

**UFRRJ**  
**INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MODELAGEM**  
**MATEMÁTICA E COMPUTACIONAL**

**DISSERTAÇÃO**

**Modelagem Computacional da Interação entre Discordâncias Parciais  
a 90 Graus e a Superfície (111) do Silício**

**Arnaldo Cesar Almeida Oliveira**

**2014**



**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO**  
**INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MODELAGEM MATEMÁTICA E**  
**COMPUTACIONAL**

**MODELAGEM COMPUTACIONAL DA INTERAÇÃO ENTRE**  
**DISCORDÂNCIAS PARCIAIS A 90 GRAUS E A SUPERFÍCIE (111) DO**  
**SILÍCIO**

**ARNALDO CESAR ALMEIDA OLIVEIRA**

*Sob a orientação do Professor*  
**Moisés Monteiro de Araújo**

*e Co-orientação da Professora*  
**Clarissa de Oliveira**

Dissertação submetida como  
requisito parcial para obtenção do  
grau de **Mestre** em Ciências, no  
Curso de Pós-Graduação em  
Modelagem Matemática e  
Computacional

Seropédica, RJ

Outubro de 2014

621.38152

O48m

Oliveira, Arnaldo Cesar Almeida, 1988-

T

Modelagem computacional da interação entre discordâncias parciais a 90 graus e a superfície (111) do silício / Arnaldo César Almeida Oliveira. - 2014.

67 f.: il.

Orientador: Moisés Monteiro de Araújo.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Curso de Pós-Graduação em Modelagem Matemática e Computacional, 2014.

Bibliografia: f. 65-67.

1. Semicondutores - Teses. 2. Silício - Superfícies - Teses. 3. Matriz de densidade - Teses. 4. Cristais - Defeitos - Teses. 5. Computação - Tese. I. Araújo, Moisés Monteiro de, 1974- II. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Curso de Pós-Graduação em Modelagem Matemática e Computacional. III. Título.

Arnaldo Cesar Almeida Oliveira

**Modelagem Computacional da Interação entre  
Discordâncias Parciais a 90 Graus e a Superfície (111) do  
Silício**

Dissertação de Mestrado apresentada ao  
Programa de Pós-Graduação em Modelagem  
Matemática e Computacional como requisito  
parcial ao título de mestre

Trabalho aprovado. Seropédica, 31 de outubro de 2014:

---

**Moisés Monteiro de Araújo**  
Orientador

---

**Glauco Favilla Bauerfeldt**  
ICE/DEQUIM/UFRRJ

---

**Alexandre Pinheiro da Silva**  
CEFET-RJ - Unidade Petrópolis

Seropédica  
2014

*Este trabalho é dedicado à minha querida mãe, Maura (in memoriam),  
sempre me transmitiu força, coragem e amor incondicional. Saudades.*

# Agradecimentos

Como em tudo na vida eu agradeço primeiramente a Deus por ter me abençoado e fortalecido para concluir esse trabalho.

Agradeço aos meus pais, Antonio e Maura, por todo o carinho que me deram e pelos ensinamentos de vida. Agradeço a minha noiva Susana por toda paciência e ajuda dispensada nessa jornada, além de tornar meus dias mais belos e felizes. Ao meu grande amigo e irmão Antonio Carlos sempre tão prestativo e cuidadoso. Aos meus sogros sempre tão acolhedores e gentis. A minha cunhada Paula, meu cunhado Daniel e meu concunhado Átila, grandes incentivadores desse feito.

Ao meu orientador Moisés eu tenho que agradecer e parabenizar, pois este feito compartilho com ele e não poderia ter tido um orientador melhor, com ele tive grandes ensinamentos de física, computação, química, matemática, cultura paraense e mineira, história, música, história do futebol entre muitas outras coisas, mas o que eu guardo com mais carinho foram as grandes lições vivenciadas que ele me deu de cidadania, generosidade, honestidade entre tantas outras. Moisés você é verdadeiramente um grande mestre para mim.

Gostaria agradecer aos Professores Felipe Coelho Leite (UFRRJ), Jutuca e Amâncio (UniRio) e Marcelo Corrêa (UFF) que além de me apoiarem muito também me indicaram para o programa de mestrado. Aos professores do PPGMMC/UFRRJ que direta ou indiretamente contribuíram nesse projeto, em especial aos professores Duílio, Wanderson e Clarissa e também à secretária do programa Janaína. E aos professores da banca avaliadora Alexandre Pinheiro e Glauco Favilla pelos importantes apontamentos e correções.

Aos amigos que enfrentaram várias batalhas do curso ao meu lado: Márcio Belleza, Fábio Cardoso, Diogo Pinho, Tanise, Ronilson, Charlan, Ítalo, Eluã, Alessandro, Leandro e Felipe. Sem vocês essa conquista não teria o mesmo brilho.

E por fim, e não menos importante, gostaria de agradecer as agências que fomentaram esse projeto: CAPES, CNPq, FAPERJ e FINEP.

*“Aqueles que esperam no Senhor  
renovam as suas forças.  
Voam alto como águias.  
Correm e não ficam exaustos,  
andam e não se cansam.  
(Bíblia Sagrada, Isaías 40:31)*

# Resumo

Compreender as propriedades estruturais de discordâncias cristalinas é fundamental uma vez que estes defeitos governam os processos de deformação plástica em materiais. Particularmente em semicondutores, esses estudos são importantes dada a relevância desses materiais para a microeletrônica. Neste trabalho nosso foco serão as discordâncias cristalinas parciais a  $90^\circ$  em silício. Para o estudo teórico em escala atômica das discordâncias cristalinas, usamos simulações baseadas em metodologias quanto-mecânicas semi-empíricas através de um método intimamente ligado ao tratamento tight-binding, uma vez que considera em sua formulação que os estados eletrônicos cristalinos podem ser descritos em termos de orbitais atômicos: Método da Matriz Densidade Tight-Binding de Ordem-N (DMTB). Este método tem um custo computacional baixo o que permite que trabalhem com sistemas muito grandes de átomos na representação das estruturas – com milhares de sítios inclusive. Em suma, descrevemos como produzir e representar as discordâncias parciais a  $90^\circ$  em Si consideramos três modelos para sua estrutura de caroço: um não reconstruído onde os átomos possuem uma coordenação quase quántupla; um modelo reconstruído com período igual ao período da rede perfeita; e um modelo com período dobrado em relação ao da rede perfeita. Por fim, calculamos a variação da energia do sistema com a distância entre as discordâncias e a superfície livre do Si.

**Palavras-chaves:** Semicondutores. Método da Matriz Densidade Tight-Binding. Silício. Superfícies.



# Abstract

Understanding the structural properties of dislocations is essential since these defects govern the processes plastic deformation of materials. Particularly in semiconductors, these studies are important given the relevance of these materials for microelectronics. In this work, our focus will be the  $90^\circ$  partial dislocations in silicon. For the theoretical study of atomic-scale crystal dislocations, we use simulations based on semi-empirical quantum-mechanical methods closely linked to the tight-binding treatment, since it considers in its formulation that crystalline electronic states can be described in terms of atomic orbitals: Density Matrix Method Tight-Binding Order-N (DMTB). This method has a low computational cost which allows us to work with very large systems atoms in structures representation - including thousands of sites. In short, we describe how to produce and represent the  $90^\circ$  partial dislocations in Si, we consider three models for its core structure: a unreconstructed where the atoms have an almost fivefold coordination; a model reconstructed with period equal to the perfect lattice; and a model with twice period comparing with the perfect lattice. Finally, we calculate the range in energy of the system with the distance between the dislocations and the free surface of Si.

**Key-words:** Semiconductor. Density Matrix Tight Binding. Silicon. Surface.

# Lista de ilustrações

Figura 1 – Uma rede cristalina em duas dimensões . . . . .	18
Figura 2 – Rede Tridimensional . . . . .	19
Figura 3 – As 14 Redes de Bravais . . . . .	20
Figura 4 – Plano Cristalino interceptando os pontos 3,3 e 2, respectivamente nos eixos $a_1, a_2, a_3$ . . . . .	21
Figura 5 – Nesta imagem vemos alguns exemplos de planos cristalinos na geometria cúbica simples . . . . .	22
Figura 6 – Lacuna e Interstício . . . . .	23
Figura 7 – Contorno de Grão . . . . .	24
Figura 8 – Contorno de subgrão . . . . .	24
Figura 9 – Contorno de Macla . . . . .	25
Figura 10 – Discordância em visão contínua . . . . .	26
Figura 11 – Definição esquemática do vetor de Burgers real: (a)circuito de Burgers em um cristal real com uma discordância cristalina e (b) em cristal perfeito referencial. $\vec{\xi}$ aponta para dentro do papel. Os sítios dentro da região em pontilhados pertencem ao semi-plano cristalino “retirado” no processo de formação das discordâncias. . . . .	27
Figura 12 – Definição esquemática do vetor de Burgers local: (a)circuito de Burgers em um cristal perfeito referencial e (b) em cristal real com uma discordância cristalina. $\vec{\xi}$ aponta para dentro do papel. Os sítios dentro da região em pontilhados pertencem ao semi-plano cristalino “retirado” no processo de formação das discordâncias. . . . .	27
Figura 13 – Nesta figura são representados os dois possíveis planos de deslizamento, pertencentes ao grupo $\{111\}$ , para as discordâncias cristalinas: plano glide e plano shuffle. As vogais representam a convenção para o perfeito empilhamento das camadas de átomos, ou seja, uma alteração na ordenação original destas produz as falha de empilhamento. . . . .	30
Figura 14 – Transformação de purificação de MacWeeney para a matriz densidade. . . . .	42
Figura 15 – Estrutura cúbica do diamante na qual se cristaliza o Silício, a coordenação tetraédrica se repete infinitamente no cristal . . . . .	47
Figura 16 – Na figura (a) podemos observar uma célula primitiva de 12 na região hachurada que foi replicada. Em (b)vemos a mesma estrutura gerada a partir de uma célula de 6 átomos, apenas para mostrar que a mesma estrutura pode ser gerada a partir de várias bases diferentes . . . . .	48
Figura 17 – Célula com somente uma discordância representada esquematicamente . . . . .	49

Figura 18 – Célula com somente uma discordância sendo replicada, repare que há um vácuo entre duas células . . . . .	49
Figura 19 – Célula com par de discordâncias (defeito e antidefeito) representada esquematicamente . . . . .	50
Figura 20 – Célula com par discordâncias sendo replicada, repare que não há um vácuo entre duas células . . . . .	50
Figura 21 – Célula com vetor de repetição maior que o vetor de repetição da rede . . . . .	51
Figura 22 – Quando a célula da imagem 21 é replicada é formado um vácuo entre as imagens periódicas, sendo possível simular a superfície . . . . .	52
Figura 23 – Figura 1.7: Modelos de reconstrução de caroço das discordâncias cristalinas parciais a $90^\circ$ : (a) Plano 111 de bulk; (b) geometria quasi-fivefold, QF; (c) geometria de período simples, SP; e (d) geometria de período duplo, DP. Nesta figura os pontos claros e escuros representam as duas sub-camadas fcc da estrutura dc (ou zinc-blende) e a região em cinza marca a região da falha de empilhamento. . . . .	53
Figura 24 – Figura 1.8: Kinks na estrutura SP: (a) Par kink-antikink ocupando sítios adjacentes, distância nula; (b) Par kink-antikink separados por um distância não nula. . . . .	55
Figura 25 – Visão do plano normal a direção das estruturas DP e SP das discordâncias cristalinas $\{111\}$ parciais a $90^\circ$ . Nota-se a formação de anéis pentagonais e heptagonais em ambas as estruturas. . . . .	56
Figura 26 – Supercélula com superfície congelada reproduzida esquematicamente. . . . .	59
Figura 27 – Simulação da superfície, usamos um vetor de repetição maior que o vetor de repetição da rede na direção que simular a superfície, neste esquema a superfície em azul representa a superfície congelada que simula o bulk infinito e a em vermelho simula a superfície livre. . . . .	60
Figura 28 – Curva de estabilidade relativa para os 3 tipos de discordância parciais a $90^\circ$ . A linha preta indica como se dá as transições entre as discordâncias. A linha azul e a vermelha eram projeções esperadas e defendidas no passado . . . . .	62
Figura 29 – Grafico do Tempo de cálculo. Em (a) são os tempos para os cálculos com as discordâncias em células de bulk, em (b) os tempos para células com as duas superfícies livres e em (c) com congelamento da superfície inferior . . . . .	63
Figura 30 – Gráfico da Estabilidade Relativa $SPP \times SPNP$ . O gráfico (a) refere-se aos cálculos sem usar congelamento em nenhuma das superfícies, já o gráfico (b) refere-se aos cálculos em que a superfície inferior foi congelada com intuito de simular um bulk nessa superfície . . . . .	64

Figura 31 – Gráfico da Estabilidade Relativa  $DP \times SP$ . O gráfico (a) refere-se aos cálculos sem usar congelamento em nenhuma das superfícies, já o gráfico (b) refere-se aos cálculos em que a superfície inferior foi congelada com intuito de simular um bulk nessa superfície . . . . . 65

# Lista de tabelas

Tabela 1 – Os 14 tipos de redes em três dimensões . . . . .	19
---	----

# Lista de abreviaturas e siglas

QF	<i>quasi-fivefold</i>
SP	<i>simple period</i>
SPP	<i>simple period em paralelo</i>
SPNP	<i>simple period em não-paralelo</i>
DP	<i>double period</i>

# Lista de símbolos

$\Psi$	Letra grega Psi
$\xi$	Letra grega Xi
$\hbar$	Constante de Planck
$\in$	Pertence

# Sumário

<b>1</b>	<b>DISCORDÂNCIAS CRISTALINAS</b>	<b>17</b>
<b>1.1</b>	<b>Cristal</b>	<b>17</b>
1.1.1	Índices de Miller	20
<b>1.2</b>	<b>Defeitos em Cristais</b>	<b>22</b>
1.2.1	Defeitos Puntiformes	23
1.2.2	Defeitos Bidimensionais	23
1.2.2.1	Superfície	23
1.2.2.2	Contornos de Grãos	23
1.2.2.3	Contorno de subgrão	24
1.2.2.4	Contornos de Macla	24
1.2.3	Discordâncias Cristalinas	25
<b>1.3</b>	<b>Materiais Covalentes e Semicondutores</b>	<b>28</b>
<b>2</b>	<b>METODOLOGIA</b>	<b>31</b>
<b>2.1</b>	<b>Mecânica Quântica</b>	<b>31</b>
2.1.1	Observáveis e Operadores	32
2.1.2	A Equação de Schrödinger	32
<b>2.2</b>	<b>Problema com Potencial Periódico</b>	<b>33</b>
2.2.1	Teorema de Bloch	33
2.2.2	Primeira Prova do Teorema de Bloch	34
<b>2.3</b>	<b>Aproximação de Born-Oppenheimer</b>	<b>34</b>
<b>2.4</b>	<b>Tight-Binding</b>	<b>35</b>
<b>2.5</b>	<b>O Método da Matriz de densidade Tight-Binding</b>	<b>38</b>
<b>2.6</b>	<b>Forças de Hellmann-Feynman</b>	<b>44</b>
<b>2.7</b>	<b>Fluxograma</b>	<b>45</b>
<b>3</b>	<b>SIMULAÇÃO</b>	<b>47</b>
<b>3.1</b>	<b>Simulação de defeitos em uma representação de supercélulas</b>	<b>47</b>
<b>3.2</b>	<b>Discordâncias parciais a 90°</b>	<b>52</b>
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E CONSIDERAÇÕES</b>	<b>58</b>
<b>4.1</b>	<b>Ataque ao problema original</b>	<b>58</b>
4.1.1	Estabilidade Relativa	60
4.1.2	Metodologia de Cálculos	61
	<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>67</b>



# 1 Discordâncias Cristalinas

Neste capítulo, iniciamos com uma breve descrição sobre estrutura cristalina, em seguida apresentamos alguns tipos de defeitos em cristais, e somente então discutimos o defeito principal estudado neste trabalho: as discordâncias cristalinas. O estudo das discordâncias cristalinas é motivado por estas estarem intimamente ligadas a processos de deformações plásticas em materiais.

Abordaremos os aspectos geométrico-estruturais das discordâncias, bem como suas classificações e tipos. Concentraremos-nos no estudo das discordâncias parciais a  $90^\circ$ , consideraremos um modelo não reconstruído onde os átomos que formam o caroço possuem uma coordenação quase quártupla e por isso é chamada de *quasi-fivefold* (QFF)<sup>0</sup>; um modelo totalmente reconstruído com o período igual ao período da rede perfeita, *simple period* (SP)<sup>0</sup>; e um último também totalmente reconstruído, porém com período dobrado quando comparado ao da rede perfeita, *double period* (DP)<sup>0</sup>.

## 1.1 Cristal

A física do estado sólido diz respeito em grande parte ao estudo dos cristais e dos elétrons nos cristais. O estudo dos sólidos iniciou-se com a descoberta dos raios x e de várias publicações contendo cálculos e previsões sobre propriedades cristalinas. A forma externa regular dos cristais induziu os primeiros estudiosos a acreditar que eles eram formados pela repetição uniforme de um mesmo bloco constituinte, com estudos posteriores essa teoria foi confirmada e abriu caminho para vários estudos nos mais variados campos da física, metalurgia e etc. (KITTEL, 1996)

Um Cristal ideal é construído pela repetição infinita de uma mesma estrutura elementar. Esta estrutura é denominada **base** e pode ser um átomo, uma molécula ou um grupo de átomos. A estrutura mais estável é obtida quando ocorre o maior empacotamento possível do material, respeitando o tamanho atômico, o número e direcionamento das ligações químicas por átomo e, consecutivamente, minimizando a energia. A disposição periódica dos pontos da base apresentam simetrias que chamamos de **Redes Cristalinas** ou **Redes de Bravais**<sup>1</sup>, com a Rede Cristalina e a Base descrevemos completamente um cristal. As redes de Bravais são classificadas de acordo com suas células unitárias, eixos e ângulos.

