Universidade de São Paulo
Instituto de Física

SBI-IFUSP
305M810T2767

"Geometria, estabilidade e estrutura eletrônica das superfícies GaAs(001):Te e InAs(001):Te"

Roberto Claudino da Silva

Tese apresentada ao Instituto de Física da USP, para a obtenção do título de doutor em ciências.

Banca examinadora:
orientador: Prof. Armando Corbani Ferraz - USP
Prof. Alex Antonelli - UNICAMP
Prof. Kazunori Watari - USP
Profª. Marcia Carvalho de Abreu Fantini - USP
Prof. Wagner Nunes Rodrigues - UFMG

Prof. Sylvio Roberto Accioly Canuto
Presidente da Comissão de Pós-Graduação

São Paulo
março de 1998

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ex. 1
SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO
2767
INSTITUTO DE FÍSICA

537.622
S586g
D
ex.1

FICHA CATALOGRÁFICA
Preparada pelo Serviço de Biblioteca e Informação
do Instituto de Física da Universidade de São Paulo

Silva, Roberto Claudino da

Geometria, Estabilidade e Estrutura Eletrônica das Superfícies GaAs(001):Te e InAs(001): Te .
São Paulo, 1998.

Tese (Doutoramento) - Universidade de São Paulo. Instituto de Física - Departamento de Física dos Materiais e Mecânica.

Orientador: Prof. Dr. Armando Corbani Ferraz
Área de Concentração: Física Semicondutores

Unitermos: 1. Superfície Semicondutora; 2. Adsorção; 3. GaAs; 4. InAs; 5. Te .

USP/IF/SBI-019/98

Para

Raquel, Bruno

e Sônia Regina

Agradecimentos

Ao Prof. Armando Corbani Ferraz pela oportunidade e orientação neste trabalho;

Ao Prof. Kazunori Watari pela ajuda computacional;

Aos colegas Anderson, Cunha, Douglas, Hiroki, Pedro, Rogério, Ronei, Tomé e Walter pela frutífera convivência ao longo deste trabalho;

Ao colega Kintopp pela ajuda computacional em muitas oportunidades;

Ao Conselho Nacional de Pesquisa e Desenvolvimento (CNPq) pelo apoio financeiro;

Ao LNCC - CNPq pelo suporte computacional no início deste trabalho;

Ao CENAPAD - Unicamp pelo suporte computacional no desenvolvimento do trabalho;

Ao LCCA - USP - pelo suporte computacional na fase conclusiva dos cálculos.

A todos os professores, funcionários e colegas deste Instituto que de alguma forma contribuíram para o andamento e efetivação deste trabalho;

E à minha família pelo apoio em todas as horas.

Índice

Resumo 1
Abstract 2
Introdução 3
1. Método de Cálculo 7
1.1 Teoria do Funcional da Densidade 8
1.2 Cálculo da Energia Total 12
1.3 Cálculo da Forças de Hellmann-Feynman 19
1.4 Teoria do Pseudo potencial 21
1.5 Dinâmica Molecular de Car e Parrinello 28
2 Geometria e Convergência 37
3 Resultados e Análise 44
3.1 Superfícies com periodicidade 1x1 46
3.1.1 Análise estrutural e energias de adsorção 46
3.1.2 Estrutura eletrônica 53
3.2 Superfícies com periodicidade 1x2 e 2x1 76
3.2.1 Energias das superfícies 1x2 76
3.2.2 Análise estrutural 79
3.2.3 Estrutura eletrônica 88
3.3 Superfícies com periodicidade 2x2 115
3.3.1 Análise estrutural 115
3.3.2 Energias de adsorção 140
3.3.3 Estrutura eletrônica 142
Conclusões 190
Bibliografia 193

