

**Estudo das Estruturas de discordâncias
cristalinas em Arseneto de Gálio**

Alexandre José Medeiros do Nascimento

Março de 2009

Estudo das Estruturas de discordâncias cristalinas em Arseneto de Gálio

Alexandre José Medeiros do Nascimento

Orientador: Prof. Ricardo Wagner Nunes

Dissertação apresentada à UNIVERSIDADE
FEDERAL DE MINAS GERAIS, como requisito
parcial para a obtenção do grau de mestre em
Física.

Março de 2009

*Ao meu pai, Raimundo Nonato, e minha mãe Maria Ester, por toda
atenção e carinho dedicado à nossa família e que sempre acreditaram e
apoiaram-me em todos os momentos de minha vida.*

Agradecimentos

Inicialmente agradeço ao professor Ricardo Wagner Nunes pela amizade, paciência e orientação e sobretudo pelo conhecimento adquirido com as explicações durante o desenvolvimento do trabalho.

Ao meu irmão Marco Aurélio e minhas irmãs Aline e Adriane por todo o carinho e torcida em importantes momentos de minha vida acadêmica.

A Lidiane pela força nos momentos difíceis, por compartilhar de minhas alegrias, pelo incentivo essencial na construção deste trabalho.

A todos os professores que contribuíram para a minha formação.

Aos meus amigos de jornada, Diego, Manoel Pedro e Whittemberg.

Aos meus amigos e conterrâneos: André, Maurisan, Jonathan, Irismar, Héliques, Jonas, Alexandre, agradeço pelos momentos divertidos, e principalmente pelas: feijoadas, peixadas e pré jantas.

Ao meu amigo Ricardo Kagimura, por estar disponível nas dificuldades computacionais.

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

Aos amigos encontrados em Belo Horizonte: Daniele, Ive, Ricardo, Gustavo, Thonimar, Matheus, André pelos momentos de descontração.

Aos meus colegas de mestrado, pela amizade, conversas e trocas de conhecimentos.

Ao pessoal da biblioteca e secretaria, pelos serviços prestados.

Aos meus amigos do **SEFUFPI**, serei eternamente grato pelas infindáveis conversas sobre física e coisas menos (ou mais) importantes.

A FAPEMIG, pelo apoio financeiro durante a realização deste trabalho.

Resumo

Nós empregamos cálculos *ab initio* para investigar discordâncias parciais a 90° em arseneto de gálio. Em semicondutores binários como o GaAs, dois tipos de discordâncias estão presentes. Nas discordâncias $\alpha(\beta)$, existem duas linhas de átomos de arsênio (gálio) de cada lado, em torno do centro geométrico do núcleo da discordância. Para ambos as discordâncias α e β , consideramos a energética e estados eletrônicos para os modelos quase-fivefold (QF), de período simples (SP), e o período duplo (DP) que foram considerados na literatura para 90° parciais em semicondutores. Em nossos cálculos, obtemos a energia de reconstrução a partir do QF não-reconstruído e para o SP reconstruído, e as diferenças energia entre os núcleos SP e DP, individualmente para cada uma das discordâncias α e β . Dada a presença de ligações entre átomos de uma mesma espécie As-As (Ga-Ga) que atuam como meio-aceitadores (meio-doadores) no GaAs. Nessa perspectiva, também consideramos modelos de antisítio dopado, em que um a cada quatro átomos de As (Ga), ao longo do núcleo da discordância $\alpha(\beta)$ é substituído por um átomo de Ga (As), a fim de restabelecer a estequiometria das ligações do núcleo, na tentativa de obter núcleos semicondutores. A energética destas ligações estequiométricas dos núcleos é comparada com as dos modelos QF, SP e DP.

Abstract

We employ ab initio calculations to investigate 90° partial dislocations in gallium arsenide. In a binary semiconductor like GaAs, two types of dislocations are present. In the $\alpha(\beta)$ dislocation, there are two lines of arsenic (gallium) atoms on each side, bordering the geometric center of the dislocation core. For both the α β and dislocations, we consider the energetics and electronic states of the quasi-fivefold (QF), the single-period (SP), and the double-period (DP) models that have been considered in the literature for 90° partials in semiconductors. In our calculations, we obtain the reconstruction energy, from the unreconstructed QF to the reconstructed SP, and the energy difference between the SP and DP cores, individually for each one of the α and β dislocations. Given the presence of like-atom As-As (Ga-Ga) bonds along the core in the 90° $\alpha(\beta)$ dislocation, in the QF, SP, and DP geometries, these are expected to be metallic, since As-As (Ga-Ga) bonds act as half-acceptors (half-donors) in GaAs. In view of that, we also consider antisite-doped models, in which one in every four As (Ga) atoms along the core of the $\alpha(\beta)$ dislocation is replaced by a Ga (As) atom, in order to restore bond-stoichiometry in the core, in attempt to obtain semiconducting cores. The energetics of these bond-stoichiometric cores is compared with that of the QF, SP, and DP models.

CONTEÚDO

Agradecimentos	ii
Resumo	iii
Abstract	iv
1 Introdução	7
2 Discordâncias Cristalinas	9
2.1 Introdução histórica ao conceito de discordância	9
2.2 Descrição do Defeito	11
2.3 Discordâncias em Semicondutores	15
2.4 Dissociação de Discordâncias e Falhas de Empilhamento	17
3 Metodologia	21
3.1 Introdução	21
3.2 Problema de elétrons interagentes	22
3.3 Aproximação de Born-Oppenheimer	24
3.4 As equações de Hartree	26
3.5 Teoria de Hartree-Fock	28

3.6	Teoria do Funcional da Densidade	29
3.7	As equações de Kohn-Sham	33
3.8	Os funcionais de correlação e troca	35
3.8.1	Aproximação de Densidade Local-LDA	35
3.8.2	Aproximação do Gradientes Generalizado-GGA	36
3.9	Pseudopotencias	36
3.10	Implementação do metodologia de primeiros princípios	40
3.10.1	Solução do Hamiltoniano	42
4	Resultados	44
4.1	Introdução	44
4.2	Estrutura do GaAs	45
4.3	Discordâncias Parciais a 90° em semicondutores	46
4.4	Considerações metodológicas	49
4.5	Resultados	51
4.5.1	Descrição do problema proposto	51
4.5.2	Energética das estruturas QF, SP e DP	53
4.5.3	Energética das estruturas SP e DP modificadas: dopagem por anti-sítios	57
4.6	Estabilidade das estruturas DP e SP modificadas	61
5	Conclusões	64

LISTA DE FIGURAS

- 2.1 (a) Cisalhamento de dois planos de átomos (visto lateralmente) em um cristal submetido a uma deformação uniforme; (b) tensão de cisalhamento em função do deslocamento relativo dos planos em relação à posição de equilíbrio. A reta tracejada tangente à curva na origem define o módulo de cisalhamento. **G** 10
- 2.2 Nesta figura, são representadas de forma esquemática: (a) uma porção de um cristal sobre a influência de uma deformação plástica; (b) formação de uma discordância cristalina em aresta, e (c) a propagação da discordância em (b) até a superfície; (d) indica a formação de uma discordância em hélice. 12
- 2.3 Arranjo dos átomos ao redor de uma discordância em aresta. 13
- 2.4 Arranjo dos átomos ao redor de uma discordância em hélice. . 13
- 2.5 (a) FS/RH circuito de Burgers real e (b) cristal perfeito referencial. $\vec{\xi}$ apontando para dentro do papel. 14
- 2.6 (a) SF/RH circuito de Burgers real e (b) cristal perfeito referencial. $\vec{\xi}$ apontando para dentro do papel. 14
- 2.7 Célula unitária para um cristal que apresenta a estrutura *zinc blend*. 15
- 2.8 Possíveis planos de deslizamento da estrutura *zinc blend* do (GaAs): glide ou shuffle. 16
- 2.9 Esquema da dissociação de uma discordância cristalina total a 60° 18

2.10	Representação dos possíveis empilhamentos em um agrupamento compacto de uma estrutura fcc.	19
3.1	Coordenadas de um sistema molecular: i,j =elétrons, A,B =núcleo.	24
3.2	Modelo de um pseudopotencial de um sólido. Os caroços dos íons são compostos por núcleos e fortemente ligados aos elétrons de caroço são tratados como quimicamente inertes. O modelo do pseudopotencial apenas descreve o exterior, quimicamente ativo os elétrons de valência.	37
3.3	Ilustração esquemática da função de onda real e da pseudo-função, e também do potencial real e do pseudopotencial. O raio r_c define a posição onde as funções de onda e potenciais se igualam, e ele delimita a chamada região do caroço.	39
4.1	Modelos de reconstrução de caroço nas discordâncias cristalinas a 90°	48
4.2	Modelos de supercélula geradas a partir de unidade de 12 e 16 átomos.	50
4.3	Estruturas de dipolo e quadrupolo.	51
4.4	Nesta figura é representado esquematicamente o que se pode esperar para o comportamento das faixas de energia dos níveis eletrônicos das discordâncias cristalinas neutras. Note que a reconstrução de caroço leva a estrutura eletrônica das discordâncias de um caráter metálico a um semi-condutor	52
4.5	Configuração atômica do plano de deslizamento da discordância parcial em GaAs.	55
4.6	Nesta figura é representada esquematicamente, comportamento do bulk.	58
4.7	Nesta figura é representada esquematicamente, comportamento do bulk, região do caroço da discordância.	59
4.8	Plano de deslizamento das discordâncias cristalinas.	60

4.9	Estruturas de faixas calculada para as supercélula de 256 átomos, na estrutura DP, com modificações em ambos os caroços das discordâncias.	61
-----	----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----

LISTA DE TABELAS

- 4.1 Parâmetro de rede experimental e teórico obtido com aproximação GGA para o cristal de GaAs, usando o código Siesta e Vasp. 46
- 4.2 Tabela com os resultados para as estabilidades relativas (SIESTA) entre os diversos modelos de reconstrução de caroço das discordâncias parciais em arseneto de gálio, os meshes utilizados nesse cálculos foram de 150 Ry. 55
- 4.3 Tabela com os resultados para as estabilidades relativas entre os diversos modelos de reconstrução de caroço das discordâncias parciais em arseneto de gálio, os meshes utilizados nesse cálculos foram de 150 Ry. 57
- 4.4 Energias de formação para as discordância em supercélulas de GaAs, sob condições de crescimento rico em Ga ou rico em As. . 63

Introdução

Atualmente, utilizando-se cálculos por primeiros princípios é possível investigar propriedades eletrônicas e estruturais. Nesta dissertação investigamos as energéticas e as propriedades eletrônicas das discordâncias cristalinas em GaAs.

A influência das discordâncias nas propriedades eletrônicas dos materiais semicondutores coloca uma questão teórica central: como correlacionar as propriedades mecânicas e eletrônicas? Estudos teóricos e computacionais em nível atômico representam uma ferramenta poderosa na construção de um modelo unificado, fornecendo informação sobre os mecanismos microscópicos que ocorrem no carço do defeito.

As discordâncias são importantes para o entendimento dos processos de deformações plásticas nos materiais. Além disso, em semicondutores as propriedades eletrônicas das discordâncias cristalinas são tão ou mais importantes que suas propriedades elásticas, uma vez que esses defeitos desempenham papel central em processos de espalhamento e recombinação de portadores. Realizamos cálculos de minimização da energia em supercélulas periódicas contendo um dipolo de discordâncias, com o objetivo de localizar configurações atômicas e eletrônicas de maior estabilidade. A dissertação está organizada da seguinte forma:

No segundo capítulo, iniciamos com apresentação das características geométricas das discordâncias cristalinas, e da estrutura cristalina do material que foi tratado neste trabalho, o GaAs.

No terceiro capítulo, descrevemos a metodologia de primeiros princípios,

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 e de gradiente generalizada). Em seguida, discutiremos o tratamento por pseudopotencial dos átomos do caroço atômico.

No quarto capítulo, discutiremos os modelos de reconstrução de caroço propostos para as discordâncias cristalinas parciais a 90° . 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 modelo totalmente reconstruído com o período igual ao período da rede perfeita, denominado de período duplo (DP), bem como nossos resultados usando o método de supercélula, usando as geometrias SP e DP modificadas.

Finalmente, no último capítulo, apresentaremos nossas conclusões a cerca do resultados obtidos.

Discordâncias Cristalinas

Neste capítulo apresentaremos nossa motivação em estudar as discordâncias cristalinas em materiais, bem como um desenvolvimento histórico justificando o conceito de discordância e os fenômenos físicos que levaram ao seu descobrimento. O estudo das discordâncias é justificado pelo fato destes defeitos estarem intimamente associados aos processos de deformação plástica nos materiais. Além disso, em semicondutores, as propriedades eletrônicas das discordâncias cristalinas são tão ou mais importantes que suas propriedades elásticas, uma vez que esses defeitos desempenham papel central em processos de espalhamento e recombinação de portadores de carga.

Inicialmente apresentaremos as características geométricas das discordâncias, bem como tentaremos deixar visível a topologia desses defeitos. Em seguida descreveremos sobre o semicondutor arseneto de gálio (GaAs), que se cristaliza em uma estrutura cristalina conhecida como blenda de zinco “zinc blend”. Dessa estrutura, abordaremos os aspectos geométricos, estruturais, bem como o “posicionamento”, lá obtido, pelas discordâncias cristalinas. Em seguida descreveremos as dissociações que essas sofrem e as falhas de empilhamento intrínsecas surgidas em decorrência desses processos dissociativos.

2.1 Introdução histórica ao conceito de discordância

A deformação plástica ou permanente de um cristal perfeito (isento de defeitos cristalinos) pode ocorrer pelo deslocamento de planos de átomos em relação aos planos paralelos adjacentes. Em princípio, o deslocamento do plano deve ocorrer por meio do movimento simultâneo e cooperativo de

todos os átomos (do plano que está deslizando) de uma posição atômica de equilíbrio para a posição vizinha, conforme ilustra a figura 2.1.

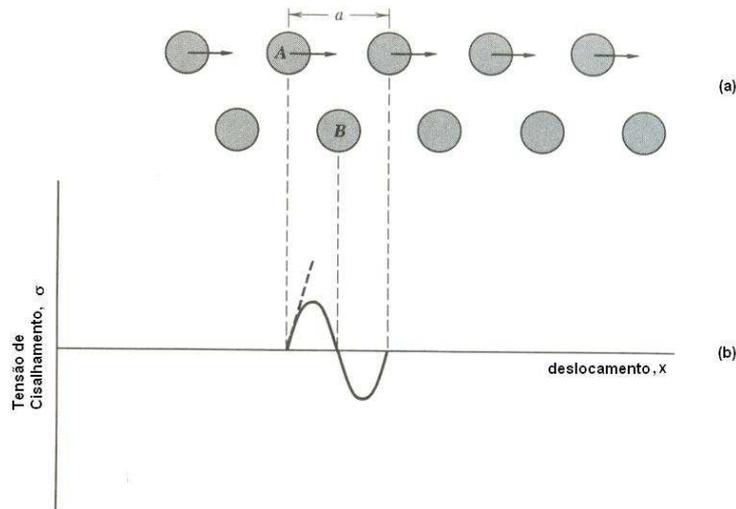


Figura 2.1: *a) Cisalhamento de dois planos de átomos (visto lateralmente) em um cristal submetido a uma deformação uniforme; (b) tensão de cisalhamento em função do deslocamento relativo dos planos em relação à posição de equilíbrio. A reta tracejada tangente à curva na origem define o módulo de cisalhamento G .*

A tensão de cisalhamento, ou cisalhante, necessária para que o processo da figura 2.1 ocorra foi calculada pela primeira vez em 1926 por J. Frenkel [1], que propôs um método simples para estimar a resistência ao cisalhamento de um material perfeito, no caso a força necessária para deslocar um dos planos cristalinos em relação um ao outro. No caso de pequenas deformações elásticas, a tensão σ está relacionada ao deslocamento x através da equação.

$$\sigma = \frac{Gx}{d}, \quad (2.1)$$

onde d é a distância interplanar e G é o módulo de cisalhamento. Quando o deslocamento é suficiente para que o átomo A esteja diretamente acima do átomo B da figura, os dois planos atômicos se encontram em uma situação de equilíbrio instável e a tensão é zero. Em primeira aproximação, podemos representar a relação tensão-deformação através da equação

$$\sigma = \left(\frac{Ga}{2\pi d} \right) \text{sen} \left(\frac{2\pi x}{a} \right), \quad (2.2)$$

onde a é a distância interatômica na direção do cisalhamento. Esta equação foi escrita de modo a se reduzir à (2.1) para pequenos valores de x/a . A tensão de cisalhamento crítica σ_c para a qual a rede se torna instável é dada pelo valor máximo de σ , ou seja:

$$\sigma_c = \left(\frac{Ga}{2\pi d} \right). \quad (2.3)$$

Para $a \approx d$, $\sigma_c = G/2\pi$, isto significa que a tensão de cisalhamento crítica é da ordem de $\frac{1}{6}$ do módulo de cisalhamento. A conclusão inevitável da comparação do valor da tensão calculado por Frenkel com os valores medidos experimentalmente é que o modelo de deformação plástica considerado por Frenkel não reflete o comportamento dos cristais reais. Por exemplo, os cristais reais contém defeitos que reduzem a sua resistência mecânica. Já em 1921, o inglês A.A Griffith havia postulado a presença de fissuras microscópicas para justificar a baixa resistência mecânica dos sólidos frágeis (sólidos que se deformam plasticamente, como os vidros). As microfissuras postuladas por Griffith podem ser observadas facilmente nos vidros mas são extremamente raras nos cristais metálicos. Em 1934, E. Orowan [2], M.Polanyi [3] e G.I.Taylor [4] propuseram, em trabalhos independentes, a existência de um defeito cristalino linear denominado "Versetzung", em alemão, por Orowan e Polanyi, e "dislocation", por Taylor. Esse defeito será denominado *discordância*, neste trabalho.