<sup>0</sup> Usamos os nomes em inglês neste texto pois são os nomes comumente usados na literatura, as traduções são: *quasi-fivefold* - coordenação quase quártupla, *simple period* - período simples e *double period* - período dobrado

<sup>1</sup> Em homenagem ao físico Auguste Bravais por seus importantes estudos sobre cristais

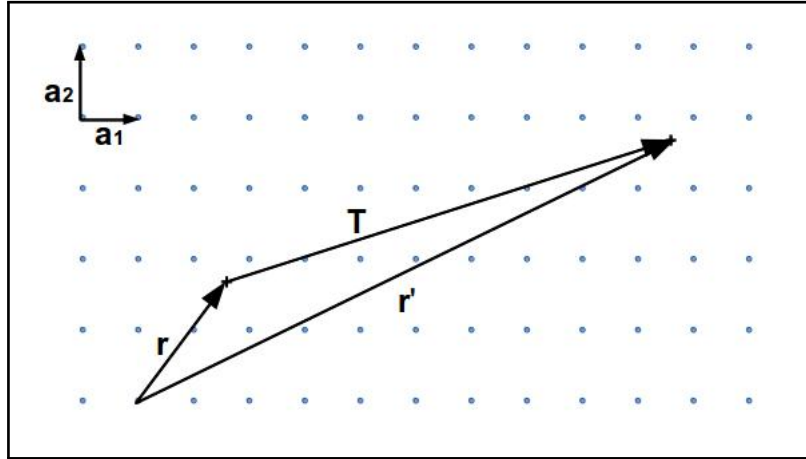


Figura 1 – Uma rede cristalina em duas dimensões

$$\mathbf{T} = u_1 \mathbf{a}_1 + u_2 \mathbf{a}_2 \quad u_i \in \mathbb{Z} \quad (1.1)$$

$$\mathbf{r}' = \mathbf{r} + \mathbf{T} \quad (1.2)$$

$$\mathbf{r}' = \mathbf{r} + u_1 \mathbf{a}_1 + u_2 \mathbf{a}_2 \quad (1.3)$$

Na imagem 1 temos uma rede cristalina em duas dimensões. Os vetores  $\mathbf{a}_i$  são chamados de vetores de repetição. Uma rede em duas dimensões pode ser definida por dois vetores de repetição  $\mathbf{a}_1$ ,  $\mathbf{a}_2$ , se as configurações forem as mesmas quando vistas de um ponto  $\mathbf{r}$  como quando vistas de todo ponto  $\mathbf{r}'$ , dizemos que  $\mathbf{a}_1$ ,  $\mathbf{a}_2$  são vetores de repetição primitivos e também que a rede é primitiva, essa condição garante que não existe nenhuma célula com área menor do que a gerada pelos vetores primitivos.

O conjunto de pontos  $\mathbf{r}'$  definidos pela equação 1.3 para todos  $u_1, u_2 \in \mathbb{Z}$  define a rede, um agrupamento periódico de pontos no espaço. Deste modo a rede fica definida como uma abstração matemática. O mesmo conceito é estendido para redes em três dimensões. Chamamos célula primitiva a unidade de volume mínimo que replicada preserva a periodicidade do cristal. Na figura 2 temos um exemplo de uma célula de uma rede em três dimensões com seus vetores primitivos representados.

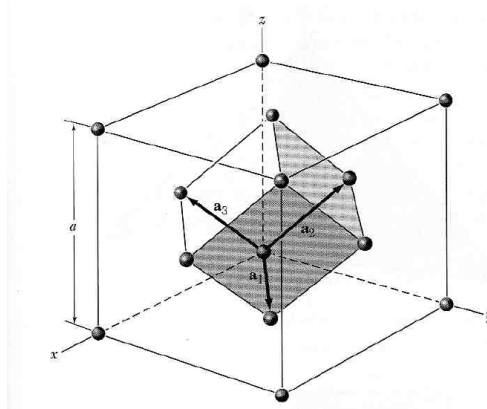


Figura 2 – Rede Tridimensional  
 - KITTEL, Charles. *Introduction to Solid States Physics*, 8th.

Em três dimensões o vetor de translação é definido por:

$$\mathbf{T} = u_1\mathbf{a}_1 + u_2\mathbf{a}_2 + u_3\mathbf{a}_3 \quad u_i \in \mathbb{Z}$$

As redes em três dimensões são classificadas com relação às arestas e ângulos poliédricos da rede. A tabela 1.1 sumariza as redes tridimensionais possíveis, as redes de Bravais que podem ser vistas na figura 3.

Sistema	Número de	Símbolo	Eixos e ângulos
Triclínico	1	P	$a \neq b \neq c; \alpha \neq \beta \neq \gamma$
Monoclínico	2	P,C	$a \neq b \neq c; \alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$
Ortorrômbico	4	P,C,I,F	$a \neq b \neq c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tetragonal	2	P,I	$a = b \neq c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Cúbico	3	sc, bcc, fcc	$a = b = c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
trigonal	1	R	$a = b = c; \alpha = \beta = \gamma < 120^\circ, \neq 90^\circ$
Hexagonal	1	P	$a = b \neq c; \alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$

Tabela 1 – Os 14 tipos de redes em três dimensões

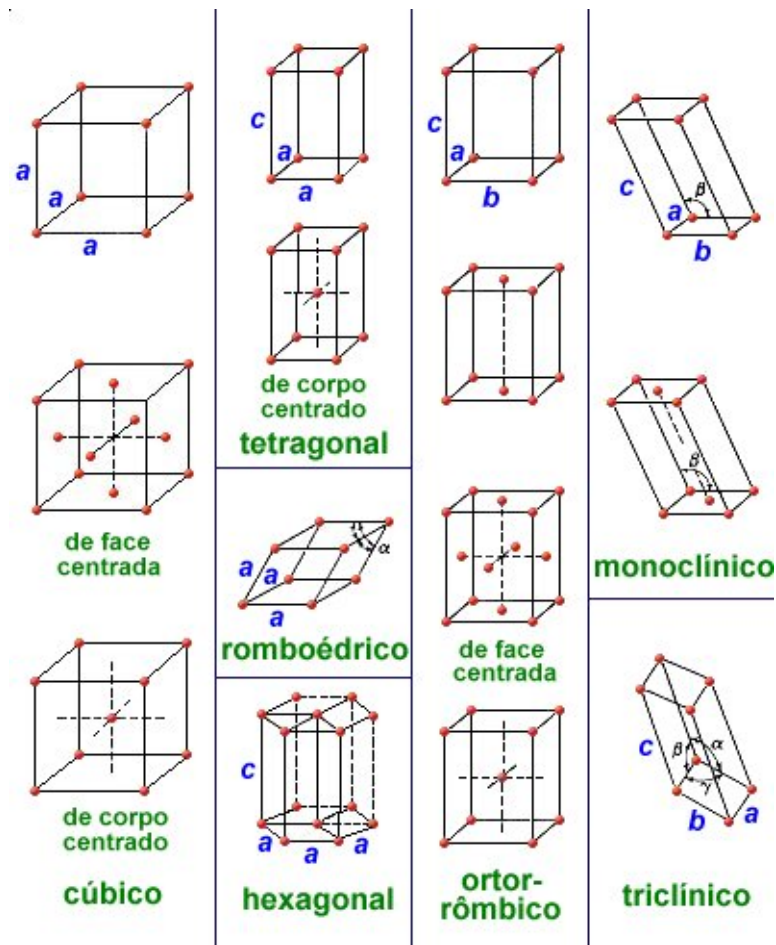


Figura 3 – As 14 Redes de Bravais

### 1.1.1 Índices de Miller

Ao se estudar cristais, frequentemente é necessário descrever certas direções e planos cristalinos, para tal usa-se o método desenvolvido pelo mineralogista britânico William Hallowes Miller, publicado em seu livro *A Treatise on Crystallography* em 1939.

Um plano pode ser determinado por três pontos não-colineares, para representar um plano pela notação de Miller usa-se as seguintes regras:

- Encontramos as interseções sobre os eixos cristalinos em termos das constantes de rede. Quando um plano não intersecta algum eixo, tomamos o valor da interseção desse eixo como sendo infinito. Caso a interseção ocorra em algum número negativo, representamos o número com uma barra em cima:  $-a = \bar{a}$ .
- Tomamos os inversos desses números e os reduzimos a três inteiros de mesma razão. O Resultado é colocado entre parênteses.
- Planos paralelos possuem os mesmos índices de Miller e são planos equivalentes. Um plano é dito equivalente a outro quando a configuração espacial dos átomos nos dois

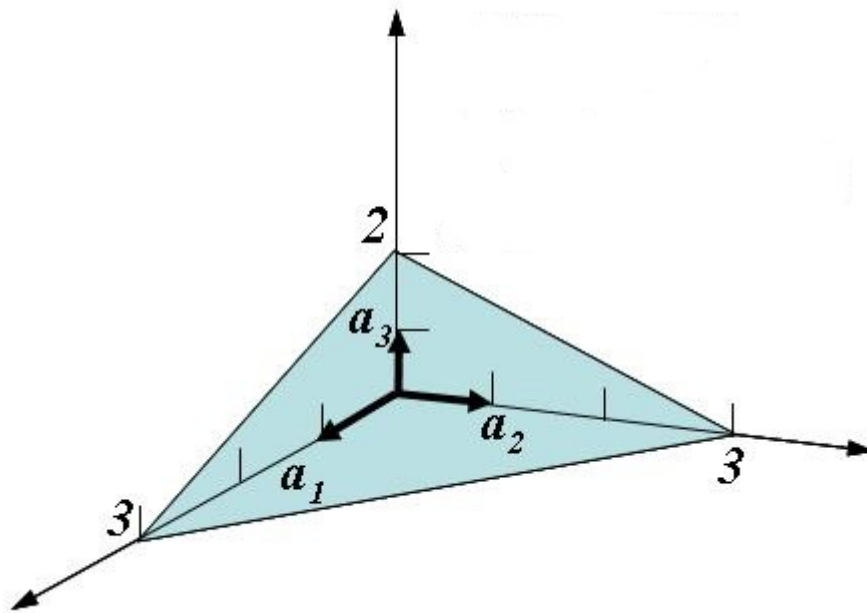


Figura 4 – Plano Cristalino interceptando os pontos 3,3 e 2, respectivamente nos eixos  $a_1, a_2, a_3$

planos é igual. Assim definimos famílias de planos cristalinos como um conjunto de planos equivalentes, por exemplo, no sistema cúbico simples os planos  $(1\ 0\ 0)$ ,  $(0\ 1\ 0)$ ,  $(0\ 0\ 1)$ ,  $(2\ 0\ 0)$ ,  $(\bar{1}\ 0\ 0)$ , todos pertencem à mesma família de planos  $\{1\ 0\ 0\}$ , representamos uma família colocando um dos planos da família entre chaves. Isso permite definir planos que intersectam a origem, pois nesse caso não poderíamos determinar o inverso, o que fazemos então é tomar um plano paralelo que não passe pela origem, pois como dito eles são equivalentes.

Na figura 4, vemos um plano cristalino que intercepta os eixos  $a_1, a_2, a_3$  em 3, 3 e 2, respectivamente. Então para determinar o plano cristalino segundo a notação de Miller, tomamos os inversos desses números que são  $:\frac{1}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2}$ , multiplicando todos pelo mínimo múltiplo comum dos denominadores, nesse caso seis, temos que este plano na notação de Miller é  $(2\ 2\ 3)$ . Como percebe-se as coordenadas são separadas apenas por espaços, e caso houver um número negativo este deve ser representado com uma barra em cima. Alguns planos para a geometria cúbica simples podem ser observados na figura 5.

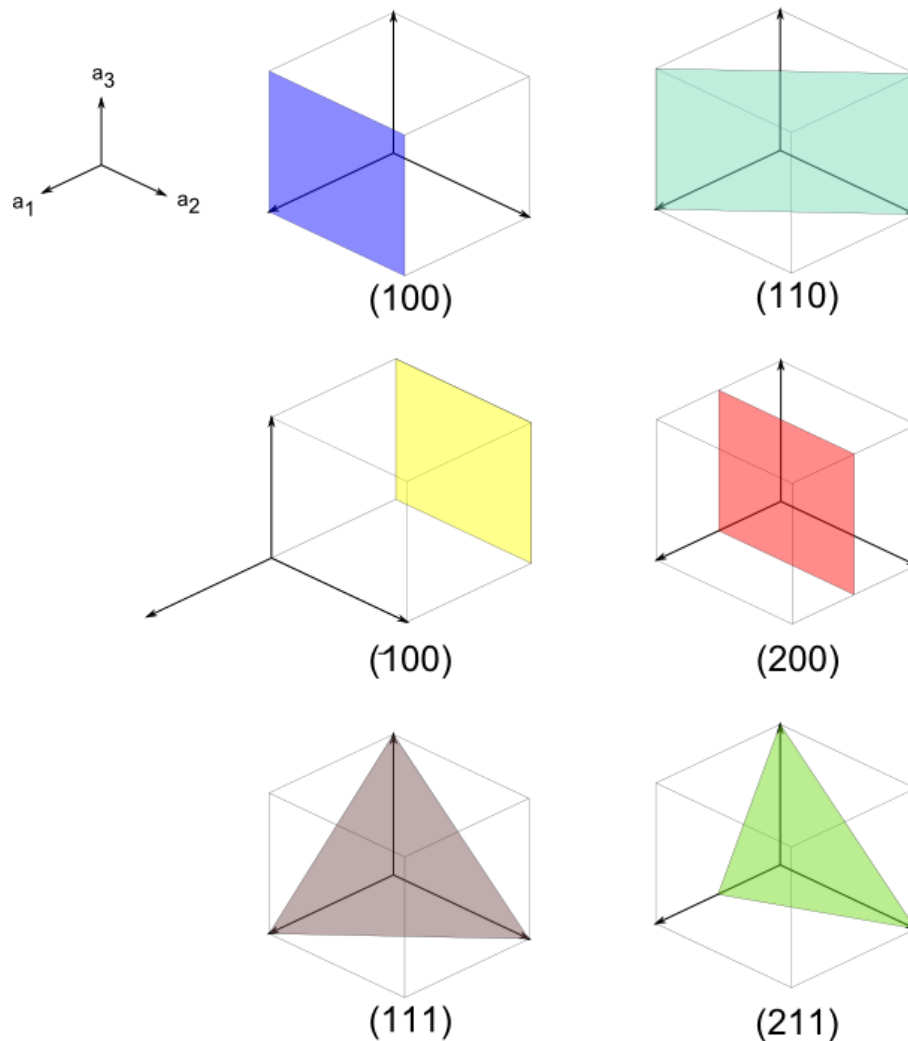


Figura 5 – Nesta imagem vemos alguns exemplos de planos cristalinos na geometria cúbica simples

## 1.2 Defeitos em Cristais

Os sólidos cristalinos, mesmo os cuidadosamente crescidos em laboratório, apresentam defeitos cristalinos, que podemos considerar como qualquer aperiodicidade na estrutura do cristal. Na realidade cristal perfeito é uma idealização, pois acima de 0 K sempre existirá uma concentração de defeitos em um cristal em equilíbrio termodinâmico. (PADILHA, 2000)

Existem vários tipos de defeitos que podem ocorrer em um cristal, cada qual apresenta tamanho e características diferenciadas, o estudo desses defeitos só começou a ser possível com o desenvolvimento das técnicas microscópicas, atualmente há diversos tipos de microscópios que propiciam faixas de aumento de resolução de até 300.000.000 vezes. Os defeitos cristalinos alteram várias propriedades dos materiais e isto permite o estudo dos defeitos considerando a variação dessas propriedades (PADILHA, 2000). Um exemplo disso, os defeitos puntiformes podem ser estudados com o auxílio de determinações

de resistividade elétrica.

### 1.2.1 Defeitos Puntiformes

Os principais defeitos puntiformes existentes são os interstícios e as lacunas. Defeitos puntiformes em metais não alteram a neutralidade elétrica desses, o que já não acontece em sólidos iônicos. No caso da lacuna há a ausência de um átomo em um sítio cristalino e no caso do interstício um átomo ocupa uma posição que não é um sítio cristalino, na figura 6 podemos observar uma lacuna e um interstício. (PADILHA, 2000)

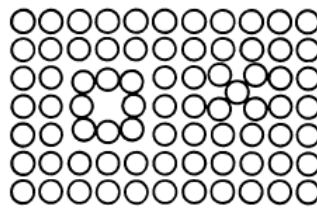


Figura 6 – À esquerda da figura observamos uma lacuna, ou seja, uma posição atômica que está desocupada e à direita observamos um átomo ocupando uma posição que não é um sítio atômico

Algumas vezes átomos são intencionalmente adicionados a um cristal para conferir-lhe alguma mudança de propriedade desejável, quando isso ocorre há o aparecimento de um defeito puntiforme, pode ser um defeito intersticial (dependendo do tamanho desse átomo), ou um defeito substitucional quando ele substitui um átomo da rede.

### 1.2.2 Defeitos Bidimensionais

Os sólidos cristalinos também podem apresentar defeitos bidimensionais ou planares, dentre os quais os principais são os contornos de grão, contornos de subgrão, contornos de macla, defeitos de empilhamento, superfícies externas e fronteira de domínio.

#### 1.2.2.1 Superfície

A superfície é um importante defeito cristalino, este defeito causa grande distúrbio na estrutura e apresenta maior energia por unidade de área. Esta energia por unidade de área é definida como tensão superficial entre as fases sólido e vapor. A energia da superfície é decorrente das ligações insatisfeitas na superfície. (PADILHA, 2000)

#### 1.2.2.2 Contornos de Grãos

Já os contornos de grãos são provenientes do fato de a maioria dos cristais serem policristais, ou seja, um agregado de pequenos cristais denominado grãos, arranjados de maneiras a preencher todo o espaço. Contornos de grãos são fronteiras bidimensionais que

separam cristais de diferentes orientações em um agregado cristalino. A região do contorno é bastante defeituosa, como podemos observar na figura 7.

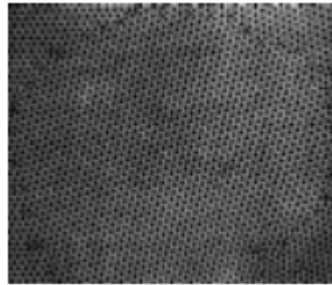


Figura 7 – A figura mostra o contorno de grão em um sólido cristalino (PADILHA, 2000)

#### 1.2.2.3 Contorno de subgrão

Os contornos de subgrão ocorrem pelo fato de um monocristal ou grão de um agregado cristalino poderem estar subdivididos em subgrãos que têm entre si pequenas diferenças de orientação, em geral menores que  $5^\circ$ . A fronteira que separa dois subgrãos é denominada subcontorno, como podemos ver esquematicamente na figura 8.

