Burgers de sentidos opostos. Nas parciais a 30° as slabs possuirão 108 átomos e serão construídas a partir de um célula de cristal perfeito com 6 átomos repetida 9 vezes na direção $[11\bar{2}]$, 2 vezes na direção $[111]$ e 1 vez na direção $[110]$, tal qual é mostrado na figura 3.3. No caso das parciais a 90° as slabs, também indicadas na figura, possuirão 96 átomos e serão construídas a partir de um célula de cristal perfeito com 12 átomos repetida 4 vezes na direção $[11\bar{2}]$, 2 vezes na direção $[111]$ e 1 vez na direção $[110]$. Para a simulação das estruturas de reconstrução de caroço com período duplo devemos repetir estas células 2 vezes na direção da linha de discordância (direção $[110]$), o que produz estruturas de 216 e 192 átomos. Testes de convergência como o tamanho das supercélulas nas parciais a 90° , utilizando geometrias de até 120/240 átomos, mostram erros na energia total menores que 1 meV/átomo, ou seja, as células que utilizamos produzem resultados dentro das limitações numéricas da metodologia.

Nos cálculos apresentados neste capítulo utilizamos um modelo teórico baseado na teoria do funcional da densidade (DFT), dentro da aproximação de gradiente generalizado para o funcional de troca e correlação (GGA) formulada por Perdew, Burke e Ernzerhof (PBE, 1996)[31]. Os elétrons do caroço atômico do silício foram representados pelos pseudopotenciais com conservação de normal devido a Troullier e Martin (1991)[28], construídos sobre a mesma aproximação GGA/PBE. Utilizamos uma base de ondas planas (PW) para a representação dos estados de valência. Este modelo teórico está implementado no código FHI98MD[37]. Através de testes de convergência selecionamos os seguintes

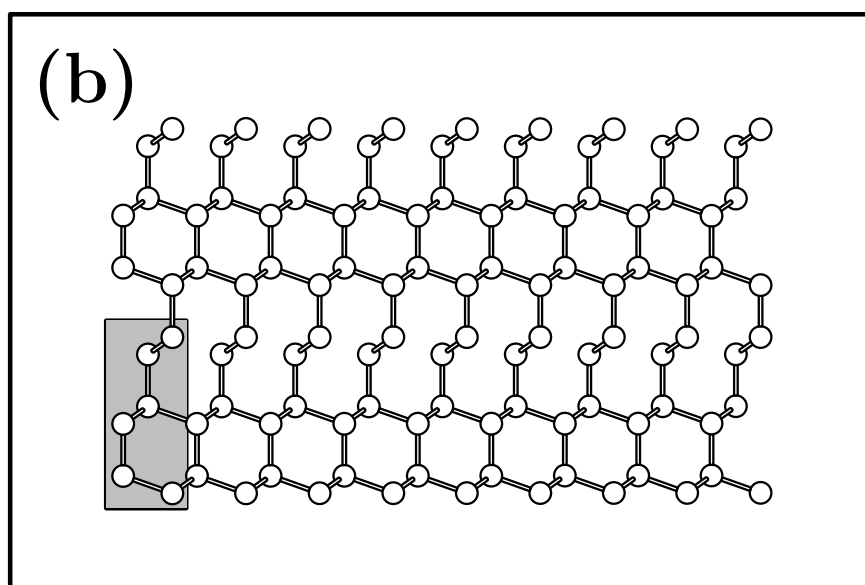
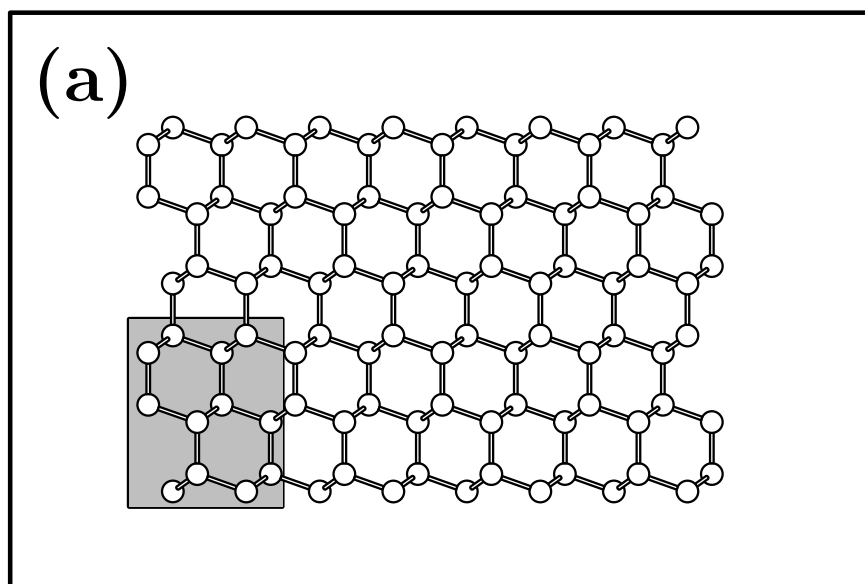


Figura 3.3: (a) Slab com com 96 átomos utilizada para simular as discordâncias parciais a 90° , esta slab é produzida a partir da replicação da célula com 12 átomos representada na região cinza. (b) Slab com com 108 átomos utilizada para simular as discordâncias parciais a 30° , esta slab é produzida a partir da replicação da célula com 6 átomos representada na região cinza.

parâmetros de controle de cálculo:

- energia de corte da base de ondas planas $\rightarrow 165$ eV;
- tolerância para a energia total por átomo $\rightarrow 1,5 \times 10^{-2}$ meV;
- tolerância para as forças por átomo $\rightarrow 0,25$ meV/Å;
- grid de pontos-K $\rightarrow 4$ pontos por período simples, igualmente espaçados na direção relativa a da linha de discordância.

Para testar a consistência numérica deste esquema de cálculo para o silício podemos citar que os valores obtidos para o parâmetro de rede e para o módulo de bulk, 5,49 Å e 83,70 GPa, são comparáveis aos resultados experimentais, 5,43 Å e 98,74 GPa, dentro das precisões registradas na literatura[7, 27]. Nossos resultados para a estrutura de faixas de energia do silício são totalmente compatíveis com os resultados apresentados na literatura por trabalhos experimentais[49] e teóricos[50]. Como último teste, ou primeiros cálculos, apresentamos na tabela 3.1 os resultados para as estabilidades relativas entre os diversos modelos de reconstrução de caroço “neutros” das parciais a 30° e 90°.

	Refs.	Rep. Refs.	Nosso Esq.
<i>Rec</i> – <i>ñRec</i> (30°)	355 meV/Å[12]	340 meV/Å	310 meV/Å
<i>QF</i> – <i>SP</i> (90°)	180 meV/Å[13]	175 meV/Å	120 meV/Å
<i>SP</i> – <i>DP</i> (90°)	79 meV/Å[13]	75 meV/Å	60 meV/Å

Tabela 3.1: Nesta tabela apresentamos os resultados para as estabilidades relativas entre os diversos modelos de reconstrução de caroço “neutros” das discordâncias parciais a 30° e 90° em silício. Na segunda coluna desta tabela são apresentados os resultados de trabalhos prévios que serviram de referência (Refs.). Na terceira, aplicamos os mesmos parâmetros de controle dos trabalhos prévios com a intenção de repetir os resultados de referência (Rep. Refs.). Na quarta, utilizamos nosso esquema de cálculo com os parâmetros de controle dos demais cálculos apresentados neste trabalho (Nosso Esq.).

Para estudar a estabilidade relativa em diferentes estados de carga para cada estrutura de caroço como função da posição do nível de Fermi dentro do gap do silício, nos computaremos a energia total da slab relativa a cada defeito. Desta forma, podemos obter a energia de formação pela seguinte expressão:

$$E_{form}^Q(\mu_e) = E_{tot}^Q - E_{bulk} + Q(\mu_e + E_v), \quad (3.2)$$

onde E_{form}^Q é a energia de formação de uma discordâncias numa supercélula com carga Q , que representa o estado de carga da discordância. E_{tot}^Q é a energia total DFT desta supercélula, e E_{bulk} é a energia total DFT de uma supercélula de bulk com o mesmo número de átomos e aproximadamente a mesma simetria da célula de defeito. μ_e é o potencial químico eletrônico medido com respeito a energia do topo da faixa de valência, E_v , do silício, ou seja, a posição do nível de Fermi do sistema é representada por $\mu = \mu_e + E_v$.

Neste tratamento, alguns problemas relativos a descrição DFT para estruturas eletrônicas devem ser considerados. O primeiro é o resultado teórico para o valor de E_v que é fortemente influenciado por efeitos da geometria finita das supercélulas consideradas, tendo seu valor flutuando tanto em relação aos estados de carga, quanto em relação as geometrias utilizadas para simular cada defeito. E o segundo é a descrição do gap do silício, que no formalismo DFT é menor do que o obtido experimentalmente. O encurtamento DFT do gap, logicamente, também afeta a localização dos níveis de defeito. Enquanto que resultados experimentais apontam para um gap de $1,12 \text{ eV}$, nosso modelo teórico apresenta um valor de aproximadamente $0,57 \text{ eV}$, ou seja, o encurtamento é de cerca de 49%.

O primeiro deste problemas será resolvido com o emprego de uma correção de potencial médio para o topo da faixa de valência[51], esta correção é feita com a seguinte expressão:

$$E_v = E_v^{calc} + (\bar{V}^{def} - \bar{V}^{bulk}). \quad (3.3)$$

onde o valor E_v , que será utilizado na equação 3.2, é determinado a partir do valor do topo da faixa de valência calculado para a célula do defeito considerado, E_v^{calc} , e da diferença entre as médias dos potenciais eletrostáticos calculados nas células de defeito e de bulk, \bar{V}^{def} e \bar{V}^{bulk} . As médias dos potenciais são calculadas em uma porção da supercélula com tamanho equivalente ao de uma célula unitária do cristal perfeito e que esteja em uma posição o mais afastadas possível dos sítios de defeitos. Deve-se notar que a diferença entre estas duas médias de potencial tende a zero quando a supercélula tender ao infinito, ou seja, quando os efeitos de tamanho finito não forem mais consideráveis.

O problema da descrição DFT do gap do silício⁵, que é relativo a descrição DFT dos estados excitados do sistema, não deve ser levado em conta em nossos estudos, uma vez que, nas equações 3.2 e 3.3, consideramos apenas os valores de energias totais que são muito bem determinadas pelo esquema de cálculo que empregamos neste trabalho. Exatamente por esta dependência apenas com energias totais DFT, é que podemos estender nossas análises para todo o gap experimental do silício, que como já citamos anteriormente, é quase o dobro do valor apresentados por nossos cálculos.

É fácil notar que as energias de formação para cada estado de carga, E_{form}^Q , possuem dependência linear com o potencial químico eletrônico, μ_e , e que o estado de carga fornece a inclinação desta reta. O método que utilizaremos para estudo do comportamento desta energia de formação com a posição do nível de Fermi consiste em construir os gráficos das energia de formação para $0, 00 \leq \mu_e \leq 1, 12$, ou seja, para valores do potencial químico eletrônico dentro do gap experimental do silício. Depois de traçados estes gráficos dois elementos ficam evidentes: (i) os níveis de ionização do sistema que são representados pelos pontos de cruzamento destas retas; (ii) a curva de estabilidade que é formada pelos seguimentos de reta relativas as regiões de mais baixa energia de formação do defeito. Quando os níveis de ionização pertencerem a curva de estabilidade serão estáveis, caso contrário serão instáveis. Na figura 3.4 representamos a construção da curva de estabilidade para

⁵Este problema é comum a todos os semicondutores, p. ex., o germânio no tratamento DFT é metálico[52].

um defeito qualquer.

3.4 Estabilidade Relativa de Caroços Carregados

Nesta seção iremos apresentar os resultados da aplicação de todo o ferramental teórico-computacional apresentado até aqui para a investigação da questão fundamental deste trabalho que é a investigação de como é a influência do regime de dopagem da matriz cristalina para a estabilidade relativa entre os diversos modelos de caroço das discordâncias parciais em silício. Através do modelo de propagação dos kinks pelas linhas de discordância, onde em caroços não reconstruídos a sua energia de ativação é menor do que em caroços reconstruídos, poderemos relacionar a questão fundamental do trabalho com a influência da carga elétrica no caroço das discordâncias para a sua mobilidade.

Como estamos considerando slabs para a representação das discordâncias, o nível de ocupação (ou desocupação) das faixas eletrônicas relacionadas ao defeito é definido pelo número de orbitais sp^3 , que sofrem reconstrução de caroço, existentes em cada slab de período simples. Desta forma, quando retiramos os elétrons destes orbitais estamos retirando os elétrons da faixa de valência do defeito (da faixa metálica no caso do caroço não reconstruído), e quando colocamos elétrons nestes orbitais estamos colocando elétrons na faixa de condução do defeito. Os estados de carga das discordâncias cristalinas, nesta nossa representação, indicam a ocupação eletrônica das faixas de defeito por período de bulk.