2.2 Descrição do Defeito

O conceito de discordância, na verdade de *discordância de aresta*, pode justificar a discrepância entre as tensões calculadas e medidas nos sólidos cristalinos. Já o conceito de *discordâncias em hélice*, foi introduzido por J.M Burgers somente em 1939 [5], junto com os conceitos de vetor de Burgers e de circuitos de Burgers, como mostrado na figura 2.2. A discordância é a fronteira entre a parte do cristal que deslizou ou escorregou e a parte que ainda não escorregou. De uma maneira bem mais sucinta, 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 "núcleos" destas. As discordâncias dentro de um cristal raramente são ou estão retas, embora esta seja a configuração de menor energia. A

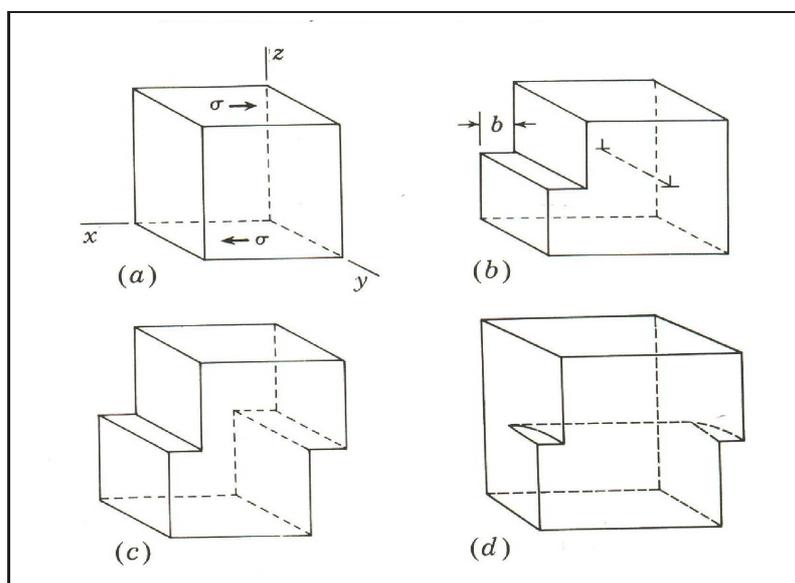


Figura 2.2: Nesta figura são representadas de forma esquemática: (a) uma porção de um cristal sobre a influência de uma deformação plástica; e (b) formação de uma discordância cristalina em aresta; (c) a propagação da discordância em (b) até a superfície; (d) a formação de uma discordância em hélice.

movimentação das discordâncias causa escorregamento ou deslizamento de planos cristalinos, ou seja deformação plástica. Devemos também dizer que à linha que limita o corte-deslizamento, dá-se o nome de *linha de discordância* e que esta é limitada por uma superfície livre, por outra linha de discordância ou por um outro defeito, sendo representados por (\perp). As figuras 2.3 e 2.4 apresentam os arranjos atômicos ao redor de uma discordância em aresta e de uma discordância em hélice respectivamente.

Matematicamente, a discordância é definida por dois vetores: \vec{b} , que é o vetor de Burgers, cujo módulo, ($b=|\vec{b}|$) representa a magnitude do deslizamento e $\vec{\xi}$ que indica a direção local da discordância, os vetores \vec{b} e $\vec{\xi}$ definem completamente a discordância. Quando o vetor de Burgers \vec{b} é paralelo à discordância, esta é do tipo hélice, enquanto que na discordância do tipo aresta \vec{b} é perpendicular a $\vec{\xi}$. O caso mais geral é aquele em que a linha de discordância e o vetor de Burgers formarem um ângulo qualquer entre si. Neste caso diz-se que a discordância é mista, pois ela pode ser decomposta (geometricamente) em uma componente de aresta e outra de hélice. As discordâncias não se movem com o mesmo grau de facilidade sobre todos os

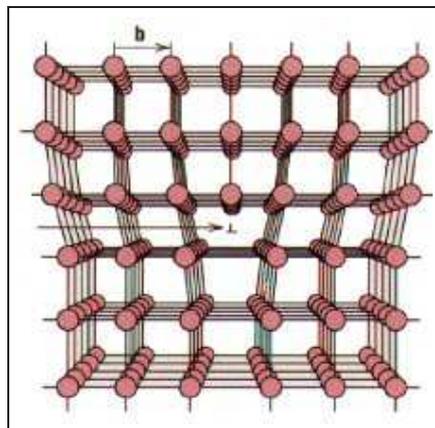


Figura 2.3: Arranjo dos átomos ao redor de uma discordância em aresta.

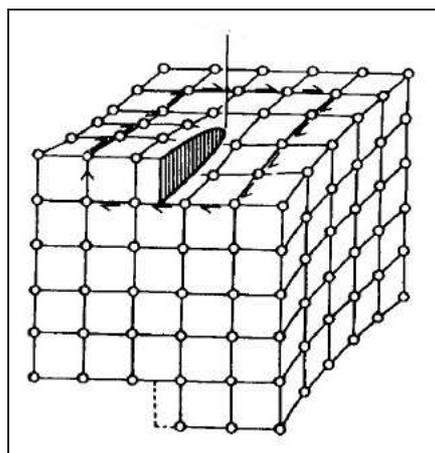


Figura 2.4: Arranjo dos átomos ao redor de uma discordância em hélice.

planos cristalográficos de átomos. Ordinariamente, existe um plano preferencial, ao longo do qual a linha de discordância se movimenta e a junção de uma direção e de um plano mais denso (compacto) mais favoráveis para o deslizamento das discordâncias é chamado de **sistema de deslizamento** .

Existem 2 convenções para se definir o sentido do vetor de Burgers utilizando o chamando circuito de Burgers: FS/RH “Finish-Start/ Right-Hand” e SF/RH “Start-Finish/Right-Hand” que podem ser vistos com o auxílio das figuras 2.5 e 2.6.

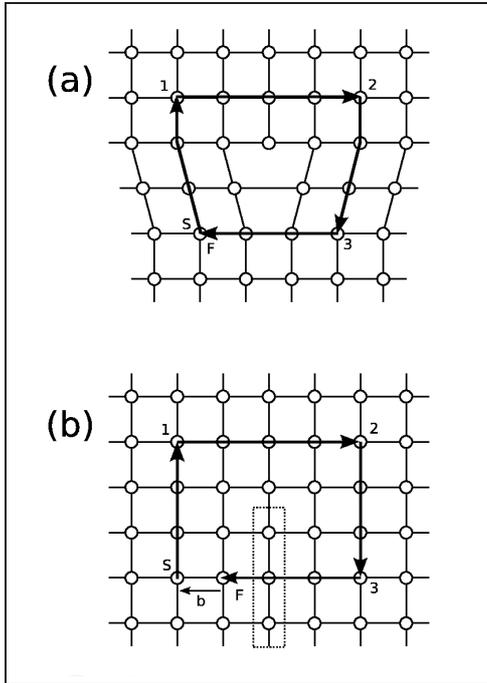


Figura 2.5:

(a) *FS/RH* circuito de Burgers real e (b) cristal perfeito referencial. $\vec{\xi}$ aponta para dentro do papel.

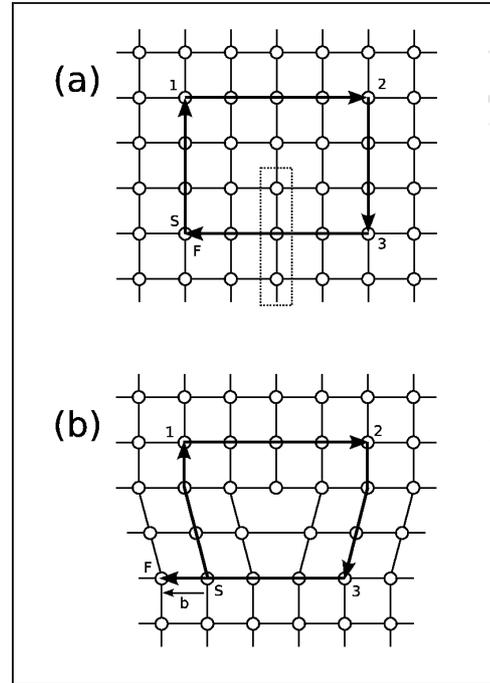


Figura 2.6:

(a) *SF/RH* circuito de Burgers real e (b) cristal perfeito referencial. $\vec{\xi}$ apontando para dentro do papel.

Nas figuras 2.5 e 2.6 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 direita¹. 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

¹Sendo assim, note que uma inversão no sentido de $\vec{\xi}$ implicará numa inversão de sentido do vetor de Burgers.

de cada um destes sempre será conservada [5].

2.3 Discordâncias em Semicondutores

Grande parte dos materiais que apresentam ligações covalentes e que possuem importância tanto científica como tecnológica são de natureza cristalina. Em geral muitas substâncias diferentes se cristalizam na mesma estrutura. Algumas estruturas são simples e são características de certos materiais. As estruturas mais importantes dos semicondutores são as estruturas do *diamante* e “*zinc blend*” que serão detalhadas a seguir. A estrutura cúbica (*zinc blend*), possui uma rede cúbica de face centrada, conforme a figura 2.3.

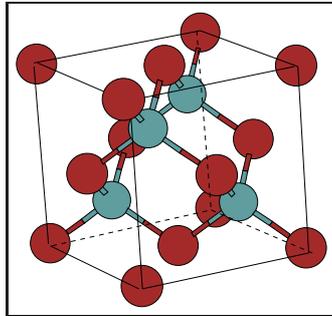


Figura 2.7: Célula unitária para o GaAs que apresenta a estrutura “zinc blend”.

A base é formada pelo átomo de um dos elementos na posição 000 e por um átomo na posição $\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$. A estrutura pode ser vista como formada por duas redes cúbicas de faces centradas, com átomos de 2 elementos deslocadas uma da outra de $\frac{1}{4}$ da diagonal do cubo. Dessa forma, como pode ser visto na figura 2.3, cada átomo tem 4 vizinhos, possibilitando uma ligação covalente tetraédrica entre eles [6]. Cristalizam-se nessa estrutura vários semicondutores importantes formados por elementos dos grupos III e IV e V da tabela periódica. Na estrutura do diamante, cuja célula é similar à mostrada na figura, todos os átomos são do mesmo elemento. Nesta estrutura se cristalizam importantes semicondutores, como silício e o germânio [6]. O material que estudaremos neste trabalho, o arseneto de gálio, possui estrutura *zinc blend*.

O GaAs é um composto polar em que as ligações não são puramente iônicas e nem completamente covalentes. Nesse caso há transferência parcial

de elétrons de um átomo para o outro, e essa transferência é responsável pela parte iônica da ligação entre os átomos. Contudo, a componente da ligação devido ao compartilhamento de elétrons (parte covalente da ligação) entre átomos de Ga e de As vizinhos é mais forte.

Em semicondutores cúbicos, o plano de agrupamento mais compacto é plano $\{111\}$ e os menores vetores de repetição de rede 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 esse grupo de vetores [5]. Apesar dessa semelhança, as discordâncias em metais fcc e em semicondutores covalentes possuem propriedades bastante diferentes.

Para melhor entender e melhor caracterizar as discordâncias na estrutura “zinc blend”, podemos citar a existência de tipos de sistemas de deslizamento distintos que podem existir na estrutura “zinc blend”, devido à presença de duas sub-redes fcc nessa estrutura. Ambos pertencem ao grupo $\{111\}$ e podem ser vistos com o auxílio da figura 2.8. No do tipo *shuffle*, a linha da discordância se situa entre os planos de átomos que apresentam menor número de ligações e maior separação interplanar, $\frac{\sqrt{3}}{4}a_0$, enquanto que nos do tipo *glide* a linha de discordância se situa entre os planos que permitem maior número de ligações (o triplo, para ser mais exato), com uma distância interplanar menor, $\frac{\sqrt{3}}{12}a_0$.

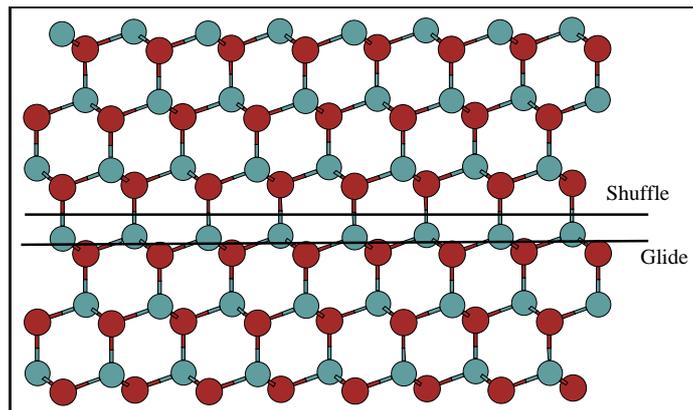


Figura 2.8: Possíveis planos de deslizamento da estrutura zinc blend do (GaAs): glide e shuffle.

Apesar desses 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 [7].

2.4 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 [5, 8], como mostrado na figura 2.9. Poderíamos imaginar que qualquer vetor de repetição de rede poderia ser um 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 de aresta a 90° e outra parcial a 30° [8].

A nomenclatura utilizada no parágrafo anterior é relativa aos ângulos formados entre os vetores de Burgers e o vetor relativo à linha de discordância, $\vec{\xi}$ [8]. O plano de deslizamento em todas estas discordâncias é o plano $\{111\}$ na posição “glide”, também definido neste capítulo, e a linha de discordância é paralela ao vetor $[\bar{1}10]$. Dessa forma, com base em conhecimentos mínimos de álgebra vetorial, podemos escrever os vetores de Burgers relativos às discordâncias totais por:

$$\vec{b}_{par.}(= \vec{b}_{0^\circ}) = \frac{a}{2}[\bar{1}10] \text{ e } \vec{b}_{60^\circ} = \frac{a}{2}[\bar{1}01], \quad (2.4)$$

e os relativos às discordâncias parciais por:

$$\vec{b}_{lat.}(= \vec{b}_{90^\circ}) = \frac{a}{6}[\bar{1}\bar{1}2] \text{ e } \vec{b}_{30^\circ} = \frac{a}{6}[\bar{2}11], \quad (2.5)$$

onde, genericamente, \vec{b}_α representa uma discordância parcial (ou total) a α graus. Trataremos somente das discordâncias parciais a 90° em arseneto de gálio.

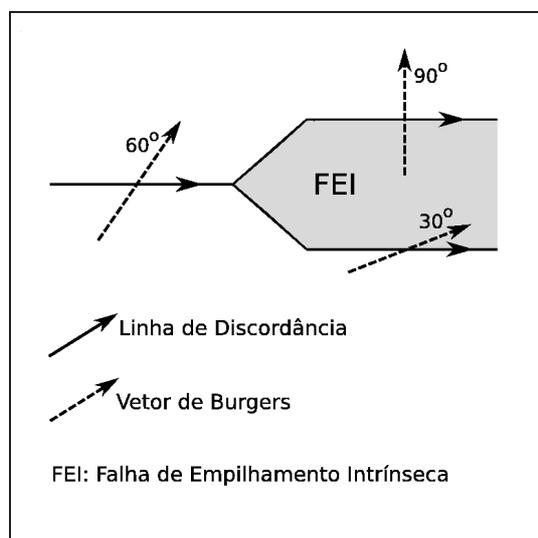


Figura 2.9: Esquema de dissociação de uma discordância cristalina total a 60° em uma a 30° e outra a 90° , os vetores de Burgers e as linhas de discordâncias também estão representadas. A região em destaque é região da falha de empilhamento que é formada entre as duas novas discordâncias.

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 [5], representada na figura 2.10. Considerando a figura 2.10, que representa planos $\{111\}$ em uma estrutura fcc², 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.

A partir dos empilhamentos sugeridos pela figura 2.10 (novamente na estrutura fcc), podemos ver que existem diferentes formas de falhas de empilhamento [17]. 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 uma 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 dc as falhas de empilhamento presentes são do tipo intrínsecas. Vamos agora explicar

²Devemos lembrar que a estrutura fcc é a rede de Bravais associada à estrutura dc.