Resumo

Estudamos a adsorção de Te em superfícies de GaAs(001) e InAs(001) com periodicidades 1x1, 1x2, 2x1 e 2x2, para as concentrações de telúrio $\theta_{Te} = 0$, 1/4, 1/2, 3/4 e 1. Realizamos cálculos dentro do formalismo do funcional da densidade empregando pseudopotenciais de norma conservada. Para a relaxação das estruturas empregamos a dinâmica molecular de Car e Parrinello. Nossos resultados apontam para uma redução na estabilidade das superfícies na proporção em que aumenta a concentração de Te na superfície. A cobertura de As ($\theta_{Te} = 0$) é energeticamente mais favorável que as recobertas com qualquer concentração de Te, tanto na superfície de GaAs(001) quanto na de InAs(001). Observou-se ainda nas superfícies com $\theta_{Te} = 0$ e $\theta_{Te} = 1$, que a dimerização dos átomos de As é da ordem de 30% mais intensa que dos átomos de Te. Comparando as dimerizações do Te nas superfícies com concentrações $\theta_{Te} \geq 1/2$, observamos que elas são maiores sobre o InAs(001) (célula terminada em In) que sobre o GaAs(001) (terminada em Ga). Outra tendência verificada é a "flutuação" do Te sobre as superfícies. Para uma mesma concentração verificamos a "preferência de adsorção" em sítios fora da cadeia de dímeros indicando uma adsorção monoatômica. Para concentração $\theta_{Te} = 1$ na superfície GaAs(001):Te-2x2 observamos duas geometrias possíveis: uma com cadeias de dímeros seguindo o modelo *"dimer-row*-missing" e outra com dois tipos de dímeros em posições alternadas ao longo da direção (-110). Analisando as energias de adsorção nas duas superfícies verificamos que a adsorção sobre o InAs é mais favorável que sobre o GaAs. Analisamos ainda a estrutura eletrônica das superfícies em todas as reconstruções e concentrações consideradas e verificamos ainda o caráter semicondutor das superfícies com concentração $\theta_{Te} = 1/2$.

Abstract

We have carried out *ab initio* density functional calculations to investigate the adsorption of Te on GaAs(001) and InAs(001) surfaces as a function of Te surface coverage: θ_{Te} = 0, 1/4, 1/2, 3/4, 1. In order to determine the equilibrium atomic positions, the geometry was relaxed according the calculated total energy and forces following the Car - Parrinello approach for molecular dynamics. Our calculations indicate that a full monolayer of As (θ_{Te} = 0) is energetically more favourable than any of the studied coverage of Te (θ_{Te} = 1/4, 1/2, 3/4, 1), where the stability is reduced with increasing Te coverage. The dimerization of surface As atoms is about 30% more intense than surface Te atoms. Comparing the Te dimerization on InAs(001), In terminated, and GaAs(001), Ga terminated, we observed that the Te atoms dimerize more over InAs than GaAs surface. Another observation is the tendency of the Te atoms to "float" from the surface with increasing coverage. For the same concentrations of Te the atoms "prefer" to be adsorbed on the off-chain sites indicating a monoatomic adsorption. The adsorption energy of Te on InAs(001) is more favorable than GaAs(001). We also determined the surface band structure for all reconstructions and Te concentrations, veryfying the semiconductor nature for θ_{Te} = 1/2.

INTRODUÇÃO

A introdução das técnicas de difração de raios X em 1913, para os estudos de várias propriedades de metais e sólidos iônicos, pode ser associada com o nascimento da Física do Estado Sólido. Mais tarde, a partir da década de 40, os materiais semicondutores passaram a ser alvo de rigorosa investigação em função das propriedades ópticas e eletrônicas que exibiam. As interfaces e superfícies semicondutoras contribuíram particularmente nas aplicações tecnológicas obtidas desde então em áreas como a eletrônica. O grande crescimento da pesquisa destes materiais levou ao surgimento de uma nova ciência: a Ciência das Superfícies, nos anos 60.[1] Passadas três décadas ainda há um significativo crescimento das investigações científicas teóricas e experimentais envolvendo interfaces ou superfícies semicondutoras e estruturas de baixa dimensionalidade como poços , fios e pontos quânticos.