Ao considerarmos as discordâncias parciais a 30° , figura 1.10 do primeiro capítulo, devemos levar em consideração que em seu caroço existe apenas um orbital sp^3 por período de bulk que sofre o efeito de reconstrução de caroço, portanto, podemos simular nesta discordância três estados de carga associados a este orbital:

- O positivo (V^+ ou $+1\bar{e}$ /período) que representa a desocupação total das faixas de

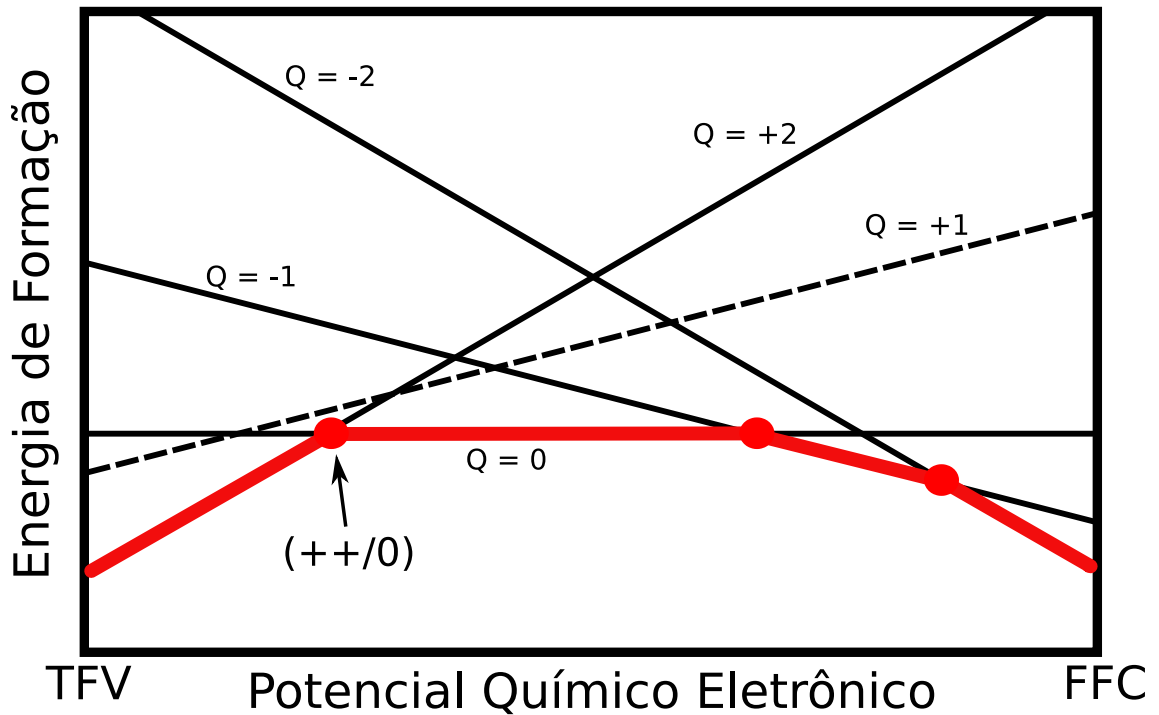


Figura 3.4: Nesta figura apresentamos um modelo para a curva de estabilidade de um defeito que pode ser colocado em cinco estados de carga ($Q = +2, +1, 0, -1e - 2$). A curva de estabilidade é traçada considerando-se os seguimentos de reta relativos os valores mais baixos das energia de formação do defeito para cada estado de carga. Os pontos de cruzamento são os níveis de ionização, estáveis quando pertencerem a curva de estabilidade (pontos em destaque) ou instáveis quando não pertencerem. O estado de carga $Q = -1$ não é estável para nenhum valor do potencial químico eletrônico (para nenhuma posição do nível de Fermi), portanto este defeito possui um nível de ionização estável que leva o sistema diretamente do estado duplamente positivo para o neutro, o nível $(+/+/0)$ que, como será explicado no próximo capítulo, é chamado de U-negativo. TFV é o topo da faixa de valência e FFC é o fundo da faixa de condução.

defeito. Este estado de carga simula um cristal sob um regime de dopagem tipo- p .

- O neutro (V° ou $0\bar{e}$ /período) que representa a ocupação total da faixa de valência de defeito e desocupação total da faixa de condução, ou, no caso dos caroços não reconstruídos, a semi-ocupação da faixa metálica. Este estado de carga simula um cristal sob um regime de dopagem intrínseca.
- O negativo (V^- ou $-1\bar{e}$ /período) que representa a ocupação total das faixas de defeito. Este estado de carga simula um cristal sob um regime de dopagem tipo- n .

A figura 3.5 traz as curvas de estabilidade para os dois modelos propostos para a estrutura do caroço das parciais a 30° . Podemos ver que, para a variação do nível de Fermi pelo gap do material, o caroço não reconstruído sustenta todos os possíveis estados de carga citados acima, enquanto que no modelo reconstruído o estado V^+ não é estável em nenhuma momento deixando o caroço neutro mesmo em regime de dopagem tipo- p . Também nesta figura, podemos observar que não há nenhuma mudança qualitativa na estabilidade relativa entre estas duas estruturas, com a geometria reconstruída de período duplo mantendo-se a mais estável para este tipo de discordância independente do estado de dopagem da matriz cristalina, apesar da diferença de energia ser diminuída tanto para o regime de dopagem tipo- n como para o regime de dopagem tipo- p .

A diminuição da diferença entre as energias de formação das duas estruturas de caroço, no regime de dopagem tipo- n , indica um enfraquecimento (amolecimento) das ligações do caroço pela ocupação da faixa de condução anti-ligante, como citado anteriormente. Portanto, a energia de ativação dos kinks formados nas discordâncias parciais a 30° em silício, quando o regime de dopagem da matriz cristalina for tipo- n , deve ser diminuída, em relação ao regime intrínseco, fazendo com que esta discordância seja acelerada. A manutenção da estrutura reconstruída como a mais estável para qualquer regime de dopagem indica que o único mecanismo de aceleração destas discordâncias que pode ser identificado por nossos cálculos é o que acabamos de descrever. Mais adiante falaremos da não estabilização do estado de carga positivo (V^+).

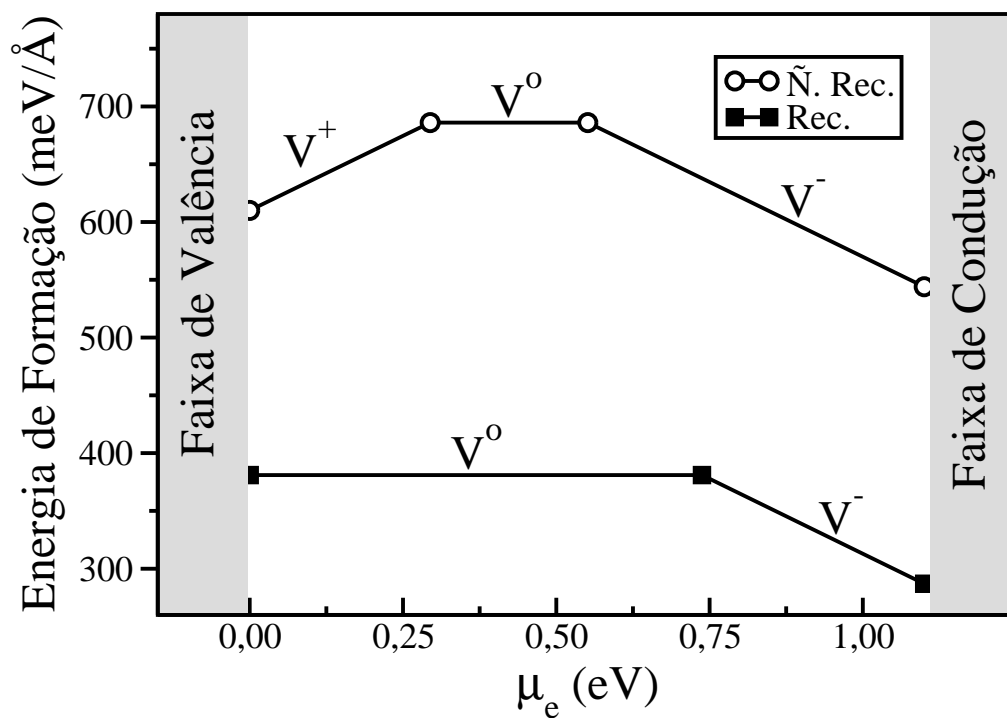


Figura 3.5: Curvas de estabilidade para as discordâncias cristalinas parciais a 30° carregadas. São considerados os modelos de caroço reconstruídos de período simples (Ñ. Rec.) e o reconstruído de período duplo (Rec.). O potencial químico (μ_e) representa a variação do nível de Fermi pelo gap do material.

No caso do caroço das discordâncias parciais a 90° , figura 1.7 do primeiro capítulo, temos dois orbitais sp^3 por período de bulk que sofrem o efeito de reconstrução, portanto, podemos simular nesta discordância cinco estados de carga:

- O duplamente positivo (V^{++} ou $+2\bar{e}$ /período) que representa a desocupação total das faixas de defeito. Este estado de carga simula um cristal sob um regime de dopagem tipo- p .
- O positivo (V^+ ou $+1\bar{e}$ /período) que representa a semi-ocupação da faixa de valência de defeito, ou, no caso dos caroços não reconstruídos, a ocupação em $1/4$ da faixa metálica. Este estado de carga simula um cristal sob um regime de dopagem tipo- p , porém com o nível de Fermi em uma posição intermediária entre o meio do gap e o topo da faixa de valência de bulk.
- O neutro (V° ou $0\bar{e}$ /período) que representa a ocupação total da faixa de valência de defeito e desocupação total da faixa de condução, ou, no caso dos caroços não reconstruídos, a semi-ocupação da faixa metálica. Este estado de carga simula um cristal sob um regime de dopagem intrínseca.
- O negativo (V^- ou $-1\bar{e}$ /período) que representa a semi-ocupação da faixa de condução de defeito, ou, no caso dos caroços não reconstruídos, a ocupação em $3/4$ da faixa metálica. Este estado de carga simula um cristal sob um regime de dopagem tipo- n , porém com o nível de Fermi em uma posição intermediária entre o meio do gap e o fundo da faixa de condução de bulk.
- O duplamente negativo (V^{--} ou $-2\bar{e}$ /período) que representa a ocupação total das faixas de defeito. Este estado de carga simula um cristal sob um regime de dopagem tipo- n .

Na figura 3.6 apresentamos as curvas de estabilidade calculadas para as as três estruturas de caroço das parciais a 90° . Aqui todos os três modelos permanecem neutros

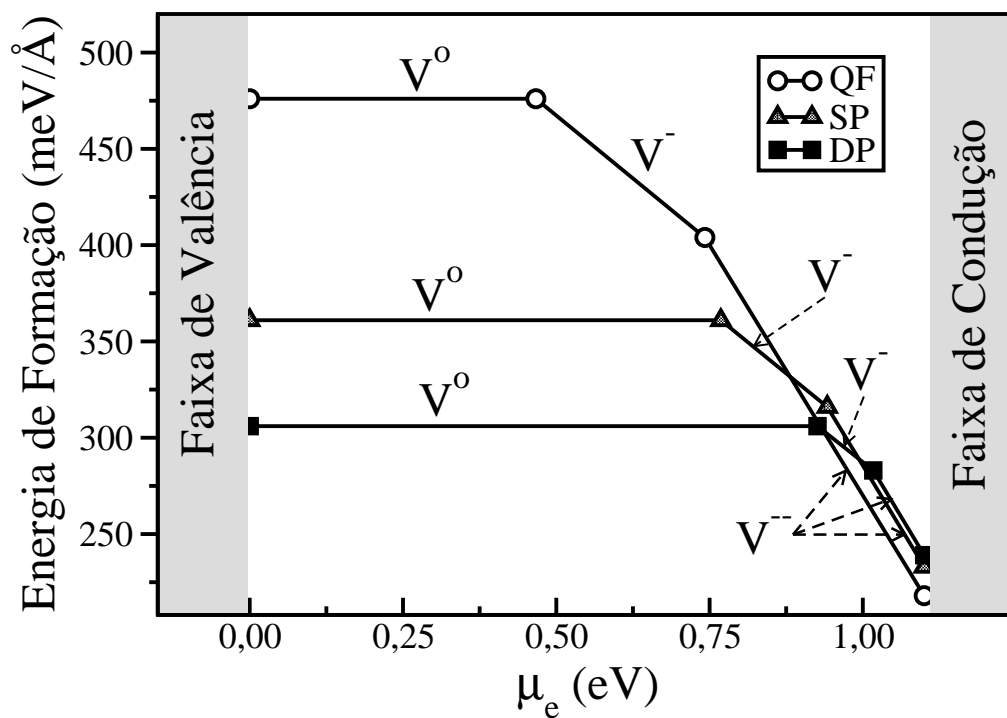


Figura 3.6: Curvas de estabilidade para as discordâncias cristalinas parciais a 90° carregadas. São considerados os modelos de caroço quasi-fivefold (QF), o de período simples (SP) e o de período duplo (DP). O potencial químico (μ_e) representa a variação do nível de Fermi pelo gap do material.

nas regiões dos regimes tipo- p e intrínsecos, ou seja, não há estabilização dos estados de carga positivos (V^{++} e V^+) para nenhuma das estruturas de caroço propostas para as parciais a 90° sob nenhum regime de dopagem. Neste sistema, podemos ver ainda que a estabilidade relativa entre as três estruturas é fortemente dependente do estado de carga, apresentando uma inversão quando o nível de Fermi estiver próximo ao fundo da banda de condução da matriz cristalina, com a estrutura QF sendo a mais e a DP a menos estável.

Desta forma, para as discordâncias parciais a 90° , constamos mais um mecanismo de aceleração das discordâncias em silício, a transição estrutural de caroços reconstruídos para caroços não reconstruídos por influência do regime de dopagem da matriz cristalina, uma vez, que as barreiras de migração dos kinks são muito menores em caroços não reconstruídos. O enfraquecimento das ligações covalentes por ocupação da faixa anti-ligante de condução da discordância ainda está presente nesta discordância, e é diretamente relacionado ao mecanismo que acabamos de descrever. Esta inversão de estabilidade relativa via carga elétrica também é importante para o entendimento dos mecanismos de espalhamento e recombinação de portadores de carga em discordância cristalinas formadas em materiais semicondutores, já que é esperado que a seção de choque de espalhamento e de recombinação, associada aos níveis profundos de defeitos nativos e de impurezas, seja dependente da geometria do caroço[5].

A constatação de que os caroços positivamente carregados são geralmente instáveis enquanto os negativamente carregados são estáveis mostra que o acoplamento carga-rede é bastante diferente entre as faixas de buracos e de elétrons das discordâncias. A imagem mais aparente deste sistema é a de uma faixa de discordância ressonante na faixa de valência da matriz cristalina. Esta observação lança alguma luz no entendimento da natureza do tensor potencial deformação[53] das discordâncias em silício, o qual deve ser o responsável para que a imagem da estrutura eletrônica das discordâncias que acabamos de formar se afaste da que descrevemos na segunda seção para o caso dos caroços neutros.

Todos os resultados que obtivemos, tanto para as discordâncias cristalinas parciais

a 90° , como para as discordâncias cristalinas parciais a 30° , estão em alinhamento com as observações experimentais de que, em silício, as discordâncias são aceleradas com o aumento da concentração de dopantes doadores.

Podemos estabelecer três limitações de análise, relativas aos nossos cálculos. A primeira é que neste trabalho apenas tratamos da energética de caroço, e para formar uma imagem completa da interação entre as discordâncias e os portadores de carga[54] precisaríamos ter endereçado em nossos estudos as regiões onde há blindagem eletrônica relativa a cada estado de carga. A segunda é relacionada a necessidade de se analisar cuidadosamente a energética de formação e migração dos kinks nos caroços carregados para se poder elucidar as consequências da estabilização do caroço negativamente carregado na região de regime tipo- n [55, 18]. E por último, a curva de estabilidade para as discordâncias poderia, a princípio, ser construída para estados de carga muito mais fracionados do que aqueles que foram usados em nossos cálculos, contudo, precisaríamos de supercélulas muito maiores na direção das discordâncias, ou seja, uma análise *ab initio* seria impraticável.