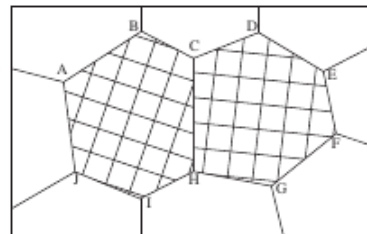


Figura 8 – A figura mostra um um contorno de subgrão representado esquematicamente, em um mesmo grão há dois tipos de orientação gerando um contorno nesse caso no segmento  $\overline{CH}$

#### 1.2.2.4 Contornos de Macla

Esses defeitos decorrem de imperfeições que dividem duas regiões de um cristal ou de um grão que são imagens especulares uma da outra, tais defeitos podem aparecer durante a solidificação, deformação plástica, recristalização ou durante o crescimento do grão. Na figura 9, pode-se observar uma macla para uma rede cúbica simples.



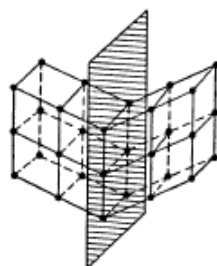


Figura 9 – Uma macla para sistema cúbico simples.

### 1.2.3 Discordâncias Cristalinas

Este tipo é o defeito linear que estudamos neste trabalho, o estudo das discordâncias cristalinas é justificado pelo fato de estas estarem intimamente ligadas aos processos de deformações plásticas em materiais, além de muitas vezes servirem de sítios preferenciais para impurezas heterovalentes e defeitos nativos.

Desde o século dezenove, observações experimentais feitas sobre deformações plásticas em metais mostraram que no decorrer dos processos deformativos havia a formação de bandas ou aglomerados deslizados em algumas porções destes materiais, os quais seriam erados pelo cisalhamento entre distintas porções de uma determinada amostra. No entanto, os esclarecimentos teóricos sobre estas observações só foram obtidos com a descoberta de que os metais possuíam estruturas cristalinas, a partir do que pode-se visualizar os deslizamentos como acontecendo entre porções adjacentes separadas por planos cristalinos.

Se imaginarmos uma porção cúbica de um cristal qualquer como na figura 10, e se visualizarmos neste um corte parcial coincidente com um determinado plano cristalino, ao deslizarmos as partes separadas por tal corte, uma em relação a outra, notaremos que a estrutura original do cristal, na região que delimita o corte, será drasticamente alterada de modo a acomodar as ligações entre a região que sofreu deslizamento e a que não sofreu.

A esta região unidimensional, com as características distintas do cristal original, damos o nome de discordância cristalina. E, na verdade, as discordâncias não ficam restritas a esta região, pois porções relativamente distantes a esta também sofrem influência elástica, por isso a região onde há o deslocamento pode ser entendida apenas como o “caroço” da discordância. A linha que limita o corte deslizamento recebe o nome de linha de discordância (e representamos por  $\perp$ ), que será limitada por uma superfície livre, por outra linha de discordância ou por um outro defeito. (ARAÚJO, 2006)

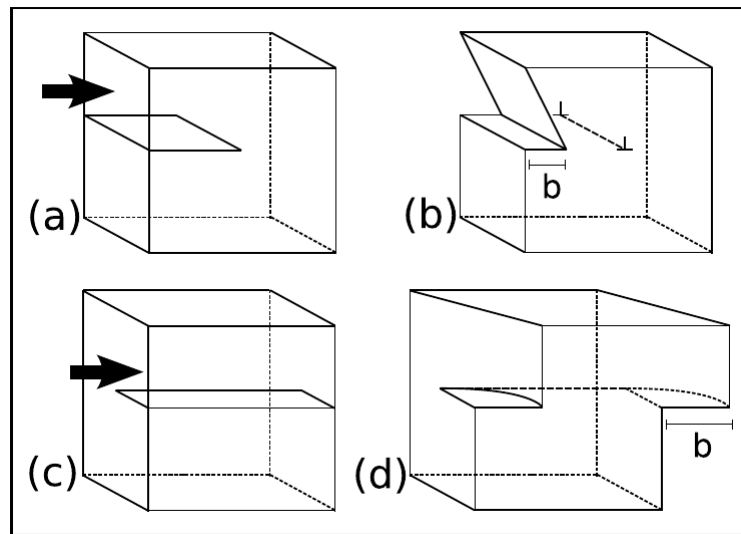


Figura 10 – Discordância em visão contínua

Ainda na figura 10, podemos perceber que existem inúmeras maneiras de realizar os deslizamentos sobre o plano de corte, sendo as discordâncias representadas em a) chamadas de discordâncias laterais e em c) de discordâncias em parafuso. O fator de deslizamento  $b$  é o módulo do *vetor de Burgers*, o qual representa a intensidade e o sentido das discordâncias e que, ao lado da linha de discordância, caracterizada pelo vetor  $\vec{\xi}$ , definem completamente uma discordância. Podemos ainda ver que na discordância em parafuso que  $\vec{b}$  é paralelo a  $\vec{x}_i$ , enquanto que na discordância lateral  $\vec{b}$  é perpendicular a  $\vec{x}_i$ . Quando a discordância não for em parafuso poderemos determinar o plano de corte, que passaremos a chamar de plano de deslizamento, como sendo o plano que possuem uma normal dada pelo produto  $\vec{b} \times \vec{\xi}$ ,

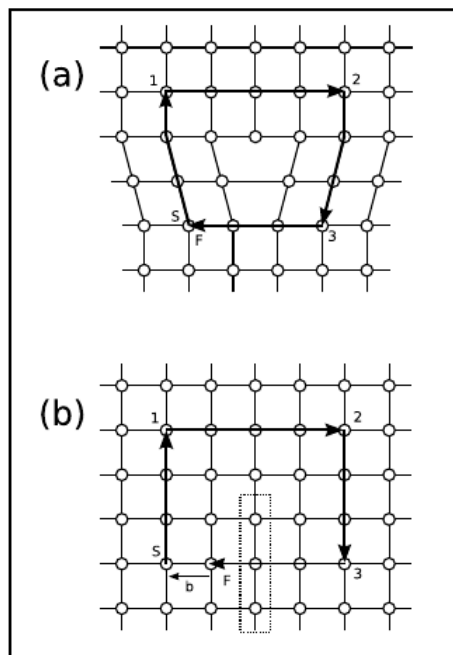


Figura 11 – Definição esquemática do vetor de Burgers real: (a)circuito de Burgers em um cristal real com uma discordância cristalina e (b) em cristal perfeito referencial.  $\vec{\xi}$  aponta para dentro do papel. Os sítios dentro da região em pontilhados pertencem ao semi-plano cristalino “retirado” no processo de formação das discordâncias.

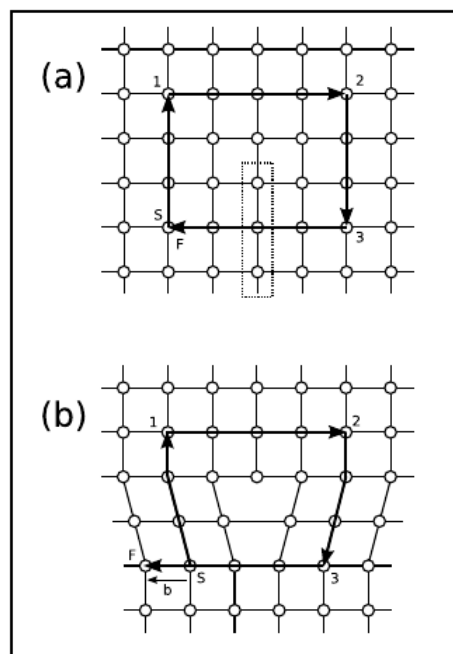


Figura 12 – Definição esquemática do vetor de Burgers local: (a)circuito de Burgers em um cristal perfeito referencial e (b) em cristal real com uma discordância cristalina.  $\vec{\xi}$  aponta para dentro do papel. Os sítios dentro da região em pontilhados pertencem ao semi-plano cristalino “retirado” no processo de formação das discordâncias.

Formalmente, podemos determinar o vetor de Burgers com o auxílio das figuras 11 e 12, onde as linhas mais escuras representam o que chamamos de circuito de Burgers. Estas envolvem as discordâncias que, em ambas as figuras, possuem  $\vec{\xi}$  apontando para dentro do papel, logo os circuitos de Burgers devem obedecer à regra da mão direita. Na primeira figura, o vetor de Burgers é dado pela diferença entre o circuito escrito sobre um cristal perfeito e o escrito sobre um cristal que possui uma discordância, sendo chamado de vetor de Burgers real. Já na segunda figura, ele é dado pela diferença inversa e é chamado de vetor de Burgers local. Quando pudermos, por meio de translações e/ou distorções, que não cruzem nem cortem o caroço, transformar um dado circuito de Burgers em outro chamaremos estes dois circuitos de circuitos de Burgers equivalentes, os quais possuirão como principal característica o fato de que a resultante dos diversos vetores de Burgers dentro de cada um destes sempre será conservada. (HIRTH; LOTHE, 1982)

### 1.3 Materiais Covalentes e Semicondutores

Os semicondutores são representantes importantes dos materiais cristalinos, seu estudo tem sido muito importante para o desenvolvimento científico e tecnológico, graças aos semicondutores foi possível desenvolver os microchips utilizados nos computadores e em vários eletrônicos que utilizamos hoje. Dentre os semicondutores o silício tem grande destaque na indústria de eletrônicos, sua importância é tão grande que a região americana onde se localizam as grandes empresas de eletrônicos nos Estados Unidos é chamada de Vale do Silício.

Os semicondutores a 0 K possuem banda de valência totalmente preenchida e banda de condução totalmente vazia, dessa forma funcionam como isolantes, por definição, os semicondutores são um caso especial dos isolantes, definimos um semicondutor como aquele que possui *gap* (banda de energia proibida) de no máximo 3 eV. Como os materiais semicondutores tem um *gap* relativamente estreito, o silício por exemplo tem um *gap* da ordem de 1,1 eV, os elétrons da camada de valência podem ser excitados (por energia térmica, radiação de luz, raios  $\gamma$  e etc), e migrarem para a banda de condução, desta forma são gerados dois portadores de carga: a lacuna que o elétron deixa na banda de valência, e o elétron na banda de condução.

As propriedades elétricas dos semicondutores são influenciadas pela presença de impurezas, quando um semicondutor tem seu comportamento elétrico baseado apenas na estrutura eletrônica em sua forma pura dizemos que é um semicondutor intrínseco, nos casos em que a características elétricas são devidas a presença de átomos de outros materiais (impurezas), dizemos que o semicondutor é extrínseco.

Muitos materiais que apresentam ligações covalentes e têm grande importância científica e tecnológica solidificam-se em estruturas cristalinas. Com efeito, o silício que é

usado na indústria microeletrônica cristaliza-se na estrutura do diamante cúbico (DC). Esta é uma estrutura composta por duas redes fcc interpenetradas, separadas ao longo da diagonal principal por um quarto do parâmetro de rede. Esta seleção é devida a grande estabilidade dos quatro orbitais  $sp^3$ , tetraedricamente direcionados, formados a partir da hibridização dos orbitais eletrônicos dos elétrons  $ns^2$  e  $np^2$  mais externos de cada átomo (ASCHROFT, 1976). Esta estrutura além de muito estável apresenta baixo número de coordenação (quatro) e produz bandas de valência completamente preenchidas e bandas de condução completamente vazias, com a largura do *gap* diminuindo com  $n$  em decorrência dos efeitos de blindagem. As ligações covalentes, bem como essas estruturas, são características dos semicondutores, como no caso o silício que tem  $\text{gap} = 1,12 \text{ eV}$ .

Tal como na estrutura cúbica de face centrada (fcc), que é uma das mais comuns nos metais cristalinos, na estrutura dc o plano de agrupamento mais compacto é o plano  $\{1\ 1\ 1\}$  e os menores vetores de repetição da rede são os vetores do tipo  $\frac{a}{2}\langle 1\ 1\ 0\rangle$ , onde  $a$  é o parâmetro de rede (ASCHROFT, 1976). Também como nos metais, este é o plano de deslizamento preferencial e os vetores de Burgers relativos às discordâncias observadas, pertencem a este grupo. Apesar destas similaridades, as discordâncias em metais fcc e em semicondutores covalentes possuem propriedades bastantes diferentes. Para melhor entender e caracterizar as discordâncias na estrutura  $dc^3$ , citaremos algumas das suas características, peculiarmente, distintas daquelas presentes em metais fcc.

A primeira é a existência de tipos de planos de deslizamento distintos que podem ser tomados na estrutura dc, ambos pertencentes à família  $\{1\ 1\ 1\}$ , isso ocorre devido à presença de duas sub-redes fcc nessa estrutura. Ambos pertencem ao grupo 111 e podem ser vistos com o auxílio da figura 13. 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,  $\frac{\sqrt{3}a}{4}$ , 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,  $\frac{\sqrt{3}a}{12}$ . Apesar dos dois tipos de planos serem “deslizáveis” em princípio, observa-se que as discordâncias do tipo glide são as mais relevantes para os processos deformativos.

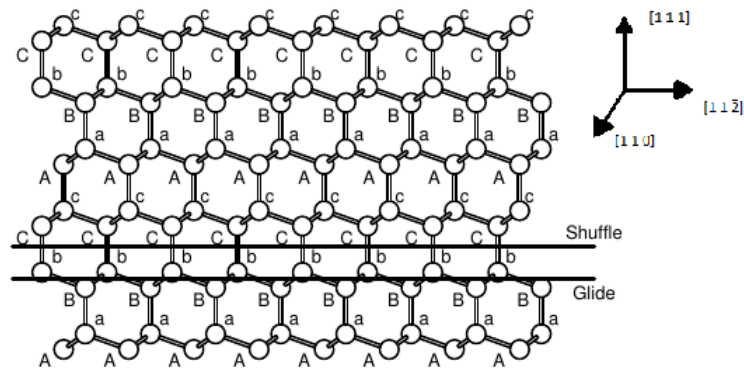


Figura 13 – Nesta figura são representados os dois possíveis planos de deslizamento, pertencentes ao grupo  $\{111\}$ , para as discordâncias cristalinas: plano glide e plano shuffle. As vogais representam a convenção para o perfeito empilhamento das camadas de átomos, ou seja, uma alteração na ordenação original destas produz a falha de empilhamento.

Outra característica própria das discordâncias em semicondutores covalentes é que, dada a maior rigidez das ligações covalentes se comparadas às ligações metálicas, as energias de caroço no primeiro caso são muito maiores que no segundo, gerando uma maior dificuldade em se “maleabilizar” tais materiais, já que a formação de discordâncias é fundamental para a realização deste processo. Por exemplo, o silício é quebradiço quando em temperatura ambiente e para que abandone esta condição, apresentando uma razoável maleabilidade, seria necessário aumentar-se a temperatura até aproximadamente 75% de sua temperatura de fusão, ou seja, quando uma barra de silício puder ser “entortada” como uma de metal, ela já estará próxima de iniciar seu processo de fusão. A terceira e última característica diz respeito ao aparecimento de estados eletrônicos localizados dentro do gap por ocasião da presença das discordâncias. A natureza destes estados eletrônicos é um problema central em física de semicondutores, uma vez que as discordâncias podem agir como centros de recombinação e espalhamento de portadores de carga. A ocupação destes estados possibilita às discordâncias adquirirem cargas elétricas, tornando-se então, susceptíveis a ação de campos eletrostáticos tanto quanto a campos elásticos. Portanto, quando estudos a respeito da movimentação das (ou nas) discordâncias forem feitos devemos levar em conta, além dos termos mecânicos, termos de origem eletrostática para o hamiltoniano do sistema.

## 2 Metodologia

Existem várias técnicas teóricas para o estudo da matéria no estado sólido, neste trabalho investigamos as propriedades estruturais dos sólidos cristalinos através de uma análise em nível quântico. Para tal é necessário fazer cálculos de minimização de energia usando as equações básicas do movimento, que na mecânica quântica compreende a Equação de Schrödinger. Esses cálculos tratam de sistemas formados por um número grande de átomos, que pode ser da ordem de dezenas a centenas, o que torna natural o uso de técnicas que sejam computacionalmente implementáveis, neste sentido há duas famílias métodos de destaque, quais sejam: Os métodos *Ab Initio*, assim chamados por realizar cálculos baseando-se apenas nas posições e interações atômicas sem utilizar nenhum parâmetro obtido empiricamente, do outro lado residem os métodos semi-empíricos que utilizam alguns parâmetros obtidos ou ajustados através de resultados experimentais. Neste trabalho usaremos o método semi-empírico da Matriz de Densidade *Tight-Binding* (DMTB), essa escolha é fundamentada pelo fato dos cálculos das estruturas que estudamos necessitarem de um número muito grande de átomo, os métodos *Ab Initio* têm um custo computacional alto, escalam com  $N^3$  (onde  $N$  é o número de elétrons no sistema), enquanto o método DMTB escala linearmente com  $N$ . Esta vantagem permite que trabalhem com sistemas maiores, entretanto reduz o escopo de aplicações face ao número de aproximações necessárias.

### 2.1 Mecânica Quântica

A mecânica quântica é o ramo da física que estuda sistemas cujas dimensões são da ordem do tamanho dos átomos, tais como moléculas, elétrons e etc. Como qualquer teoria na ciência, ela é aceita porque funciona BALL (2003) e foi fundamental no desenvolvimento científico, pois só através da mecânica quântica é que certos fenômenos microscópicos puderam ser entendidos. Algumas ideias foram fundamentais para elaboração desta teoria e foram fundamentadas em uma série de experimentos, uma dessas ideias principais é sobre o comportamento dos elétrons, conforme De Broglie indicou os elétrons têm propriedades ondulatórias, tão logo seu comportamento pode ser descrito por uma função de onda, que comumente é representada por  $\Psi$ . Esta função contém toda informação possível que pode ser conhecida sobre o sistema, e deve satisfazer às condições:

- Deve ser unívoca.
- Deve ser contínua.
- Deve ser diferenciável.