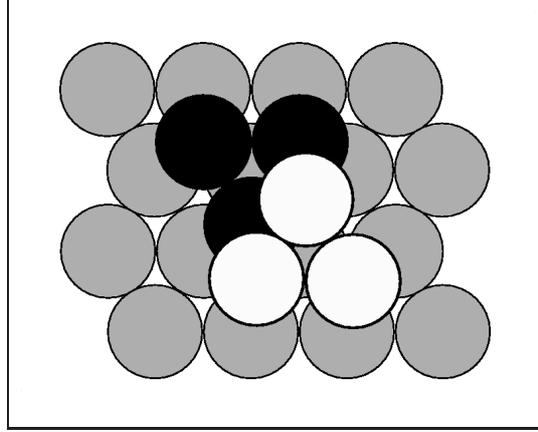


Figura 2.10: *Projeção normal de um plano $\{111\}$ em um agrupamento compacto de uma estrutura fcc com os átomos representados por esferas maciças. A camada de referência é representada na cor cinza e as duas possíveis posições de se acomodar a próxima camada são indicadas na cor preta e na cor branca.*

fisicamente o porquê das discordâncias totais dissociarem-se em discordâncias parciais. A energia total da discordância pode ser decomposta em duas partes, uma, que é a contribuição devida ao campo elástico introduzido pela discordância no cristal. A outra é a energia devida, ao caroço (ou núcleo) da discordância, onde deslocamentos inelásticos ocorrem.

$$E_{total} = E_{elástica} + E_{caroco}. \quad (2.6)$$

A teoria elástica falha para o caroço, devido à não linearidade dos deslocamentos no caroço atômico de formação das discordâncias. Dentro da teoria da elasticidade isotrópica as energias são

$$E_{helice} = \frac{W}{L} = \frac{\mu b_{helice}^2}{4\pi} \ln \left[\frac{R}{r_o} \right], \quad (2.7)$$

para discordâncias em helice e

$$E_{aresta} = \frac{W}{L} = \frac{\mu b_{aresta}^2}{4\pi(1-\nu)} \ln \left[\frac{R}{r_o} \right]. \quad (2.8)$$

para discordância em aresta [1]. O símbolo μ é o módulo de cisalhamento e ν é o raio de Poisson's. O parâmetro R é o raio do volume do cilindro

sobre o qual o campo de tensão da discordância é considerado. Os campos de tensões das discordâncias são de longo alcance, e decaem inversamente com a distância à discordância. Se uma única discordância for colocada em um meio elástico infinito sem a presença de tensões externas para cancelar os campos de longo alcance, então a energia elástica será infinita. Isto é evitado nos cristais por causa do tamanho finito do cristal e dos campos de tensões dos defeitos circunvizinhos que agem para cancelar as tensões das discordâncias. O parâmetro r_o denota o raio da região do caroço. Fora da região do caroço a energia é calculada pela teoria da elasticidade e dentro do caroço por modelos atomísticos. Como a energia das discordâncias é proporcional a b^2 , às vezes para uma discordância total com vetor de burgers \vec{b} se dissocia em duas discordâncias parciais com vetores de \vec{b}_1 e \vec{b}_2 . A condição para esta reação ocorrer é chamada de Regra de Frank's [5]

$$|\vec{b}|^2 > |\vec{b}_1|^2 + |\vec{b}_2|^2. \quad (2.9)$$

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.

Metodologia

3.1 Introdução

A simulação computacional em física teórica tem tido um papel muito importante nas últimas décadas. Podemos observar na literatura especializada que a criação e a proposição de novos materiais têm crescido vertiginosamente após o aparecimento das técnicas computacionais em modelagem.

A alta velocidade de crescimento desta área de pesquisa tem sido possível devido ao fato de que as simulações computacionais permitem investigar a interface entre a teoria e o experimento. A simulação computacional de experimentos tem sido usada também pelo experimentalista como uma orientadora no sentido de prever ou queimar etapas desnecessárias durante a realização do experimento. Aqui descreveremos uma teoria que produz resultados quantitativos de acordo com o experimento e resultados confiáveis na ausência deste.

A descrição quântica completa de um sistema de muitas partículas tem sido, desde o começo do século passado, um alvo importante para os físicos. O termo *ab initio*, do latim, significa “a partir do início”. Este é o nome dado aos cálculos computacionais derivados diretamente dos princípios teóricos, sem a inclusão de dados experimentais¹. Estritamente falando, um cálculo *ab initio* refere-se à resolução de problemas quânticos a partir das equações fundamentais.

Com o advento da equação de Schrödinger passou-se a investigar sua

¹Por este motivo também é chamado de “Primeiros Princípios”

aplicação na descrição das propriedades eletrônicas e estruturais de átomos e moléculas, cristais e etc. Mas logo no princípio, os físicos observaram que havia grandes dificuldades a serem superadas. Soluções analíticas da equação de Schrödinger são possíveis apenas para poucos sistemas e soluções numéricas “exatas” só são possíveis para um pequeno número de átomos e moléculas. Mesmo as soluções numéricas menos exatas, utilizando-se as plataformas computacionais mais modernas, são severamente limitadas, quando a abordagem é a de calcular a função de onda exata do sistema. Ao tentar resolver problemas envolvendo grande número de átomos e moléculas a partir das equações básicas da mecânica quântica, os tempos computacionais envolvidos em uma abordagem a partir do cálculo da função de onda exata são absolutamente proibitivos. Torna-se, então, necessário fazer aproximações de modo a estender o escopo dos problemas que podem ser abordados.

Nas próximas seções, descreveremos os ingredientes necessários para a realização de cálculos de estrutura eletrônica para sistemas com grande número de átomos e elétrons.

3.2 Problema de elétrons interagentes

Fundamentalmente, nosso desejo é resolver o problema de muitos corpos usando a equação de Schrödinger para um conjunto de átomos em uma configuração específica,

$$\hat{H}\Psi_i = E_i\Psi_i, \quad (3.1)$$

onde \hat{H} é o operador Hamiltoniano do sistema de muitos corpos e Ψ_i é auto função do sistema de muitos corpos correspondendo ao i -ésimo estado de energia E_i . Em geral, Ψ_i é uma função das coordenadas e dos spins dos elétrons, bem como das posições nucleares. Com exceção dos casos mais simples, este é um problema intratável.

Adotando-se as unidades atômicas², o hamiltoniano para um conjunto de elétrons dentro de um campo devido aos íons de carga Z_α em sítios \mathbf{R}_α é dado por:

²Em sistemas de unidades atômicas, \hbar , e , m_e , e $4\pi\epsilon_0$ são tomados como unidade. Então, 1 a.u de energia é equivalente a 27,212 eV, e 1 a.u de comprimento é 0,529 Å

$$\begin{aligned}
H = & - \sum_A \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_{i,A} \frac{Z_A}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A|} \\
& + \frac{1}{2} \sum_{A \neq B} \frac{Z_A Z_B}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|}. \quad (3.2)
\end{aligned}$$

Na equação acima, M_A é a razão entre a massa do núcleo A e a massa do elétron, e Z_A é o número atômico do núcleo A. Os operadores Laplacianos ∇_A^2 , ∇_i^2 envolvem diferenciação com respeito às coordenadas dos núcleos e dos elétrons respectivamente. O primeiro termo da equação 3.2 é o operador de energia cinética dos núcleos; e o segundo termo refere-se ao operador energia cinética dos elétrons; o terceiro termo representa a repulsão entre os elétrons; o quarto termo representa a atração colombiana entre os elétrons e os núcleos e o quinto termo representa a repulsão entre os núcleos.

Em uma forma alternativa (usando uma notação óbvia) podemos escrever a equação Schrödinger para o hamiltoniano acima:

$$\{T_{núcleo} + T_e + V_{e-e} + V_{e-n} + V_{n-n} - E\} \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = 0, \quad (3.3)$$

onde \mathbf{r} é usado para denotar as posições e os spins dos elétrons ($\mathbf{r}_1, s_1, \mathbf{r}_2, s_2, \mathbf{r}_3, s_3, \dots$) e \mathbf{R} denota as posições dos núcleos.

Um importante método prático para se resolver a equação 3.3 envolve, primeiramente, desacoplar o movimento dos elétrons e dos núcleos, para um sistema molecular arbitrário (a figura 3.1). A interação eletrônica deve, também, ser considerada. Uma maneira, é então, calcular-se o potencial efetivo sentido por cada elétron devido aos outros elétrons e núcleos. E sendo assim calcular as forças sobre os núcleos e otimizar as posições dos núcleos no que diz respeito a energia total, e portanto encontrar a configuração de equilíbrio. Retornando à primeira etapa, precisamos separar as componentes dos elétrons e do núcleos nas funções do problema de muitos corpos. Isto é feito através da aproximação de *Born-Oppenheimer-BO*, também chamada de aproximação adiabática.

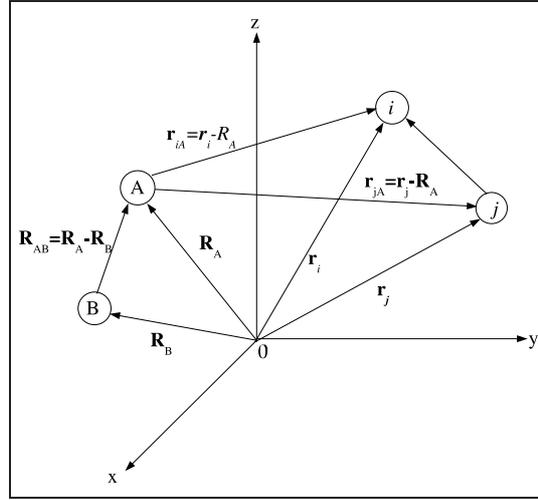


Figura 3.1: Coordenadas de um sistema molecular: i, j =elétrons, A, B =núcleo.

3.3 Aproximação de Born-Oppenheimer

Esta aproximação desacopla o movimento dos núcleos e elétrons. Tal aproximação baseia-se no fato de que os núcleos possuem valores muito superiores para sua massas, se comparadas às dos elétrons. Dessa forma, a velocidade dos elétrons é tão maior que a dos núcleos que pode-se supor que os primeiros reagem instantaneamente aos movimentos dos segundos, ou seja, para cada configuração iônica particular teremos os elétrons no estado fundamental. A partir dessa consideração, trata-se o problema da parte eletrônica considerando-se os núcleos como fixos e o problema de muitos corpos se reduz à resolução da dinâmica eletrônica [19].

Dentro dessa aproximação, o termo de energia cinética dos núcleos, pode ser desprezado, e o termo de repulsão entre os núcleos pode ser considerado constante. E qualquer constante adicionada ao um operador somente é adicionada aos autovalores desse operador e não modifica as autofunções dele. O restante dos termos na equação 3.2 são chamados de hamiltoniana eletrônica ou a hamiltoniana que descreve o movimento dos N elétrons dentro de um campo com M cargas pontuais fixas.

$$H_{elec} = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_{i,A} \frac{Z_A}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A|} \quad (3.4)$$

Na prática a solução da equação de Schrödinger envolve a hamiltoniana eletrônica,

$$H_{elec}\Psi_{elec} = \varepsilon_{elec}\Psi_{elec}, \quad (3.5)$$

e a função de onda eletrônica,

$$\Psi_{elec} = \Psi_{elec}(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_A\}), \quad (3.6)$$

que descreve o movimento dos elétrons, e depende explicitamente das coordenadas eletrônicas e parametricamente das coordenadas nucleares. Uma dependência paramétrica significa que Ψ_{elec} é uma função das coordenadas eletrônicas que é diferente para cada configuração das posições nucleares. A energia total ε_{total} para uma configuração nuclear \mathbf{R}_A é dada por:

$$\varepsilon_{total} = \varepsilon_{elec} + \frac{1}{2} \sum_{A \neq B} \frac{Z_A Z_B}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|}. \quad (3.7)$$

As equações 3.4 a 3.7 constituem o problema eletrônico, cujo o tratamento é o interesse principal deste capítulo.

Uma vez resolvido o problema eletrônico, é possível agora resolver-se o problema nuclear sobre o mesmo ponto de vista do problema eletrônico. Os elétrons se movem muito mais rápido que os núcleos, uma aproximação razoável na equação (3.3) é integrar as coordenadas eletrônicas, na posição fixa das coordenadas nucleares. Então isso gera uma hamiltoniana nuclear para o movimento dos núcleos em um campo médio de elétrons. A hamiltoniana exata é dada em 3.2. Na aproximação de BO, o hamiltoniano nuclear é dado por.

$$\begin{aligned} H_{nucl}^{BO} &= - \sum_A^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + \varepsilon_{elec}(\{\mathbf{R}_A\}) + \frac{1}{2} \sum_{A \neq B}^M \frac{Z_A Z_B}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|} \\ &= - \sum_A^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + \varepsilon_{tot}(\{\mathbf{R}_A\}). \end{aligned} \quad (3.8)$$

A energia total $\varepsilon_{tot}(\{\mathbf{R}_A\})$ é o potencial para o movimento nuclear do sistema. Desta forma, na aproximação de *Born-Oppenheimer* o núcleo move-

se em um potencial obtido da resolução do problema eletrônico. A solução da equação de Schödinger para a hamiltoniana nuclear,

$$H_{nucl}\Psi_{nucl} = \varepsilon\Psi_{nucl}, \quad (3.9)$$

descreve por exemplo, a vibração, rotação e translação da molécula, onde

$$\Psi_{nucl} = \Psi_{nucl}(\{\mathbf{R}_A\}), \quad (3.10)$$

e ε é a energia total na equação (3.1) na aproximação de *Born-Oppenheimer*, incluindo as energias eletrônica, vibracional, rotacional e translacional. A aproximação correspondente para a função de onda total da equação (3.1) é,

$$\Psi(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_A\}) = \Psi_{elec}(\{r_i\}; \{\mathbf{R}_A\}) \Psi_{nucl}(\{\mathbf{R}_A\}). \quad (3.11)$$

A partir de agora não consideraremos o problema rotacional-vibracional dos núcleos, mas nos concentraremos somente no problema eletrônico, isto é, em resolver-se a equação (3.5). A partir de agora, os índices *elec* serão omitidos.

O uso dessa aproximação produz uma grande simplificação matemática no estudo quântico de sistemas como moléculas, cristais, superfícies, entre outros, e em geral, funciona perfeitamente para os casos onde não existem degenerescência ou quase degenerescência dos estados eletrônicos.

O hamiltoniano na equação (3.4), depende apenas das coordenadas espaciais dos elétrons. No entanto, para descrevermos completamente um sistema de N elétrons, é necessário, além das coordenadas espaciais \vec{r}_i , especificamos também as suas coordenadas de spin w_i . Na seção seguinte trataremos as aproximações de Hartree e Hartree-Fock que nos permitirão tratar o problema auto-consistente de partículas interagentes como um problema de partículas independentes.

3.4 As equações de Hartree

As equações de *Hartree* constituem uma das aproximações mais simples que nos permite mapear o problema de partículas interagentes num problema de partículas independentes. A ideia é considerar a função de onda total como

um produto de N funções de onda de um elétron, onde cada elétron ocupa um determinado estado excluindo-se completamente qualquer correlação entre eles, ou seja:

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \phi_1(\mathbf{r}_1)\phi_2(\mathbf{r}_2)\dots\phi_N(\mathbf{r}_N). \quad (3.12)$$

Pode-se notar que a função de onda é totalmente não correlacionada e não é anti-simétrica com relação à troca das coordenadas \mathbf{r} de dois elétrons. Para esta função, devemos utilizar o princípio variacional a fim de minimizar o funcional da energia, e encontrar o estado fundamental do sistema. Isso é equivalente à encontrar uma condição de extremo para o funcional.

$$E = \langle \Psi | H | \Psi \rangle. \quad (3.13)$$

Para se chegar à equação de *Hartree* através do método variacional, adota-se a função de onda total 3.12 como função tentativa. Para isso, deve-se anular a variação funcional em primeira ordem do valor esperado da hamiltoniana, quando se faz-se uma pequena variação arbitrária em ϕ , com a restrição de se manter $\langle \phi_i | \phi_i \rangle = 1$. O problema de minimização com restrição é resolvido pelo método dos multiplicadores de Lagrange:

$$\frac{\delta}{\delta \phi_i} \left[E[\Psi] - \sum_i \varepsilon_i \int |\phi_i(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} \right] = 0. \quad (3.14)$$

A função de onda total 3.12 é conhecida como produto de Hartree e cada auto-função, ϕ_i , é denominada um spin-orbital, que satisfaz a condição $\int |\phi_i|^2 d\mathbf{r} = 1$ e obedecem a equação conhecida como equação de Hartree:

$$h_i \phi_i(\mathbf{r}) = \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + V_H(\mathbf{r}) \right) \phi_i = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}). \quad (3.15)$$

onde

$$V_H(\mathbf{r}) = \sum_{j \neq i} \int \frac{|\phi_j(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}', \quad (3.16)$$

é o potencial de Hartree.

Portanto a única consideração sobre a interação estaria contida na energia potencial do sistema representada pelo potencial efetivo $V_H^{eff} = V_H + \sum_A \frac{Z_A}{r_{iA}}$ que contém tanto o termo da interação repulsiva clássica com os demais elétrons.

A aproximação de Hartree não torna-se legitimamente aplicável quando queremos descrever um sistema de partículas idênticas, como no caso de elétrons, pois não considera a anti-simetria da função de onda total. Os elétrons são férmions, pois possuem spin semi-inteiro e observa-se que a função de onda total que os representa deve ser anti-simétrica com relação à permutação das coordenadas de dois elétrons. A aproximação que leva em conta tais aspectos é chamada de *Hartree-Fock*, conforme descrito na próxima seção.