Para finalizar, nossos cálculos mostram que tanto para as parciais a 30° como para as parciais a 90° em silício, os caroços das discordâncias permanecem neutros em cristais sob os regimes de dopagem tipo- p e intrínseca, enquanto os caroços carregados negativamente são mais estáveis em amostras com dopagem tipo- n . Nossos resultados também indicam uma transição muito interessante na estruturas de caroços das parciais a 90° nos estados carregados negativamente. Estes resultados servem de base para a discussão de dois mecanismos de aceleração das discordâncias em silício: *(i)* a possível diminuição da energia de ativação dos kinks pelo enfraquecimento das ligações covalentes ao longo das discordâncias carregadas, presente nos dois defeitos estudados; *(ii)* a transição estrutural induzida por carga entre caroços reconstruídos e caroços não reconstruídos, onde a barreira de migração dos kinks é menor, presente apenas discordância parcial a 90° .

Capítulo 4

Interações com Vacâncias

Discordâncias são de fundamental importância nos processos de espalhamento e recombinação de portadores de carga em semicondutores. Porém, vários aspectos relativos à natureza da interação entre discordâncias e portadores, tornam o estabelecimento de um modelo universal para a sua descrição uma tarefa complexa. Portanto, procuramos estudar isoladamente alguns aspectos mais fundamentais desses processos. Especificamente neste capítulo, trataremos da interação entre as discordâncias cristalinas parciais a 90° e as vacâncias ligadas ao seu caroço. O material considerado é o silício, e as estruturas de caroço consideradas para as discordâncias parciais foram as reconstruções de período simples (SP) e de período duplo (DP).

Iniciaremos a discussão falando da importância e das dificuldades do entendimento da interação entre discordâncias e defeitos pontuais. Apresentaremos, nas duas primeiras seções, algumas propriedades gerais relacionadas aos sistemas em estudo, relacionando aspectos termodinâmicos, eletrônicos e estruturais, além de um breve resumo sobre as vacâncias em silício. Nas duas seções seguintes, explicamos a nomenclatura necessária para a identificação dos sítios no interior do caroço das discordâncias, e os detalhes técnicos para a simulação dos defeitos em uma representação por supercélulas.

A quinta seção trata da interação entre as vacâncias neutras e o caroço das discordância

sob um visão DMTB. Diversos sítios vacantes foram estudados para que pudéssemos localizar os sítios preferenciais para a formação destes defeitos, além de estabelecer o esboço de uma mapa para a difusão das vacâncias nas proximidades do caroço. Ainda nesta seção, determinamos uma escala de grandeza para o ganho energético na formação da vacância em um sítio de caroço se comparado à sua formação em bulk, e identificamos uma geometria suficientemente convergida com o tamanho da supercélula, para ser tratada em cálculos de primeiros princípios.

Na sexta e última seção, consideramos o mesmo grupo de sistemas tratados na anterior, mas sobre a presença de carga elétrica. Nesta seção, o esquema de cálculo empregado foi baseado no formalismo DFT, com uma descrição por pseudopotenciais dos elétrons do caroço atômico. Vários estados de dopagem da matriz cristalina foram simulados por meio da variação do nível de Fermi pelo gap do material. Tentamos estabelecer uma relação do regime de dopagem da matriz cristalina tanto com os efeitos de interação entre as vacâncias e o caroço das discordâncias, como com os níveis de U-negatividade característicos das vacâncias em bulk de silício.

4.1 Interação Entre Discordâncias e Defeitos Pontuais

Um melhor controle da performance dos dispositivos eletrônicos necessita de um conhecimento dos efeitos das discordâncias nos processos de recombinação e espalhamento de portadores de carga em semicondutores que, apesar do grande número de trabalhos experimentais e teóricas tratando deste assunto, ainda permanece como um dos grandes problemas em aberto na física do estado[5]. A interação entre discordâncias cristalinas e defeitos pontuais é fundamental em tais fenômenos. Além do mais, a difusão de defeitos pontuais pode ser drasticamente afetada pela reconstrução e pelo campo de strain não linear de longo alcance associados aos caroços das discordâncias. Como ficará mais

evidente nos próximos parágrafos, este problema é de grande complexidade e de difícil tratamento.

Quando as discordâncias são formadas, ainda que a baixas temperaturas, as deformações plásticas associadas provocam a formação de defeitos pontuais nativos (vacâncias, divacâncias, interstícios, etc.) que estarão ligados diretamente ao caroço das discordâncias, ou ao seu campo de strain de longo alcance na forma de nuvens de defeitos. Esta imagem de linhas de discordâncias ligadas a defeitos pontuais nativos é a imagem real das discordâncias cristalinas em semicondutores. Porém, pode-se ter algum controle sobre a concentração deste defeitos por meio de tratamentos de *annealing*. Em silício, por exemplo, um annealing a $T \geq 800^\circ\text{C}$ produz uma redução significativa destes defeitos até uma concentração próxima à de equilíbrio termodinâmico, muito embora as discordâncias, que como falamos no primeiro capítulo são defeitos de não-equilíbrio, sejam preservadas. Mas, se as discordâncias se moverem, a concentração destes defeitos volta a aumentar, ou seja, a termodinâmica e a dinâmica da interação entre os defeitos pontuais e as discordâncias cristalinas é muito sofisticada.

A estrutura eletrônica do sistema formado pelas discordâncias associadas aos defeitos nativos pontuais não é menos requintada. Se pensarmos em defeitos em bulk, os defeitos pontuais são caracterizados por níveis eletrônicos localizados, as nuvens de defeitos pontuais por densidades de níveis localizados e as discordâncias por faixas de energia estendidas ao longo da linha de discordância. Os campos de strain das discordâncias afetam os níveis eletrônicos localizados (e as densidades de níveis no caso das nuvens) dos defeitos pontuais, fazendo com que eles mudem sua posição relativa às faixas de bulk. Da mesma forma, o aumento na concentração dos defeitos nativos modifica muito a função de onda das discordâncias, fazendo com que elas tornem-se cada vez mais localizadas, até na situação limite, de grande concentração de defeitos, tornarem-se densidades de níveis localizados, no mesmo estilo das relativas às nuvens. Desta forma, a separação entre a estrutura eletrônica dos defeitos nativos e das discordâncias cristalinas não é uma tarefa simples[5].

Em um trabalho recente[56], mostrou-se que em silício a recombinação direta entre as faixas de elétron e de buraco de uma discordância não é significativa, e que o principal mecanismo de recombinação envolve níveis eletrônicos profundo no gap, relacionados ou a impurezas metálicas segregadas dentro do caroço da discordância, ou a defeitos nativos intrínsecos no caroço. As discordâncias trocam elétrons e buracos com a matriz cristalina e, dependendo do potencial químico eletrônico desta matriz, o balanço de carga pode conduzir à estabilização de um caroço de discordância carregado, envolto por uma região espacial cilíndrica de neutralização de carga. O efeito das discordâncias para a mobilidade de portadores depende da carga, da natureza da reconstrução do caroço e do estado de carga das impurezas e dos defeitos intrínsecos no caroço[57].

Neste contexto, o entendimento das características estruturais e dos efeitos de carga associados com a interação entre os defeitos pontuais e os caroços de discordâncias são um importante passo em direção ao desenvolvimento de modelos que tratem dos efeitos das discordâncias nos transportes de carga em semicondutores. Estudos da estrutura e da energética de formação dos defeitos intrínsecos no caroço das discordância, além dos estados eletrônicos no gap que estão a eles associados, são de fundamental importância para modelos mais elaborados propostos recentemente na literatura para estudar os processos de recombinação e espalhamento[5] que ocorrem nas discordâncias[57].

4.2 Vacâncias

As vacâncias são um dos mais fundamentais defeitos pontuais em semicondutores. Elas são importantes para o entendimento dos processos de auto-difusão e de difusão de impurezas neste material e, possivelmente por estas duas propriedades, inúmeros trabalhos sobre estes sistemas são apresentados na literatura[58, 59, 63, 64, 65, 66]. Observações experimentais[58] e cálculos teóricos[59] indicam que, em decorrência da hibridização das quatro ligações pendentes, criadas pela remoção do átomo de silício de uma rede perfeita,

teremos a formação, no caso das vacância neutras não relaxadas, de dois níveis com dois elétrons cada. Estes níveis são um singlete a_1 que é ressonante na faixa de valência do bulk e um tripleto t_2 que é profundo no gap. Como a vacância neutra tem somente um único dos seus estados t_2 ocupado, haverá o aparecimento de distorções Jahn-Teller[39] no sentido de uma relaxação estrutural que diminuirá a sua simetria T_d de rede perfeita para a observada experimentalmente, D_{2d} [60].

A estrutura eletrônica da vacância neutra em silício sugere que este defeito possa sustentar cinco estados de carga distintos, variando do duplamente positivo ao duplamente negativo. Esta expectativa é confirmada por vários trabalhos[59, 58], que indicam ainda que estes estados de carga, novamente por intermédio das distorções Jahn-Teller, possuem influência direta na definição da simetria das vacâncias e, portanto, em sua estrutura eletrônica. As distorções já são associadas aos níveis profundos, uma vez que o nível a_1 não deixa de ser ressonante para nenhum estado de carga. Especificamente, quando a vacância for duplamente positiva (estado de carga V^{++}) a sua simetria será T_d e os seus níveis profundos formarão um tripleto t_2 completamente vazio. As vacâncias simplesmente positiva (estado de carga V^+) e neutra (estado de carga V°) possuirão simetria D_{2d} e os seus níveis profundos serão um singlete b_2 e um duplete e . Por fim, nos casos das vacâncias simplesmente negativas (estado de carga V^-) e duplamente negativas (estado de carga V^{--}) a simetria será C_{2v} e os estados profundos serão três singlete, a_1 , b_1 e b_2 . Esta estrutura eletrônica está esquematizada na figura 4.1.

Também indicamos no esquema da figura 4.1, que a introdução de um segundo elétron, como no caso dos estados de carga V° e V^{--} , nos níveis profundos das vacâncias, resulta na preservação da simetria do estado de carga “anterior”, porém com uma forte relaxação estrutural que conduz a uma diminuição da energia total, superando assim a repulsão Coulombiana entre os elétrons dos níveis localizados. Em razão disto, é energeticamente favorável ao estado de carga mudar diretamente de V^{++} para V° , e diretamente de V° para V^{--} . Este é o famoso efeito de U-negatividade associada à vacância em silício¹ que foi,

¹A U-negatividade é uma característica do tipo de acoplamento elétron-rede em alguns sistemas em

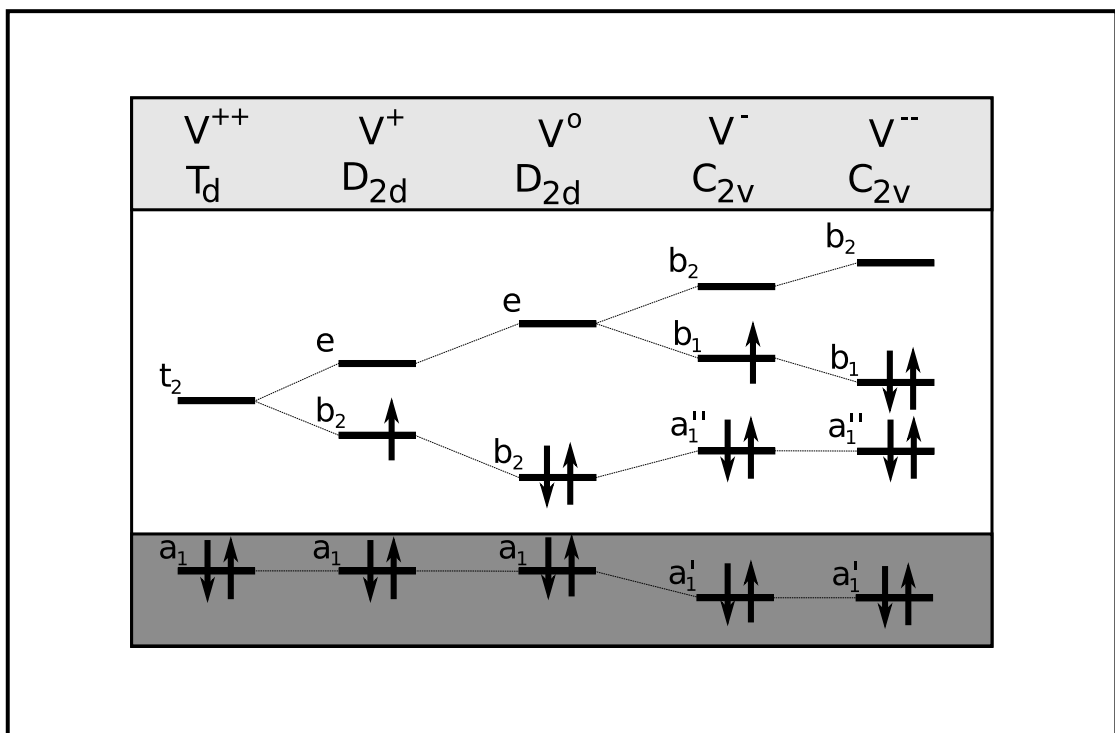


Figura 4.1: Nesta figura apresentamos um esquema para estrutura eletrônica das vacâncias em bulk de silício. Indicamos, para cada estado de carga, a simetria do defeito relaxado, os níveis de defeito com suas respectivas simetrias e ocupações eletrônicas, e as quebras de simetria associadas às distorções Jahn-Teller.

inicialmente, prevista por Baraff *et al.*[63] e experimentalmente confirmada por Watkins e Troxel[64]. Contudo, precisamos salientar que a simetria C_{2v} dos estados negativos e a existência do nível de U-negatividade (V° , V^{--}) ainda é um ponto bastante controverso nos trabalhos de vacâncias em bulk de silício[60].

Direcionando nossas discussões para o caso da interação das vacâncias com o caroço das discordâncias parciais em silício, devemos lembrar dois pontos: (1) vacâncias são parte do mecanismo da transição entre as discordâncias do grupo glide para as do grupo shuffle e, por isso, o entendimento da interação discordância-vacância é um elemento importante na discussão sobre a competição entre estes dois grupos[10]; (2) a interação entre as discordâncias cristalinas em semicondutores e defeitos pontuais nativos leva a profundas alterações na estrutura eletrônica de ambos, de modo a tornar bastante difícil a separação entre as componentes de discordância pura e a de defeito pontual isolado para as propriedades óptico-eletrônicas destes materiais[5]. São exatamente estes pontos a motivação deste trabalho. Buscamos então: (1) estabelecer elementos que contribuam para o esclarecimento dos efeitos do acoplamento vacância-discordância, e (2) propor uma forma de visualizar uma assinatura do que é estado de discordância e do que é estado de vacância, quando estivermos diante de uma sistema acoplando estes dois defeitos.