### 2.1.1 Observáveis e Operadores

Para cada estado de um sistema podemos medir várias de suas propriedades como: Momento, massa, energia e etc. Cada uma dessas propriedades é chamada de uma observável. Um dos postulados da mecânica quântica afirma que os estados de um sistema são determinados por uma função de onda e esta determina o valor das várias observáveis do sistema, para se obter o valor de uma observável aplicamos na função de onda o operador correspondente àquela observável. A mecânica quântica também postula que para cada observável física de interesse há um operador correspondente. Um exemplo de operador é o de momento, que é definido como:

$$\hat{P}_x = -i\hbar \frac{d}{dx}$$

Todos operadores na mecânica quântica são hermitianos, o que significa que a busca por uma observável vai gerar uma equação de autovalores, cujos autovalores serão sempre números reais.

### 2.1.2 A Equação de Schrödinger

Erwin Schrödinger em 1925/1926 considerando todas as ideias desenvolvidas sobre a mecânica quântica até então, desenvolve a equação, talvez a mais importante da mecânica quântica, que trata da observável energia. A equação de Schrödinger se baseia na função de energia total ou função hamiltoniana:

$$E_{total} = K + V \quad (2.1)$$

Onde  $K$  é a energia cinética e  $V$  a energia potencial.

Em mecânica quântica a energia cinética de um sistema é dada por:

$$K = -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right)$$

onde  $\hbar^2$  é a constante de Planck dividida por  $2\pi$  ( $\hbar^2 = h/2\pi = (6,626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s})/2\pi = 1,055 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ ) e  $m$  é a massa da partícula.

Já a energia potencial varia conforme o sistema em questão e é função da posição. Sendo assim, o operador hamiltoniano é:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + V(x, y, z) \quad (2.2)$$



E a Equação de Schrodinger unidimensional independente do tempo (para estados estacionários), é:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + V(x, y, z) \right] \Psi = E\Psi \quad (2.3)$$

## 2.2 Problema com Potencial Periódico

Essencialmente o problema eletrônico em um sólido é um problema de muitos corpos. O hamiltoniano completo envolve além das interações elétron-núcleo, as interações elétron-eletron. Por equanto, por simplicidade, vamos usar a aproximação de elétron independente, ou seja, o potencial está relacionado apenas com as interações elétron-núcleo.

Como um cristal é um arranjo periódico de átomos, podemos considerar para o problema eletrônico de um cristal um potencial periódico  $U(r)$  tal que:

$$U(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = U(\mathbf{r})$$

Para todos vetores  $\mathbf{R}$  da rede de Bravais. Assim a Equação de Schrödinger para um elétron:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + U(r) \right] \Psi = \varepsilon\Psi$$

Os elétrons independentes, cada qual obedeça a Equação de Schrödinger com potencial periódico, são chamados de elétrons de Bloch. E os estados estacionários desses elétrons podem se valer de uma importante propriedade como consequência do potencial periódico que é resultado do teorema de Bloch, como vemos a seguir.

### 2.2.1 Teorema de Bloch

**Teorema 2.2.1.** *Os autoestados  $\Psi$  do hamiltoniano de monoelétrônico  $H = \frac{-\hbar^2 \nabla^2}{2m} + U(\mathbf{r})$ , onde  $U(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = U(\mathbf{r})$ , para todo  $\mathbf{R}$  na rede de Bravais, pode ser escolhido para ter a forma do produto de uma onda plana com uma função com periodicidade da Rede de Bravais:*

$$\Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (2.4)$$

onde

$$u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (2.5)$$

Para todo  $R$  na Rede de Bravais.

De 2.4 e 2.5 implica que:

$$\Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (2.6)$$

### 2.2.2 Primeira Prova do Teorema de Bloch

Para cada vetor  $\mathbf{R}$  da Rede de Bravais definimos um operador de translação  $T_{\mathbf{R}}$  que opera em uma função  $f(\mathbf{r})$ , transladando o argumento por  $\mathbf{R}$ :

$$T_{\mathbf{R}}f(\mathbf{r}) = f(\mathbf{r} + \mathbf{R}) \quad (2.7)$$

Como o hamiltoniano é periódico, temos:

$$T_{\mathbf{R}}H\Psi = H(\mathbf{r} + \mathbf{R})\Psi = H(\mathbf{r})\Psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = HT_{\mathbf{R}}\Psi \quad (2.8)$$

Uma vez que 2.8 funciona para qualquer  $\Psi$ , nós temos que  $T_{\mathbf{r}}$  é um operador identidade.

$$T_{\mathbf{R}}H = HT_{\mathbf{R}} \quad (2.9)$$

Além disso, o resultado de duas aplicações do operador  $T_{\mathbf{R}}$  não depende da ordem com que eles sejam aplicados:

$$T_{\mathbf{R}}T_{\mathbf{R}'}\Psi(\mathbf{r}) = T_{\mathbf{R}'}T_{\mathbf{R}}\Psi(\mathbf{r}) = \Psi(\mathbf{r} + \mathbf{R} + \mathbf{R}') \quad (2.10)$$

Portanto,

$$T_{\mathbf{R}}T_{\mathbf{R}'} = T_{\mathbf{R}'}T_{\mathbf{R}} = T_{\mathbf{R}+\mathbf{R}'} \quad (2.11)$$

## 2.3 Aproximação de Born-Oppenheimer

Para determinar as estruturas eletrônicas dos nossos problemas precisamos fazer algumas considerações. Do ponto de vista microscópico, um sólido é uma coleção de núcleos pesados, com carga positiva, e elétrons muito mais leves e com carga negativa. Consideramos o hamiltoniano completo do problema de vários corpos:

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}$$

Tão logo, a equação de Schrödinger para o problema de vários corpos é:

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_A) = E\Psi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_A)$$

A solução matemática para esse problema não é trivial. Então, para resolver o problema algumas simplificações são necessárias. Como os núcleos são muito mais pesados

que os elétrons, seus movimentos são muito mais lentos que os movimentos dos núcleos, na prática o movimento de um elétron pode ser tratado como se os núcleos estivessem fixos. Ou seja, embora os núcleos se movam, tratamos seu movimento independentemente do movimento do elétrons, essa estratégia é conhecida como aproximação de Born-Oppenheimer.

Resumindo, a Aproximação de Born-Oppenheimer, consiste nas seguintes considerações:

- Elétrons movem-se em um campo devido a núcleos fixos.
- Energia Cinética dos núcleos negligenciada.
- Repulsão entre os núcleos é um fator constante.

Assim podemos escrever um hamiltoniano estritamente eletrônico,  $\hat{H}_e$

$$\hat{H}_e = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^N \frac{1}{r_{ij}}$$

Tão logo, a Equação de Schrödinger envolvendo hamiltoniano eletrônico fica da seguinte maneira:

$$\hat{H}_e \Psi_e = E_e \Psi_e$$

E, por fim, função de onda eletrônica,

$$\Psi_e = \Psi_e(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_A)$$

depende explicitamente das coordenadas dos elétrons e parametricamente das coordenadas dos núcleos.

A energia total do sistema será:

$$E_t = E_e + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}$$

Ou seja, o problema eletrônico é desacoplado do problema nuclear.

## 2.4 Tight-Binding

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

$$H\Psi_{n\mathbf{k}} = \epsilon_n(\mathbf{k})\Psi_{n\mathbf{k}} \Rightarrow \Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}\Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (2.12)$$

onde o índice  $n$  é o índice de faixa e o vetor de onda  $\mathbf{k}$  é o quasi-momento cristalino. Este último relacionado com as simetrias translacionais da rede cristalina e, portanto, do hamiltoniano.

Então, é necessário definir uma base para a representação da função de onda apresentada em (2.12). Se usássemos funções do tipo “ondas planares”, *plane waves* (PW), teríamos certa vantagem com relação à integração e diferenciação, pois nestas isso pode ser feito de modo analítico sem grandes dificuldades, entretanto demandam um tempo computacional muito grande, além de não possuírem uma relação matemática com os orbitais presentes no cristal. Também, poderíamos usar uma base do tipo “combinação linear de orbitais atômicos” LCAO, que permite uso de um número bem menor de elementos que no caso das PW’s para uma boa representação dos sistemas em questão e permite que várias propriedades físicas associadas a estrutura iônica dos sistemas sejam facilmente representáveis (HARRISON, 1980; SAITO; DRESSELHAUS; DRESSELHAUS, 1998).

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

$$\phi_{\alpha\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}} \varphi_\alpha(\mathbf{r} - \mathbf{R}), \quad (2.13)$$

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

Ademais, temos:

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

então:

$$\phi_{\alpha\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}} \varphi_\alpha(\mathbf{r}), \quad (2.14)$$

ou seja, os estados  $\phi_{\alpha\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  em 2.13 são realmente estados de Bloch agrupados segundo seus quasi-momentos cristalinos. Quando utilizarmos estes orbitais como base para a representação matricial do hamiltoniano cristalino, este se apresentará sobre a forma de matriz com blocos de “representação irredutíveis” (irreps) (ATKINS; FRIEDMAN, 1997;

TINKHAM, 1964), deixando o processo de diagonalização do hamiltoniano total reduzido à diagonalização de cada um destas irreps.

Escrevendo os autoestados do hamiltoniano cristalino como combinações lineares dos orbitais de Bloch:

$$\Psi_{n\mathbf{k}} = \sum_j C_j^{(n)} \phi_{j\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (2.15)$$

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

Os autovalores do hamiltoniano cristalino relativos aos autoestados descritos por 2.12 e 2.15, representam a estrutura de faixas de sistemas cristalino e são dados por:

$$\epsilon_n(\mathbf{k}) = \frac{\langle \Psi_{n\mathbf{k}} | H | \Psi_{n\mathbf{k}} \rangle}{\langle \Psi_{n\mathbf{k}} | \Psi_{n\mathbf{k}} \rangle} = \frac{\int d\mathbf{r} \Psi_{n\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) H \Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})}{\int d\mathbf{r} \Psi_{n\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) \Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})} \quad (2.16)$$

Com a aplicação da equação 2.15 (e de sua forma conjugada) chegaremos a:

$$\epsilon_n(\mathbf{k}) = \frac{\sum_{ij} C_i^{*(n)} C_j^{(n)} \int d\mathbf{r} \phi_{i\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) H(\mathbf{r}) \phi_{j\mathbf{k}}(\mathbf{r})}{\sum_{ij} C_i^{*(n)} C_j^{(n)} \int d\mathbf{r} \phi_{i\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) \phi_{j\mathbf{k}}(\mathbf{r})} \quad (2.17)$$

Ou de maneira mais compacta:

$$\epsilon_n(\mathbf{k}) = \frac{\sum_{ij} C_i^{*(n)} C_j^{(n)} \langle \phi_i | H | \phi_j \rangle}{\sum_{ij} C_i^{*(n)} C_j^{(n)} \langle \phi_i | \phi_j \rangle} = \frac{\sum_{ij} H_{ij} C_i^{*(n)} C_j^{(n)}}{\sum_{ij} S_{ij} C_i^{*(n)} C_j^{(n)}} \quad (2.18)$$

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

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

$$\frac{\partial \epsilon_n(\mathbf{k})}{\partial C_i^{*(n)}} = \frac{\sum_j H_{ij}(\mathbf{k}) C_j^{(n)}}{\sum_{lj} S_{lj}(\mathbf{k}) C_l^{*(n)} C_j^{(n)}} - \frac{\left( \sum_{lj} H_{lj}(\mathbf{k}) C_l^{*(n)} C_j^{(n)} \right) \cdot \left( \sum_j S_{ij}(\mathbf{k}) C_j^{(n)} \right)}{\left( \sum_{lj} S_{lj}(\mathbf{k}) C_l^{*(n)} C_j^{(n)} \right)^2} \quad (2.19)$$

Com algumas pequenas manipulações algébricas e usando a equação 2.18, chegamos ao seguinte sistema de equações lineares:

$$\sum_j C_j^{(n)} H_{ij}(\mathbf{k}) - \epsilon_n(\mathbf{k}) \sum_j C_j^{(n)} S_{ij}(\mathbf{k}) = 0 \quad (2.20)$$

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

$$\det [H(\mathbf{k}) - \epsilon_n(\mathbf{k}) S(\mathbf{k})] = 0; \quad (2.21)$$

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

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

$$w_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}) = \frac{\Omega}{8\pi^3} \sum_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}} \phi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (2.22)$$

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

$$\det[H(\mathbf{k}) - \epsilon_n(\mathbf{k})I] = 0. \quad (2.23)$$

Aqui chegamos ao ponto principal da estratégia *tight-binding*: se pudermos definir uma 'receita' para a determinação dos elementos de matriz do hamiltoniano cristalino, sem uma definição explícita da base, podemos facilmente resolver estas equações seculares apenas por resolução de sistemas de equações lineares. Ou seja, na metodologia *tight-binding* as bases para a representação do hamiltoniano vem de forma indireta por meio destas receitas que são chamadas parametrizações semi-empíricas do hamiltoniano cristalino.

## 2.5 O Método da Matriz de densidade Tight-Binding

O método da matriz densidade de ordem- $N$ , desenvolvido por [Li, Nunes e Vanderbilt \(1993\)](#), está intimamente ligado ao tratamento *tight-binding* semi-empírico descrito na seção anterior uma vez que considera, em sua formulação, que os estados eletrônicos cristalinos podem ser descritos em termos de orbitais atômicos e que o hamiltoniano cristalino poderá ser escrito de forma parametrizada. Por isso, este método foi chamado de método da matriz densidade *tight-binding* de ordem- $N$  (DMTB). O fato deste método escalar linearmente (ordem- $N$ ) com o número de átomos necessários para a construção das geometrias em estudo, permite que sejam tratados sistemas com um número grande de átomos, inclusive com milhares de átomos.

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

como sendo o projetor sobre estes auto-estados ocupados, ou seja:

$$\hat{\rho} = \sum_{n=1}^N |\psi_n\rangle\langle\psi_n|, \quad (2.24)$$

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

$$\langle A \rangle = 2 \operatorname{tr} [\hat{\rho}A]. \quad (2.25)$$

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

Ao utilizarmos uma base que torne a matriz de overlap idêntica à matriz unitária, ou seja, se utilizarmos uma base ortonormal, simplificamos nosso problema. Formalmente, isso é equivalente a utilizarmos uma base definida pela seguinte transformação unitária dos orbitais de Bloch:

$$w_n(\vec{r} - \vec{R}) = \frac{\Omega}{8\pi^3} \sum_{\vec{k}} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}} \phi_{n\vec{k}}(\vec{r}), \quad (2.26)$$

onde  $\Omega$  é o volume da célula unitária e as funções  $w_n(\vec{r} - \vec{R})$  que definem esta base ortonormal são chamadas de funções de Wannier.

A matriz densidade é invariante sobre uma transformação unitária, o que permite escrevê-la em termos das funções de Wannier.

$$\hat{\rho} = \sum_{n,\vec{R}} |w_n(\vec{r} - \vec{R})\rangle\langle w_n(\vec{r} - \vec{R})|. \quad (2.27)$$

As funções de Wannier são exponencialmente localizadas em semicondutores ([ASCHROFT, 1976](#)), por isso, a representação da matriz densidade pela equação acima, faz com que ela, também, apresente esta importante propriedade, ou seja,

$$\lim_{(\vec{R}-\vec{R}')\rightarrow\infty} \langle w_n(\vec{r} - \vec{R}) | \hat{\rho} | w_m(\vec{r} - \vec{R}') \rangle \propto e^{-\vec{k}\cdot(\vec{R}-\vec{R}')}. \quad (2.28)$$

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

$$\hat{\rho}^2 = \hat{\rho}. \quad (2.29)$$

Se conseguíssemos uma maneira de determinar exatamente  $\hat{\rho}$ , todas as informações sobre a física de um determinado sistema cristalino representado por ele seriam facilmente

determinadas com o auxílio da equação 2.25. Esta é a motivação para a busca de uma solução numérica para este projetor ou para a sua utilização na solução de problemas como os que serão abordados neste trabalho.