3.5 Teoria de Hartree-Fock

A aproximação Hartree-Fock consiste em aproximar-se a função de onda exata por um determinante de Slater formado por orbitais de uma partícula, e utilizar-se o princípio variacional para obter a melhor função de onda com essa forma que descreve o estado fundamental do sistema. Note-se que nenhuma aproximação adicional é feita no Hamiltoniano mas sim na função de onda, que é obrigada a ter a forma de um determinante de Slater.

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} \phi_1(\mathbf{r}_1) & \phi_1(\mathbf{r}_2) & \cdots & \phi_1(\mathbf{r}_N) \\ \phi_2(\mathbf{r}_1) & \phi_2(\mathbf{r}_2) & \cdots & \phi_2(\mathbf{r}_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_N(\mathbf{r}_1) & \phi_N(\mathbf{r}_2) & \cdots & \phi_N(\mathbf{r}_N) \end{bmatrix}. \quad (3.17)$$

Esta forma da função de onda garante a anti-simetria com respeito a troca de dois elétrons quaisquer, e o termo $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ corresponde apenas a um fator de normalização. Para esta função, a energia do estado fundamental é dada por:

$$E = \langle \Psi | H | \Psi \rangle, \quad (3.18)$$

Onde H é dado pela eq.3.4.

Para se chegar à equação de *Hartree-Fock* através do método variacional, adota-se o determinante de Slater 3.17 como função tentativa. Para isso, deve-se anular a variação funcional em primeira ordem do valor esperado da hamiltoniana 3.4 quando se faz-se uma pequena variação arbitrária em ϕ_i , com a restrição de manter $\langle \phi_i | \phi_i \rangle = 1$. O problema de minimização com restrição é resolvido pelo método dos multiplicadores de Lagrange:

$$\frac{\delta}{\delta_i^*} \left[E[\Psi] - \sum_i \varepsilon_i \int |\phi_i(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} \right] = 0. \quad (3.19)$$

Isto leva à equação de *Hartree-Fock* [19]

$$h_i \phi_i(\mathbf{r}) + \int V_{exch}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \phi_i(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}); \quad (3.20)$$

onde h_i é dado pela equação 3.15 (é formalmente igual ao hamiltoniano de Hartree) e V_{exch} é o termo de troca associado à anti-simétria da função de onda. Portanto o potencial efetivo da equação de Hartree-Fock é dado por;

$$v_{HF}^{eff} = V_H^{eff}(\mathbf{r}_i) + V_{ex}. \quad (3.21)$$

Este potencial pode ser interpretado como sendo o potencial médio sentido por um elétron i devido a todos os outros elétrons. O potencial v_{eff}^{HF} se divide em um termo local e um não local de troca. O último termo de troca, V_{exch} , surge da antissimetria da função de onda e é definido como o potencial de troca:

$$V_{exch} \phi_i = \sum_j \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{\phi_j^*(\mathbf{r}_j) \phi_i^*(\mathbf{r}_i) \phi_j(\mathbf{r}_j') \phi_i(\mathbf{r}_i)}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}. \quad (3.22)$$

Esse termo não local indica a correlação entre elétrons de spins paralelos. Na próxima seção iremos descrever um outro método que engloba os efeitos de troca-correlação e é aplicável a um maior número de sistemas.

3.6 Teoria do Funcional da Densidade

Um das maiores dificuldades em cálculos de estrutura eletrônica é a de se quantificar corretamente as interações elétron-elétron. Os efeitos provocados por estas interações implicam nas chamadas energias de trocas (*exchange energy*) e correlação (*correlation energy*). Para atacar o problema de descr-

ever os efeitos de troca e correlação foi desenvolvida a teoria do funcional da densidade (Density Functional Theory, DFT) cujo tema será abordado nessa seção.

Em geral, para se resolver um problema em mecânica quântica é necessário resolver a equação de Schrödinger para se obter a função de onda Ψ , sendo então possível obter os valores esperados dos observáveis em questão. Existem diversos métodos que permitem obter Ψ como, por exemplo, a aproximação de Hartree-Fock, comentada na seção anterior. Entretanto, quando se estuda problemas em que o número de partículas N é relativamente grande, ou quando estamos tratando de sistemas complicados, lidar com a função de onda de um sistema de muitos corpos torna-se extremamente custoso do ponto de vista computacional.

A alternativa proposta pela DFT é a de simplificar o problema de muitos corpos através do trabalho com a densidade de carga eletrônica $\rho(\mathbf{r})$. A maneira pela qual a DFT realiza esta tarefa é observando que a informação contida da função de onda $\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ está relacionada com a densidade $\rho(\mathbf{r})$, sendo então possível escrever os observáveis de interesse como funcionais da densidade. Para adiantar, a solução exata foi dada por Hohenberg e Kohn [20] em 1964, e é conhecida como DFT como relatada no início da seção. Por este trabalho, Walter Kohn veio a ganhar o prêmio Nobel de Química em 1998. Um importante avanço na aplicabilidade de DFT foi feito em 1965 por Kohn e Sham [21].

A pedra fundamental da DFT reside nos teoremas introduzidas por Hohenberg e Kohn [20] que buscam determinar o estado fundamental de um gás de elétrons inhomogêneo interagindo com um potencial $V(\mathbf{r})$, podem ser provados de uma forma simples.

Teorema 1: *O potencial externo $V_{ext}(\mathbf{r})$ sentido pelos elétrons é um funcional único da densidade $\rho(\mathbf{r})$.*

Suponha que existem dois diferentes potenciais externos $V_{ext}^{(1)}$ e $V_{ext}^{(2)}$, cujas as funções de onda do estado fundamental, $\Psi^{(1)}$ e $\Psi^{(2)}$, reproduzem a mesma densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$. Estas funções de onda, obviamente, são diferentes, pois satisfazem as equações de Schrödinger diferentes $H^{(1)}$ e $H^{(2)}$. Sejam

$$E^{(1)} = \langle \Psi^{(1)} | H^{(1)} | \Psi^{(1)} \rangle, \quad (3.23)$$

e

$$E^{(2)} = \langle \Psi^{(2)} | H^{(2)} | \Psi^{(2)} \rangle, \quad (3.24)$$

as energias do estado fundamental. Desde que $\Psi^{(2)}$ não seja o estado fundamental de $H^{(1)}$, podemos escrever:

$$E^{(1)} = \langle \Psi^{(1)} | H^{(1)} | \Psi^{(1)} \rangle < \langle \Psi^{(2)} | H^{(1)} | \Psi^{(2)} \rangle. \quad (3.25)$$

mas

$$\begin{aligned} \langle \Psi^{(2)} | H^{(1)} | \Psi^{(2)} \rangle &= \langle \Psi^{(2)} | H^{(2)} | \Psi^{(2)} \rangle + \langle \Psi^{(2)} | H^{(1)} - H^{(2)} | \Psi^{(2)} \rangle \\ &= E^{(2)} + \langle \Psi^{(2)} | V_{ext}^{(1)}(\mathbf{r}) - V_{ext}^{(2)}(\mathbf{r}) | \Psi^{(2)} \rangle, \end{aligned} \quad (3.26)$$

e, substituindo 3.23 e 3.26 em 3.25, obtemos:

$$E^{(1)} < E^{(2)} + \langle \Psi^{(2)} | V_{ext}^{(1)}(\mathbf{r}) - V_{ext}^{(2)}(\mathbf{r}) | \Psi^{(2)} \rangle. \quad (3.27)$$

Se desenvolvermos o mesmo raciocínio trocando $H^{(1)} \rightarrow H^{(2)}$ e $\Psi^{(1)} \rightarrow \Psi^{(2)}$, teremos

$$E^{(2)} < E^{(1)} + \langle \Psi^{(1)} | V_{ext}^{(2)}(\mathbf{r}) - V_{ext}^{(1)}(\mathbf{r}) | \Psi^{(1)} \rangle. \quad (3.28)$$

Somando as equações 3.27 e 3.28, obtemos

$$E^{(1)} + E^{(2)} < E^{(1)} + E^{(2)}, \quad (3.29)$$

o que é um absurdo. Portanto a premissa de que dois potenciais externos distintos podem levar à mesma densidade é incorreta, o que mostra que V_{ext} é um funcional da densidade.

Teorema 2: *A energia do estado fundamental $E_0[\rho]$ é mínima para a densidade $\rho(\mathbf{r})$ exata. Desde que $\Psi(\mathbf{r})$ é um funcional de $\rho(\mathbf{r})$, as energias cinética e de interação elétron-elétron também o são. Portanto, podemos escrever um funcional para a energia total, do seguinte modo: Seja $\rho(\mathbf{r})$ a densidade eletrônica de um determinado estado Ψ . Usando o Hamiltoniano H , temos que*

$$E[\rho] \equiv \langle \Psi | T + U + V_{ext} | \Psi \rangle, \quad (3.30)$$

onde os três termos à direita dessa equação representam as energia cinética, de interação elétron-elétron e de interação dos elétrons com o potencial ex-

terno, respectivamente. Então:

$$E[\rho] \equiv \langle \Psi | T + U | \Psi \rangle + \langle \Psi | V_{ext}(\mathbf{r}) | \Psi \rangle. \quad (3.31)$$

Definindo

$$F[\rho] \equiv \langle \Psi | T + U | \Psi \rangle, \quad (3.32)$$

$F[\rho]$ é um funcional universal válido para qualquer sistema coulombiano e o termo $\langle \Psi | V_{ext}(\mathbf{r}) | \Psi \rangle$ depende do sistema em questão. Para o estado fundamental, temos:

$$E[\rho_o] \equiv F[\rho_o] + \langle \Psi_o | V_{ext}(\mathbf{r}) | \Psi_o \rangle. \quad (3.33)$$

Como ρ_o determina Ψ_o e ρ determina Ψ , assumindo que ρ_o e todos os ρ são determinados por algum potencial externo, podemos aplicar o teorema variacional, isto é;

$$E[\Psi_o] < E[\Psi] \quad (3.34)$$

$$\langle \Psi_o | T + U | \Psi_o \rangle + \langle \Psi_o | V_{ext}(\mathbf{r}) | \Psi_o \rangle < \langle \Psi | T + U | \Psi \rangle + \langle \Psi | V_{ext}(\mathbf{r}) | \Psi \rangle \quad (3.35)$$

$$F[\rho_o] + \langle \Psi_o | V_{ext}(\mathbf{r}) | \Psi_o \rangle < F[\rho] + \langle \Psi | V_{ext}(\mathbf{r}) | \Psi \rangle \quad (3.36)$$

ou

$$E[\rho_o] < E[\rho]. \quad (3.37)$$

Isso significa que para qualquer densidade $\rho(\mathbf{r})$, candidata ao estado fundamental, a energia total obtida representa um estado de energia superior à energia exata do estado fundamental. Logo, para várias densidades eletrônicas tentativas, a do estado fundamental é aquela que minimiza o funcional dado na equação 3.30.

Se $F[\rho]$ fosse conhecido e um funcional de $\rho(\mathbf{r})$ suficientemente simples, o problema da determinação da energia do estado fundamental e da densidade em um dado potencial seria bastante simplificado, uma vez que isto requer somente a minimização do funcional de densidade tridimensional. A maior parte das complexidades dos problemas de muitos corpos está associada com a determinação do funcional universal.

Motivado pelo fato que as interações de Coulomb são de longo alcance, é

conveniente separar do funcional universal $F[\rho]$ a parte coulombiana clássica,

$$F[\rho] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + G[\rho], \quad (3.38)$$

onde $G[\rho]$ é também um funcional universal. Dessa forma, o funcional de energia pode ser dado por

$$E[\rho] = \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + G[\rho]. \quad (3.39)$$

3.7 As equações de Kohn-Sham

Até o momento tudo que discutimos é uma teoria geral e nada falamos da forma do funcional $G[\rho]$. Em 1965, Kohn e Sham [21] foram os primeiros a apresentar uma estratégia para o cálculo de estrutura eletrônica de sistemas envolvendo muitas partículas com o uso de $E[\rho]$. O funcional $G[\rho]$ pode ser escrito na forma

$$G[\rho] = T_s[\rho] + E_{xc}[\rho], \quad (3.40)$$

onde $T_s[\rho]$ é a energia de um sistema de elétrons não interagentes com densidade $\rho(\mathbf{r})$ e $E_{xc}[\rho]$ contém a energia de troca e a energia de correlação do sistema interagente com densidade $\rho(\mathbf{r})$. Se $\rho(\mathbf{r})$ varia lentamente pode-se mostrar que

$$E_{xc}[\rho] \cong \int \rho(\mathbf{r})\epsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r}))d\mathbf{r}, \quad (3.41)$$

onde ϵ_{xc} é a energia de troca e correlação por elétron de um gás de elétrons uniforme de densidade ρ . O termo $E_{xc}[\rho]$ constitui uma representação para o efeito de troca e correlação em sistemas interagentes. A equação do funcional energia (3.39) fica dada então por

$$E[\rho] = \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + T_s[\rho] + \int \rho(\mathbf{r})\epsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r}))d\mathbf{r}. \quad (3.42)$$

De acordo com o teorema variacional, tomando a variação de $E[\rho]$, com o vínculo que a carga eletrônica total seja fixa $\int \delta\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} = 0$ temos:

$$\int \delta\rho(\mathbf{r}) \left\{ \varphi(\mathbf{r}) + \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta\rho(\mathbf{r})} + v_{xc}(\rho(\mathbf{r})) \right\} d\mathbf{r} = 0; \quad (3.43)$$

onde temos equação:

$$\varphi(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad (3.44)$$

e

$$v_{xc}(\rho) = \frac{d(\rho\epsilon_{xc}(\rho))}{d\rho} \quad (3.45)$$

é a contribuição de troca e correlação para o potencial químico de um gás de elétrons uniforme com densidade ρ .

Para um dado φ e v , obtem-se $\rho(\mathbf{r})$, que satisfaz a uma equação, tipo Schrödinger de uma partícula, chamada de equação de Kohn Sham:

$$\left\{ -\frac{1}{2}\nabla^2 + [\varphi(\mathbf{r}) + v_{xc}(\rho(\mathbf{r}))] \right\} \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}), \quad (3.46)$$

sendo

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (3.47)$$

onde N é o número de elétrons

Rescrevendo a equação (3.46) temos,

$$\left\{ -\frac{1}{2}\nabla^2 + v^{KS}(\rho) \right\} \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}), \quad (3.48)$$

onde $v^{KS}(\rho)$ é o potencial efetivo de Kohn-Sham dado por

$$v^{KS}(\rho) = v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc}(\rho). \quad (3.49)$$

O potencial efetivo de Kohn-Sham depende de $\rho(\mathbf{r})$ que, por sua vez, dependerá de $v_{xc}(\rho)$. Desta forma, a solução da equação (3.48) deverá ser obtida através de um cálculo autoconsistente. Assim, assumindo uma densidade ρ inicial, constrói-se o potencial v^{KS} de (3.49), encontra-se uma novo ρ , através das equações (3.48) e (3.47). Porém, para obter-se o potencial de Kohn-Sham é preciso fazer uma escolha a priori do funcional de troca-correlação, $\epsilon_{xc}(\rho)$.

Várias aproximações tem sido propostas para o termo de troca-correlação.

As duas mais amplamente utilizadas são apresentadas na seção seguinte.

3.8 Os funcionais de correlação e troca

O que foi feito até agora foi mostrar que a energia total pode ser escrita como um funcional único da densidade eletrônica do estado fundamental e também como proceder aos cálculos para este funcional. Minimizamos a energia total e escrevemos um potencial efetivo ao qual os elétrons estão sujeitos. Tudo isso foi feito através de um sistema de elétrons não-interagentes. Porém, esse funcional da energia que mencionamos possui um fator, ou um funcional, que desconhecemos: o funcional de energia de correlação-troca. Este funcional desconhecido precisa ser, de alguma forma, aproximada. Agora serão discutidos dois tipos de aproximações para a energia de correlação e troca, dentre várias existentes na literatura, que são o LDA (*Local Density Approximation*- Aproximação de Densidade Local e a GGA (*Generalized Gradient Approximation*- Aproximação do Gradiente Generalizado)

3.8.1 Aproximação de Densidade Local-LDA

A LDA é uma das aproximações mais simples que pode ser usada para a energia de correlação e troca. Nesta aproximação, a energia de troca e correlação do sistema, com de densidade $\rho(\mathbf{r})$ é aproximada pela energia de troca e correlação de um gás de elétrons homogêneo com a mesma densidade. Essa aproximação deve ser válida em sistemas em que $\rho(\mathbf{r})$ varia suavemente nas proximidades do ponto \mathbf{r} , como nas suas hipóteses de Slater. Assim escreve-se

$$E_{xc}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}^h(\rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r}, \quad (3.50)$$

onde $\epsilon_{xc}^h(\rho)$ é a energia de troca-correlação por elétron de um gás de elétrons homogêneo de densidade $\rho = \rho(\mathbf{r})$. Segue de (3.45)

$$\mu_{xc}[\rho] = \frac{d}{d\rho(\mathbf{r})} (\rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}^h[\rho(\mathbf{r})]), \quad (3.51)$$

$$E_{xc}[\rho] \cong E_{xc}^{LDA}[\rho] \cong \int d\mathbf{r} [\epsilon_x(\rho(\mathbf{r})) + \epsilon_c(\rho(\mathbf{r}))]. \quad (3.52)$$

onde se separa o termo de troca ϵ_x , que no caso do gás homogêneo é obtido facilmente, e o termo de correlação ϵ_c que é complexo e não pode ser determinado analiticamente, nem mesmo no caso do gás homogêneo. Entretanto a LDA é exata para sistemas com densidade eletrônica uniforme, e portanto, espera-se que ela possa descrever bem sistemas onde a densidade eletrônica varie suavemente. Na maioria dos sistemas a densidade eletrônica não varia suavemente, e temos que ter uma certa cautela ao fazer o uso dessa aproximação.