4.3 Representação dos Sítios do Caroço

Para representar as estruturas de caroço de forma precisa, iremos utilizar a notação devida a Bennetto *et al.*[13], que consiste em associar rótulos aos caroços das discordâncias parciais a 90° . As figuras 4.2(a) e 4.2(b) mostram os principais átomos dos caroços SP e DP, respectivamente, e na figura 4.2(c) o caroço DP é simplificado substituindo-se os átomos mais centrais do caroço por linhas pontilhadas, indicando a conexão entre os seus segundos vizinhos. Os rótulos serão letras minúsculas associadas a estas linhas que in-

matéria condensada[61], ou seja, não são exclusivas às vacâncias em silício, podem inclusive ser detectadas em alguns polímeros[62].

dicam a seqüência de direções, no plano do papel, por elas seguidas partindo dos sítios em preto e branco: “u” e “n” indicam “subir” e “descer”, enquanto “d”, “q”, “p” e “b” indicam “subir-direita”, “descer-direita”, “descer-esquerda” e “subir-esquerda”, respectivamente². Assim, a estrutura da figura 4.2(b) será denominada de “... upnbupnb ...”, enquanto que a da figura 4.2(a), de “... nbnb ... ”

Precisamos fazer uma pequena ampliação nesta notação para a representação dos sítios dentro do caroço das discordâncias. Cada rótulo apresentado nesta notação está associado a um conjunto de três átomos, sendo assim, para indicar especificamente cada átomo de caroço iremos introduzir sub-rótulos da seguinte forma: o átomo mais central do caroço receberá o subrótulo “o”; o seu primeiro vizinho pertencente ao plano de deslizamento receberá o subrótulo “1”; e o não pertencente ao plano de deslizamento receberá o subrótulo “2”. Portanto, designaremos cada sítios atômico por um rótulo acompanhado de um subrótulo, por exemplo, n_o , d_1 e q_2 . Na figura 4.3 aplicamos nossa nomenclatura aos átomos dos caroços SP e DP. Utilizaremos esta notação também para os sítios vacantes, ou seja, se o átomo removido for o u_o o sítio vacante será chamado de u_o , mesmo depois de sofrer relaxação estrutural.

Para os demais sítios tratados neste projeto utilizaremos o mesmo estilo da notação descrita acima, porém sem uma relação direta com a notação de Bennetto *et al.* Por exemplo, os segundos vizinhos dos átomos do caroço central no plano de deslizamento serão rotulados por “x” quando pertencerem à região relativa à falha de empilhamento, e por “y” quando não pertencerem. Como estes átomos fazem a composição dos anéis pentagonais e de heptagonais característicos das parciais a 90° DP, os subrótulos utilizados serão “5” e “7”, ou seja, estes sítios serão denominados por x_5 , x_7 , y_5 e y_7 . Os primeiros vizinhos destes sítios fora da região do caroço da discordância, que também são os terceiro vizinhos do caroço central no plano de deslizamento, serão indicados por X_5 , X_7 , Y_5 e Y_7 , e serão os sítios mais afastados da linha de discordância a serem considerados neste trabalho.

²A escolha das letras é referente à posição das suas hastes tipográfica.

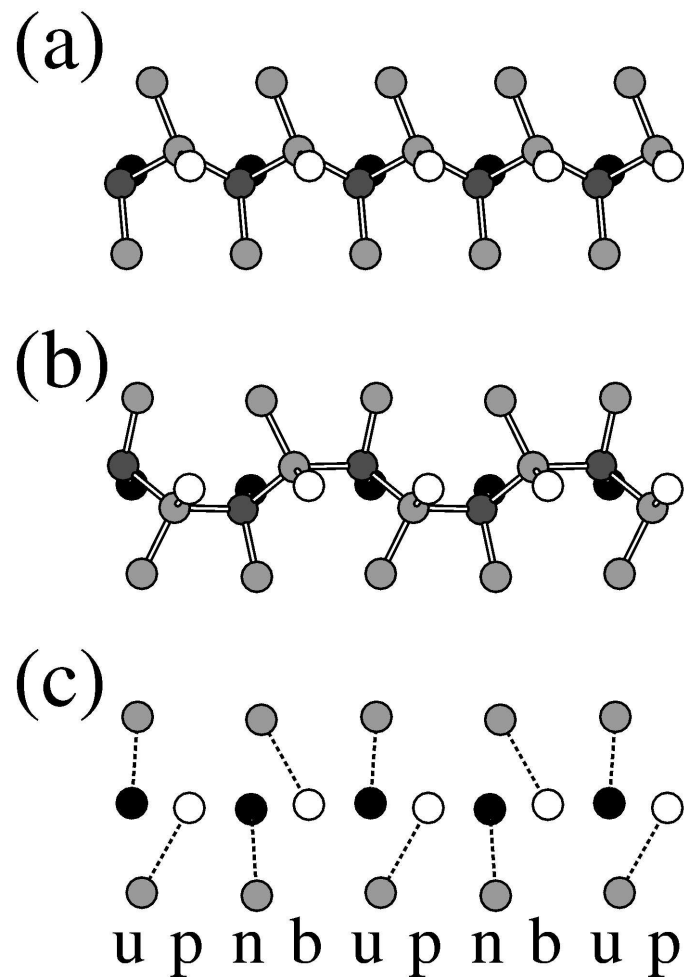
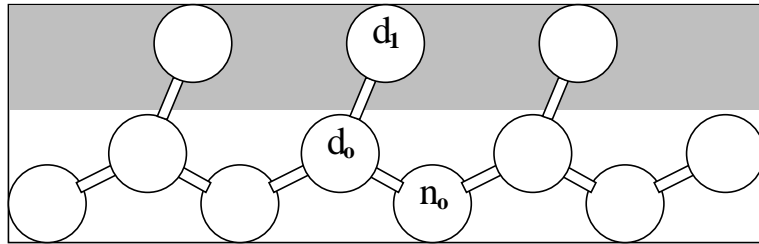


Figura 4.2: Notação de Bennetto et al. para o caroço das discordâncias cristalinas a 90° [13]: “(a) Vista, de cima do plano de deslizamento $(1\bar{1}1)$, da estrutura SP com a representação apenas dos átomos do caroço e de seus vizinhos, a noção de profundidade em relação ao plano da página é dado em tons de cinza, o sítios mais altos são os brancos e os mais profundos são os preto. (b) Mesma vista da estrutura DP. (c) Representação esquemática de (b), na qual os átomos do caroço foram removidos, e a conexão de segundos-vizinhos entre os átomos restantes é mostrada em pontilhados. A notação simbólica correspondente é mostrada (veja o texto).”

Caroço SP



Caroço DP

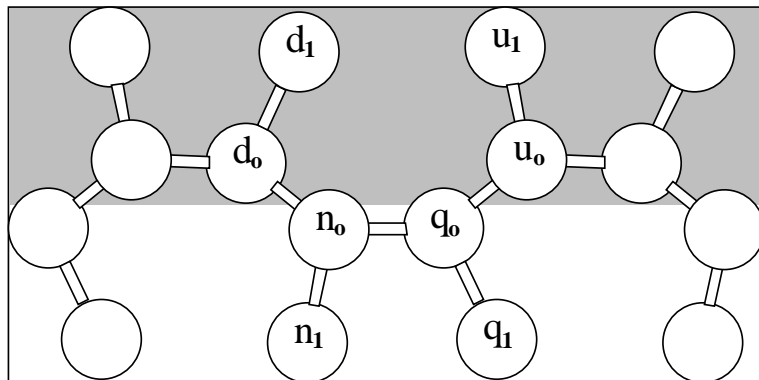


Figura 4.3: Estrutura de caroço das discordâncias cristalinas parciais a 90° com indicação de seus átomos mais centrais. Em ambas as geometrias a região da falha de empilhamento está acima da linha de discordância, portanto, os sítios que sofrem maior influência deste defeito planar são d_1 na SP e d_0 e u_0 e na DP. Na estrutura SP as ligações d_0 - d_1 acontecem entre átomos da mesma subrede, já na estrutura DP estas ligações são as q_0 - q_1 e d_0 - d_1 . O plano do papel é o plano $\{111\}$, o plano de deslizamento desta discordância.

No caso dos segundos vizinhos do caroço central fora do plano de deslizamento, utilizaremos o rótulo “z”. Para estabelecer o sub-rótulo precisaremos falar sobre as regiões de tensão e de compressão das discordâncias cristalinas. Estas regiões são facilmente entendidas a partir da imagem que temos das discordâncias como sendo a linha limítrofe de um semi-plano introduzido (ou retirado) numa estrutura cristalina perfeita. Teremos, portanto, duas regiões com diferentes números de planos cristalinos separadas pelo plano de deslizamento. A região com o maior número de planos é a zona de compressão, enquanto que a região com o menor número é a zona de tensão[4]. Desta forma, se o sítio “z” estiver na zona de tensão receberá o subrótulo “t”, se estiver na zona de compressão receberá o subrótulo “c”, ou seja, estes sítios são denominados por z_t e z_c .

4.4 Descrição das Geometrias Utilizadas

Um motivo mais técnico para esta bateria inicial de cálculos é a identificação de uma geometria que seja ao mesmo tempo tratável por uma metodologia DFT e razoavelmente convergida com o tamanho. Portanto, ao lado dos estudos da energética de formação das vacâncias iremos sempre executar cálculos de convergência. Por isso, para simular vacâncias e discordâncias em uma mesma supercélula partiremos de três slabs de camada dupla no estilo das usadas no último capítulo, porém desta vez, afim de minimizar a interação entre as imagens periódicas das vacâncias, teremos que multiplicá-las por mais do que dois períodos de cristal perfeito. As slabs que usaremos para gerar as supercélulas possuem 48, 64 e 80 átomos e são produzidas a partir da slab de 96 átomos, já descrita anteriormente, com a retirada, respectivamente, de 3, 2 e 1 linhas de 16 átomos paralelas a direção $[11\bar{2}]$ (figura 4.4). A retirada destas linhas na supercélula representa a variação da distância entre o dipolo de discordâncias cristalinas e suas imagens periódicas (e conseqüentemente entre as vacâncias e suas imagens), na direção $[111]$, de 3 (slab de 48 átomos) a 5 (slab de 80 átomos) planos cristalinos.

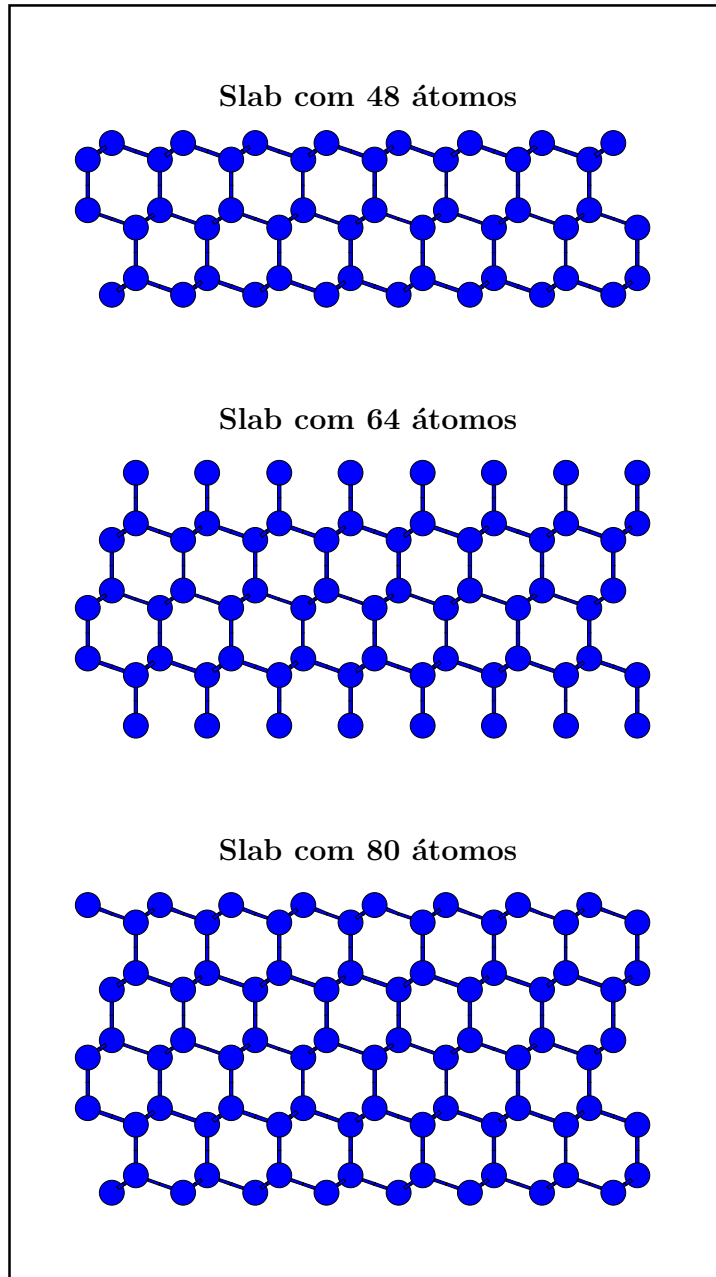


Figura 4.4: Slabs utilizadas para produzir as supercélulas que foram usadas nos cálculos sobre a interação entre discordâncias cristalinas parciais a 90° e vacâncias em silício. O tamanho das slabs (número de átomos) está indicado.

Trabalhos rigorosos sobre a convergência de cálculos de vacâncias em silício[65, 66] mostram que quando passamos de uma supercélula com simetria cúbica simples (SC) com 64 átomos para uma com simetria cúbica de face centrada (FCC) com 128 átomos, a determinação de diversos efeitos associados ao acoplamento eletrônico destes defeitos não são significativamente melhorados, ao contrário do que acontece quando utilizamos uma supercélula SC com 216 átomos. A distância entre as imagens periódicas nestas células são, respectivamente, 10,9 Å, 15,3 Å e 16,3 Å, ou seja, apesar de na primeira comparação a distância entre as vacâncias aumentar muito mais do que na segunda, $\Delta_{64-128} = 4,6$ Å e $\Delta_{128-216} = 0,8$ Å, o que percebemos é que a melhoria dos resultados só será sensível para o último tamanho de supercélula.