Voltemos agora a equação de Schrödinger de um elétron:

$$H|\psi_n\rangle = \epsilon_n|\psi_n\rangle. \quad (2.30)$$

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

$$|\psi_n\rangle = \sum_i |\phi_i\rangle \langle \phi_i | \psi_n \rangle = \sum_i \psi_{n,i} |\phi_i\rangle, \quad (2.31)$$

e para o hamiltoniano cristalino  $H$ :

$$H = \sum_{ij} |\phi_i\rangle \langle \phi_i | H | \phi_j \rangle \langle \phi_j | = \sum_{ij} H_{ij} |\phi_i\rangle \langle \phi_j|. \quad (2.32)$$

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

$$\sum_j H_{ij} \psi_{n,j} = \epsilon_n \psi_{n,i}, \quad (2.33)$$

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

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

$$\hat{\rho}_{ij} = \sum_n \langle \phi_n | \psi_n \rangle \langle \psi_n | \phi_j \rangle = \sum_n \psi_{n,i} \psi_{n,j}^*. \quad (2.34)$$

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

$$N_e = 2 \operatorname{tr}[\hat{\rho}] = 2 \sum_i \hat{\rho}_{ii}, \quad (2.35)$$

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

A energia eletrônica total será escrita da seguinte forma:

$$E = 2 \operatorname{tr}[\hat{\rho}H] = 2 \sum_{ij} \hat{\rho}_{ij} H_{ij}, \quad (2.36)$$

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

$$E = 2 \sum_{n=1}^N \epsilon_n. \quad (2.37)$$



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

$$\hat{\rho}_{ij} = 0 \xrightarrow{Q^{do.}} R_{ij} > R_c, \quad (2.38)$$

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

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

O próximo passo seria estabelecer um procedimento para a minimização da energia total do sistema, equação 2.36, em relação aos elementos da matriz densidade eletrônica,  $\hat{\rho}_{ij}$ , com a utilização do vínculo do número de elétrons  $N_e$  fixo dado pela equação 2.35. No entanto, é mostrado ser mais eficiente utilizar um potencial químico fixo  $\mu$  (nível de Fermi) e minimizar o grande potencial:

$$\Omega = E - \mu N_e = tr[\hat{\rho}(H - \mu)], \quad (2.39)$$

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

Se esta minimização for feita sem se levar em conta a idempotência da matriz densidade (equação ), os auto-valores  $\lambda_{\hat{\rho}}$  de  $\hat{\rho}$ , tenderão a  $+\infty$  para os estados ocupados (abaixo de  $\mu$ ), e a  $-\infty$  para os desocupados (acima de  $\mu$ ). Mas, quando considerarmos tal vínculo, estes auto-valores valerão 1 e 0, para estes respectivos estados. Para determinar estes auto-valores necessitaremos efetuar um número de cálculos de ordem  $N^3$ , portanto, devemos tentar incluir o vínculo da idempotência de forma indireta. Para isto usaremos a seguinte transformação de purificação, introduzida por MacWeeney (MCWEENY, 1960),

$$\tilde{\rho} = 3\hat{\rho}^2 - 2\hat{\rho}^3. \quad (2.40)$$

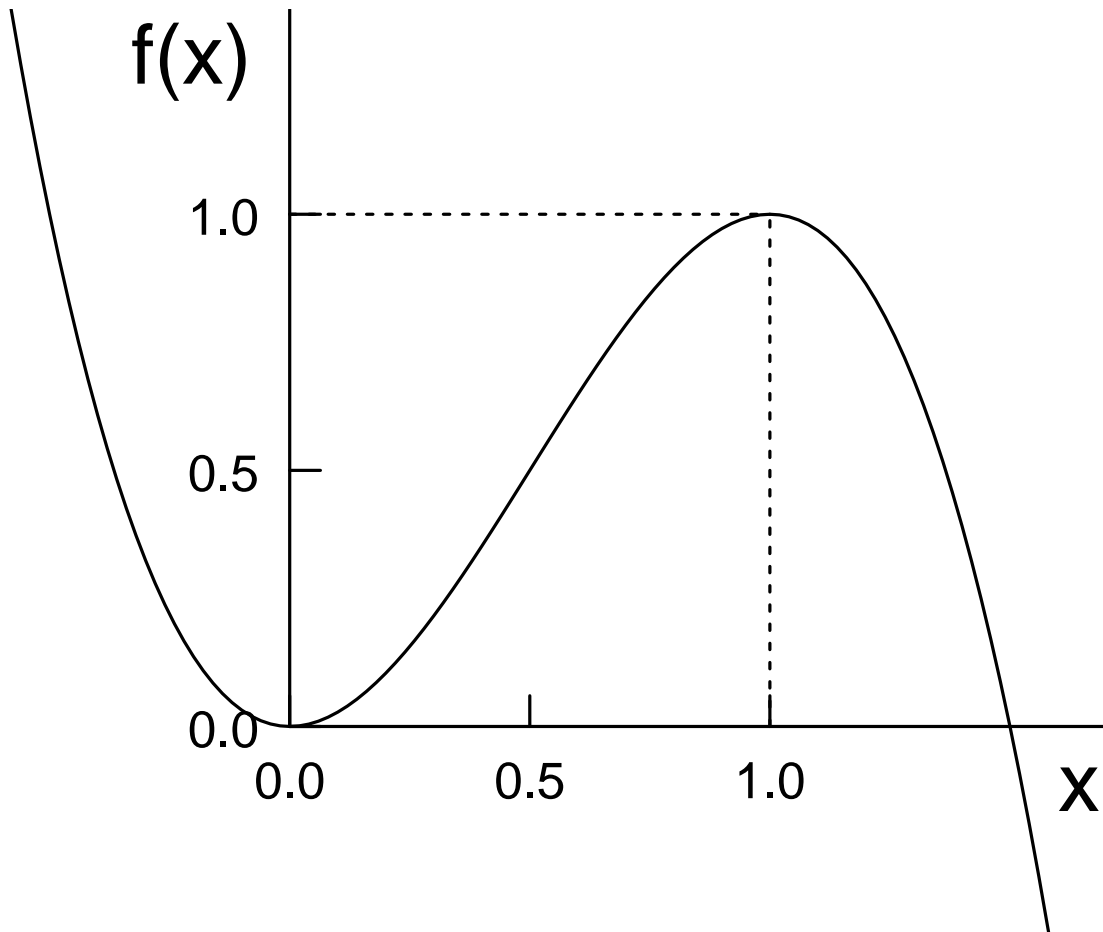


Figura 14 – A transformação de purificação de MacWeeney,  $\tilde{\rho} = 3\hat{\rho}^2 - 2\hat{\rho}^3$ , define a matriz densidade densidade física ( $\tilde{\rho}$ ) em relação a matriz densidade teste ( $\hat{\rho}$ ) e é utilizada para incluir o vínculo da idempotência de forma indireta. [Na figura  $f(x) \equiv \tilde{\rho}(\hat{\rho})$ ]

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

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

$$\Omega = \text{tr}[\tilde{\rho}(H - \mu)] = \text{tr}[(3\hat{\rho}^2 - 2\hat{\rho}^3)(H - \mu)] \quad (2.41)$$

onde impomos o raio de corte para os elementos da matriz densidade teste conforme a equação 2.38.

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

seu valor exato. Numa situação limite:

$$\Omega \equiv \Omega_{exato} \xrightarrow{Q^{do.}} R_c \rightarrow +\infty. \quad (2.42)$$

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

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

$$\frac{\delta\Omega}{\delta\hat{\rho}} = 3(\hat{\rho}H' + H'\hat{\rho}) - 2(\hat{\rho}^2H' + \hat{\rho}H'\hat{\rho} + H'\hat{\rho}^2), \quad (2.43)$$

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

$$\left[ \frac{\delta\Omega}{\delta\hat{\rho}} \right]_{min.} = 0. \quad (2.44)$$

Porém, o mínimo encontrado não será global, pois como esquematizado na figura 14, existem soluções assintóticas correspondentes a  $\hat{\rho} \rightarrow +\infty$  para estados ocupados, e a  $\hat{\rho} \rightarrow -\infty$  para estados desocupados. Contudo, iniciando o processo de minimização como citado acima, o sistema atingirá o mínimo local metaestável desejado, e não chegará às soluções assintóticas, sendo  $\lambda_{\tilde{\rho}} \in [0, 1]$  e  $\Omega \geq \Omega_{exato}$ , ou seja, obteremos um limite superior variacional para a energia exata do sistema.

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

$$\Omega - \Omega_{exato} \propto (\delta\rho)^2. \quad (2.45)$$

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

$$\frac{d\Omega}{dq} = \frac{\partial\Omega}{\partial\hat{\rho}} \frac{d\hat{\rho}}{dq} + \frac{\partial\Omega}{\partial H} \frac{dH}{dq}, \quad (2.46)$$

onde o primeiro termo é anulado na solução variacional, de acordo com 2.44. Como  $\partial\Omega/\partial H = \tilde{\rho}$ , temos então que:

$$\frac{d\Omega}{dq} = tr \left[ \tilde{\rho} \frac{dH}{dq} \right]. \quad (2.47)$$

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

As equações principais do método DMTB são: a que descreve a forma final do grande potencial eletrônico a ser utilizado no processo de minimização (equação 2.41); a

que descreve o gradiente do grande potencial em relação a  $\hat{\rho}$ ; e a definição do raio de corte dos elementos da matriz densidade (equação 2.38) que nos fornece o controle da precisão e do tempo de processamento do método. Os hamiltonianos utilizado para construir estas equações em cada problema particular possuirão as mesmas parametrizações utilizadas nos métodos TB tradicionais.

## 2.6 Forças de Hellmann-Feynman

Para determinarmos se as geometrias que estamos trabalhando são realmente geometrias de equilíbrio, devemos calcular a intensidade das forças que atuam sobre os núcleos atômicos, se o valor médio das forças que atuam sobre o núcleo for menor que um critério pré-estabelecido a configuração atômica corresponde a uma geometria de equilíbrio, caso contrário os átomos são movidos de posição de acordo com a orientação das forças, então a estrutura eletrônica e as forças que atuam sobre os núcleos para a nova configuração são calculados, até que se atinja uma geometria de equilíbrio.

Neste trabalho usamos o Teorema de Hellmann-Feynman para determinar as forças que atuam sobre os núcleos. O Teorema de Hellmann-Feynman relaciona a derivada da energia total de um sistema com respeito a um parâmetro com o valor esperado da derivada do hamiltoniano com respeito ao mesmo parâmetro. (FEYNMAN, 1939)

$$\frac{\partial E}{\partial \lambda} = \frac{\langle \Psi | \frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}$$

Considerando

$$\langle \Psi | \Psi \rangle = 1 \mapsto \frac{\partial}{\partial \lambda} \langle \Psi | \Psi \rangle = 0$$

Aplicando a regra do produto a

$$\frac{dE}{d\lambda} = \frac{d}{d\lambda} \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle$$

obtemos,

$$\frac{dE}{d\lambda} = \left\langle \frac{d\Psi}{d\lambda} | \hat{H} | \Psi \right\rangle + \left\langle \Psi | \hat{H} | \frac{d\Psi}{d\lambda} \right\rangle + \left\langle \Psi | \frac{\hat{H}}{d\lambda} | \Psi \right\rangle$$

Como  $\hat{H} | \Psi \rangle = E | \Psi \rangle$

$$\frac{dE}{d\lambda} = E \left\langle \frac{d\Psi}{d\lambda} | \Psi \right\rangle + E \left\langle \Psi | \frac{d\Psi}{d\lambda} \right\rangle + \left\langle \Psi | \frac{\hat{H}}{d\lambda} | \Psi \right\rangle$$

$$\frac{dE}{d\lambda} = E \frac{d}{d\lambda} \langle \Psi | \Psi \rangle + \left\langle \Psi \left| \frac{d\hat{H}}{d\lambda} \right| \Psi \right\rangle$$

$$\frac{dE}{d\lambda} = \left\langle \Psi \left| \frac{d\hat{H}}{d\lambda} \right| \Psi \right\rangle$$

A força que atua sobre os núcleos numa certa direção “x” pode ser escrita como:

$$F_x = -\frac{\partial}{\partial x} \langle \Psi | H | \Psi \rangle$$

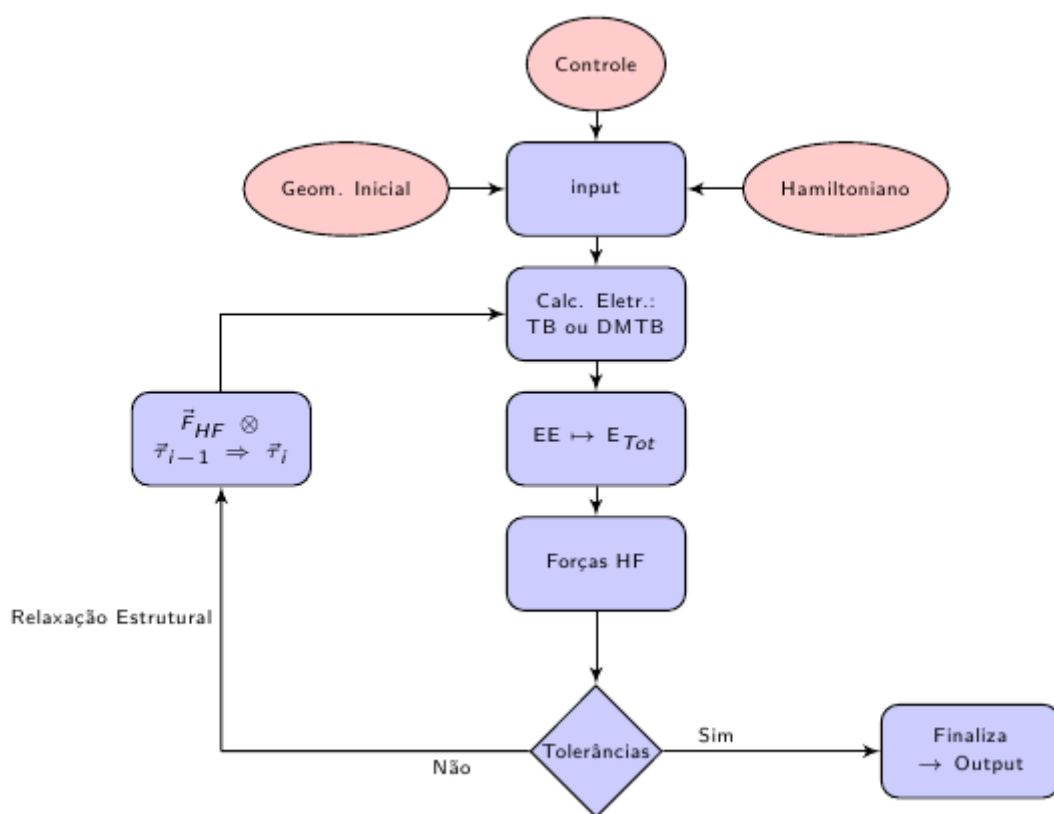
Se considerarmos  $\mathbf{F}_\alpha$  a força que atua sobre um núcleo  $\alpha$ , o movimento dos núcleos é dado pela relação abaixo:

$$\mathbf{R}_\alpha^{(n+1)} = (1 + \gamma)\mathbf{R}_\alpha^{(n)} - \gamma\mathbf{R}_\alpha^{(n-1)} + \frac{1}{m}\mathbf{F}_\alpha^{(n)}$$

Onde  $\lambda$  é um parâmetro de dissipação de energia, e  $m$  é uma massa inercial fictícia. Esses parâmetros são escolhidos de forma que o movimento seja oscilatório amortecido ou que conduza diretamente à geometria de equilíbrio.

## 2.7 Fluxograma

Podemos resumir o funcionamento do programa de cálculo energético pelo seguinte fluxograma:



## 3 Simulação

### 3.1 Simulação de defeitos em uma representação de supercélulas

O silício, nosso material de estudo, assim como outros materiais se cristalizam na forma dc. O germânio, que é um outro importante semiconductor usado na microeletrônica, também se cristaliza nessa estrutura, na figura 15 é possível perceber que cada átomo nessa estrutura está no centro de um tetraedro e dizemos que os átomos dessas estruturas tem coordenação tetraédrica.

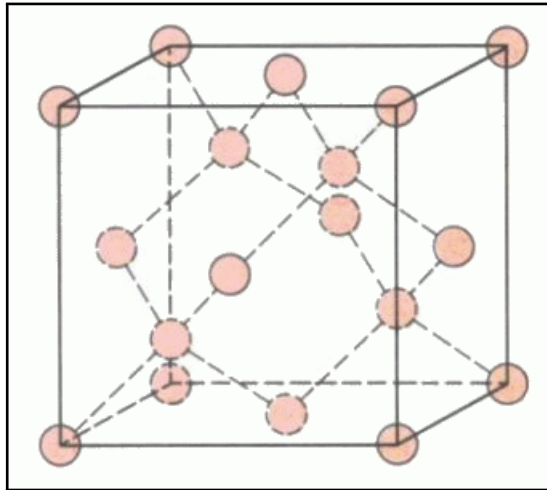


Figura 15 – Estrutura cúbica do diamante na qual se cristaliza o Silício, a coordenação tetraédrica se repete infinitamente no cristal

Para construir as células para os nossos cálculos, usamos a célula primitiva de 12 átomos do silício (figura (a) 16) que replicamos no espaço para gerar células maiores. Neste caso a célula de 12 foi replicada quatro vezes na direção  $[11\bar{2}]$  duas vezes na direção  $[111]$  e uma vez na direção  $[110]$ . Dessa maneira geramos uma célula de 96 átomos, passamos a chamar esta por supercélula, o motivo de usarmos supercélulas em nossos cálculos é justificado para comportar a simulação das discordâncias, como veremos a frente.

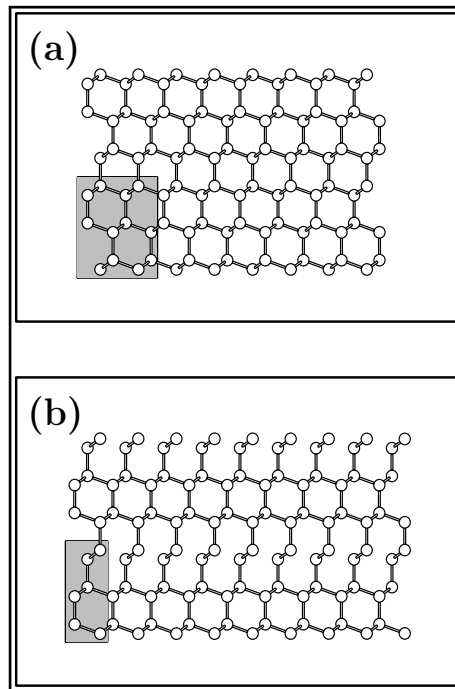


Figura 16 – Na figura (a) podemos observar uma célula primitiva de 12 na região hachurada que foi replicada. Em (b) vemos a mesma estrutura gerada a partir de uma célula de 6 átomos, apenas para mostrar que a mesma estrutura pode ser gerada a partir de várias bases diferentes

As discordâncias são construídas aos pares nas supercélulas com vetores de Burgers antissimétricos em sentido, uma vez que apenas um destes defeitos por célula não permitiria que fossem satisfeitas as condições de contorno periódicas, inviabilizando a simulação de cristais sem regiões de vácuo entre duas supercélulas consecutivas (veja as imagens 17 e 18). Colocamos este par defeito-antidefeito no mesmo plano cristalino com espaçamento igual a um quarto do comprimento da slab na direção  $[\bar{1}12]$ , este procedimento garante que a separação entre as imagens periódicas destes defeitos sejam as mesmas para uma dada direção. Os vetores de repetição das slabs são colocados de tal forma que o empilhamento correto seja preservado. Podemos verificar que dessa maneira não há vácuo entre duas células como está esquematizado na figura 20.