3.8.2 Aproximação do Gradientes Generalizado-GGA

Em sistemas reais a densidade não é homogênea. Um refinamento do método LDA normalmente utilizado no formalismos DFT é espessar o o funcional E_{xc} em termos da densidade e do gradiente da densidade eletrônica. Essa aproximação é conhecida como expansão generalizada de gradientes, onde a energia de troca-correlação pode ser escrita da seguinte maneira

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int f(\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r}))d\mathbf{r}. \quad (3.53)$$

Existem várias propostas para o funcional $E_{xc}^{GGA}[\rho]$, entretanto as mais utilizadas atualmente são baseadas nos trabalhos de Perdew-Burke-Erzenhof (PBE) [22], de Lee-Yang-Parr-Becke [23], de Perdew e Wang [24] e de Perdew [25] e de Becke [26]

3.9 Pseudopotencias

Quando átomos isolados são colocados juntos para formar um material cristalino, os estados eletrônicos mais elevados sofrem uma grande mudança. Uma vez que estes elétrons de valência serão responsáveis pelas ligações químicas. O elétrons dos núcleos que, por outro lado, são de baixo valor energético não participam das ligações químicas e essencialmente não se alteram em diferentes ambientes químicos. As ondas-planas são as autofunções de elétrons livres e portanto a escolha óbvia para uma base para descrever o conjunto elétrons fracamente ligados. Se o foco é descrever as ligações químicas, uma maneira natural é então congerla-se os estados do núcleo e resolver a equação de Kohn-Sham para os elétrons de valência dentro de um conjunto

de base de ondas planas. Esta é a ideia fundamental da aproximação do *pseudopotencial*.

Portando podemos pensar na configuração de um átomo como ilustrado na figura 3.2. Na figura temos os núcleos atômicos, circundado por um mar de elétrons de valência, os núcleos atômico são circundados por uma nuvem de elétrons de caroço que são fortemente ligados ao núcleo, e mais externamente os elétrons de valência. Como estes últimos estão menos fortemente ligados ao núcleo atômico, as propriedades dos sólidos dependem mais deles que dos elétrons de caroço. Desta forma, serão utilizados pseudo-funções de onda correspondente apenas aos elétrons de valência.

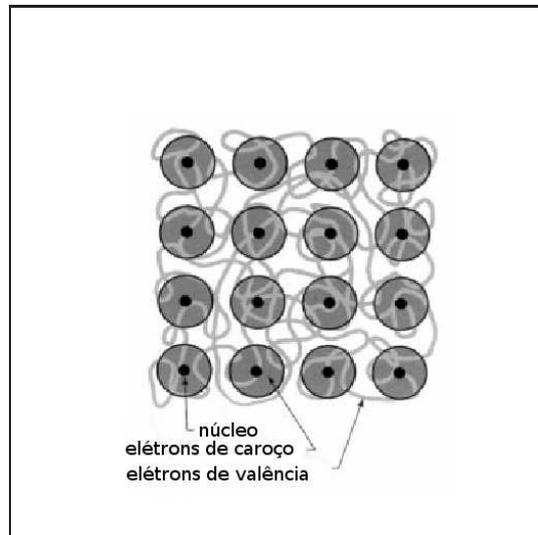


Figura 3.2: *Modelo de um pseudopotencial de um sólido. Os caroços dos íons são compostos por núcleos e fortemente ligados aos elétrons de caroço são tratados como quimicamente inertes.*

O método de Phillips-Kleinman é um exemplo ilustrativo dos princípios básicos de pseudopotenciais [27]. Seja Ψ_c e Ψ_v exatamente os estados do núcleo (core) e valência, respectivamente. Então resolve a equação de Schrödinger autovalores ε_ν ,

$$H\Psi_\nu = \varepsilon_\nu\Psi_\nu \quad (3.54)$$

As pseudo-funções de onda são boas funções e são expressas como ex-

pansões de ondas planas como na equação:

$$\Psi_k(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{k},\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} \quad (3.55)$$

As pseudo-funções não são ortogonais ao estado de caroço do núcleo, indicando assim que estados de valência exatos podem ser relacionados com a pseudo-função com uma parte linearmente dependente aos estados do caroço,

$$\Psi_\nu = \Psi_\nu^{PS} - \sum_c \langle \Psi_c | \Psi_\nu^{PS} \rangle \Psi_c \quad (3.56)$$

inserindo a equação (3.56) temos,

$$H\Psi_\nu^{PS} - \sum_c \langle \Psi_c | \Psi_\nu^{PS} \rangle H\Psi_c = \varepsilon_\nu (\Psi_\nu^{PS} - \sum_c \langle \Psi_c | \Psi_\nu^{PS} \rangle \Psi_c) \quad (3.57)$$

Desde que $H\Psi_c = \varepsilon_c \Psi_c$ para os estados do caroço, isto pode ser reescrito da seguinte maneira,

$$H\Psi_\nu^{PS} = \varepsilon_\nu (\Psi_\nu^{PS} - \sum_c \langle \Psi_c | \Psi_\nu^{PS} \rangle \Psi_c) + \sum_c \langle \Psi_c | \Psi_\nu^{PS} \rangle \varepsilon_c \Psi_c \quad (3.58)$$

$$= \varepsilon_\nu \Psi_\nu^{PS} + \sum_c \langle \Psi_c | \Psi_\nu^{PS} \rangle (\varepsilon_c - \varepsilon_\nu) \Psi_c \quad (3.59)$$

$$\Rightarrow \left[H + \sum_c (\varepsilon_\nu - \varepsilon_c) | \Psi_c \rangle \langle \Psi_c | \right] \Psi_\nu^{PS} = \varepsilon_\nu \Psi_\nu^{PS} \quad (3.60)$$

Portanto o problema de se resolver a equação de Schrödinger em um potencial “duro” $H = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}$ para o estados de valência exato Ψ_ν pode ser transformado mais facilmente em um problema para resolver a equação de Schrödinger acima com um potencial com um potencial bem mais suave.

$$V^{PS} = V_{eff} + \sum_c (\varepsilon_\nu - \varepsilon_c) | \Psi_c \rangle \langle \Psi_c | \quad (3.61)$$

,

para pseudo-funções Ψ_ν^{PS} mais com valores exatos de energia, ε_ν . Este potencial suave é chamando de pseudopotencial e é portanto calculado uma

vez e para todos juntamente com os estado de caroço para um átomo isolado.

Os pseudopotencial de Phillips-Kleinman serve como um bom exemplo. Mas vamos tratar de outro procedimento para o cálculo de pseudopotenciais, baseado em cálculos ab initio, usando-se a teoria do funcional da densidade. Para a realização de cálculos atômicos ab initio devemos resolver a equação radial de Kohn-Sham:

$$\left(-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V(\rho, r) \right) rR_{nl}(r) = \varepsilon_{nl} rR_{nl}(r) \quad (3.62)$$

onde $R_{nl}(r)$ é uma função atômica dos elétrons de valência, n e l os números quânticos principal e de momento angular e $V(\rho, r)$ é a soma dos potenciais iônico, de Hartree e de troca e correlação. Assim, obtêm-se $R_{nl}(r)$ e ε_{nl} . A partir disso, a técnica para obter pseudopotenciais é substituir a parte oscilatória da função de onda atômica radial na região de caroço ($r < r_c$) por uma função analítica conveniente (veja a figura 3.3), contínua e derivável, com a forma

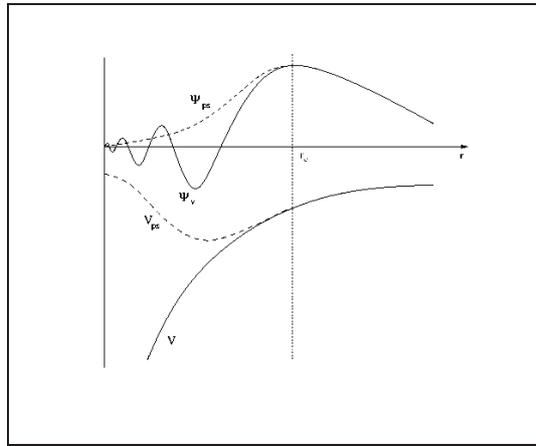


Figura 3.3: Ilustração esquemática da função de onda real e da pseudo-função, e também do potencial real e do pseudopotencial. O raio r_c define a posição onde as funções de onda e potenciais se igualam, e ele delimita a chamada região do caroço.

$$F(r) = rR_l^{PS}(r) = r(r^l f(r)), \quad (3.63)$$

onde R_l^{PS} é a pseudofunção de onda radial na região de caroço e $f(r)$ uma

função exponencial dada por $e^{p(r)}$, sendo $p(r)$ um polinômio. Uma vez que o hamiltoniano modificado atuando na pseudofunção de onda deve produzir um mesmo autovalor, temos a seguinte equação de Kohn-Sham:

$$\left(-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V^{PS}(r) \right) r R_l(r) = \varepsilon_l r R_l^{PS}(r) \quad (3.64)$$

Invertendo a equação acima, obtemos:

$$V_l^{PS}(r) = \varepsilon_l - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2r R_l^{PS}} \frac{d^2}{dr^2} (r R_l^{PS}). \quad (3.65)$$

Uma vez obtidos os V_l^{PS} , o pseudopotencial pode ser escrito como:

$$V_{rs} = \sum_l |l\rangle \langle l| V_l^{PS} \quad (3.66)$$

onde $|l\rangle$ é um autoestado do momento angular. A pseudofunção de onda e a função de onda real normalizadas devem coincidir além de um raio de corte r_c (veja a figura 3.3). Além disso, suas primeiras e segundas derivadas devem coincidir em $\mathbf{r} = r\mathbf{c}$, de modo a garantir a continuidade e diferenciabilidade da função de onda. Esta condição garante que o potencial eletrostático produzido fora de r_c será o mesmo para a pseudo distribuição de carga e para a distribuição de carga real, ou seja:

$$\int_0^{r_c} |R_l^{PS}(r)|^2 r^2 d\mathbf{r} = \int_0^{r_c} |R_l(r)|^2 r^2 d\mathbf{r} \quad (3.67)$$

Assim podemos construir pseudopotencias de norma conservada via cálculos *ab-initio*. Maiores detalhes sobre a teoria do pseudopotencial podem ser encontradas nas referências [31, 32]

3.10 Implementação do metodologia de primeiros princípios

O SIESTA (*Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms*), é um programa usando para fazer cálculos *ab initio* de estrutura eletrônica e simulações de dinâmica molecular de sólidos e moléculas. Sendo que este uso o formalismo DFT, isto é, resolver as equações de Kohn-Sham

de maneira auto-consistente com uso das aproximações LDA e GGA para o potencial de correlação de troca, onde foram descritos nas seções anteriores, trabalha com pseudopotencial com conservação da norma, e possibilita o uso de funções de base atômicas numéricas ou gaussianas, ambas estritamente localizadas.

Os orbitais de Kohn-Sham, ϕ_{KS} , podem ser expandidos em funções de base φ , que são orbitais pseudo-atômicos. Por sua vez, estes orbitais são expandidos em outras funções, as funções ζ . Cada orbital é expandido em uma combinação linear dos ζ , o que nos fornece uma maior liberdade variacional para nosso problema:

$$\varphi = \sum c_i \zeta \quad (3.68)$$

O número de ζ dá o nome da base atômica do Siesta, uma única função ζ constitui uma base *single- ζ* , duas funções ζ constituem uma base *double- ζ* e assim sucessivamente.

A base é definida conforme o problema e depende muito dos átomos envolvidos, em geral definimos alguns critérios: (i) As funções de base devem ser do tipo atômica, ou seja uma função radial multiplicada pelos os harmônicos esféricos; (ii) A parte radial deve ser infinitamente definida, ou seja, cada orbital deve anular-se além de um certo raio de r_c definido.

A necessidade de localidade dos orbitais nos algoritmos que trabalham com uma eficiência computacional linearmente dependente do número de átomos impõe um alcance finito para os elementos de matriz, o qual tem um forte influência na eficiência do método. Esse é um grande desafio dos pesquisadores atuais: achar uma base de pequeno alcance mas que conduza a um cálculo de alta precisão. A maneira tradicional de fazer isto é negligenciar os elementos de matriz entre orbitais distantes com valores de superposição abaixo de uma tolerância. Este procedimento implica numa destruição do espaço de Hilbert original e é numericamente instável para pequenos alcances. Ao invés disso, a utilização de orbitais que se anulam além de um raio r_c foi proposto por Sankey [35]. Este procedimento conduz a matriz esparsas consistentes dentro do espaço de Hilbert medido pela base e são numericamente forte mesmo para pequenos alcances.

No SIESTA, existe uma forma geral de definir o raio de corte r_c da parte radial para cada orbital através de um único parâmetro, $\delta\varepsilon_l$ (acrécimo de

energia sofrida pelo orbital quando esse é confinado) e este é usando afim de sistematizar e balancear todos os diferentes raios de confinamento.

O programa VASP (Vienna Ab initio Simulation Package) permite fazer expansões com bem menos ondas planas do que os métodos tradicionais. Este fato torna os cálculos muito mais rápidos e eficientes, assim como o pseudopotencial ultrasoft de Vanderbilt [29]. Os cálculos realizados pelo VASP utilizando o pseudopotencial ultrasoft de Vanderbilt em geral não necessitam de mais do que 100 ondas planas por átomo, e em quase todos os casos 50 ondas planas por átomo são mais que suficientes para uma descrição adequada.

3.10.1 Solução do Hamiltoniano

Todo problema da DFT está concentrada na solução prática das equações de partícula única de Kohn-Sham e na representação do potencial de troca e correlação ϵ_{xc} . Na prática, as soluções das equações de Kohn-Sham são obtidas expandindo as funções $\Psi_i^{KS}(\mathbf{r})$ num conjunto de bases adequadas, resolvendo a equação secular para os coeficientes e encontrando os autovalores do hamiltoniano, isso significa que estamos interessados na solução auto-consistente da equação de Kohn-Sham mostrada abaixo:

$$\left\{ -\frac{1}{2}\nabla^2 + \sum_l [V_{ion}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_l) + V_{nl}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_l)] \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc}(\rho) \right\} \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (3.69)$$

Substituímos o potencial efetivo por um pseudo-potencial, e em seguida escolhemos uma base conforme discutimos anteriormente, e definimos um raio de corte de certa forma a diminuir o número de elementos de matrizes,

Mas, para obter o hamiltoniano, o Siesta usa o artifício de separar a densidade eletrônica em duas contribuições:

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho_0(\mathbf{r}) + \delta\rho(\mathbf{r}) \quad (3.70)$$

onde $\rho_0(\mathbf{r})$ é a soma das densidades atômicas de valência e $\delta\rho(\mathbf{r})$ é a diferença entre a densidade real e $\rho_0(\mathbf{r})$. Uma vez obtido o hamiltoniano, obtemos as energias dos autoestados diagonalizando uma equação secular. Resolvida a

equação secular, obtemos a energia total e podemos obter as forças sobre os átomos com o cálculo do gradiente energia total.

Resultados

4.1 Introdução

Neste capítulo apresentaremos e discutiremos todos os passos do nosso trabalho, na descrição das propriedades estruturais da discordância cristalina parcial a 90° em arseneto de gálio(GaAs). Primeiramente apresentaremos resultados de controle para a constante de rede do “bulk” do material. Em seguida, discutiremos resultados para as geometrias de caroço, QF, SP e DP em GaAs. Esses resultados serão comparados com aqueles existentes na literatura. Finalmente apresentaremos os resultados do foco principal do presente trabalho, que são geometrias SP e DP modificadas, conforme explicaremos em seguida.

Os cálculos foram realizados com o código SIESTA (*Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms*), que utiliza uma base de orbitais localizados. Para efeito de comparação, alguns resultados foram também realizados utilizando-se o código VASP (*Vienna Ab initio Simulation Package*), que utiliza uma base de ondas planas. Ambas as metodologias numéricas são baseadas na teoria do funcional da densidade (DFT) de Kohn-Sham [20], dentro da aproximação do gradiente generalizado (GGA) para o funcional de energia de troca-correlação, na forma de Perdew-Burke-Erzenhof (PBE)[22].

Os cálculos realizados com o SIESTA utilizaram pseudopotenciais de norma conservada [32]. Utilizamos uma base *double-zeta* com a adição de orbitais de polarização para todos os átomos e uma energia de corte de 150 (200) Ry para a expansão da densidade de carga no espaço real para o GaAs.