Para entender o motivo desta convergência aparentemente não possuir uma relação direta com o afastamento entre suas imagens periódicas, devemos observar que as vacâncias em semicondutores possuem um maior acoplamento eletrônico nas direções $\{110\}$, as chamadas correntes em zig-zag³. Portanto, quando afastarmos (ou aproximarmos) estes defeitos seguindo uma destas direções teremos variações muito mais significativas em suas propriedades físicas do que quando este afastamento (ou aproximação) se der em outras direções. Como na direção $[110]$ a célula SC com 64 átomos possui uma imagem periódica segundo vizinha com a mesma separação das imagens periódicas primeiro vizinhas da célula FCC com 128 átomos (15,3 Å), a convergência entre estas duas geometrias não é significativamente alterada. Já nas células SC com 216 átomos ela é drasticamente melhorada uma vez que a menor separação entre imagens nesta direção é aumentada de um sítio cristalino.

Vamos discutir agora as principais direções nas supercélulas que serão utilizadas em nossos cálculos, iniciando pela que possuem maiores dimensões nas slabs originais. Na direção $[11\bar{2}]$ a separação entre as imagens é de 26,6 Å, portanto, podemos assegurar que o acoplamento eletrônico entre vacâncias será muito pouco relevante. A direção $[111]$

³Na verdade, existe uma correlação eletrônica muito forte ao longo desta direção que é importante na determinação de várias propriedades físicas[67].

possui dimensão variando de 9,4 a 13,7 Å, ou seja, para as três slabs usadas para gerar as supercélulas, os valores das separações entre imagens são menores do que na supercélula SC com 216 átomos. Logo, apesar desta não ser uma direção de corrente em zig-zag, teremos que considerar efeitos de interação entre vacâncias no estudo da convergência nesta direção.

Por fim, como na direção [110], que é uma corrente em zig-zag, a separação entre imagens é de apenas 3,8 Å, para que possamos simular sistemas onde as vacâncias estão razoavelmente isoladas, as supercélulas serão geradas através da multiplicação das slabs nesta direção⁴ por 4 e por 6. No primeiro caso, teremos supercélulas com dimensão de 15,3 Å na direção [110], e no segundo caso, a dimensão será de 23,0 Å. Desta forma, trabalharemos com sistemas com diferentes número de sítios de corrente em zig-zag entre duas imagens consecutivas e poderemos, assim, checar se o acoplamento entre a vacância e o caroço das discordâncias é capaz de diminuir a interação entre a vacância e sua imagem periódica nesta direção. O fato de termos escolhidos valores pares para a multiplicação das slabs está associado a facilidade para se construir estruturas de período duplo nas supercélulas produzidas.

4.5 Discordâncias × Vacâncias Neutras: Tratamento DMTB

A diferença entre as energias totais de um sistema com uma vacância nas proximidades do caroço de uma discordância cristalina e de outro com uma vacância em um sítio bulk nos dá uma primeira idéia da influência das discordâncias na energética de formação destes defeitos pontuais. Por isso, iniciaremos este projeto efetuando cálculos de energia total para diversos sítios vacantes ao redor do caroço de uma parcial DP a 90°. Neste primeiros cálculos usaremos o método DMTB que, por ser menos custoso do ponto de

⁴Que é exatamente a direção da linha de discordância.

vista computacional, nos permitirá a análise de um número relativamente grande de sítios vacantes em um tempo de processamento razoável. Este método foi implementado com a parametrização de hamiltoniano de Kwon[32], e os raios de corte usados foram 4,25 Å para os elementos do hamiltoniano e 7,35 Å para os elementos da matriz densidade.

Iremos agora apresentar os resultados que obtivemos para as diferenças entre energias totais citadas acima, que passará a ser representada por $\Delta E^{(vac)}$ e representa o ganho energético na formação da vacância por influência da presença da discordância cristalina⁵. O processo de difusão das vacâncias pela matriz cristalina é diretamente associado a esta grandeza, uma vez que estes defeitos sempre procurarão os sítios onde o valor de $\Delta E^{(vac)}$ seja positivo e de maior módulo, e evitarão os sítios onde este valor é negativo. No caso deste trabalho, podemos afirmar que quando maior o valor de $\Delta E^{(vac)}$ maior o acoplamento vacância-discordância. Desta forma, ao determinarmos o valor desta grandeza para um número significativo de sítios estaremos construindo um mapa para a difusão das vacâncias pela rede cristalina.

Na figura 4.5 podemos perceber que para a maioria dos sítios estudados, e sobretudo para os mais próximos do caroço da discordância, os resultados obtidos com as geometrias baseadas na slab com 48 átomos não apresentam valores suficientemente convergidos, provavelmente em decorrência de uma forte interação entre as imagens periódicas das discordâncias e das vacâncias na direção [111] (menor distância entre as imagens). Em contrapartida, para a maioria dos sítios estudados, os resultados com as geometrias baseadas nas slabs de 64 e 80 átomos estão dentro de uma precisão numérica razoável, em torno de 0,1 eV, o que indica a convergência com o tamanho da supercélula na direção [111]. Pode-se ainda observar que para quase todos os sítios principais do caroço a interação vacância-discordância é preponderante sobre a interação entre as imagens das vacâncias na direção de corrente em zig-zag aferida pela comparação entre os resultados obtidos para as slabs “×4” e “×6”. Desta forma, podemos afirmar que o acoplamento

⁵Poderíamos pensar nesta grandeza como sendo a energia de segregação, contudo este termo é reservado a impurezas e não a defeitos nativos.

discordância-vacância diminui o forte acoplamento vacância-vacância nas direções $\{111\}$ discutido anteriormente.

Vamos focar nossa atenção nos melhores resultados produzidos por nossos cálculos, os com a supercélula gerada pela slab com 80 átomos multiplicada 6 vezes na direção da linha de discordância, figura 4.6. Nossa primeira conclusão é a de que os átomos do caroço central formam o conjunto de sítios preferenciais para a formação das vacâncias, com ganho energético que varia entre 1,0 e 1,5 eV, seguidos por seus primeiros vizinhos fora do plano de deslizamento, com ganho energético de 0,5 a 0,8 eV. No caso dos primeiros vizinhos que estão no plano de deslizamento praticamente não há ganho energético para a formação das vacâncias. Com estes resultados podemos formar uma primeira imagem de como pode ser o processo de difusão das vacâncias nas proximidades da linha de discordância: As vacâncias procurariam chegar aos sítios do caroço central pelas direções perpendiculares ao plano de deslizamento, evitando assim passar pelos sítios primeiros vizinhos localizados neste plano. É claro que para se ter uma visão completa deste processo de difusão precisaríamos calcular as barreiras de migração durante os possíveis caminhos, o que não definimos como objetivo deste trabalho.

Quando olhamos para os resultados obtidos para os sítios z_t e z_c confirmamos a expectativa de que as vacâncias seriam fortemente atraídas pela zona de compressão, uma vez que lá elas entrariam como um aliviador do strain compressivo produzido pela discordância. Em contrapartida, seria repelida da zona de tensão onde elas aumentam o volume médio ocupado por cada átomo, provocando um alongamento das suas ligações químicas. O inverso deste comportamento é esperado para os auto-interstícios. A função principal dos resultados que obtivemos para os demais sítios no plano de deslizamento é o estabelecimento de uma escala para $\Delta E^{(vac)}$. Como nestes sítios a variação desta grandeza esta entre $-0,1$ e $0,5$ eV, consideraremos esta a variação padrão do ganho energético para formação de uma vacância nas proximidades de uma linha de discordância, de tal forma que podemos dizer que as vacâncias são fortemente atraídas para os sítios do caroço central.

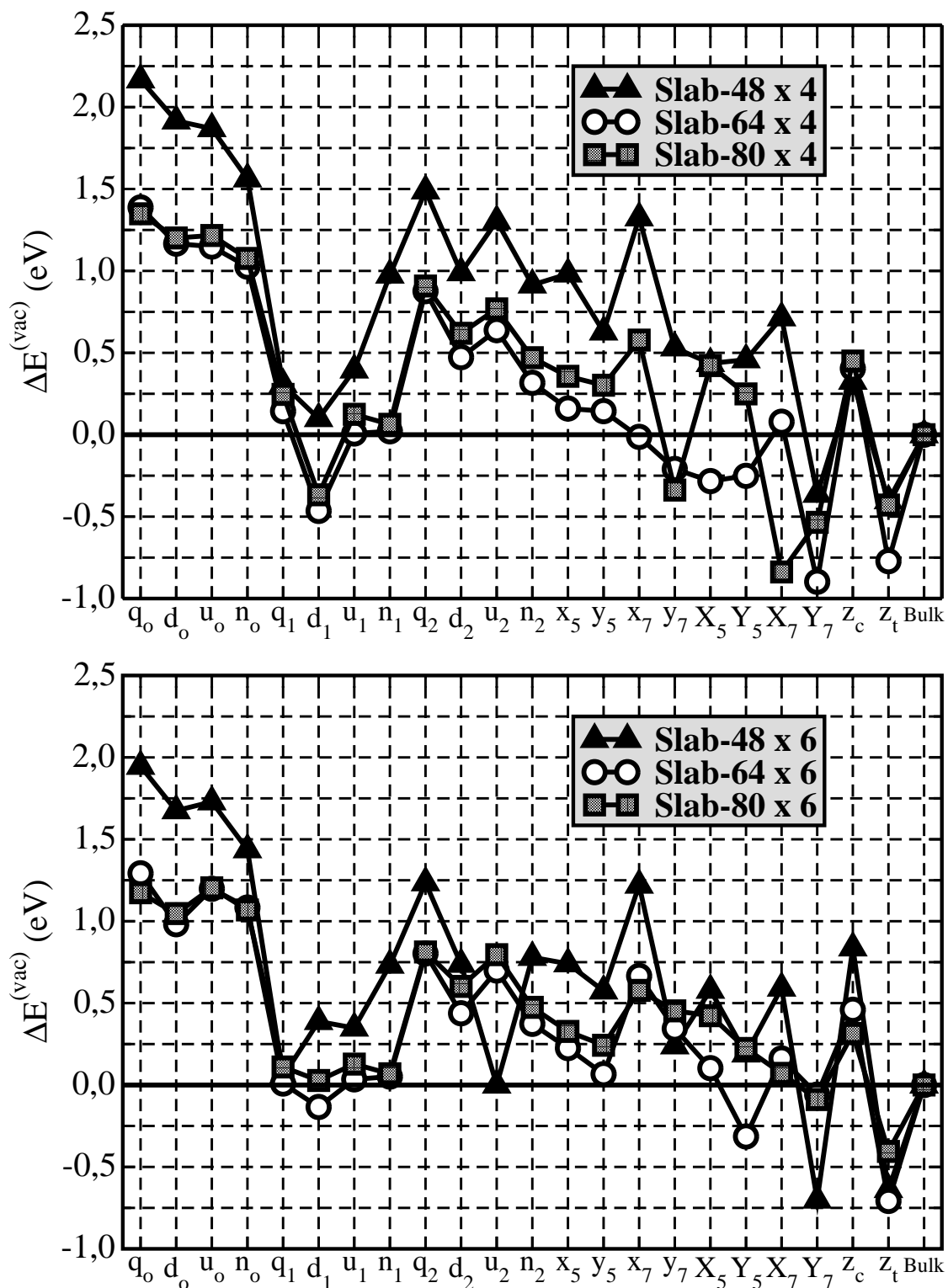


Figura 4.5: Resultados DMTB da interação vacância-discordância para as slabs “x 4” e “x 6” períodos de bulk. $\Delta E^{(vac)}$ representa o ganho energético para a formação das vacâncias por efeito da discordância.

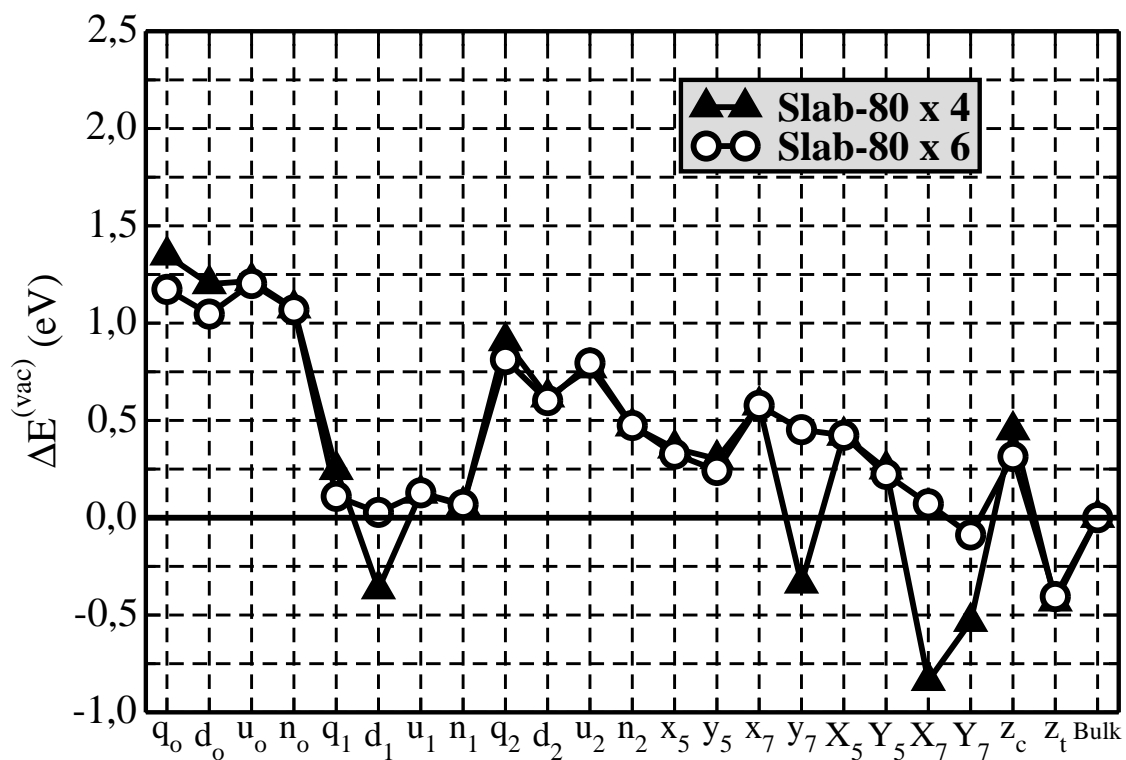


Figura 4.6: Resultados DMTB da interação vacância-discordância para as slabs com 80 átomos “× 4” e “× 6” períodos de bulk. $\Delta E^{(vac)}$ representa o ganho energético para a formação das vacâncias por efeito da discordância.

