

Projeto: Estudo da estrutura local em materiais semicondutores desordenados por espectroscopia de absorção de raios X

Orientadores: **Gustavo Azevedo e Santiago Figueroa**

Contextualização:

A Estrutura Fina de Absorção de Raios X Estendida (EXAFS) é uma poderosa técnica baseada em radiação síncrotron que permite sondar a ordem de curto alcance de materiais cristalinos e não-cristalinos, com seletividade química [1]. Um experimento de EXAFS consiste simplesmente em medir o coeficiente de absorção de raios-x de uma amostra, como função da energia dos fótons incidentes. Quando a energia dos raios-x é suficiente para produzir um fotoelétron a partir de um nível interno de um átomo presente na amostra (absorvedor), o coeficiente de absorção apresenta oscilações que podem estender-se até 1000 eV ou mais acima da borda de absorção e podem ter amplitudes de até 10% em torno do seu valor médio. Tais oscilações, também denominadas EXAFS, têm origem no espalhamento do fotoelétron pelos átomos na vizinhança do absorvedor (figura 1). Pode-se demonstrar que o sinal de EXAFS é proporcional à amplitude da função de onda do fotoelétron retroespalhado, na posição do átomo ionizado. A distância típica de coerência do fotoelétron é 10 Å. Como resultado, EXAFS é extremamente sensível à estrutura local em torno do átomo absorvedor. Em particular, a informação estrutural do espectro de EXAFS consiste na distribuição de distâncias interatômicas, números de coordenação e identidade química dos átomos nas vizinhanças do absorvedor. A análise destes parâmetros estruturais permite quantificar a desordem estrutural e dinâmica (propriedades vibracionais).

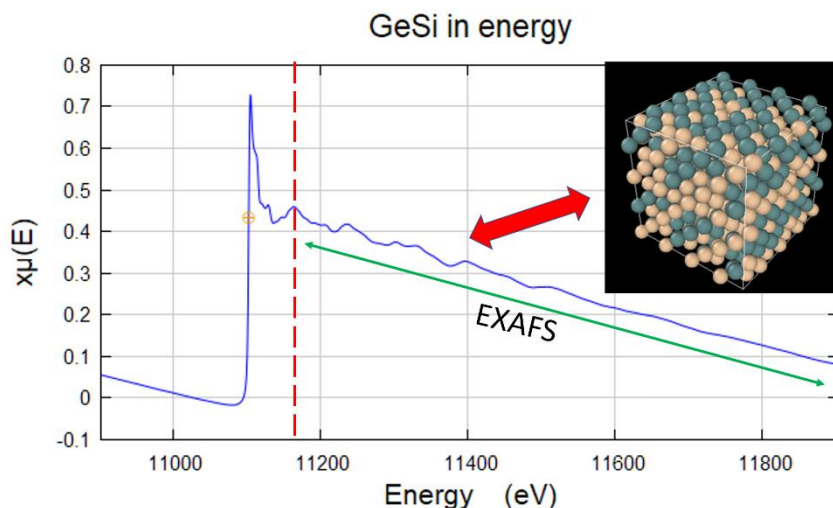


Figura 1: Espectro de absorção de raios X de uma amostra de $\text{Ge}_{50}\text{Si}_{50}$ (curva azul). A região de EXAFS encontra-se de 50 a 2000 eV acima da borda de absorção do Ge. A análise das amplitudes, fases e frequências das oscilações de EXAFS permite determinar diversas propriedades da estrutura local. A análise por simulações atômicas proposta neste projeto permite reconstruir a estrutura, conforme indicado no modelo inserido no canto superior direito.

Na metodologia convencional de análise de dados, é realizado um ajuste não linear da equação EXAFS aos dados experimentais. Exceto no caso de estruturas

crystalinas muito simétricas, a quantidade limitada de informação no sinal oscilatório e a necessidade da inclusão de espalhamentos múltiplos dos fotoelétrons dificultam seriamente a tarefa de modelagem estrutural [2,3]. Neste projeto, utilizaremos simulações atomísticas, como os método de Monte Carlo Reverso e Dinâmica Molecular Clássica para contornar tais dificuldades.