As integrais dos termos da energia total foram feitas utilizando um grid de pontos k contendo 4 pontos por período simples (e 2 pontos k para a célula DP), igualmente espaçados na direção relativa a da linha de discordância. Alguns cálculos utilizando uma malha de 8 pontos k foram realizados de modo a verificar a convergência dos resultados obtidos, as geometrias e os parâmetros de rede de todas as estruturas foram otimizados até que as forças remanescentes em cada átomo fossem menor que $0.04 \text{ eV}/\text{Å}$.

Os cálculos realizados com o VASP utilizaram os pseudo-potenciais “ultrasoft” de Vanderbilt, e os efeitos troca e correlação foram aproximados utilizando aproximação de gradiente generalizado (GGA). Foram realizadas expansões em ondas planas com energia de corte de 144.3 eV com uma tolerância para as forças por átomos de $0.03 \text{ eV}/\text{Å}$. Aqui foi utilizada a mesma grade de pontos k que foi utilizada no Siesta.

4.2 Estrutura do GaAs

O primeiro passo foi verificar como a metodologia utilizada descreve a geometria do cristal de arseneto de gálio no “bulk”: sua célula primitiva e o seu parâmetro de rede, uma vez que estes dados são importantes para a caracterização do material. Em cálculos *ab-initio* é necessário que se tenha bons pseudopotenciais dos elementos químicos em estudo. Por isso, é necessário que estes pseudopotenciais sejam testados, para verificar se as propriedades eletrônicas e estruturais estão de acordo com medidas experimentais e com cálculos anteriores disponíveis na literatura. Testamos então os pseudo-potenciais para o GaAs, com aproximação GGA para o termo de troca e correlação. Este teste consiste em determinar a distância de ligação entre dois átomos na estrutura cristalina do material *fcc*¹. Os resultados obtidos e a comparação com valores experimentais e teóricos são mostrados na tabela 4.1.

Durante a relaxação o parâmetro de rede é variável, e converge no final desse processo para um valor compatível com as aproximações e tolerâncias numéricas utilizadas. Em nossos cálculos, utilizando o SIESTA, obtivemos um valor para a constante de rede que difere de 4% em relação ao parâmetro de rede obtido experimentalmente, enquanto que para os cálculos com o

¹Rede cúbica de face centrada com uma base contendo um átomo de Ga e um átomo de As, gerando a estrutura conhecida como blenda de zinco (“zinc blend”).

Experimento	Presente trabalho	Presente trabalho	Refs [37, 38]
5.653 Å	SIESTA-GGA 5.873 Å	VASP-GGA 5.773 Å	VASP-LDA 5.591 Å

Tabela 4.1: *Parâmetro de rede experimental e teórico obtido com aproximação GGA para o cristal de GaAs.*

VASP, o valor difere de somente 2%, o que mostra que nossos resultados estão dentro do esperado para a metodologia utilizada.

4.3 Discordâncias Parciais a 90° em semicondutores

Discutiremos nesta seção as possíveis estruturas de caroço das discordâncias parciais a 90° em GaAs. Conforme discutido, o plano de deslizamento é [111], a direção $\vec{\xi}$ da discordância é [1 $\bar{1}$ 0] é o vetor de Burgers é [11 $\bar{2}$]. A estrutura não reconstruída é obtida aplicando-se a teoria contínua de elasticidade à estrutura cristalina, conforme é mostrado na figura 4.1 (a). Esta geometria é constituída de duas linhas em zig-zag de átomos de caroço triplamente coordenados, e esta sub-coordenação leva à formação de orbitais pendentes que se acomodam quase paralelamente ao plano de deslizamento, mantendo-se as simetrias de espelho ao longo da direção da discordância. A relaxação dessa estrutura com a imposição do vínculo de que as simetrias espectrais não sejam quebradas, produz a chamada geometria “quasi-fivefold” (QF), figura 4.1 (b) onde os átomos sub-coordenados se aproximam, diminuindo sua distância através do caroço do defeito [9, 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 4.1 (c). Como a configuração atômica gerada preserva a periodicidade da rede ao longo da direção da discordância,

esta receberá a denominação de estrutura de período simples (SP). Todos os átomos têm agora quatro vizinhos, como no *bulk*, e os orbitais pendentes foram eliminados.

No estado de carga neutro, a reconstrução do caroço é induzida pela formação de fortes ligações covalentes entre as ligações pendentes presentes nos átomos do caroço não reconstruído. Nas geometrias reconstruídas, a formação dessas ligações abre um gap na banda metálica parcialmente ocupada do estado não reconstruído, localizada no meio do gap, gerando, nos estados reconstruídos, uma banda de valência completamente ocupada, na parte inferior do gap, e uma banda de condução desocupada na parte superior do gap. Esse processo leva à estabilização dos caroços reconstruídos. Para a discordância parcial a 90° em silício, cálculos de primeiros princípios indicam uma redução da ordem de $200 \text{ meV}/\text{\AA}$ na energia do caroço, na transformação da estrutura não reconstruída para a reconstrução de período simples (SP).

Em 1997 Bennetto *et al.*[16] propuseram uma estrutura de reconstrução ainda mais estável para o caroço, onde o período do caroço, ao longo da linha da discordância é dobrado. Por esta razão, esta geometria leva o nome de estrutura de período duplo (DP), figura 4.11 (d). Os cálculos de primeiros princípios [16] indicam que essa estrutura tem energia da ordem de $60 \text{ meV}/\text{\AA}$ menor que a SP, em silício.

Lehto e Öberg [11], a partir de cálculos utilizando potencial clássicos, concluíram que a estabilidade relativa das duas reconstruções de caroço deve depender da escolha das condições de contorno do cálculo. Em estudos posteriores para a configuração DP no silício, no diamante e no germânio [14], 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.* [18] 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.

No caso do GaAs, a reconstrução do caroço é mais complexa, entretanto, pois temos um grau de liberdade adicional, que é a presença de duas espécies químicas (Ga e As) compondo a estrutura zinc-blende do material. Nesse material (e em semicondutores III-V em geral) temos, no caso da discordância parcial a 90° , duas possibilidades: a discordância denominada α , que é aquela em que todos os átomos ao longo do caroço (que formam um “zig-

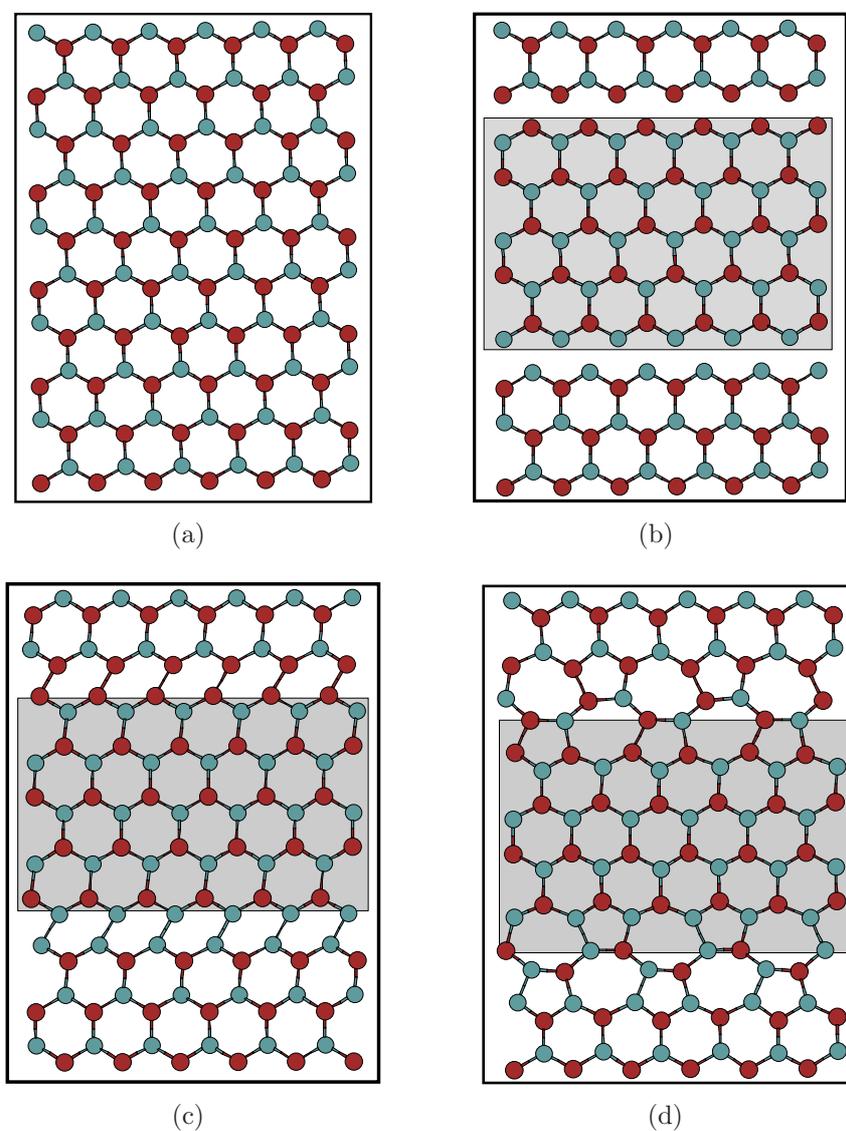


Figura 4.1: Modelos de reconstrução de caroço das discordâncias cristalinas parciais a 90° : (a) Plano $\{111\}$ de bulk; (b) geometria quasi-fivefold, QF; (c) geometria de período simples, SP; e (d) geometria de período duplo, DP. Nesta figura os sítios vermelhos (Ga) e os azuis (As) representam as duas sub-camadas fcc da estrutura ou zinc-blende e a região em cinza marca a região da falha de empilhamento.

zag” de átomos ao longo da linha da discordância) são átomos de As, e a discordância β , em que ao longo do caroço temos átomos de Ga. Em 2004 Nunes *et al.* [15] compararam a energia total das configurações SP e DP onde utilizando supercélulas contendo ambas as discordâncias, α e β , em cada geometria SP e DP. Desse modo, eles obtiveram um valor médio (média α e β) de $18\text{meV}/\text{Å}$ para a diferença de energia entre as duas estruturas. Esta pequena diferença de energia entre as reconstruções DP e SP sugere que ambas as configurações serão simultaneamente relevantes para a o movimento das discordâncias.

Conforme descrevemos a seguir, nossa proposta, no presente trabalho, é a de utilizar cálculos de primeiros princípios para estudar a energética de discordâncias parciais a 90° em GaAs. Nosso cálculos, que apresentaremos a seguir permitem calcular a diferença de energia entre as estruturas SP e DP, individualmente, para as discordâncias α e β . Além disso, introduziremos novas geometrias de caroço, onde buscamos restaurar a estequiometria da discordância, no que tange ao número de ligações As-As e Ga-Ga presentes ao longo do caroço. As energias de caroço dessas geometrias serão comparadas às das estruturas QF, SP, DP.

4.4 Considerações metodológicas

Antes de discutir nossos resultados devemos primeiramente descrever o procedimento envolvido nas simulações das diversas configurações atômicas utilizadas. Utilizamos o método de supercélula este método representa artificialmente as discordâncias envolvidas em um meio infinito. O método de supercélula [21], onde uma célula unitária (ou supercélula) contendo o defeito e uma porção cristalina do cristal é repetida periodicamente, gerando uma super estrutura periódica de defeitos cercadas por porções cristalinas do material.

Portanto as convergências dos cálculos para as supercélulas que distâncias entre os pares de discordância devem ser relativamente grandes, para que os efeitos de interação defeito-defeito sejam desprezíveis e que a soma dos vetores de Burgers seja nula. Os cálculos que apresentaremos utilizam este método.

Devido à natureza topológica das discordâncias, é necessário que em

um cálculo utilizando supercélulas esta contenham duas discordâncias com vetores de Burgers opostos de modo que $\vec{b}_{total}=0$. Desta maneira as condições de periodicidade necessárias ao método de supercélulas são preservadas, já que, se apenas uma discordância fosse gerada por célula, não haveria como repeti-las periodicamente de modo a gerar uma estrutura periódica global.

Para simular estas estruturas utilizamos: (i) supercélulas com 64 átomos, geradas pela expansão de uma com 16 átomos: quatro vezes numa direção $[1\ 1\ 1]$ e uma vez numa direção $[1\ 1\ 2]$ ($16 \times 4 \times 1 = 64$); (ii) com 96 átomos, geradas pela expansão de uma célula de 12 átomos: quatro vezes na direção $[1\ 1\ 1]$ e duas vezes na direção $[1\ 1\ 2]$ ($12 \times 4 \times 2 = 96$); (iii) com 120 átomos, geradas pela expansão de uma com 12 átomos: 5 vezes numa direção $[1\ 1\ 1]$ e duas vezes numa direção $[1\ 1\ 2]$ ($12 \times 5 \times 2 = 120$). Estas estruturas podem ser representadas nas figuras 4.2.

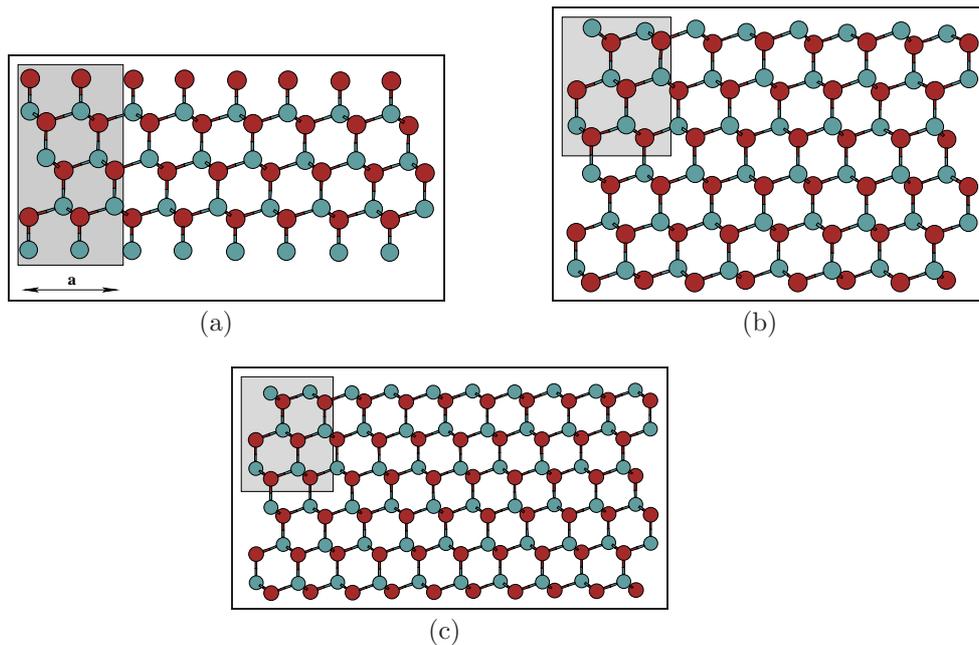


Figura 4.2: (a) Supercélula de 64 átomos gerada a partir de uma unidade de com 16 átomos.; (b) Supercélula de 96 átomos gerada a partir de uma unidade com 12 átomos; (c) Supercélula de 120 átomos gerada a partir de uma unidade com 12 átomos. Nesta figura os sítios vermelhos(Ga) e os azuis(As).

Para simulação das estruturas de reconstrução de caroço com período duplo devemos repetir estas células 2 vezes na direção da linha da discordância, o que produz estruturas de 128, 192, 240 átomos.

Embora, em princípio, a repetição periódica das células unitárias deve eliminar efeitos espúrios de interação com a superfície há uma controvérsia na literatura no que diz respeito à escolha dos vetores de repetição da supercélula vizinhas, Bigger et al [12] identificaram que, quando as células unitárias são periodicamente repetidas como na figura 4.3 (a), há a formação de um contorno de grão, que geraria “strains” espúrios sobre a discordância. Ele adotou uma solução proposta Heggie por [39], gerando uma configuração de quadrupolos mostrada na figura 4.3 (b).

Entretanto Lehto e Öberg [11] e Nunes e Vanderbilt [13], sugerem que a configuração da figura 4.3(a) é mais adequada para a discordância parcial a 90° em semicondutores.

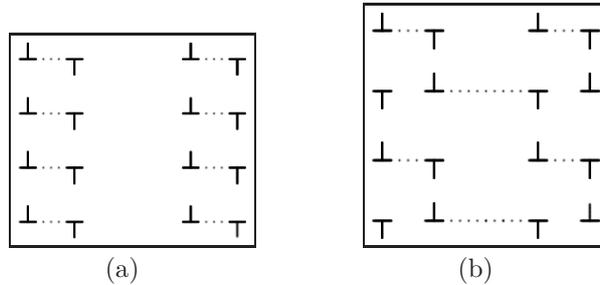


Figura 4.3: (a) dipolo de discordância .; (b) quadrupolos de discordâncias.

4.5 Resultados

4.5.1 Descrição do problema proposto

Muitas das propriedades físicas da matéria condensada são determinadas por defeitos topológicos. Um exemplo são as discordâncias cristalinas. Geometricamente, o núcleo (ou caroço) das discordâncias (que é uma região em torno do centro geométrico do defeito, apresentando deformações não lineares nas posições atômicas, devido à formação da discordância) apresentariam ligações não saturadas (ou pendentes). Entretanto, em semicondutores é energeticamente favorável que os átomos do caroço se reorganizem de modo a eliminar essas ligações pendentes. Esse processo é chamado de reconstrução de caroço e leva à redução de energia de formação do defeito.