4.6 Discordâncias \times Vacâncias Carregadas: Tratamento DFT

Na seção anterior fizemos um estudo amplo dos efeitos de interação entre as vacâncias e o caroço DP das parciais a 90° em silício. Contudo, como todos os resultados apresentados foram executados em sistemas neutros, deixamos de fora das discussões os efeitos associados à variação do nível de Fermi pelo gap do material. Nesta seção, iremos apresentar o comportamento da interação vacância-discordância em sistemas carregados, simulando da mesma forma como no último capítulo, a variação do tipo de dopagem da matriz cristalina. Para a execução dos cálculos desta seção iremos utilizar uma metodologia de primeiros princípios que, em decorrência de seu grande custo computacional, limitará nossos estudos a alguns poucos sítios e a apenas um tamanho de supercélula.

O esquema de cálculo utilizado aqui é muito semelhante ao descrito no capítulo anterior, ou seja, um tratamento DFT numa base de ondas planas com raio de corte de 165 eV, a aproximação de gradiente generalizado devida a Perdew, Burke e Ernzerhof (GGA/PBE)[31] para o funcional de troca e correlação, o pseudopotencial com conservação de norma devido a Troullier e Martin[28] para a representação dos elétrons do caroço atômico, e as tolerâncias de $1,5 \times 10^{-2}$ meV e de $0,25$ meV/Å para a energia total por átomo e para a força máxima sobre os átomos do sistema, respectivamente. A diferença entre o esquema de cálculo atual e o utilizado no capítulo anterior está na escolha do grid de pontos-K. Como estamos lidando com supercélulas grandes, utilizamos apenas um ponto-k localizado na posição $(0, \frac{1}{2}, 0)$ em relação aos vetores de repetição da rede recíproca.

Os cálculos DMTB que apresentamos na seção anterior confirmam que, na estrutura de reconstrução DP, os sítios do caroço central são preferenciais para a formação das vacâncias, ou seja, nos sítios q_o , d_o , n_o e u_o o acoplamento vacância-discordância é mais significativo. No caso da estrutura de reconstrução SP, o caroço central será formado pelos

dois átomos envolvidos nas ligações com maior distorção ao longo da linha de discordância, os quais são denominados d_0 e d_1 , ou q_0 e q_1 dependendo da orientação da inclinação destas ligações. Não há motivos para não esperarmos que estes sejam os sítios com maior acoplamento vacância-discordância para este modelo de caroço. Por estes motivos, nossos cálculos DFT serão realizados apenas sobre os sítios do caroço central das estruturas de reconstrução de caroço DP e SP⁶ propostas para as discordâncias parciais a 90° em silício. Pelo que já foi relatado sobre a convergência dos resultados DMTB com tamanho das supercélulas, escolhemos a geometria baseada na slab com 64 átomos multiplica 4 vezes na direção da linha de discordância para a simulações dos sistemas aqui estudados.

Os primeiros cálculos que apresentaremos têm o objetivo de testar as modelagens teóricas usadas nos tratamentos DMTB e DFT. Na figura 4.7 apresentamos os valores de $\Delta E^{(vac)}$ para os sítios do caroço central da estrutura DP em sistemas neutros. O tratamento DFT produz um alargamento da faixa de variação para os valores da diferença de energia em estudo que passa a estar entre 0,8 eV e 1,6 eV. Outro resultado importante deste tratamento é que os sítios que diferem entre si apenas pela proximidade com a falha de empilhamento possuem aproximadamente os mesmos valores para o $\Delta E^{(vac)}$. Apesar destas considerações, os resultados obtidos pelas duas metodologias estão em bom alinhamento quantitativo, o que nos garante uma boa confiabilidade nos resultados apresentados neste capítulo, tanto pela metodologia semi-empírica, com pela de primeiros princípios.

Quando tratamos de sistemas carregados, como foi o caso do trabalho apresentado no capítulo anterior, precisamos direcionar nossas análises à energia de formação, considerando a posição do nível de Fermi e levantando a curva de estabilidade, de tal forma que a influência do tipo de dopagem do material fica bem evidente. Este tratamento será apresentado mais adiante. Por hora iremos considerar apenas os valores obtidos para $\Delta E^{(vac)}$ nos estados de carga possíveis para as vacâncias em bulk, que lembrando são: V^{--} , V^- , V^0 , V^+ e V^{++} . Nas figuras 4.8(a) e 4.8(b) apresentamos os resultados

⁶Só consideraremos os sítios “d” nesta estrutura.

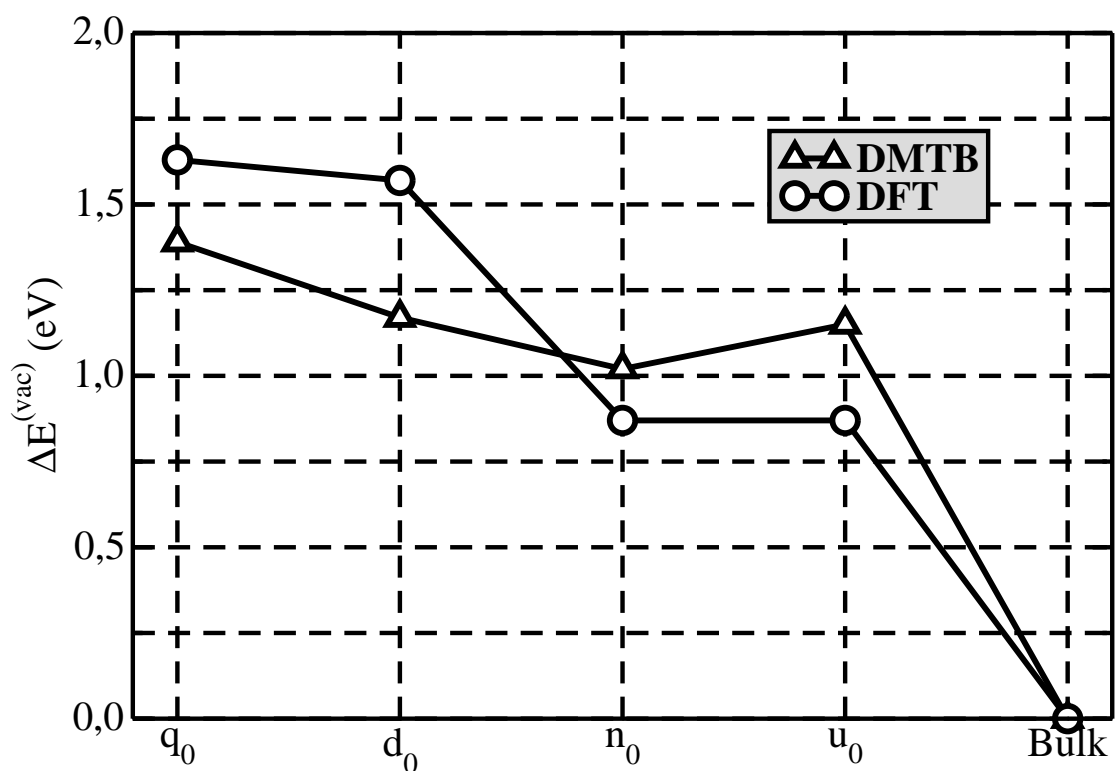


Figura 4.7: Comparação entre os cálculos DMTB e DFT da interação vacância-discordância em sistemas neutros. $\Delta E^{(vac)}$ representa o ganho energético para a formação das vacâncias por efeito da discordância. São considerados apenas os sítios do caroço central das discordâncias parciais a 90° DP.

obtidos para o caroço central das estruturas DP e SP, respectivamente. Estes resultados representam o ganho energético ao se formar uma vacância em um determinado estado de carga no caroço central, tendo como referência uma vacância formada no bulk com o mesmo estado de carga, ou, principalmente, se pensarmos em termos dos estados de carga das vacâncias como resposta ao estado de dopagem do cristal, estamos estimando o acoplamento vacância-discordância para específicos regimes de dopagem.

Na discordância livre de vacâncias com caroço DP, os átomos q_o e d_o participam de ligações químicas entre sítios pertencentes a mesma sub-camada, representadas por ligações entre átomos de mesma cor na figura 1.7 do primeiro capítulo, que são as ligações com maior distorção em relação ao bulk. No caso do caroço SP, os átomos equivalentes são d_o e d_1 . Nossos resultados para as vacâncias nestes sítios, que chamaremos de “sítios do grupo A”, mostram que os valores do acoplamento vacância-discordância são praticamente inalterados quando consideramos a variação entre os regimes de dopagem intrínseco e tipo-p, e diminui gradativamente quando a dopagem for tipo-n. Quando consideramos os sítios u_o e n_o do caroço DP, que pertencem a ligações químicas entre subredes diferentes, portanto, menos distorcidas, notamos que o acoplamento vacância-discordância praticamente não sofre alteração em relação ao regime de dopagem. Estes sítios não têm equivalentes no caroço SP e serão chamadas de “sítios do grupo B”.

Os resultados obtidos para as vacâncias nos sítios do grupo A estão em total consonância com o que foi apresentado e discutido no capítulo anterior sobre as discordâncias carregadas com estrutura de caroço reconstruído. Uma vez que a estrutura eletrônica das discordâncias é formada por uma faixa de valência ressonante e uma faixa de condução rasa, estes defeitos são essencialmente neutros nos regimes de dopagem intrínseco e tipo-p, e tornam-se negativos no regime tipo-n, sendo portanto razoável que alterações no acoplamento vacância-discordância só sejam observados quando o nível de Fermi estiver se aproximando do fundo da faixa de condução do bulk. Quando as vacâncias estiverem nos sítios do grupo B, uma alteração muito menos significativa no acoplamento vacância-discordância é observada com a variação dos estados de carga. Provavelmente, neste caso,

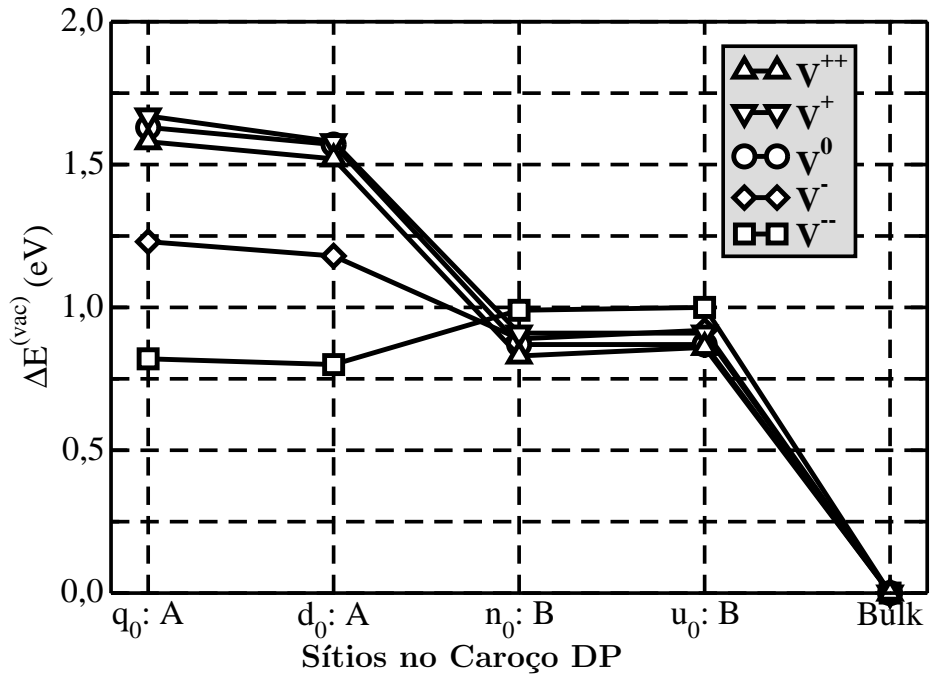
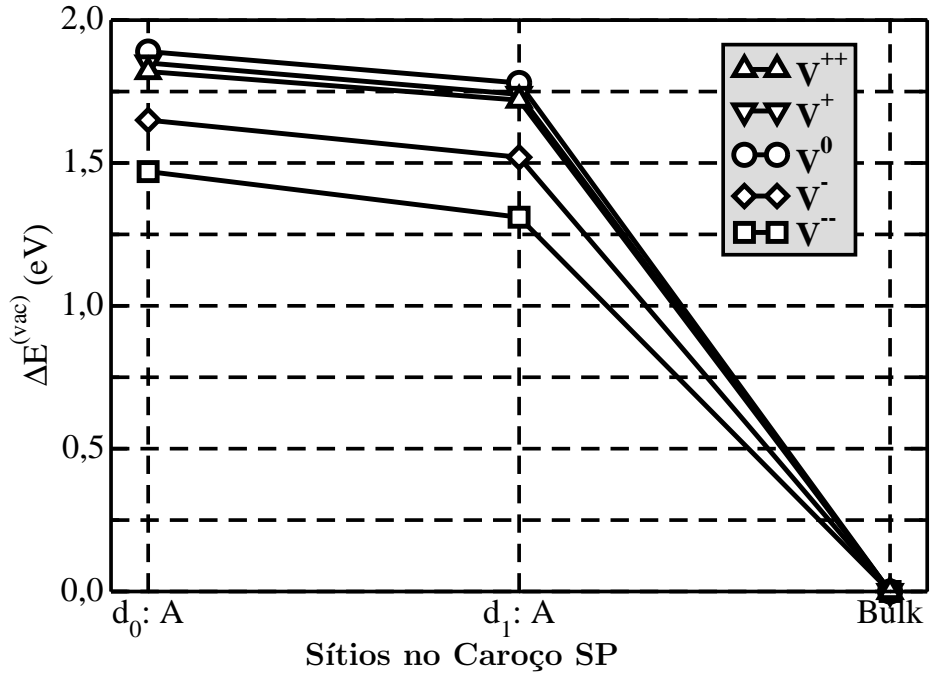


Figura 4.8: Resultados DFT para a interação vacância-discordância em sistemas carregados. $\Delta E^{(vac)}$ representa o ganho energético para a formação das vacâncias por efeito da discordância. São considerados os sítios do caroço central das discordâncias parciais a 90° SP e DP. A classificação dos sítios nos grupos “A” e “B” também está representada.

o acoplamento com a rede têm o efeito de “blindar” as interações eletrônicas entre estes dois tipos de defeitos.