No estudo das superfícies, as técnicas de preparação para obter superfícies limpas baseavam-se, nas décadas de 60 e parte de 70, na clivagem do material puro em câmara de ultra-vácuo. O plano de clivagem natural para estruturas semicondutoras é ao longo da direção (111), como observado para o silício e o germânio, assim como a direção (110) para estruturas "zinc-blende" em compostos semicondutores III-V e II-VI. Nos anos 70, as técnicas de crescimento epitaxial contribuíram para a preparação de superfícies, adsorção em superfícies e crescimento de sistemas de baixa dimensionalidade. As técnicas que permitiram grande salto na qualidade e precisão do crescimento de materiais semicondutores são: "metalorganic vapour phase epitaxy" (MOVPE) e "molecular - beam epitaxy" (MBE). Estas técnicas de crescimento baseadas no crescimento epitaxial, aliadas a dispositivos de caracterização durante a epitaxia, permitiram um controle mais preciso na composição das superfícies através do fluxo e deposição dos elementos constituintes, resultando maior controle da composição das superfícies.

Os compostos semicondutores III-V apresentam estrutura atômica tipo "zinc-blende" e ligações tetraédricamente coordenadas com ligações covalentes contendo cada ligação dois elétrons. Ao criar-se uma superfície observaremos a quebra de ao menos uma ligação por átomo. A ligação quebrada, ou ligação pendente ("dangling bond") contém menos que dois elétrons e esta falta de elétrons, torna a ligação pendente instável levando o átomo a

"procurar novas coordenadas" para que a energia livre do sistema alcance um mínimo. Ao ocorrer a mudança, observamos que a superfície "relaxa" e pode até "reconstruir" sua célula unitária dependendo de como os átomos da superfície encontraram suas novas coordenadas. Por reconstrução entende-se que ocorre uma quebra da periodicidade da célula unitária original, enquanto que na relaxação os átomos apenas mudam suas posições "zinc-blende" iniciais, mas nos dois mecanismos a estrutura da superfície que se observa corresponde a um mínimo de energia livre.[2]

Um grande número de resultados teóricos e experimentais obtidos nas três últimas décadas em superfícies semicondutoras, especialmente para estruturas "zinc-blende" preparadas com a clivagem na direção [110] [3-5] em compostos III-V e II-VI e também as estruturas tipo wurtzita nas direções (10-10) e (11-20),[6-9] tem levado ao reconhecimento de padrões ou tendências nas estruturas atômicas. Em trabalhos recentes, C. B. Duke formalizou um conjunto de princípios fundamentais[4,5,10] para caracterizar esses mecanismos de formação das superfícies que podem ser resumidos em:

- a energia de superfície pode ser reduzida pela relaxação atômica devido à natureza semicondutora dos sistemas;
- a reconstrução de uma superfície pode reduzir a energia pela formação de novas ligações e manter sua natureza semicondutora;
- as relaxações ou reconstruções obedecerão a uma contagem simples de elétrons. Para os compostos III-V, por exemplo, teremos 3 + 5 elétrons distribuídos pelas ligações tetra-coordenadas.

No universo recente das investigações de superfícies semicondutoras, as superfícies polares, ou seja, crescidas ao longo de direções como (001) têm sido o foco de numerosos trabalhos teóricos e experimentais. As investigações têm mostrado que muitas dessas superfícies exibem geometrias atômicas com dependência na composição química da superfície envolvendo células unitárias muito maiores e complexas que as apresentadas pelo material puro ("bulk") ou superfícies não polares, como as crescidas ou clivadas na direção [110].[3-5,11,12]