No silício, o caroço da discordância, quando for neutro e não recon-

struído, será caracterizado por uma concentração de duas ligações pendentes por período ao longo da direção do defeito, associadas aos orbitais atômicos dos átomos no caroço da discordância. No estado de carga neutro, a reconstrução do caroço é induzida pela formação de fortes ligações covalentes entre as ligações pendentes. Nas geometrias reconstruídas, a formação dessas ligações abre um “gap” na faixa de estados eletrônicos que, nas geometrias não reconstruídas é parcialmente ocupada e localizada no meio do gap. Isto gera, nas geometrias reconstruídas, uma banda de valência completamente ocupada, na parte inferior do gap, e uma banda de condução desocupada na parte superior do gap. A figura 4.4 mostra de forma esquemática o que acabamos de descrever

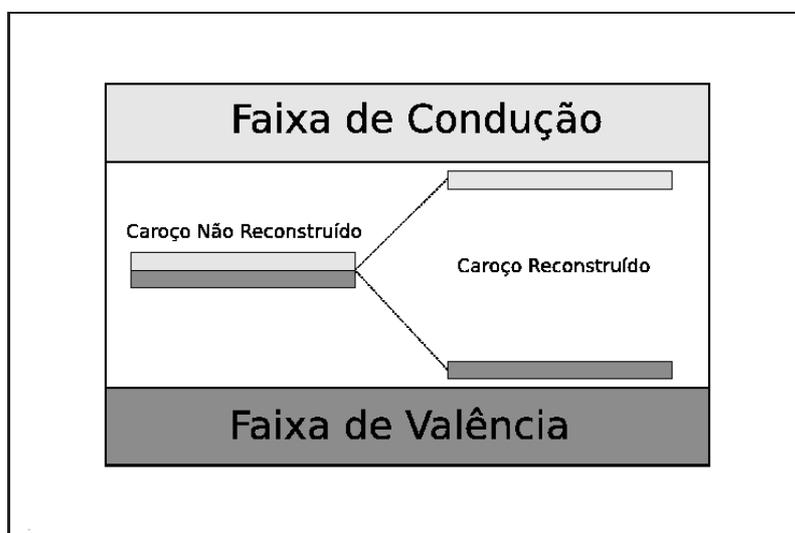


Figura 4.4: Nesta figura é representado esquematicamente o que se pode esperar para o comportamento das faixas de energia dos níveis eletrônicos das discordâncias cristalinas neutras. Note que a reconstrução de caroço leva a estrutura eletrônica das discordâncias de um caráter metálico a um semi-condutor.

Uma questão importante que surge nesse contexto é se a reconstrução é favorável também no caso de discordâncias carregadas, uma vez que para uma discordância carregada positivamente, a banda ligante de valência é parcial ou completamente esvaziada, enquanto que para uma discordância carregada negativamente, a banda ligante de condução da discordância, que é anti-ligante, é parcial ou totalmente preenchida. E de se esperar um enfraquecimento das ligações reconstruídas, o que poderia levar a uma mudança

na estabilidade relativa entre as várias estruturas possíveis para o caroço. Em trabalho anterior [40], mostrou-se que, em silício, no intervalo de valores de potencial químico associado à dopagem do tipo n, pode haver uma mudança na estrutura do caroço, induzida pela carga adicional nele introduzida, quando este entra em equilíbrio com o reservatório eletrônico da matriz cristalina.

Em arseneto de gálio, temos um grau de liberdade adicional, que é a presença de duas espécies químicas (Ga e As). Nesse material (e em semicondutores III-V em geral) temos duas possibilidades no caso da discordância parcial a 90° : a discordância α , que é aquela em que todos os átomos ao longo do “zig-zag” de átomos no caroço da estrutura SP são átomos de As: e a discordância β , em que ao longo do caroço temos átomos de Ga. Nesse caso, mesmo antes de considerarmos a variação do potencial químico através do gap, devemos levar em consideração as possibilidades adicionais para os estados do caroço neutro.

Tomemos como ponto de partida o modelo da estrutura SP quando aplicado ao GaAs. O caroço da discordância α será constituído de ligações As-As, e o caroço da discordância β será constituído de ligações Ga-Ga. Cada ligação As-As age como um semi-doador, enquanto que cada ligação Ga-Ga age como um semi-aceitador, conforme explicamos a seguir. Assim, as faixas de estados eletrônicos localizados na discordância tendem a ser metálicas em ambos os casos, no estado de carga neutro do caroço. A seguir, apresentaremos uma proposta de modificação das geometrias de caroço que produz estruturas ao mesmo tempo neutras e semicondutoras. Iniciaremos, porém, pela descrição dos nossos resultados para as estruturas QF, SP e DP (metálicas no estado neutro).

4.5.2 Energética das estruturas QF, SP e DP

O estudo das discordâncias dentro da estrutura “*zinc-blende*” de semicondutores coloca mais um desafio. Cada discordância parcial aparece em uma de quatro configurações: os chamando caroços α e β dos conjuntos glide e shuffle. A presente discussão se limita ao conjunto glide. Dentro de uma única supercélula aparecem ambas as discordâncias α (caroço As-As) e β (caroço Ga-Ga).

Uma vez que a QF deve ser instável com respeito a uma transformação

para a SP, definimos a energia de reconstrução do caroço como a diferença de energia entre as geometrias QF e SP.

$$\Delta E^{rec} = E_{QF} - E_{SP} \quad (4.1)$$

Definimos também:

$$\Delta E_{DP-SP}^{\alpha} = E_{DP}^{\alpha} - E_{SP}^{\alpha} \quad (4.2)$$

$$\Delta E_{DP-SP}^{\beta} = E_{DP}^{\beta} - E_{SP}^{\beta} \quad (4.3)$$

onde E_{DP}^{α} (E_{DP}^{β}) é a energia por unidade de comprimento da estrutura α -DP (β -DP), enquanto E_{SP}^{α} (E_{SP}^{β}) é a energia por unidade de comprimento da discordância α -SP (β -SP). Utilizando supercélulas contendo duas discordâncias DP(α e β) ou SP (α e β), respectivamente, podemos calcular a diferença de energia média

$$\Delta E_{(DP-SP)} = \frac{(E_{DP}^{\alpha} + E_{DP}^{\beta}) - (E_{SP}^{\alpha} + E_{SP}^{\beta})}{2} \quad (4.4)$$

É possível também misturar as estruturas DP e SP dentro da mesma supercélula, de modo a se calcular as diferenças individuais das equações 4.2 e 4.3. Por exemplo, podemos comparar as energias de uma supercélula contendo uma α -DP e uma β -SP e uma contendo uma α -SP e uma β -SP. Isso levaria a um valor para $\Delta E^{\alpha} = E_{DP}^{\alpha} - E_{SP}^{\alpha}$.

Há, porém, na literatura [37] argumentos de que, devido à natureza da estrutura da reconstrução da SP, em particular ao deslocamento ao longo da direção do caroço, uma célula mista implica em uma tensão espúria que será imposta a cada um dos caroços das configurações das células mistas.

Na tabela 4.2 apresentamos nosso resultados para as estabilidades relativas entre os diversos modelos de reconstrução de caroços “neutros” de discordância parcial a 90° . O cálculo da energia da geometria SP, depende se o rompimento das simetrias de espelho ao longo da direção da discordância, presentes na estrutura QF ocorre no mesmo sentido ou em sentido oposto, para as duas discordâncias na supercélula. Para uma melhor visualização dessa questão são mostradas na figuras 4.5 as duas possibilidades.

N_{at}	Pts \vec{K} / MC	Δ_{SP}	ΔE^{rec}	$\bar{\Delta}E_{(DP-SP)}$	ΔE^α	ΔE^β
64	141/150 Ry	65	31	-15		
64	181/150 Ry	61	45	-16		
64	142/150 Ry	64	31	-16		
64	141/200 Ry	64	31	-15		
64	181/200 Ry	61	15	-17	-39	-8
96	141/150 Ry	64	27	-21		
96	181/150 Ry	57	*	-24	-27	-9
96 ^Q	141/150 Ry	1	26	-28	-34	-3
96 ^Q	181/150 Ry	2	28	-24	-62	-33
120	141/150 Ry	25	25	-31	-52	-31
120	181/150 Ry	25	*	-21	-37	-21

Tabela 4.2: Nesta tabela apresentamos os resultados para as estabilidades relativas (SIESTA) entre os diversos modelos de reconstrução de caroço das discordâncias parciais a 90° em arseneto de gálio, as energias estão em unidades de $meV/\text{\AA}$, na tabela, $\Delta E^\alpha = \Delta E_{DP-SP}^\alpha$ e $\Delta E^\beta = \Delta E_{DP-SP}^\beta$, meshcutoff-MC.

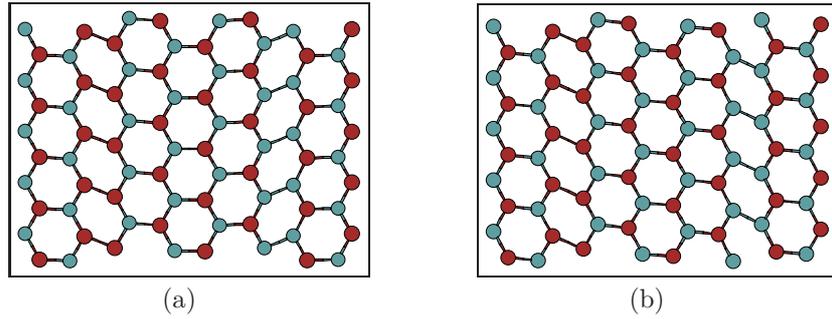


Figura 4.5: (a) as duas discordância na supercélula se reconstroem em sentidos opostos. Denotados por $\setminus /$. (b) as duas discordância na supercélula se reconstroem em sentidos opostos. Denotadas por $\setminus \setminus$, nesta figura os sítios vermelhos (Ga) e os azuis (As).

A diferença entre as duas possibilidades é denotado por

$$\Delta_{SP} = |E_{SP \setminus /} - E_{SP \setminus \setminus}| \quad (4.5)$$

que espera-se que se anule no limite quando a célula é suficiente grande.

Para calcular os valores ΔE^{rec} e $\bar{\Delta}E_{(DP-SP)}$ utilizamos as médias das

duas configurações SP/\backslash e $SP//$

$$\bar{E}_{SP} = \frac{E_{SP/\backslash} + E_{S//}}{2} \quad (4.6)$$

Podemos nesse momento discutir a diferença denotada por Δ_{SP} . As células de 64 e 96 átomos possuem a mesma distância entre as discordâncias no plano de deslizamento, e de fato os valores da energia Δ_{SP} são aproximadamente os mesmos para essas células, em torno de 60 meV/Å. Já nas células de 120 átomos temos um aumento na distância entre as discordâncias no plano de deslizamento e portanto temos uma diminuição desta energia de interação. Os dois valores indicados na tabela e representados por 96^Q são obtidos em supercélulas nas configurações de quadrupolo, e mostram um decréscimo relevante no valor de Δ_{SP} . Isso indica que há um cancelamento das energias de interação entre as imagens periódicas das discordâncias, usando essa condição de contorno.

Com relação às diferenças entre as energias de reconstrução ΔE^{rec} do caroço, observamos, que em comparação com o Si, ΔE^{rec} é bem menor no GaAs (por um fator de aproximadamente 5), o que provavelmente se dá devido à existência de ligações Ga-Ga e As-As no caroço.

Voltando nossa atenção para os valores médios de $\bar{\Delta}E_{(DP-SP)}$, na tabela 4.2, notamos que os valores médios $\bar{\Delta}E_{(DP-SP)}$ estão de acordo com os resultados da referência [13], obtido utilizando supercélulas. De uma maneira geral, observamos que a geometria DP é mais estável tanto para a discordância α quanto para a β . Entretanto, esses resultados não são totalmente conclusivos, pois dependem de ajustes dos parâmetros de cálculo e da geometria da célula. Os resultados para a α são mais consistentes, e indicam que a estrutura DP é favorecida por valores um pouco inferiores que os obtidos para o silício. Uma conclusão mais robusta é que a DP é mais favorecida na α que na β .

Também realizamos alguns cálculos com o código VASP, no intuito de fazer uma comparação com nossos valores obtidos usando o código Siesta e verificar a consistência numérica de nossas conclusões, a partir dessa outra metodologia, que utiliza uma base de ondas planas. Os resultados estão apresentados na tabela 4.3.

N_{at}	Pts \vec{K} /EC	Δ_{SP}	ΔE_{QF-SP}^{rec}	$\Delta E_{(DP-SP)}$	ΔE^α	ΔE^β
64	141/10.61 Ry	58	2	-26		
96	141/10.61 Ry	60	17	-31	-33	-15
120	141/10.61 Ry	30	26	-26		

Tabela 4.3: Nesta tabela apresentamos os resultados para as estabilidades relativas (VASP) entre os diversos modelos de reconstrução de caroço das discordâncias parciais a 90° em arseneto de gálio, as energias estão em unidades de $meV/\text{Å}$, na tabela, $\Delta E^\alpha = \Delta E_{DP-SP}^\alpha$ e $\Delta E^\beta = \Delta E_{DP-SP}^\beta$, energia de corte-EC.

Verificando as médias para Δ_{SP} temos valores compatíveis usando os códigos diferentes, para cálculos com células de mesmo tamanho e com a mesma amostragem de pontos \mathbf{k} . Os resultados para a energia de reconstrução na tabela 4.3 também são consistentes com os da tabela 4.2. Note que os resultados mais convergidos, obtidos com células de 120 átomos, são essencialmente os mesmos nas duas tabelas. Os resultados para $\Delta E_{(DP-SP)}$, sugerem as mesmas conclusões gerais que os da tabela 4.2, ou seja, a geometria DP deve ser favorecida em relação à SP, tanto na α quanto na β , mas com uma diferença de energia mais acentuada no caso do caroço α . É importante comentar que os valores obtidos com ambas as metodologias, para $\Delta E_{(DP-SP)}$, indicam que elas devem co-existir à temperatura ambiente.

4.5.3 Energética das estruturas SP e DP modificadas: dopagem por anti-sítios

Como mencionamos anteriormente as geometrias SP e DP devem ser metálicas. A razão para isso é a seguinte. Consideremos uma pequena porção do bulk, mostrada na figura 4.6 (a): cada átomo de Ga compartilha $3/4$ de elétrons com cada um de seus quatro átomos de As vizinhos (da mesma forma com que cada átomo de As compartilha $5/4$ de elétrons com cada um de seus quatro Ga vizinhos) de tal maneira que cada ligação (Ga-As) tem 2 elétrons, sendo portanto saturada. Quando a discordância se forma, aparecem ligações As-As (Ga-Ga) ao longo o caroço da discordância α (β), e com isso o caroço tem um excesso (deficiência) de $1/2$ elétron por período, tornando as discordâncias metálicas. A banda de condução da discordância α passa a ser ocupada por esse excesso de elétrons. Por sua vez, a banda de

valência da β , não é completamente cheia, devido à deficiência de elétrons.

Entretanto, é possível que o sistema encontre mecanismos pelos quais as discordâncias possam se tornar ao mesmo tempo semicondutoras e neutras.

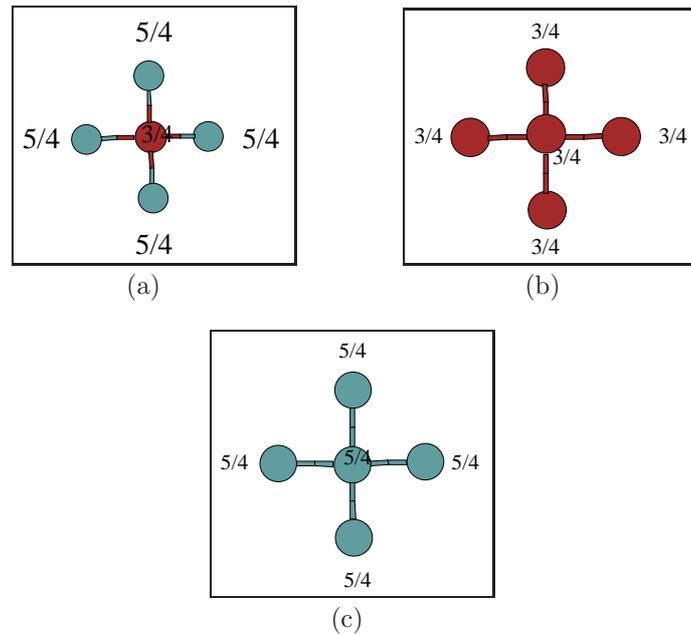


Figura 4.6: (a) *bulk do GaAs.*; (b) *anti-sítio Ga no bulk .;* (c) *anti-sítio As no bulk, nesta figura os sítios vermelhos(Ga) e os azuis(As)*

Para ilustrar um possível mecanismo, consideremos defeitos do tipo anti-sítios que, no bulk, introduzem 4 ligações Ga-Ga ou As-As, como mostrado nas figuras figura 4.6 (b) e (c). A introdução de um anti-sítio de As_{Ga} no caroço da discordância β , mostrado nas figuras 4.7 (a) e (b), a cada quatro períodos da discordância, leva a um equilíbrio no número de ligações erradas, uma vez que o caroço passa a ter três ligações As-As e três Ga-Ga a cada quatro períodos. O mesmo ocorre com a introdução de um anti-sítio de Ga_{As} no caroço da discordância α , mostrado nas figuras 4.7 (c) e (d). Essas modificações tornam o caroço estequiométrico do ponto de vista da contagem e elétrons, e pode produzir estruturas semicondutoras.