As últimas observações que faremos sobre estes primeiros resultados dizem respeito à escala de grandeza de $\Delta E^{(vac)}$ entre cada modelo de caroço reconstruído para as vacâncias formadas nos sítios do grupo A. Os valores de $\Delta E^{(vac)}$ são sempre maiores para a estrutura de caroço SP, ou seja, o acoplamento vacância-discordância é maior quando o modelo de caroço for o SP do que quando for o DP, de tal forma que, para os estados de carga V^{++} , V^+ e V° a diferença de energia é 0,25 eV, para o estado de carga V^- é 0,38 eV e para o estado de carga V^{--} é 0,69 eV. Essa diferença adiciona mais um ingrediente para a discussão sobre a real estrutura de reconstrução de caroço das discordâncias cristalinas parciais a 90° , uma vez que estas estão sempre em contato com defeitos pontuais, nativos ou não.

Discutiremos agora as curvas de estabilidade para estes sistemas, construídas a partir da energia de formação das vacâncias. No caso das vacâncias em bulk no estado de carga Q , esta energia de formação em relação a posição do potencial químico eletrônico μ_e é dada pela expressão:

$$E_{form}^Q(\mu_e) = E_{vac}^Q - \frac{N-1}{N}E_{bulk} + Q(\mu_e + E_v), \quad (4.1)$$

onde E_{vac}^Q é a energia da supercélula com $N-1$ átomos que contém uma vacância carregada, e E_{bulk} é a energia da supercélula de bulk equivalente com N átomos. A justificativa para o segundo termo é o valor do potencial químico do silício, $\frac{E_{bulk}}{N}$. E_v é o topo da faixa de valência da matriz cristalina sobre o qual é estabelecido o valor de μ_e , $\mu_e + E_v$ marca a posição do nível de Fermi do sistema. Novamente, utilizaremos uma correção de potencial média para a determinação do E_v .

Depois de construída a curva de estabilidade, com o auxílio da equação acima, determinamos que a vacância em bulk neutra, segundo o nosso esquema de cálculo, possui energia de formação de 3,34 eV, e identificamos, quando fazemos o nível de Fermi va-

riar pelo gap do material, que os dois níveis de U-negatividade, (V^{++}, V°) e (V°, V^{--}) , são estáveis e se localizam, respectivamente, a 0,15 eV e 0,41 eV do topo da faixa de valência. Estes resultados comparam excelentemente com os apresentados em trabalhos anteriores[65, 66, 64]. Checamos, por fim, as simetrias das vacâncias relaxadas para cada estado de carga, e encontramos o mesmo comportamento que descrevemos na segunda seção deste capítulo: no estado de carga V^{++} a simetria é T_d ; nos estados de carga V^+ e V° a simetria é D_{2d} ; e nos estados de carga V^- e V^{--} a simetria é C_{2v} .

No caso das vacâncias em interação com a discordância, a célula de “bulk” passa a ser a célula com a discordância isolada, portanto, precisamos fazer uma alteração na expressão da energia de formação, que passará a ser determinado por:

$$E_{form}^Q(\mu_e) = E_{vac+disc}^Q - E_{disc} + \frac{E_{bulk}}{N} + Q(\mu_e + E_v), \quad (4.2)$$

onde, $E_{vac+disc}^Q$ é a energia da supercélula carregada com $N - 1$ átomos que contém uma vacância e uma discordância, e E_{disc} é a energia da supercélula equivalente com N átomos que contém apenas a discordância.

As curvas de estabilidade para as vacâncias no caroço SP são apresentadas na figura 4.9(a). Estas curvas mostram que não há nenhuma diferença qualitativa entre os dois sítios estudados. Em ambos a U-negatividade das vacâncias é preservada mesmo sobre a influência da discordância, mas acontece um alargamento da região de neutralidade de carga nestas curvas. O nível (V^{++}, V°) fica localizado em torno de 0,07 eV acima do E_v , ou seja, torna-se mais raso do que no caso da vacância em bulk. O nível (V°, V^{--}) também é deslocado, só que para cima, localizando-se em cerca de 0,58 eV acima do E_v , permanecendo profundo no gap. O valor da energia de formação da vacância neutra no caroço SP é de aproximadamente 0,89 eV.

Vamos comparar nossos resultados com os obtidos por Letho e Öberg [68] na identificação dos níveis profundos para este mesmo tipo de sistema⁷. Estes autores registraram,

⁷Neste trabalho foi considerado apenas a estrutura de caroço SP.

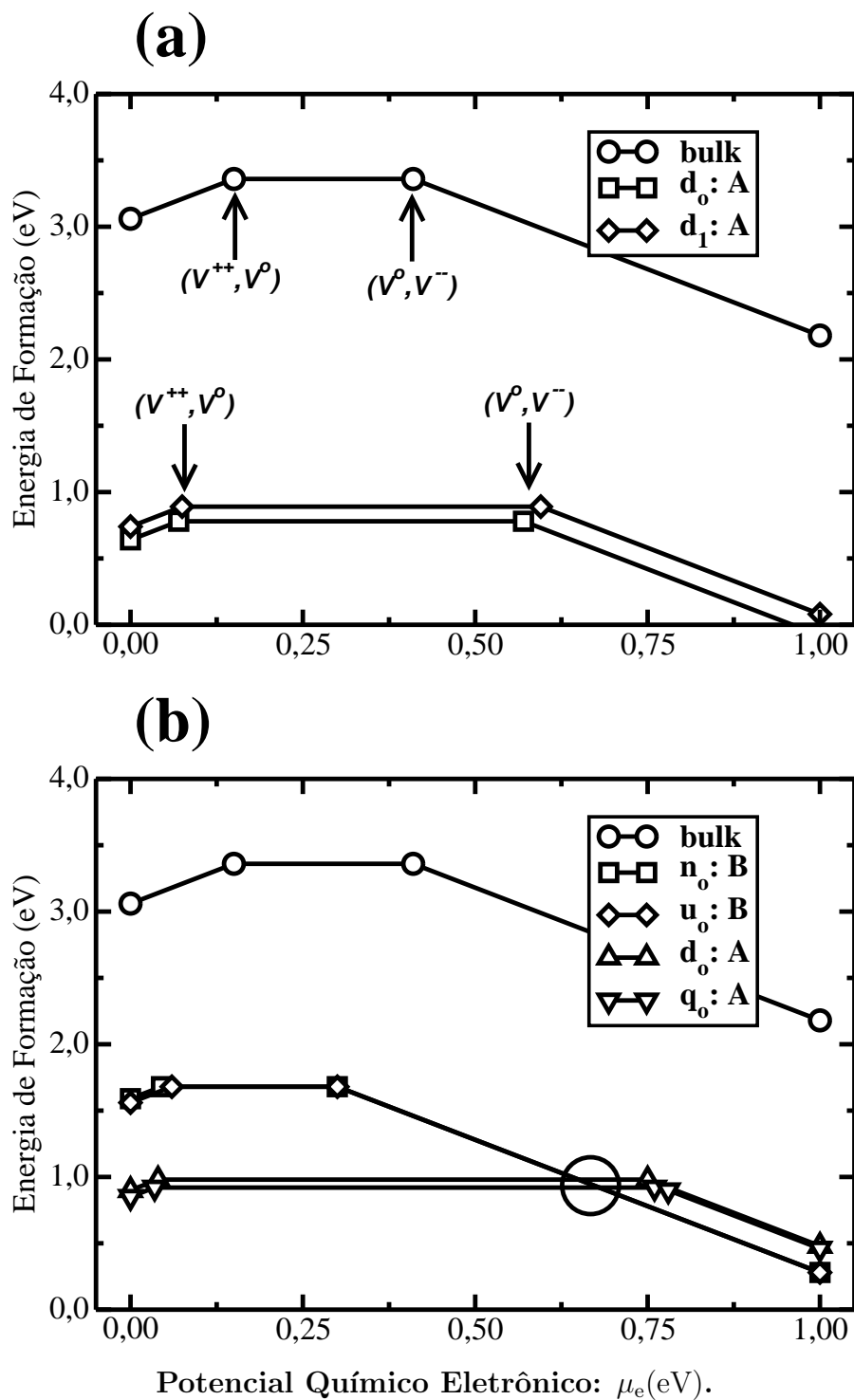


Figura 4.9: Curvas de estabilidade das vacâncias no caroço central das discordâncias cristalinas a 90° (a) SP e (b) DP. São indicados os dois níveis de U-negatividade em (a) e a transição estrutural induzida por carga em (b). A classificação dos sítios nos grupos “A” e “B” também está representada.

que sobre a influência das discordâncias, os estados localizados das vacâncias migram para regiões próximas as faixas de bulk, “limpando” o gap da matriz cristalina. Para o nível de ionização U-negativo (V^{++}, V°), que nossos cálculos produzem, esta imagem de gap limpo, ou seja, de vacâncias eletricamente inativas, é confirmado. Porém, em relação ao nível profundo (V°, V^{--}) esta imagem falha.

As ligações pendentes das vacâncias são reconstruídas, porém, em decorrência da quebra de simetria na região do caroço, esta reconstrução não será acompanhada do estabelecimento de uma simetria de grupo, ou seja, as vacâncias nos caroços das discordâncias são assimétricas. Letho e Öberg utilizaram esta propriedade para justificar os seus resultados, contudo a estabilidade do segundo nível de U-negatividade indica que o acoplamento elétron-rede nos sítios vacantes que estamos discutindo é suficientemente forte para “compensar” a assimetria local, deixando as vacâncias eletricamente ativas mesmo quando formadas no caroço das discordâncias SP em silício.

No caso do caroço DP, figura 4.9(b), o comportamento das curvas de estabilidade é dependente do grupo de sítios em que as vacâncias são formadas. No caso dos sítios do grupo A, o alargamento da região de neutralidade de carga é bastante pronunciado. O primeiro nível de U-negatividade, (V^{++}, V°), ainda é preservado mais torna-se muito raso, ficando apenas a 0,03 eV acima do E_v . Já o segundo nível de U-negatividade, (V°, V^{--}), apesar de se manter profundo no gap, localizando-se a 0,76 eV acima do E_v , torna-se marginal, uma vez a reta relativa ao estado de carga V^- passa pelo (ou muito próxima ao) ponto que o define⁸. O valor da energia de formação da vacância neutra num sítio A do caroço DP é de aproximadamente 0,94 eV.

Quando consideramos os sítios do grupo B, não percebemos nem um alargamento, nem um estreitamento da região de neutralidade de carga. Na verdade é como se ela fosse globalmente deslocada em direção à faixa de valência, com a preservação dos níveis de U-negatividade. O nível (V^{++}, V°) torna-se raso e fica a 0,04 eV acima do E_v , enquanto

⁸Visite a figura 3.4, no terceiro capítulo, para formar uma imagem do que acabamos de falar.

que o (V°, V^{--}) , que neste caso não é marginal, continua profundo a 0,30 eV acima do E_v . O valor da energia de formação da vacância neutra num sítio B do caroço DP é de aproximadamente 1,67 eV.

De maneira geral, as discordâncias cristalinas alargam a diferença entre os dois níveis de U-negatividade das vacâncias em silício, porem não os desestabiliza. Os níveis de ionização (V^{++}, V°) tornam-se bem raso para ambos os caroços considerados, provavelmente influenciados pelo fato da faixa de valência da discordância tornar-se ressonante à faixa de bulk em cristais sobre o regime de dopagem tipo- p . Para os níveis (V°, V^{--}) , comportamentos distintos são registrados para cada tipo de caroço considerado. No caroço SP estes níveis, apesar de subir em energia, permanecem profundos na região do meio-gap, ou seja, na região relativa ao regime de dopagem intrínseca. No caroço DP eles sairão desta região, localizando-se: em uma região de regime de dopagem tipo- n , no caso da vacância pertencer a um sítio do grupo A; ou em uma região intermediária entre os regimes de dopagem tipo- p e intrínseco.

A figura 4.9(b) revela, ainda, a existência de uma ponto de cruzamento entre as curvas de estabilidade das vacâncias do grupo A e as curvas de estabilidade das que pertencem ao grupo B. Este ponto, situado a 0,67 eV acima do E_v , pode indicar uma uma transição entre os sítios vacantes no caroço central das discordâncias DP em silício induzido por carga elétrica, ou seja:



Este resultado é muito interessante e precisa ser melhor explorado. Por exemplo, outros sítios em torno do caroço devem ser considerados para que se possa ter uma imagem mais completa da energética de formação das vacâncias carregadas nas proximidades das linhas de discordância⁹, provavelmente outras possíveis transições induzidas por carga seriam identificadas. Em seguida, seria necessário o cálculo das barreiras de ativação para

⁹O que na verdade é a continuação natural deste trabalho.

estas possíveis transições, com a dificuldade extra de que elas ocorrem com variação do estado de carga das vacâncias. Abrimos, então, um leque de possibilidades para trabalhos futuros.

Se voltarmos nossa atenção para a comparação entre os resultados obtidos para os dois modelos de caroço, percebemos que, enquanto no caroço SP as curvas de estabilidade não são degeneradas, possuindo uma diferença de energia de 0,13 eV para todos os estados de carga, no caroço DP esta degenerescência só é observadas para os sítios do grupo A com estado de carga neutro, e mesmo assim, a diferença de energia é de apenas 0,04 eV. Uma possível explicação para este resultado pode estar na interação entre as vacâncias e a falha de empilhamento intrínseca associada as discordâncias, uma vez que a diferenciação entre os sítios dentro de uma mesmo grupo está em sua proximidade com este defeitos planar, e são exatamente os mais próximos que têm a sua energia diminuída.

Cálculos sobre a energia de formação das vacâncias nas proximidades das falhas de empilhamento intrínsecas[69] indicam que o valor de ΔE^{vac} é de 0,23 eV, ou seja, dentro da ordem de grandeza das quebra de degenerescência que encontramos para as curvas de estabilidade. Vamos considerar os seguintes pontos:

- a região de falha de empilhamento em nossas supercélulas está entre o dipolo de discordâncias, e deve ser diferenciada da região de caroço;
- em uma visão ao longo da direção $\{110\}$, figura 1.9, percebemos que a região do caroço DP é maior do que a região do caroço SP; e
- os átomos do caroço central SP estão mais próximos da região da falha de empilhamento do que os átomos do caroço central DP, figura 1.7.

Baseados nestas considerações podemos afirmar que a falha de empilhamento possui maior interação sobre os átomos do caroço central SP, do que sobre os átomos do caroço central DP. De tal forma, que apesar desta interação ser suficiente para quebrar a degenerescência

entre as curvas de estabilidade das vacâncias no caroço SP, não será para as curvas de estabilidade das vacâncias no caroço DP. A interação entre as vacâncias e a falha de empilhamento é modificada pela interação entre as vacâncias e as discordâncias.