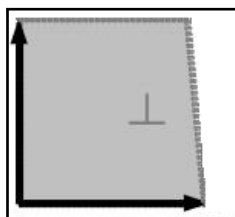


Figura 17 – Célula com somente uma discordância representada esquematicamente

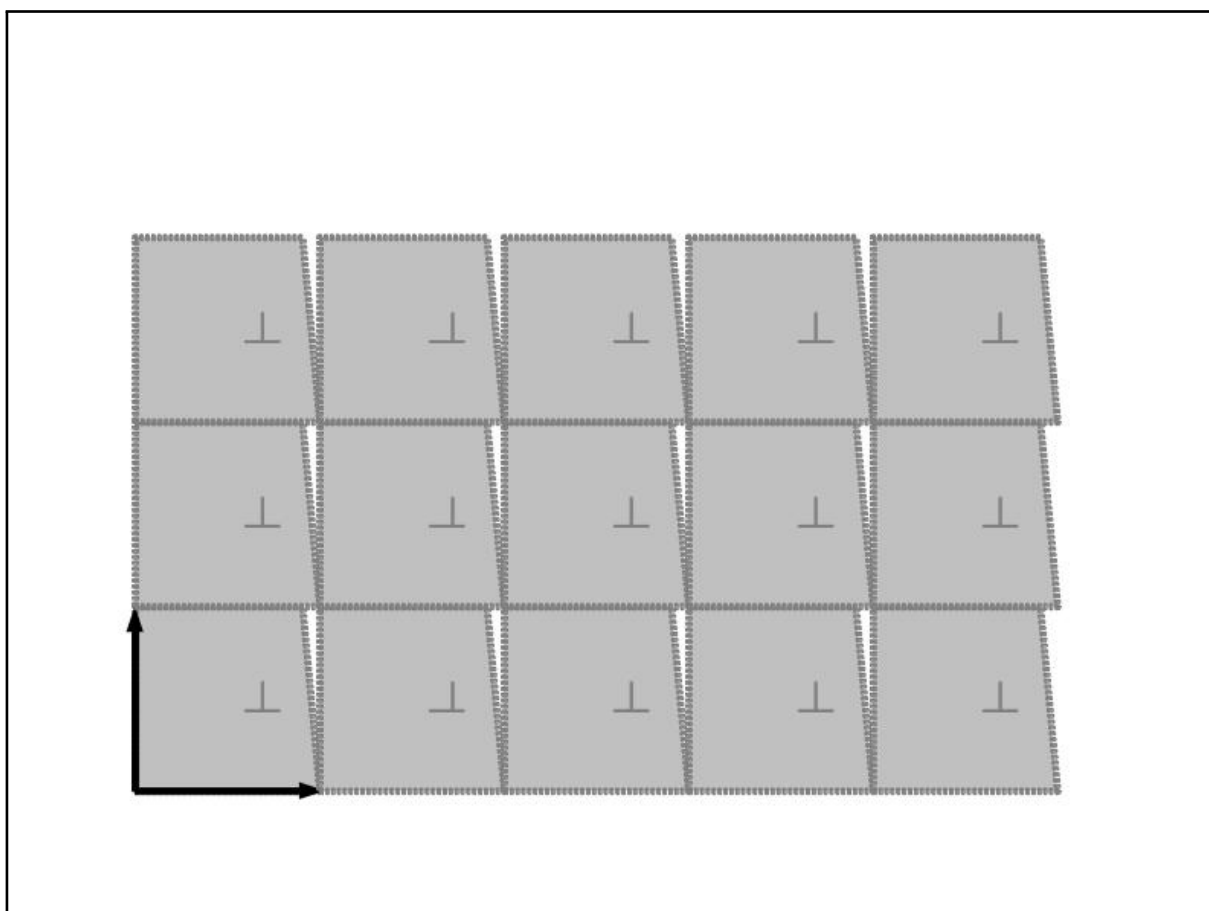


Figura 18 – Célula com somente uma discordância sendo replicada, repare que há um vácuo entre duas células

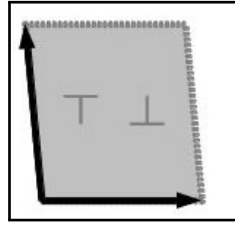


Figura 19 – Célula com par de discordâncias (defeito e antidefeito) representada esquematicamente



Figura 20 – Célula com par de discordâncias sendo replicada, repare que não há um vácuo entre duas células

Devemos construir supercélulas de forma que a interação entre as imagens periódicas das discordâncias não seja significativa para nosso cálculo, desta forma fazemos testes de convergência com o tamanho da supercélula até verificar que a interação entre as imagens periódicas das discordâncias seja negligenciável. As células que usamos neste trabalho tinham 576 átomos no caso das SP e 1192 átomos no caso da DP, este tamanho foi suficiente para que a interação entre as discordâncias não afetasse nossos estudos.

Para podermos simular a superfície de um cristal, usamos um vetor de repetição maior que o vetor de rede em uma certa direção, de maneira que um vácuo é criado entre duas imagens periódicas. O problema dessa estratégia é que as superfícies (inferior e

superior) interagem fortemente entre si em face da energia livre de superfície, então como solução propomos congelar algumas camadas inferiores da célula, simulando um bulk, dessa maneira a discordância interage apenas com a superfície superior e assim poderemos mensurar a intensidade dessa interação. Esse procedimento está representado nas imagens [21](#) e [22](#).

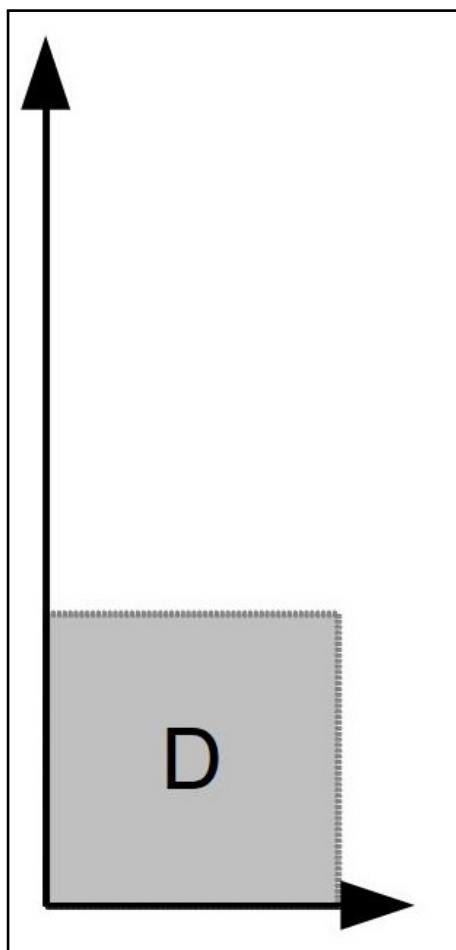


Figura 21 – Célula com vetor de repetição maior que o vetor de repetição da rede

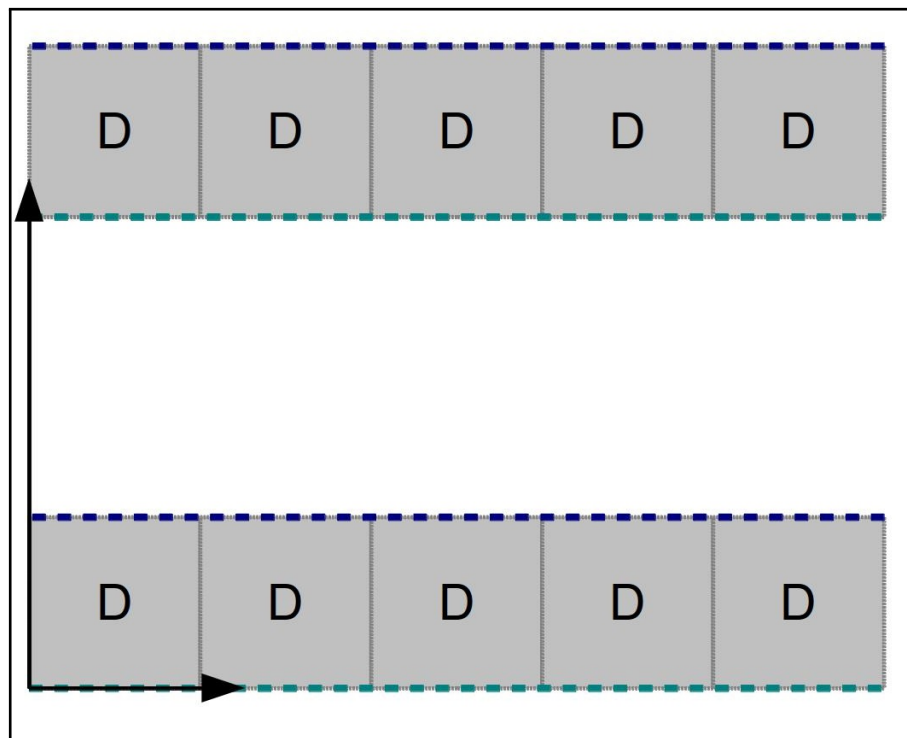


Figura 22 – Quando a célula da imagem 21 é replicada é formado um vácuo entre as imagens periódicas, sendo possível simular a superfície

### 3.2 Discordâncias parciais a $90^\circ$

Nesta seção iremos discutir as possíveis estruturas de caroço das discordâncias parciais a  $90^\circ$ . A estrutura não reconstruída é obtida aplicando-se a teoria contínua de elasticidade à estrutura cristalina dc, conforme é mostrado na figura 23(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 a 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 23(b), onde os átomos sub-coordenados se aproximam, diminuindo sua distância através do caroço do defeito Alexander (1986), Jones e Öberg (1992). 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 23(c). Como a configuração atômica gerada preserva a periodicidade da rede ao longo da direção da discordância, receberá a denominação de estrutura de período simples (SP).

Todos os átomos tem agora quatro vizinhos, como no bulk, e os orbitais pendentes foram eliminados. Cálculos ab initio e tight-binding feitos em silício mostram que essa estrutura tem energia em torno de  $180 \text{ meV}/\text{\AA}$  menor que a estrutura quasi-fivefold (ALEXANDER, 1986; BIGGER et al., 1992).

Como pode ser visto na figura 24, a estrutura SP apresenta kinks que são gerados por excitações termo-mecânicas e que possibilitam a movimentação das linhas de discordâncias Alexander (1986), Bulatov et al. (1997), Nunes, Bennetto e Vanderbilt (1996), Suzuki, Takuchi e Yoshinaga (1989). Estes kinks são completamente reconstruídos, com energia de formação muito baixas, da ordem de  $0,1 \text{ eV}$  (NUNES; BENNETTO; VANDERBILT, 1996) de acordo com cálculos tight-binding, e portanto introduzem pouca tensão de deformação no caroço da estrutura SP. Em decorrência desta baixa energia de formação, e do fato de que um kink e seu correspondente antikink exercem interação elástica atrativa um sobre o outro, pode-se esperar uma energia de formação desprezível para este par quando o kink e o anti-kink estiverem ocupando sítios adjacentes ao longo do caroço (a menor distância possível entre eles).

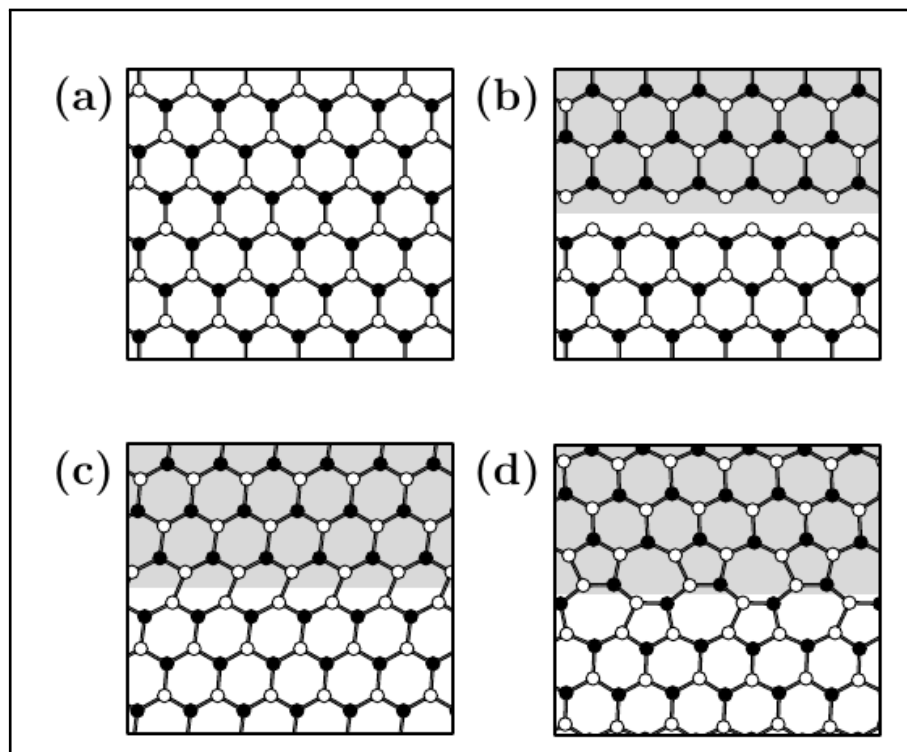


Figura 23 – Figura 1.7: Modelos de reconstrução de caroço das discordâncias cristalinas parciais a  $90^\circ$  : (a) Plano 111 de bulk; (b) geometria quasi-fivefold, QF; (c) geometria de período simples, SP; e (d) geometria de período duplo, DP. Nesta figura os pontos claros e escuros representam as duas sub-camadas fcc da estrutura dc (ou zinc-blende) e a região em cinza marca a região da falha de empilhamento.

Öberg et al. (1995) reportaram uma energia de somente 4 meV para a formação do par, enquanto Kolar, Spence e Alexander (1996) encontraram um valor de 10 meV em um primeiro trabalho. No entanto, ao aplicar um potencial de Keating em uma supercélula com 96 átomos eles obtiveram valores negativos ( $\approx -300$  meV) para a energia de formação de pares kink- antikink Nunes, Bennetto e Vanderbilt (1998a), mas o significado destes resultados não foi imediatamente apreciado, até que em 1997 (BENNETTO; NUNES; VANDERBILT, 1997), este mesmo grupo, verificou que se continuasse o processo de inserção de pares kink-antikink ao longo da estrutura SP, seria obtida uma estrutura de caroço com energia menor (por um valor em torno de  $60 \text{ meV}/\text{Å}$ ) do que a própria estrutura SP. Nesta estrutura, além da quebra de simetria especular presente na estrutura SP, o período ao longo da direção da discordância é dobrado, ou seja, tem-se a quebra das translações de período simples. Por esta razão, esta geometria leva o nome de estrutura de período duplo (DP), figura 23(d).

Em estudos posteriores para a configuração DP no silício, no diamante e no germânio Nunes, Bennetto e Vanderbilt (1998b), 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. (2000) 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.

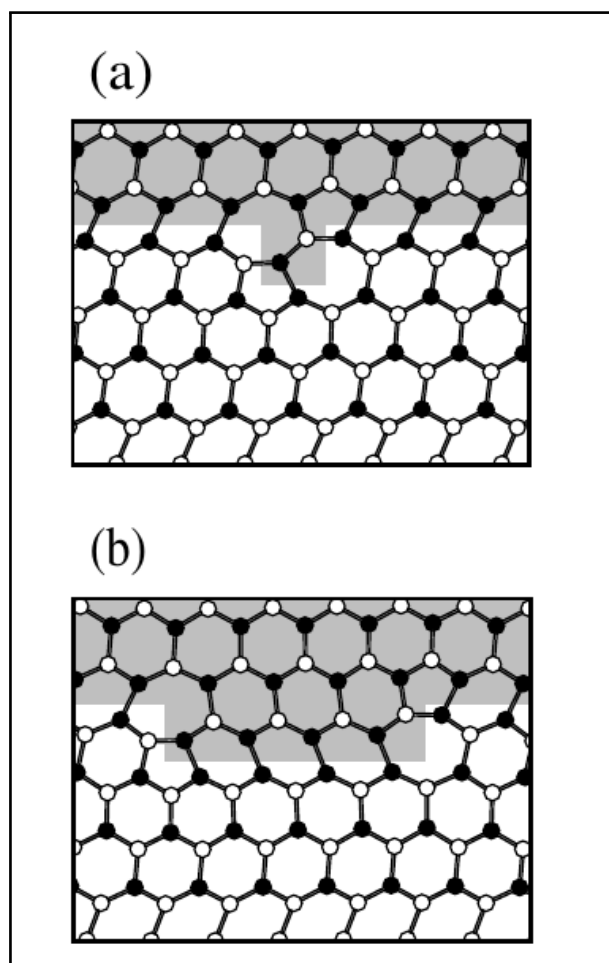


Figura 24 – Figura 1.8: Kinks na estrutura SP: (a) Par kink-antikink ocupando sítios adjacentes, distância nula; (b) Par kink-antikink separados por um distância não nula.

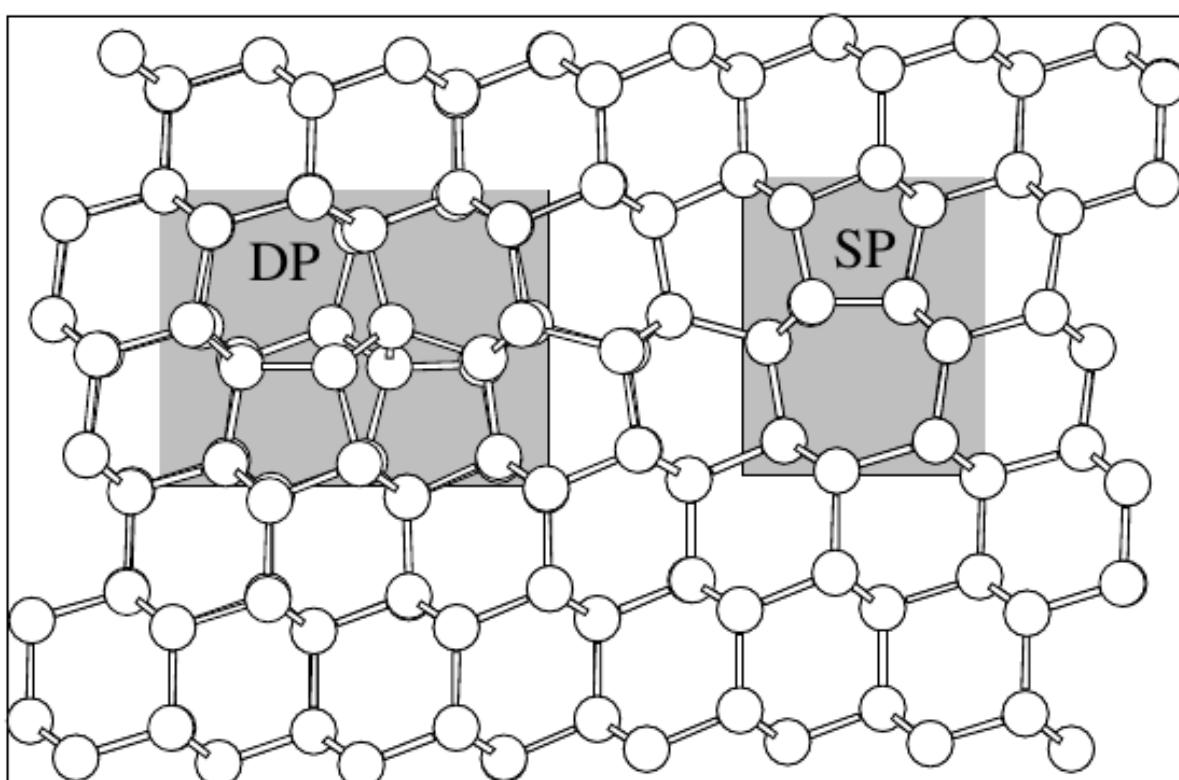


Figura 25 – Visão do plano normal a direção das estruturas DP e SP das discordâncias cristalinas  $\{111\}$  parciais a  $90^\circ$ . Nota-se a formação de anéis pentagonais e heptagonais em ambas as estruturas.