Para verificar essa idéia, utilizamos supercélulas com 256 átomos, onde usamos células de 64 átomos repetidas 4 vezes na direção $[1\ 0\ 1]$ da linha da discordância. Ambas as estruturas de faixas da supercélula de 256 átomos, dentro da aproximação GGA são mostrada na figura 4.9. A figura mostra a

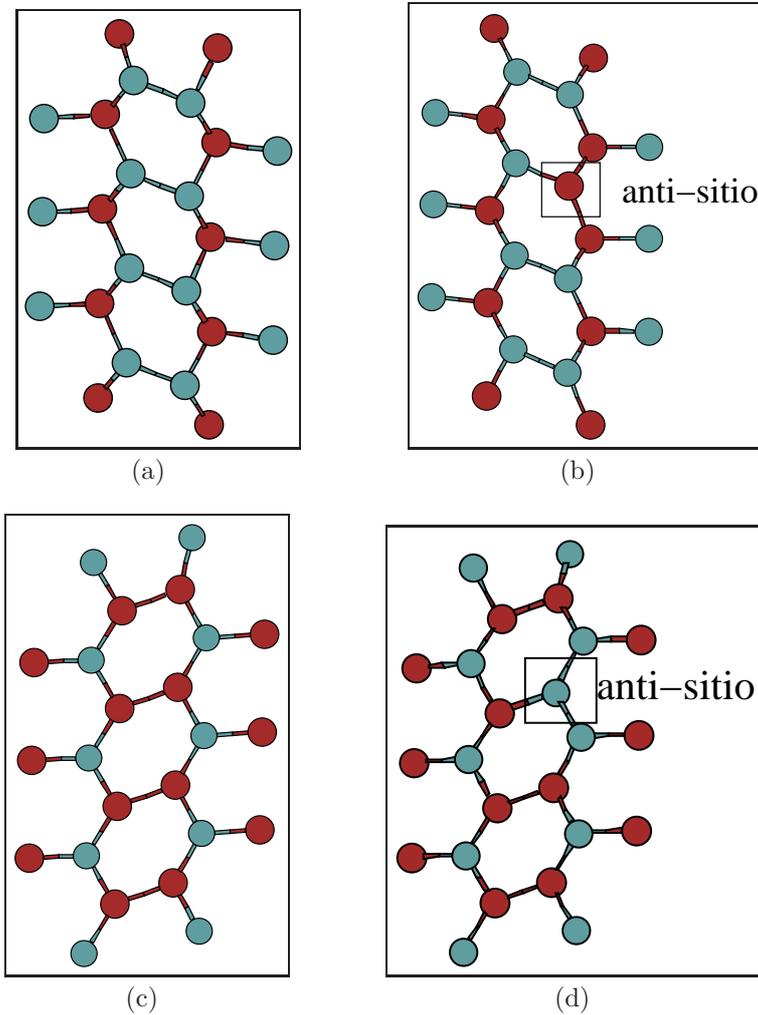


Figura 4.7: (a) *bulk do GaAs.*; (b) *réplica do período do caroço da discordância.*; (c) *réplica do período da discordância modificado, nas figuras os sítios vermelhos(Ga) e os azuis(As).*

relação de dispersão dos estados eletrônicos ao longo da direção da linha da discordância na direção Y. A energia *zero* representa a energia do nível de Fermi.

Encontramos um *gap* de energia muito pequenos para as duas estruturas de período duplo modificadas, com valores de 33 meV para α com modificação em um dos caroços, trocando um α por um (β) a cada 4 períodos e um gap de 43 meV para β com modificação em um dos caroços trocando um β por um α a cada 4 períodos. Lembramos, contudo que o formalismo DFT/GGA

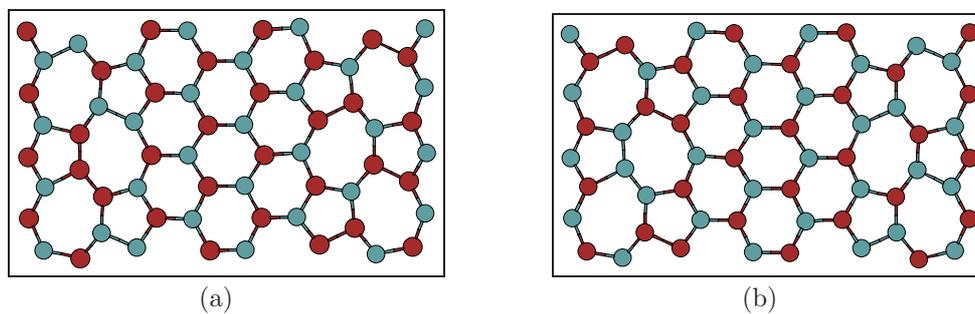


Figura 4.8: (a) Modificação de um átomo de As por um Ga a cada 4 períodos da discordância.; (b) Modificação de um átomo de Ga por um de As a cada 4 períodos da discordância, nessas figuras os sítios vermelhos (Ga) e os azuis (As.)

subestima *gaps* de energia. De todo modo, os resultados indicam que as estruturas modificadas devem ser semicondutoras.

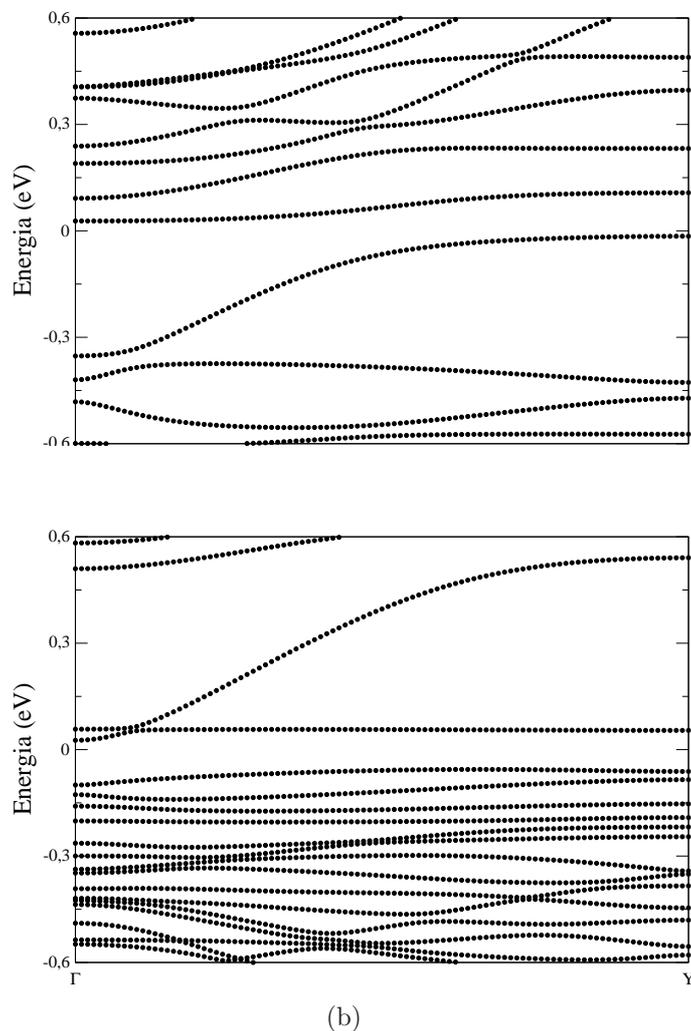


Figura 4.9: (a) Estrutura de faixas calculada para uma supercélula de 256 átomos, porém substituindo um As por um Ga a cada 4 períodos da discordância.; (b) Estrutura de faixas calculada para uma supercélula de 256 átomos, porém substituindo um Ga por um As a cada 4 períodos da discordância

4.6 Estabilidade das estruturas DP e SP modificadas

Para calcularmos a energia de formação para as discordâncias modificadas $\alpha + \text{Ga}_{\text{As}}$ e $\beta + \text{As}_{\text{Ga}}$, mostradas na figura 4.8, foram utilizadas as

seguintes equações:

$$E_{form}^{\alpha_{modif}} - E_{total}^{\alpha} = (E_{total}^{\alpha_{total}} - E_{form}^{\alpha}) + \mu_{As} - \mu_{Ga}. \quad (4.7)$$

$$E_{form}^{\beta_{modif}} - E_{form}^{\beta} = (E_{total}^{\beta_{total}} - E_{total}^{\beta}) + \mu_{As} + \mu_{Ga}. \quad (4.8)$$

onde $E_{form}^{\alpha_{modif}} - E_{form}^{\alpha}$ e $E_{form}^{\beta_{modif}} - E_{form}^{\beta}$ são as energias de formação e $E_{total}^{\alpha_{total}}$, $E_{total}^{\beta_{total}}$ são as energia totais das discordâncias modificadas e E_{total}^{α} , E_{total}^{β} são as energias das discordâncias sem a modificação. Como as estruturas sendo comparadas diferem no número de átomos de Ga e As, introduzimos os potenciais químicos μ dos átomos envolvidos de Ga e As. Em nosso trabalho, os potenciais químicos μ_{Ga} e μ_{As} são calculados como a energia total por átomo nos bulks de de As e Ga. Agora os processos de formação das discordâncias podem ocorrer em condições onde o sistema é rico em em As ou rico em Ga, sendo observada a condição

$$\mu_{As} + \mu_{Ga} = \mu_{GaAs} \quad (4.9)$$

onde μ_{GaAs} é o potencial químico para o par GaAs no bulk o semiconductor. Temos duas condições limites de formação das discordâncias: (1) rico em Ga - nesse caso $\mu_{Ga} = \mu_{Ga}^{bulk}$ e a equação 4.9 define μ_{As} ; (2) rico em As - nesse caso $\mu_{As} = \mu_{As}^{bulk}$ e a equação 4.9 define μ_{Ga} . Considerando essas condições extremas de formação podemos simular o ambiente mais favorável onde as discordâncias α e β modificadas poderão ser formadas.

As energias de formação das discordâncias modificadas, sob condições de formação rico em Ga ou rico em As estão na tabela 4.4.

De uma maneira geral, observamos que as estruturas modificadas têm energia de formação maiores que as estruturas não-modificadas, sendo as geometrias ricas em As (Ga) menos desfavorecidas em ambiente rico em As (Ga). Entretanto, a comparação energética adequada deve levar em consideração a existência de um reservatório de anti-sítios no bulk, a temperaturas finitas, e devemos levar em conta a energética do processo de dissociação em que uma discordância modificada em se transforma em uma não dissociada pela emissão de um anti-sítio para um sítio o bulk. Esse será o próximo passo desse trabalho.

Estruturas	$E_{form}^{modif} - E_{form}$	
	rico em As	rico em Ga
α -DP	264	179
α -SP //	251	165
α -SP \diagdown	188	273
α -SP médio	219	219
β -DP	167	252
β -SP //	122	207
β -SP \diagdown	244	159
β -SP médio	183	183

Tabela 4.4: Energias de formação para as discordâncias em supercélulas de GaAs, sob condições de crescimento rico em Ga ou rico em As, as energias de formação são dadas em meV/Å

Conclusões

Nesta dissertação usamos cálculos de primeiros princípios, para investigar as discordâncias parciais a 90° em arseneto gálio, buscando uma melhor compreensão sobre as propriedades mecânicas e eletrônicas.

- As geometrias consideradas neste trabalho foram: uma denominada de “quasi-fivefold”(QF); uma totalmente reconstruída, denominado de Período Simples (SP); um último, denominado de Período Duplo (DP). Podemos concluir, em termos das energias das discordâncias α e β , que os resultados α são mais consistente, que indica que a DP é favorecida para este tipo de caroço.

- De uma maneira geral, observamos que a geometria DP é mais estável tanto para a discordância α quanto para a β . Esses resultados não são totalmente conclusivos, pois dependem de ajustes dos parâmetros de cálculo e da geometria da célula. Os resultados para α são mais consistentes, e indicam que a estrutura DP é favorecida por valores um pouco inferiores que os obtidos para o silício.

- Nossos resultados para as estrutura com anti-sítios indicam faixas de bandas de energia em duas estruturas com um pequeno gap, porém ainda devemos estudar as energeticas dessa estruturas para concluirmos resultados mais concisos,de todo modo, os resultados indicam que as estruturas modificadas devem ser semicondutoras.

- As estruturas modificadas têm energia de formação maiores que as estruturas não-modificadas, sendo as geometrias ricas em As (Ga) menos desfavorecidas em ambiente rico em As (Ga). Entretanto, a comparação energética adequada deve levar em consideração a existência de um reservatório

de anti-sítios no bulk, a temperaturas finitas, e devemos levar em conta a energética do processo de dissociação em que uma discordância modificada em se transforma em uma não dissociada pela emissão de um anti-sítio para um sítio o bulk.

BIBLIOGRAFIA

- [1] J. Frenkel, *Z. Phys.* **37**, 572 (1926).
- [2] E. Orowan, *Z. Phys.* **89**, 605, 634 (1934).
- [3] M. Polanyi, *Z. Phys.* **89**, 660 (1934).
- [4] G. I. Taylor, *Proc. Roy. Soc.* **A145**, 362 (1934).
- [5] J. P. Hirth e J. Lothe, *Theory of Dislocations*, Krieger Publishing Company, Malabar, (1982).
- [6] N. W. Ascroft e N. D. Mermin, *Solid State Physics*, Saunders College Publishing, New York (1976).
- [7] J. F. Justo *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 2172 (2000).
- [8] H. Alexander, *Dislocations in Solids*, Elsevier Science Publishers, Amsterdam (1986).
- [9] R. Jones e S. Öberg, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 86 (1992).
- [10] S. Öberg *et al.*, *Phys. Rev. B* **51**, 13138 (1995).
- [11] N. Lehto e S. Öberg, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 5568 (1992)
- [12] J. R. K. Bigger *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **25**, 2224 (1998).
- [13] R. W. Nunes, J. Bennetto e D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* **85**, 3540 (2000)
- [14] R. W. Nunes e D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* **58**, 12563 (1998).
- [15] R. W. Nunes, L. V. C. Assali, J. F. Justo, *Computational Materials Science.* **14**, 12749-12754 (2002).

-
- [16] J. Bennetto, R. W. Nunes e D. Vanderbilt, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 245 (1997).
- [17] P. B. Hirsch, *Mater. Sci. Technol.* **1**, 666 (1985).
- [18] X. Blase *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 5780 (2000).
- [19] A. Szabo e N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemtry*, Macmillan Publishing CO, 1982.
- [20] P. Hohenberg e W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).
- [21] W. Kohn e L. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
- [22] J. P. Perdew, K. Burke e M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996) e **78**, 1396 (1997).
- [23] C. Lee, W. Yang e R.G. Parr, *Phys. Rev. B.* **37**, 786 (1988) e A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98**, 5648 (1993).
- [24] J. P. Perdew e Wang, *Phys. Rev. B.* **33**, 88001 (1986).
- [25] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B.* **33**, 8822 (1986).
- [26] A. D. Becke, *Phys. Rev. A.* **38**, 3098 (1988).
- [27] J. C Phillips e L. Kleinman, *Phys. Rev.* **116**, 287 (1959); *Phys. Rev.* **116**, 880 (1959)
- [28] P. E. Blöchl, *PRB 50.* **24**, 17953 (1994).
- [29] D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B.* **41**, 7892 (1990).
- [30] D. R. Hamann, M. Schlüter, and C. Chiang, *Phys. Rev. Lett.* **43**, 1494 (1979).
- [31] G. B. Bachelet, D. R. Hamann, M. Schlüter, *Phys. Rev. Lett.* **26**, 4199 (1982).
- [32] N. Troullier, J. L. Martins, *Phys. Rev. B.* **43**, 1993 (1991).
- [33] A. Zunger, M. Cohen, *Phys. Rev. B.* **18**, 5449 (1978).
- [34] L. Kleinman, D. M. Bylander, *Phys. Rev. Lett.* **41**, 1425-1428 (1982).

-
- [35] O. F. Sankey, D. J. Niklewski, *Phys. Rev. B.* **40**, 3979 (1989).
- [36] S. P. Beckman, D. C. Chrzan, *Phys. B.* **340**, 1001-1004 (2003).
- [37] S. P. Beckman, X Xu, P. Specht, E. R. Weber, C. Kisielowski, D. C. Chrzan, *Journal of Physics.* **14**, 12673-12680 (2002).
- [38] S. P. Beckman, D. C. Chrzan, *Physics Status Solidi.* **243**, 2122-2132 (2006).
- [39] R. Jones, A. Umerski, P. Sitch, M. Heggie, and S. Öberg, *Phys. Status Solidi.* **138**, 369 (1993).
- [40] M. M. de Araujo, J. F. Justo, and R. W. Nunes, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 5610 (2004).