Capítulo 5

Conclusões

O primeiro aspecto das discordâncias cristalinas em silício tratado neste trabalho foi a influência de uma densidade de carga no caroço das parciais a 30° e 90° . Para isso, analisamos a influência do regime de dopagem da matriz cristalina, dado pela posição do potencial químico eletrônico (ou nível de Fermi) do sistema, na estabilidade relativa das diversas estruturas de caroço.

O modelo comumente aceito para a estrutura eletrônica das discordâncias neutras prevê uma faixa metálica profunda quando a estrutura de caroço for não reconstruída, e duas faixas rasas, uma de valência e outra de condução, quando o caroço for reconstruído. A primeira conclusão que nossos cálculos produziram foi que, sob efeito de carga elétrica, a estrutura eletrônica das discordâncias deve sofrer uma alteração em relação ao modelo proposto, uma vez que verificamos a não estabilização dos estados de carga positivos, bem como a estabilização dos estados de carga negativos para valores do nível de Fermi variando do meio do gap até fundo da faixa de condução. As faixas de energia das discordâncias respondem ao excesso de carga presente nos caroços, de tal forma que as faixas de valência dos caroços reconstruídos devam ser ressonantes na faixa de valência do bulk. Sob o regime de dopagem tipo- p , nem mesmo a faixa metálica do caroço não reconstruído QF das parciais a 90° , deixa de ser neutra.

Analisando a estabilidade relativa entre os modelos dos caroços das discordâncias (carregadas) constatamos que, no caso das parciais a 30° , nenhuma mudança “qualitativa” foi observada, ou seja, o caroço reconstruído de período duplo manteve-se o mais estável em todos os estados de carga considerados. Já no caso das parciais a 90° , estimamos uma alteração na estabilidade relativa que fez com que o caroço não reconstruído QF passasse a ser o mais estável, se comprado aos caroços SP e DP, quando o regime de dopagem da matriz cristalina for tipo- n .

Tendo em vista trabalhos teóricos anteriores que indicam uma anti-correlação entre reconstrução de caroço e mobilidade, as constatações, ambas em regime de dopagem tipo- n , da diminuição “quantitativa” na estabilidade relativa entre os caroços das parciais a 30° , e da maior estabilidade da estrutura QF nas parciais a 90° , indicam uma maior facilidade para a nucleação e propagação de kinks ao longo das linhas de discordâncias, sob este regime de dopagem. Isso se dá ou pelo enfraquecimento das ligações covalentes com a ocupação eletrônica da faixa anti-ligante de valência da discordância, ou pela eliminação destas ligação em decorrência da transição estrutural de modelos reconstruídos para um não reconstruído. Dessa forma, nossos cálculos indicam que as discordâncias são mais móveis sob o regime de dopagem tipo- n , do que sob os regimes intrínseco e tipo- p . Este resultado está em alinhamento com observações experimentais.

Defeitos pontuais intrínsecos e impurezas, ocorrendo no caroço das discordâncias em semicondutores, podem desempenhar papel importante nos processos de espalhamento e recombinação de portadores no caroço. Em vista disso, outro aspecto das discordâncias cristalinas em silício, tratado neste trabalho, foi a interação entre discordâncias e vacâncias. Inicialmente efetuamos cálculos semi-empíricos para o acoplamento vacância-discordância, em estado de carga neutro, considerando diversos sítios no, e em torno do, caroço DP das parciais a 90° . Também consideramos variações de tamanho das supercélulas utilizadas, o que nos deu alguma luz sobre o acoplamento vacância-vacância.

Este cálculos mostram que as vacâncias no caroço DP possuem um comportamento

fortemente dependente dos sítio em que são formadas. As vacâncias de maior acoplamento com as discordâncias são as formadas nos sítios mais centrais do caroço, seguidas das formadas nos sítios primeiro-vizinhos destes, mas que não pertencem ao plano de deslizamento. O comportamento das vacâncias dos sítios primeiro-vizinhos do caroço central que pertencem ao plano de deslizamento é muito interessante, uma vez que elas não apresentam ganho energético em sua energia de formação se comparadas aos sítios de bulk.

Fizemos, ainda, uma primeira análise de como é o comportamento das vacâncias formadas sob a influência das zonas de compressão e de tensão geradas pela discordância cristalina. No primeiro caso, o acoplamento é positivo e comparável aos resultados positivos obtidos na região do caroço, o que indica que as vacâncias nestes sítios funcionam como um aliviador do strain compressivo. No segundo caso, o acoplamento é negativo, ou seja, vacâncias não são atraídas para as zonas de tensão, onde aumentariam o volume médio ocupado por cada átomo.

Finalmente, os resultados sobre a convergência com o tamanho das supercélulas usadas para simular o sistema vacância-discordância, mostram que o forte acoplamento vacância-vacância ao longo da linha de corrente em zig-zag é drasticamente diminuído pelo acoplamento vacância-discordância.

Em seguida, consideramos, sob um tratamento por primeiros princípios, como o regime de dopagem da matriz cristalina influencia na interação vacância-discordância para os sítios do caroço central, e para as duas estruturas de caroço reconstruído propostas para as parciais a 90° : SP e DP. Nossos resultados indicam que o comportamento desta propriedade pode ser separado em dois grupos relativos ao fato de, na discordância livre de vacâncias, os sítios vacantes participarem (grupo A), ou não participarem (grupo B), de ligações químicas numa mesma sub-camada. Os sítios do grupo B são exclusivos do caroço DP.

Quando consideramos apenas o acoplamento vacância-discordância, determinamos

que a variação no estado de carga não afeta significativamente esta grandeza quando as vacâncias forem formadas nos sítios do grupo B. No caso das vacâncias formadas nos sítios do grupo A nos estados de carga positivos e neutro, ainda não percebemos alterações no seu acoplamento com as discordâncias, porém, para os estados de carga negativo e duplamente negativo, a energia de formação das vacâncias é diminuída. Provavelmente, o comportamento relatado para vacâncias do grupo A é reflexo do que podemos aferir para a característica da estrutura eletrônica das discordâncias carregadas. O acoplamento vacância-d discordância é mais pronunciado na estrutura de caroço SP.

Ao analisarmos as curvas de estabilidade das vacâncias no caroço SP, notamos que os níveis de ionização U-negativos, (V^{++}, V°) e (V°, V^{--}) , são preservados, porém a região de neutralidade de carga é alargada. No caroço DP, novamente registramos comportamentos bem distintos para as vacâncias dos sítios do grupo A e dos sítios do grupo B. No primeiro caso, percebemos quase o mesmo comportamento das vacâncias no caroço SP, manutenção dos níveis de U-negatividade com um alargamento da região de neutralidade de carga. As diferenças são que o alargamento é maior levando o primeiro nível de U-negatividade, (V^{++}, V°) , a se tornar raso, e o segundo nível de U-negatividade, (V°, V^{--}) , é apenas marginal.

No caso das curvas de estabilidade das vacâncias formadas nos sítios do grupo B (do caroço DP), os dois níveis de U-negatividade são novamente preservados, mas não notamos um alargamento da região de estabilidade de carga neutra. Na verdade, esta região é deslocada para próximo da faixa de valência da matriz cristalina. O efeito desde deslocamento sobre os níveis de U-negatividade é o de deixar o primeiro nível raso e o segundo nível abaixo do meio do gap.

Determinamos, por fim, uma possível transição ativada por carga elétrica entre as vacâncias, de um sítio A para um sítio B, no caroço DP: sob um potencial químico eletrônico de 0,67 eV, uma vacância neutra presente um sítio do grupo “capturaria” dois elétrons e passaria para um sítio do grupo B, agora sob o estado de carga duplamente

negativo.

Referências Bibliográficas

- [1] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, John Wiley & Sons CO, New York (1996).
- [2] J. P. Hirth e J. Lothe, *Theory of Dislocations*, Krieger Publishing Company, Malabar (1982).
- [3] L. B. Hansen *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 4444 (1995).
- [4] H. Alexander, *Dislocations in Solids*, Elsevier Science Publishers, Amsterdam (1986).
- [5] W. Schröter e H. Cerva, *Solid State Phenomena* **85**, 67 (2002).
- [6] W. A. Harrison, *Electronic Structure and the Properties of Solids: The Physics of the Chemical Bond*, W. H. Freeman and Company, San Francisco (1980).
- [7] N. W. Ashcroft e N. D. Mermin, *Solid State Physics*, Saunders College Publishing, New York (1976).
- [8] P. B. Hirsch, *Mater. Sci. Technol.* **1**, 666 (1985).
- [9] M. S. Duesbery e G. Y. Richardson, *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* **17**, 1 (1991).
- [10] J. F. Justo *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 2172 (2000).
- [11] R. Jones e S. Öberg, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 86 (1992).
- [12] J. R. K. Bigger *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 2224 (1992).
- [13] J. Bennetto, R. W. Nunes e D. Vanderbilt, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 245 (1997).

- [14] V. V. Bulatov *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 5042 (1997).
- [15] R. W. Nunes, J. Bennetto e D. Vanderbilt, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 1516 (1996).
- [16] T. Suzuki, S. Takuchi e H. Yoshinaga, *Dislocation Dynamics and Plasticity*, Springer-Verlag, New York (1989).
- [17] S. Öberg *et al.*, *Phys. Rev. B* **51**, 13138 (1995).
- [18] R. W. Nunes, J. Bennetto e D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* **57**, 10388 (1997).
- [19] R. W. Nunes e D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* **58**, 12563 (1998).
- [20] X. Blase *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 5780 (2000).
- [21] H. R. Kolar *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 4031 (1996).
- [22] P. E. Batson, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 4409 (1999).
- [23] W. Cai *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 3346 (2000).
- [24] G. Csányi, S. Ismail-Beigi e T. A. Arias, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 3984 (1998).
- [25] P. Hohenberg e W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).
- [26] W. Kohn e L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
- [27] R. M. Martin, *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods*, Cambridge University Press, Cambridge (2005).
- [28] N. Troullier e J. L. Martins, *Phys. Rev. B* **43**, 1993 (1991).
- [29] X. P. Li, R. W. Nunes e D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* **47**, 10891 (1993).
- [30] D. M. Ceperley e B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 567 (1980).
- [31] J. P. Perdew, K. Burke e M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [32] I. Kwon *et al.*, *Phys. Rev. B* **49**, 7242 (1994).

- [33] M. Levy e J. P. Perdew, *Phys. Rev. A* **26**, 1200 (1982).
- [34] E. Lieb, *Int. J. Quant. Chem.* **24**, 243 (1983).
- [35] D. M. Ceperley, *Phys. Rev. B* **18**, 3126 (1978).
- [36] A. Szabo, N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry*. Macmillan Publishing CO, San Diego (1982).
- [37] M. Fuchs e M. Scheffler, *Comp. Phys. Comm.* **119**, 67 (1999).
- [38] P. Ordejón, E. Artacho e J. M. Soler, *Phys. Rev. B* **53**, R10441 (1996).
- [39] P. W. Atkins e R. S. Friedman, *Molecular Quantum Mechanics*, Oxford University Press, Oxford (1997).
- [40] R. Saito, G. Dresselhaus e M. S. Dresselhaus, *Physical Properties of Carbon Nanotubes*, Imperial College Press, London (1998).
- [41] M. Tinkham, *Group Theory and Quantum Mechanics*, McGraw-Hill, San Francisco (1964).
- [42] R. McWeeney, *Rev. Mod. Phys.* **32**, 335 (1960).
- [43] M. Imai e K. Sumino, *Philos. Mag. A Phys. Cond. Matter* **47**, 599 (1983).
- [44] A. Antonelli, J. F. Justo e A. Fazzio, *J. Appl. Phys.* **91** 5892 (2002); I. Yonenaga, *J. Appl. Phys.* **84**, 4209 (1998).
- [45] J. R. Patel e L. R. Testardi, *Appl. Phys. Lett.* **30**, 3 (1977).
- [46] J. R. Patel, L. R. Testardi e P. E. Freeland, *Phys. Rev. B* **13**, 3548 (1976).
- [47] C. R. Miranda, R. W. Nunes e A. Antonelli, *Phys. Rev. B* **67**, 235201 (2003).
- [48] J. F. Justo e L. V. C. Assali, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 3630 (2001).
- [49] J. C. Phillips, *Phys. Rev.* **125**, 1931 (1962).

- [50] G. P. Kerker, *Physical Review B* **24**, 3468 (1981).
- [51] A. Garcia e J. E. Northrup, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 1131 (1995).
- [52] M. Staedele *et al.*, *Phys. Rev. B* **59**, 5441 (1999).
- [53] J. M. Ziman, *Principles of the Theory of Solids*, Cambridge University Press, Cambridge (1989).
- [54] K. Leung, A. F. Wright, and E. B. Stechel, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 2495 (1999).
- [55] V. V. Bulatov, S. Yip, e A. S. Argon, *Philos. Mag. A* **72**, 453 (1995).
- [56] V. Kveder *et al.*, *Applied Physics Letters* **84** 2106 (2004).
- [57] M. N. Gurusinghe e T. G. Andersson, *Phys. Rev. B* **67**, 235208 (2003).
- [58] M. Sprenger *et al.*, *Phys. Rev. B* **35**, 1566 (1987); G.A. Samara, *Phys. Rev. B* **39**, 12764 (1989); J. Mákinen *et al.*, *J. Phys.: Condens. Matter* **4**, 5137 (1992).
- [59] H. Seong e L. J. Lewis, *Phys. Rev. B* **53**, 9791 (1996); S. Ögut, H. Kim e J. R. Chelikowsky, *Phys. Rev. B* **56**, R11353 (1997).
- [60] G. D. Watkins, *Defects and Their Structure in Non-metallic Solids*, Plenum, New York (1976).
- [61] G. D. Watkins, *Phys. Solid State* **41**, 746 (1999).
- [62] K. Yoshino, *Physica C: Supercond.* **264**, 161 (1996).
- [63] G. A. Baraff *et al.*, *Phys. Rev. B* **21**, 5662 (1980).
- [64] G. D. Watkins e J. R. Troxell, *Phys. Rev. Lett* **44**, 593 (1980).
- [65] M. J. Puska *et al.*, *Phys. Rev. B* **58**, 1318 (1998).
- [66] M. I. J. Probert e M. C. Payne, *Phys. Rev. B* **67**, 75204 (2003).
- [67] C. Z. Wang, C. T. Chan e K. M. Ho, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 189 (1991).

[68] N. Letho e S. Öberg, *Phys. Rev. B* **56**, R12706 (1997).

[69] A. Antonelli, J. F. Justo e A. Fazzio, *Phys. Rev. B* **60**, 4711 (1999).