Conseguir evidências experimentais que possam diferenciar claramente as estruturas SP e DP é muito difícil uma vez que ambas são completamente reconstruídas, portanto não introduzem níveis profundos no gap, o que daria origem a um sinal de EPR (*electron paramagnetic resonance*). Os resultados dos experimentos com essa técnica, que indicam uma densidade muito pequena de ligações pendentes no caroço do defeito, são compatíveis com as duas configurações Hirsch (1985) e Duesbery M. S. and Richarddson (1991). Além disso, as duas geometrias consistem de anéis de cinco e sete átomos quando vistas em projeção ao longo da direção da discordância (figura 25) sendo ambas compatíveis com os resultados dos experimentos com a técnica TEM (*transmission electron microscopy*) no nível presente de resolução desses experimentos (KOLAR; SPENCE; ALEXANDER, 1996). Contudo, Batson (1999) sugeriu que uma estrutura derivada a partir da geometria DP, que ele chama de “Extended DP structure”, parece ser a mais consistente com os resultados de seus experimentos de caracterização da discordâncias a 90° numa liga de SiGe, através de uma combinação das técnicas STEM (*scanning tunnelling electron microscopy*) e EELS (*electron energy loss spectroscopy*). Bennetto, Nunes e Vanderbilt (1997) já haviam sugerido que técnicas de difração, por serem sensíveis à periodicidade do defeito, seriam adequadas para diferenciar entre as duas geometrias.

## 4 Resultados e Considerações

### 4.1 Ataque ao problema original

O enfoque deste trabalho é o estudo do comportamento das discordâncias parciais a  $90^\circ$  e sua interação com a superfície. Para tal tínhamos um problema de simulação, para simular a superfície colocávamos um vetor de repetição maior que o vetor de repetição da rede no sentido em que queríamos criar a discordância, entretanto com este método nós criávamos duas superfícies como podemos observar na figura 27, e a interação superfície  $\times$  superfície não podia ser desconsiderada no cálculo, conseqüentemente o estudo da interação das discordâncias com a superfície ficava comprometido de certa forma.

Para solucionar o problema adotamos a estratégia de congelar uma das superfícies e assim simularíamos um bulk infinito na direção dessa superfície congelada. Para tal fizemos modificações no DMTB, de modo a poder escolher quais átomos podiam relaxar e quais deviam se manter fixos no processo de relaxação do sistema. A superfície de um cristal é considerada como a região do cristal que é afetada pela interface cristal-vapor, essa região não corresponde somente à camada mais externa, geralmente é considerado como superfície de 2-6 camadas atômicas (em torno de 0,5 - 1,5 nm), portanto em nossa estratégia para simular o bulk infinito em uma das superfícies nós congelamos 3 planos cristalinos da superfície inferior, além disso, nós só simulamos discordâncias 3 camadas acima das 3 congeladas, veja figura 26.

As discordâncias tratadas nesse trabalho possuem como plano de deslizamento o plano  $\{1 \bar{1} 1\}$ , podemos então usar *slabs* perpendiculares ao vetor  $[1 1 0]$  que, ao serem repetidas na direção deste vetor, produzem tais planos. Estas *slabs* possuem camada dupla de átomos em decorrência da estrutura de do silício cristalino. As supercélulas que usamos foram obtidas a partir da célula de 12 átomos, multiplicamos esta célula oito vezes na direção  $[1 \bar{1} 1]$  e seis vezes na direção  $[\bar{1} 1 2]$ , portanto cada supercélula possui 576 átomos, cada *slab* dessas representa um período simples das discordâncias. Para produzir as discordâncias de período duplo multiplicamos esta célula de 576 átomos por dois na direção  $[1 1 0]$ , conseqüentemente dobrando o número de átomos para 1152.

Usamos células desse tamanho para analisar o comportamento das estruturas quando a discordância “caminhava” em direção à superfície, e claro por serem células convergidas com relação ao tamanho. Cada célula de 12 átomos possui 3 planos de deslizamento do tipo glide(13), quando multiplicamos a célula por oito na direção  $[1 \bar{1} 1]$  possibilitamos que a discordância possa estar em 24 posições da célula, o motivo de multiplicarmos seis vezes na direção  $[\bar{1} 1 2]$  é para aumentar o afastamento entre os pares

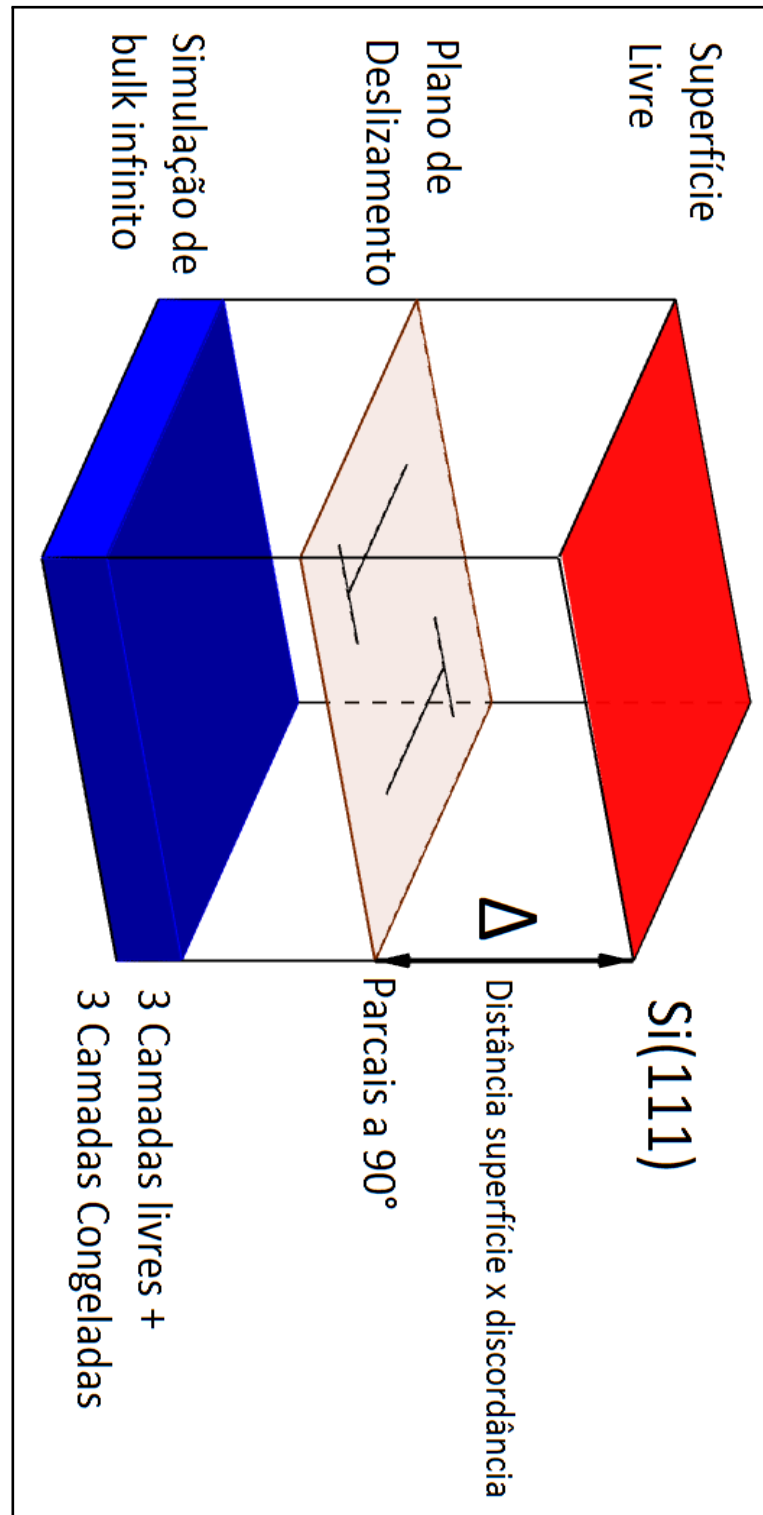


Figura 26 – Supercélula com superfície congelada reproduzida esquematicamente.

de discordância diminuindo a interação entre estes.

Desta forma, como nossa célula possui 24 planos de deslizamento do tipo glide na direção  $[1 \bar{1} 1]$ , e em nossa estratégia de congelamento reservamos os seis planos inferiores, nos sobraram 17 camadas para usar como planos de deslizamento (já que a última camada superior é a superfície). Para cada plano desses fizemos 3 os tipos de discordância: com

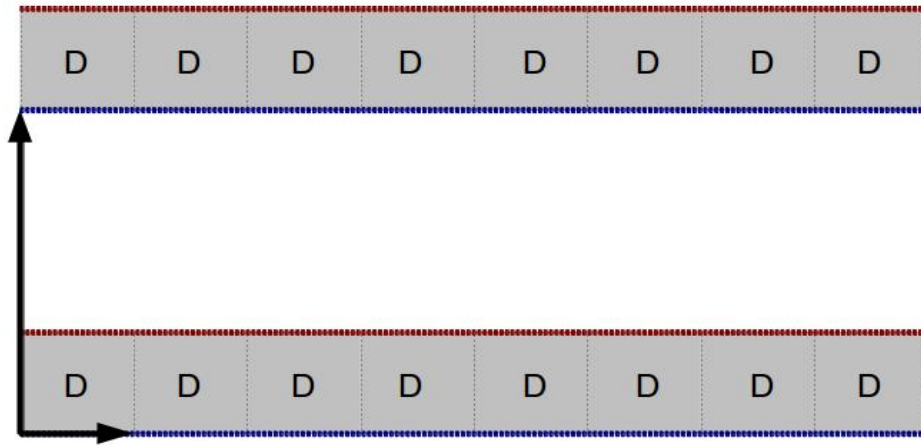


Figura 27 – Simulação da superfície, usamos um vetor de repetição maior que o vetor de repetição da rede na direção que simular a superfície, neste esquema a superfície em azul representa a superfície congelada que simula o bulk infinito e a em vermelho simula a superfície livre.

o caroço não reconstruído *quasi-fivefold*, com caroço totalmente reconstruído de período simples SP, e com caroço reconstruído de período duplo DP.

#### 4.1.1 Estabilidade Relativa

Em nossos cálculos fizemos a análise da estabilidade relativa das discordâncias para entender como se dá a “competição” entre os tipos de discordâncias parciais a  $90^\circ$ . No gráfico esquemático 28 a curva em preto sinaliza que a transição entre as discordâncias do tipo QF para as discordâncias do tipo SP ocorrem sem barreira. Por muito tempo acreditou-se que as discordâncias do tipo SP representavam um mínimo global, a linha em vermelho e em azul representam as explicações para essa teoria, acreditava-se que qualquer mudança na configuração de uma estrutura SP levaria a estrutura para uma energética cada vez mais alta ou que então mudanças na estrutura SP conduziriam a pequenas oscilações em torno do mínimo, isso está representado na figura 28, respectivamente, pelas curvas em vermelho, e em azul. Atualmente com experimentos semelhantes aos que realizamos, mostraram que as discordâncias do tipo DP se apresentam em uma configuração menos energética, muito embora a transição ocorra com barreira como é mostrado esquematicamente na figura 28.

Chamamos de estabilidade relativa à variação de energia entre dois modelos de discordância. Representamos diferença de energia entre o modelo não reconstruído QF e o modelo reconstruído SP por  $E_{ER}(SP, QF)$  e para a diferença entre a SP e DP  $E_{ER}(DP, SP)$ . No gráfico 28 também representamos a barreira de energia entre os dois modelos de discordâncias reconstruídas por  $E_b(SP, DP)$ .

#### 4.1.2 Metodologia de Cálculos

Após gerarmos discordâncias DP e SP nos 17 planos de deslizamento fizemos cálculos com sete raios de corte: 6,2445Å, 7,3305Å, 8,1450Å, 9.1224Å, 9.9369Å, 10.6428Å e 11.6745Å, quanto maior o raio de corte maior a exatidão do cálculo, porém, computacionalmente, mais custoso fica o cálculo. Primeiramente fizemos cálculos em células de bulk (sem superfície), onde a energia para qualquer plano de deslizamento se mostrou à mesma, que já era o esperado. Esses cálculos serviram de referência para os demais cálculos de forma a poder compreender como se dava a estabilidade relativa dos modelos com a presença de superfície e nos gráficos estão representados com uma linha em vermelho. Também fizemos cálculos com as discordâncias do tipo QF, e também como esperado ao final do processo de relaxação o caroço foi reconstruído para a estrutura SP.

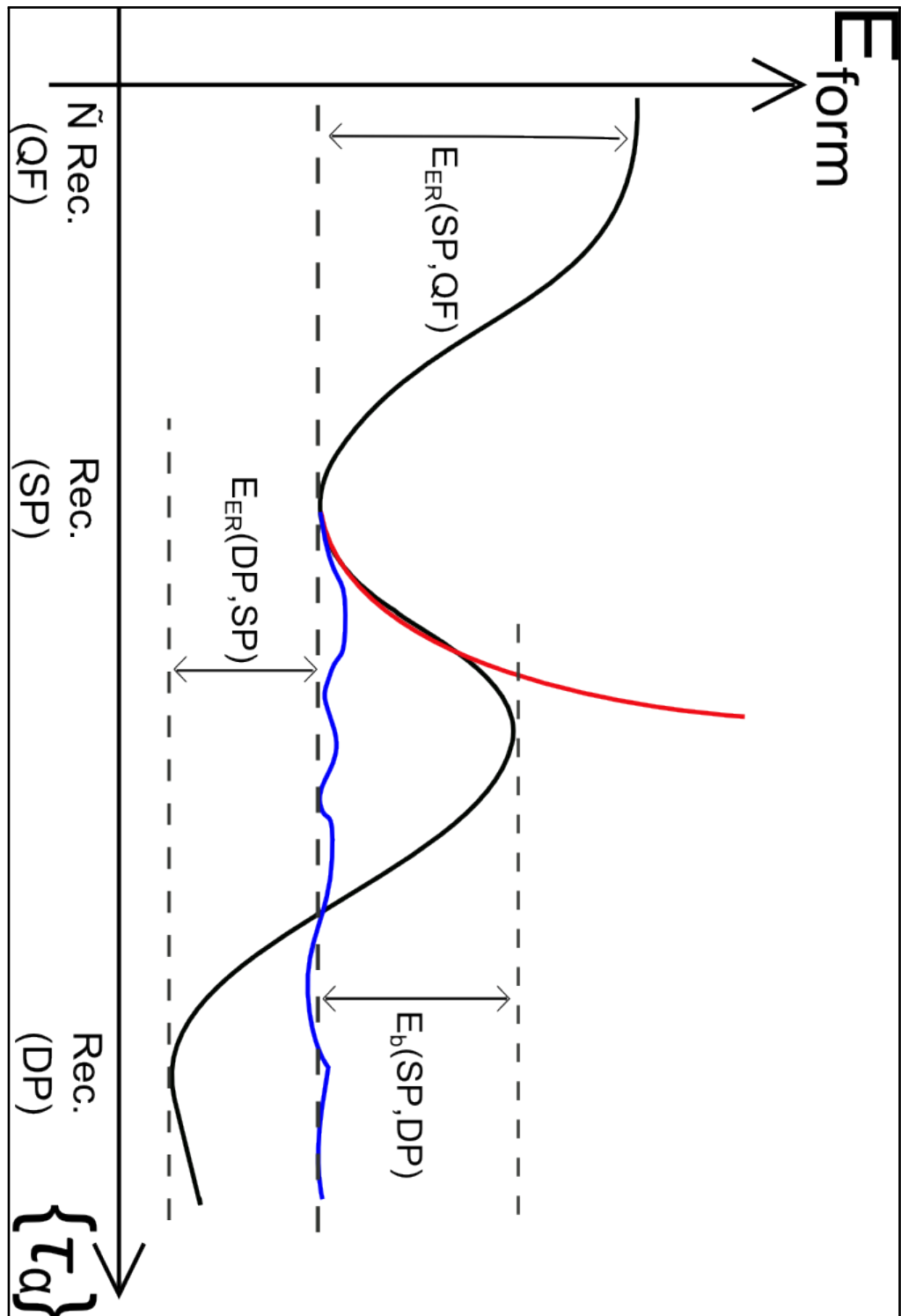


Figura 28 – Curva de estabilidade relativa para os 3 tipos de discordância parciais a  $90^\circ$ . A linha preta indica como se dá as transições entre as discordâncias. A linha azul e a vermelha eram projeções esperadas e defendidas no passado