No método de Monte Carlo Reverso (RMC), a estrutura é otimizada através de várias modificações aleatórias das posições atômicas, conduzidas por um algoritmo semelhante ao Metropolis, em que a probabilidade de aceitação de cada movimento depende da diferença entre os sinais de EXAFS medido e calculado [4]. Como o estado final do sistema é uma lista de posições atômicas consistentes com os dados experimentais, esse método permite obter várias propriedades que não são obtidas diretamente da análise convencional. Isso inclui a Função de Distribuição Parcial (PDF) para várias camadas de coordenação, correlações de movimentos atômicos e distribuições de ângulo de ligação.

A Dinâmica Molecular Clássica (DMC) consiste em resolver a equação de Newton para cada átomo em um sistema com N átomos. A força resultante sobre um átomo é a soma das forças de interação com todos os átomos vizinhos. Supõe-se que a força entre átomos seja função da distância interatômica, sendo obtida pelo gradiente da energia potencial. Em seguida, integra-se a equação de movimento em intervalos de tempo infinitesimais para encontrar a posição de cada partícula como função do tempo [4,5]. Assim, como no caso das simulações RMC, a estrutura final de equilíbrio obtida por DMC permite quantificar as várias grandezas relacionadas à estrutura local dos materiais.

O principal objetivo deste projeto é quantificar as desordens estrutural, térmica e química no semicondutor $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ (onde x varia de 0 a 1) via análise e interpretação de dados de EXAFS por RMC e DMC. As amostras a serem estudadas neste trabalho contém graus diversos de desordem e incluem o ligas cristalinas, nanocristalina, amorfas e na fase líquida. As análises por RMC utilização o programa EvAX [4] e as simulações de DMC utilizarão o programa LAMMPS[6]. Os cálculos *ab-initio* dos espectros de EXAFS serão realizados com o programa FEFF[1].

Plano de trabalho:

As atividades planejadas para o estudante envolvido no projeto envolverão as seguintes etapas:

- 1) Estudo dirigido sobre fundamentos de Interação da Radiação com a Matéria e Espectroscopia de Absorção de Raios X (agosto de 2018)
- 2) Estudo dirigido sobre RMC e DMC (setembro de 2018)
- 3) Análise convencional de Espectros de EXAFS (outubro de 2018)
- 4) Realização de experimentos nas linhas de luz do LNLS (segundo semestre de 2018)
- 5) Análise de dados de EXAFS por RMC (novembro e dezembro de 2018)
- 6) Simulações por DMC e cálculos *ab-initio* (primeiro semestre de 2019)

Referências:

- [1] J. J. Rehr and R. C. Albers, *Reviews of Modern Physics* **72** (2000) 621
- [2] GASPERINI, Antônio Augusto Malfati. Estudo do processo de formação de nanopartículas de GeSi em matriz de sílica por técnicas de luz síncrotron. 2011. 215 f.. Tese (Doutorado em Física) – UNICAMP.
- [3] A. Gasperini, A. Malachias, G. Fabbris, G. Kellermann, A. Gobbi, E. Avendaño, G. M. Azevedo, *Journal of Applied Crystallography* **45** (2012) 71-84.
- [4] J. Timoshenko, A. Kuzmin, J. Purans, *Journal of Physics:Condensed Matter* **26** (2014) 055401
- [4] RAPAPORT, Dennis C.. *The Art of Molecular Dynamics Simulation*. 2ª edição. Cambridge University Press, 2004. p. 1-43.
- [5] GILLESPIE, Brian Andrew. *Bond Order Potentials for Group IV Semiconductors*. 2009. 183 f.. Dissertação (Doutorado em Engenharia Física) – University of Virginia.
- [6] <http://lammmps.sandia.gov/>