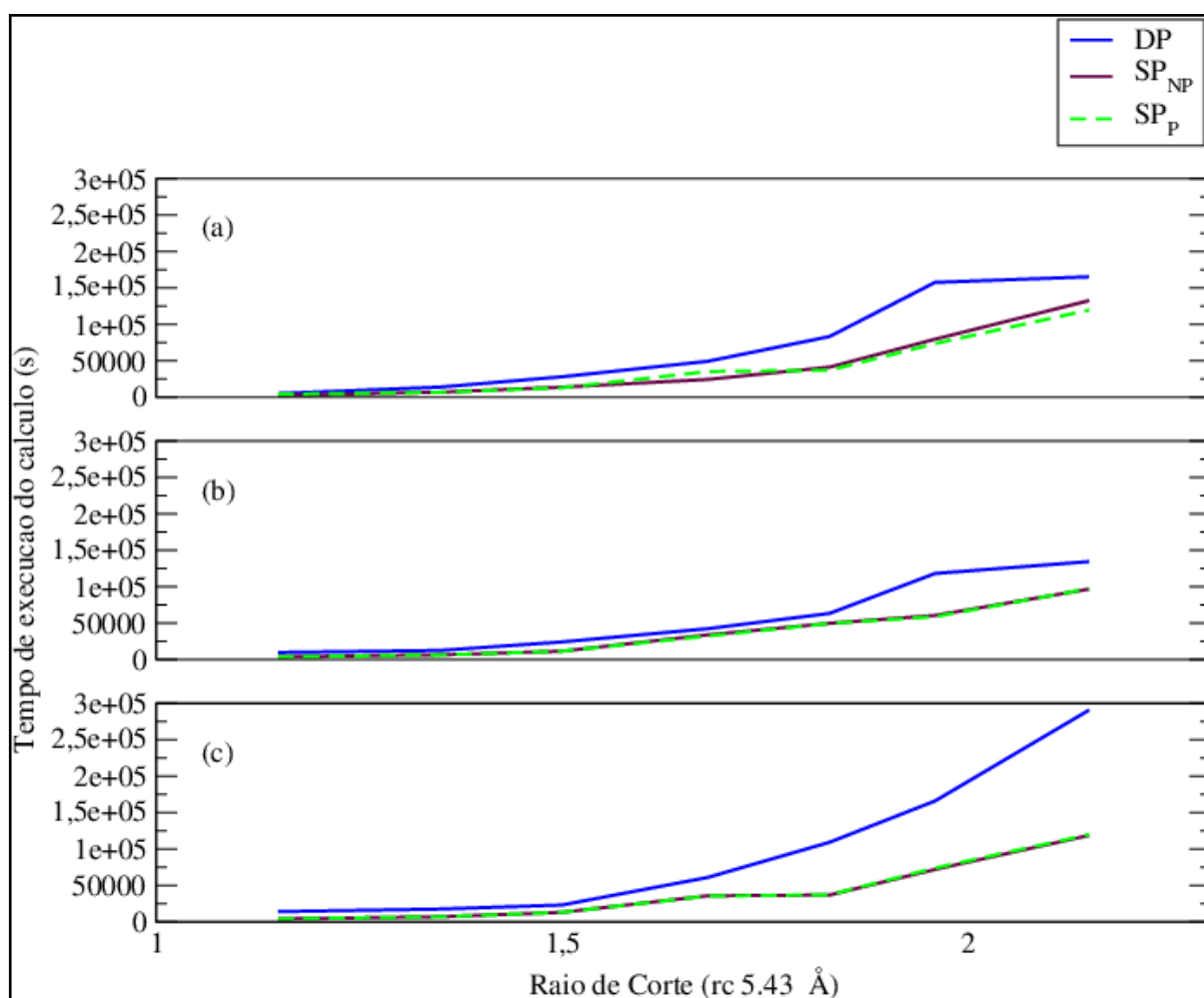


Figura 29 – Grafico do Tempo de cálculo. Em (a) são os tempos para os cálculos com as discordâncias em células de bulk, em (b) os tempos para células com as duas superfícies livres e em (c) com congelamento da superfície inferior

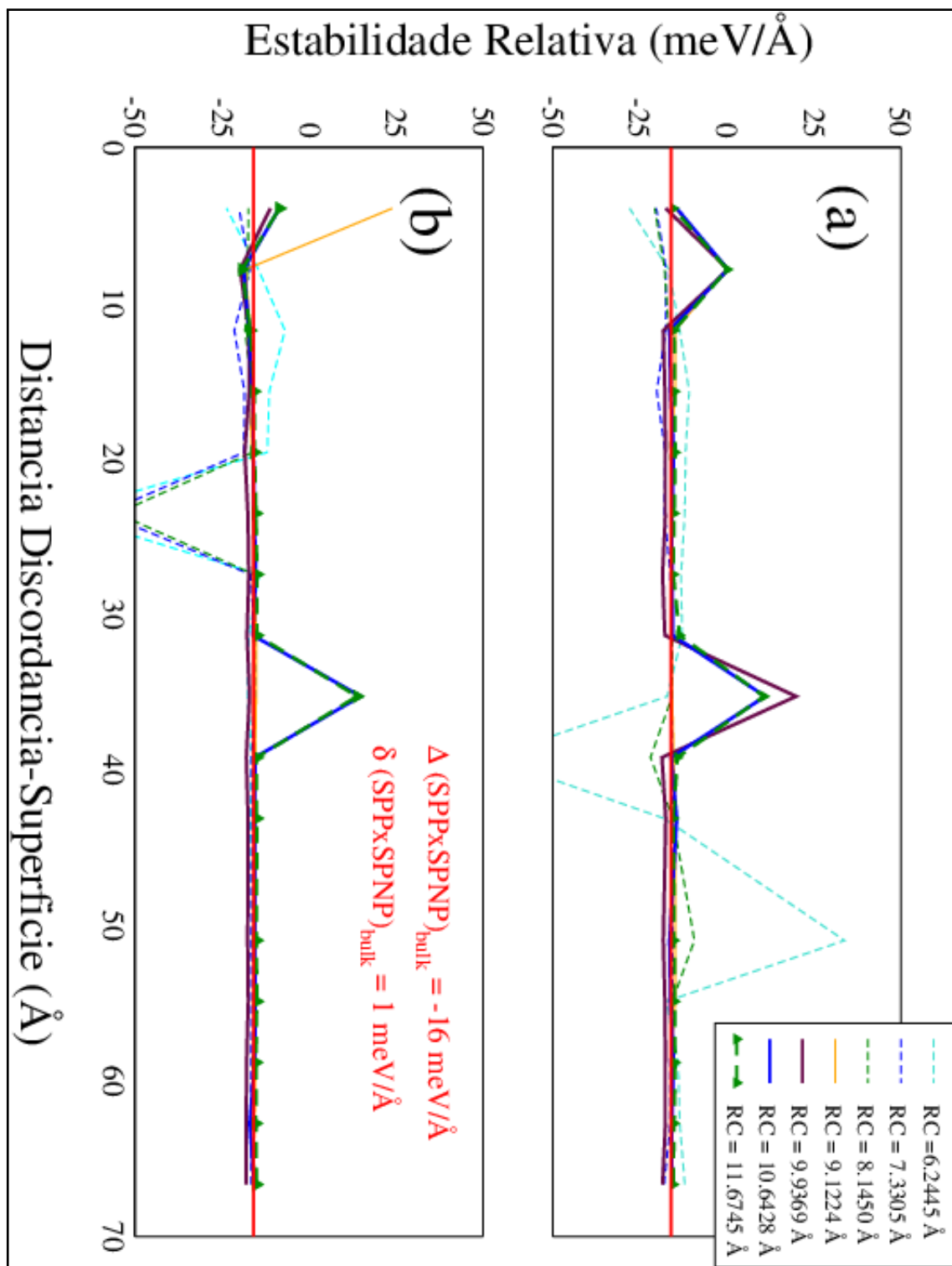


Figura 30 – Gráfico da Estabilidade Relativa SPP × SPNP. O gráfico (a) refere-se aos cálculos sem usar congelamento em nenhuma das superfícies, já o gráfico (b) refere-se aos cálculos em que a superfície inferior foi congelada com intuito de simular um bulk nessa superfície



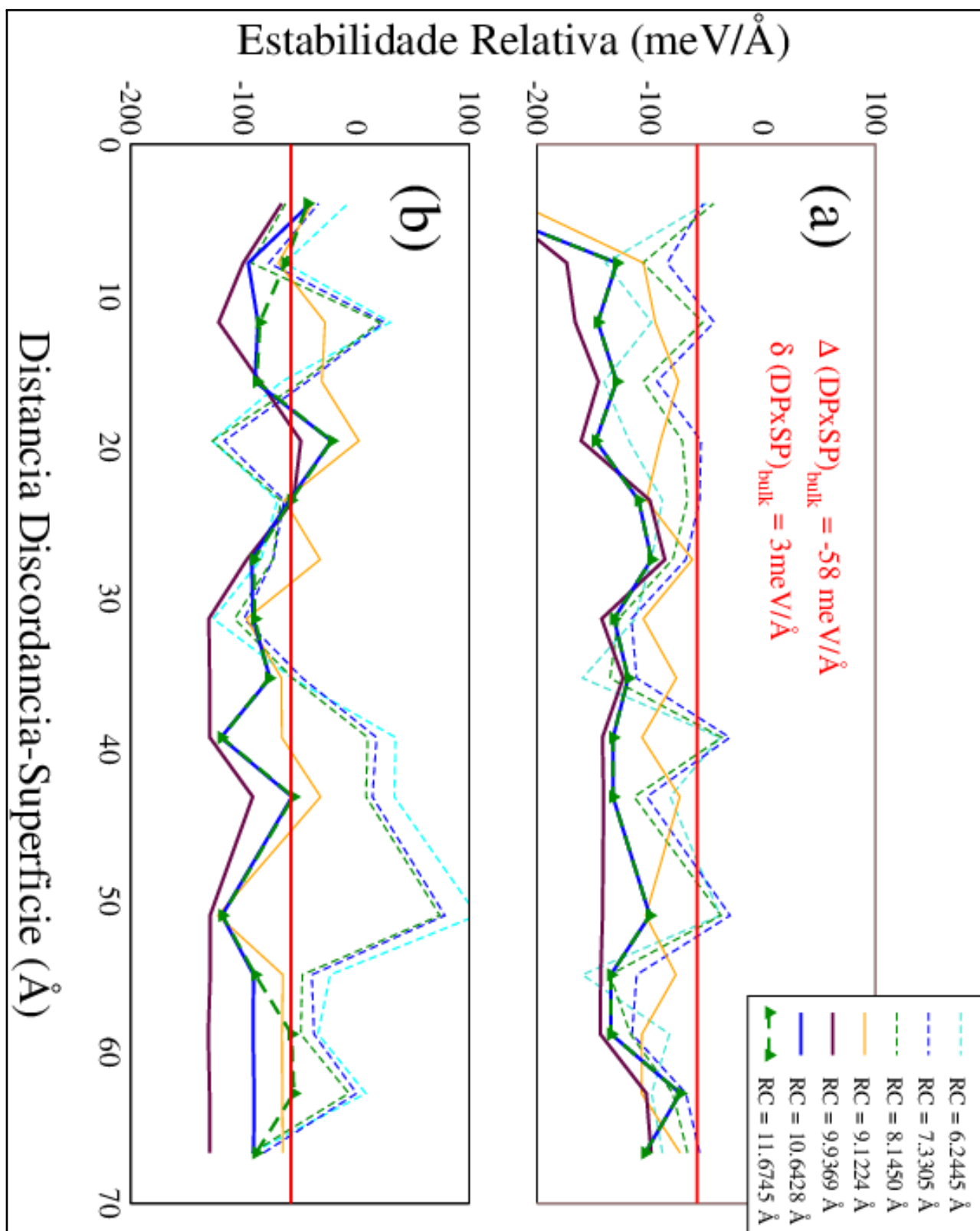


Figura 31 – Gráfico da Estabilidade Relativa DP × SP. O gráfico (a) refere-se aos cálculos sem usar congelamento em nenhuma das superfícies, já o gráfico (b) refere-se aos cálculos em que a superfície inferior foi congelada com intuito de simular um bulk nessa superfície

O gráfico 30 mostra estabilidade relativa das geometrias com discordância SP. No gráfico (a)30, não congelamos nenhuma das superfícies, e no gráfico (b) 30 congelamos a superfície inferior, esses dois tipos de cálculos foram feitos para comparar a importância ou não de se congelar uma das superfícies. No caso da estabilidade relativa para discordâncias SP foi possível verificar que o congelamento da superfície não gerou mudança significativa na energia do sistema em comparação aos cálculos com superfície não congelada. Além disso a presença da superfície não contribui significativamente para a estabilidade relativa das discordâncias, tanto que os cálculos tanto com congelamento de superfície inferior ou não, convergiram para a mesma estabilidade relativa que as células de bulk (sem superfície).

No estudo de estabilidade relativa  $DP \times SP$ , percebemos que as discordâncias do tipo DP são afetadas pela presença de superfície, comparando o gráfico (a) com o (b) 31 observamos que a estabilidade relativa  $DP \times SP$  fica mais próxima da estabilidade relativa do bulk quando congelamos uma das superfícies indicando que a interação entre as superfícies não pode ser negligenciada nesse caso. Ainda nos gráficos da figura 31 verificamos a necessidade de usar raios de corte “grandes” para obter uma melhor convergência.

# Referências

ALEXANDER, H. *Dislocations in Solids*. Amsterdam: Elsevier Science Publishers, 1986. Citado 2 vezes nas páginas 52 e 53.

ARAÚJO, M. M. *Estudos Teóricos Sobre Discordâncias Cristalinas em Silício*. [S.l.]: Tese de Doutorado apresentada à UFMG, 2006. Citado na página 25.

ASCHROFT, N. W. *Solid State Physics*. 3. ed. [S.l.]: Saunders College Publishing, 1976. Citado 2 vezes nas páginas 29 e 39.

ATKINS, P.; FRIEDMAN, R. *Molecular Quantum Mechanics*. Oxford: Oxford University Press, 1997. Citado 2 vezes nas páginas 36 e 37.

BALL, D. W. *Physical Chemistry*. [S.l.]: Brooks/Cole, 2003. Citado na página 31.

BATSON, P. E. Atomic and electronic structure of a dissociated  $60^\circ$  misfit dislocation in  $\text{gexsi}(1-x)$ . *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 83, p. 4409–4412, Nov 1999. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.83.4409>>. Citado na página 57.

BENNETTO, J.; NUNES, R. W.; VANDERBILT, D. Period-doubled structure for the  $90^\circ$  partial dislocation in silicon. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 79, p. 245–248, Jul 1997. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.79.245>>. Citado 2 vezes nas páginas 54 e 57.

BIGGER, J. R. K. et al. Atomic and electronic structures of the  $90^\circ$  partial dislocation in silicon. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 69, p. 2224–2227, Oct 1992. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.69.2224>>. Citado na página 53.

BLASE, X. et al. Structure and energy of the  $90^\circ$  partial dislocation in diamond: A combined ab initio and elasticity theory analysis. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 84, p. 5780–5783, Jun 2000. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.84.5780>>. Citado na página 54.

BULATOV, V. V. et al. Kink asymmetry and multiplicity in dislocation cores. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 79, p. 5042–5045, Dec 1997. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.79.5042>>. Citado na página 53.

DUESBERY M. S. AND RICHARDDDSON, G. Y. [S.l.]: Crit. Rev. Solid State Mater. Sci, 1991. Citado na página 57.

FEYNMAN, R. P. Forces in molecules. *Phys. Rev.*, American Physical Society, v. 56, p. 340–343, Aug 1939. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.56.340>>. Citado na página 44.

HARRISON, W. A. *Electronic Structure and the Properties of Solids*. San Francisco: W. H. Freeman and Company, 1980. Citado na página 36.

HIRSCH, P. B. [S.l.]: Mater. Sci. Technol, 1985. Citado na página 57.

- HIRTH, J. P.; LOTHE, J. *Theory of Dislocation*. New York: John Wiley & Sons, Inc, 1982. Citado na página 28.
- JONES, R.; ÖBERG, S. Oxygen frustration and the interstitial carbon-oxygen complex in si. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 68, p. 86–89, Jan 1992. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.68.86>>. Citado na página 52.
- KITTEL, C. *Introduction to Solid State Physics*. New York: John Wiley & Sons CO, 1996. Citado na página 17.
- KOLAR, H. R.; SPENCE, J. C. H.; ALEXANDER, H. Observation of moving dislocation kinks and unpinning. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 77, p. 4031–4034, Nov 1996. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.77.4031>>. Citado 2 vezes nas páginas 54 e 57.
- LI, X.-P.; NUNES, R. W.; VANDERBILT, D. Density-matrix electronic-structure method with linear system-size scaling. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 47, p. 10891–10894, Apr 1993. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.47.10891>>. Citado na página 38.
- MCWEENY, R. Some recent advances in density matrix theory. *Rev. Mod. Phys.*, American Physical Society, v. 32, p. 335–369, Apr 1960. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.32.335>>. Citado na página 41.
- NUNES, R. W.; BENNETTO, J.; VANDERBILT, D. Structure, barriers, and relaxation mechanisms of kinks in the 90° partial dislocation in silicon. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 77, p. 1516–1519, Aug 1996. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.77.1516>>. Citado na página 53.
- NUNES, R. W.; BENNETTO, J.; VANDERBILT, D. Atomic structure of dislocation kinks in silicon. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 57, p. 10388–10397, May 1998. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.57.10388>>. Citado na página 54.
- NUNES, R. W.; BENNETTO, J.; VANDERBILT, D. Core reconstruction of the 90° partial dislocation in nonpolar semiconductors. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 58, p. 12563–12566, Nov 1998. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.58.12563>>. Citado na página 54.
- ÖBERG, S. et al. First-principles calculations of the energy barrier to dislocation motion in si and gaas. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 51, p. 13138–13145, May 1995. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.51.13138>>. Citado na página 54.
- PADILHA, A. F. *Materiais de Engenharia*. 1. ed. [S.l.]: Hemus livraria, Distribuidora e Editora S.A., 2000. Citado 3 vezes nas páginas 22, 23 e 24.
- SAITO, R.; DRESSELHAUS, G.; DRESSELHAUS, M. S. *Physical Properties of Carbon Nanotubes*. Imperial College Press: Imperial College Press, 1998. Citado na página 36.
- SUZUKI, T.; TAKUCHI, S.; YOSHINAGA, H. *Dislocation Dynamics and Pasticity*. 1. ed. New York: Spring Verlag, 1989. Citado na página 53.

---

TINKHAM, M. *Group Theory an Quantum Mechanics*. San Francisco: McGraw-Hill, 1964. Citado 2 vezes nas páginas 36 e 37.