Quase todos dispositivos ópticos - eletrônicos desenvolvidos em crescimento epitaxial com compostos III-V e II-VI, são crescidos ao longo da direção (001), fazendo-a a mais importante superfície na tecnologia dos semicondutores. Do ponto de vista atômico estrutural, é uma das mais desafiadoras devido à multiplicidade e complexidade de suas

reconstruções com dependência estequiométrica. Muitos detalhes estruturais das superfícies (001) permaneciam desconhecidos até uma década atrás.[12] Com a microscopia de tunelamento ("Scanning Tuneling Microscopy") os avanços na determinação da estrutura das superfícies tem demonstrado sem ambigüidades as modificações estruturais como dímeros e vacâncias [6-12] ,que tinham sido previstas com base em estudos iniciais de difração e investigações teóricas. Com este conhecimento e usando novas técnicas de investigação, pesquisadores têm devotado nos últimos anos grandes esforços para elucidar propriedades fundamentais da geometria espacial e estrutura eletrônica dessas superfícies.

A superfície GaAs(001) tem sido a mais investigada de todas as superfícies polares dos compostos III-V. A história dessas investigações é longa e tortuosa principiando em meados dos anos 70 [13-16] com o desenvolvimento da técnica de crescimento epitaxial "molecular-beam epitaxy" (MBE) e intensificada anos 90[33,34] com o desenvolvimento das sofisticadas técnicas de caracterização *in situ* ("scanning probe techniques"). Trabalhos recentes apontam uma interação entre átomos do grupo VI, os calcogênios, com compostos semicondutores III-V, particularmente o GaAs. Estes trabalhos pretendiam investigar a passivação de superfícies [17-19] e interfaces [20,21] pelo enxofre e selênio além de uma possível ação surfactante do telúrio em crescimento pseudomórfico de InAs sobre o GaAs[22] relatada mais recentemente.

A elaboração de dispositivos como os diodos laser azul-verde fabricados com o ZnSe [23] e detetores infravermelhos [24] com a heterojunção CdHgTe/CdTe/GaAs/Si têm orientado o crescimento de compostos II-VI sobre um substrato de GaAs(001), formando sistemas como CdTe/GaAs[25] ou ZnTe/GaAs,[26] apesar da grande diferença de parâmetros de rede e as dificuldades inerentes ao processo. Com a deposição de Te sobre o substrato de GaAs precedendo o crescimento epitaxial, nos dois exemplos, grandes progressos foram relatados na literatura. No modelo apresentado para o crescimento da interface CdTe/GaAs[25] ,verificou-se uma fase incomensurável durante a adsorção de 0,1 a 1 monocamada de Te em GaAs, precedendo o crescimento epitaxial do CdTe;[27] em outro trabalho de caracterização *in situ* no sistema Te/GaAs(001),[28,35] crescido em atmosfera rica em As observou-se um padrão de reconstrução 2x1 para a superfície.

O crescimento epitaxial de InAs em um substrato de GaAs(001), é outro alvo da junção de materiais com diferentes propriedades, pois tendo um parâmetro de rede 7% maior o InAs não cresce além de 1,5 monocamadas[29,30] quando surgem ilhas caracterizando uma

transição 2D-3D no regime de crescimento, estabelecendo portando um limite para tais deposições.

N.Grandjean e colaboradores[22] relatam a adsorção de Te em GaAs(001) precedendo o crescimento de InAs como um surfactante que eleva o limite de 1,5 monocamadas possíveis para 6 monocamadas. No trabalho, os autores concluem que o Te permitiu uma relaxação na região de interface pela supressão das ilhas, antes observadas, basicamente devido à redução da energia de superfície pela contínua segregação da camada de Te, com o In e o As rapidamente incorporados à camada logo abaixo da superfície de modo a permitir que os átomos de Te ocupem os sítios da superfície. Com a forte redução da difusão da superfície de In, a formação de ilhas é inibida.

Em pesquisa recente W.R.Rodrigues e colaboradores,[31,32] verificaram o crescimento epitaxial de InAs sobre GaAs(001) intermediado por Te na interface, apresentando um interessante resultado: parte do Te depositado sobre o substrato é segregado na superfície aparecendo sobre o InAs a medida em que este é depositado, porém, uma parte continua na interface (cerca de 0,5 monocamada) sugerindo que passa a formar um composto nessa região.

Motivados pelos trabalhos citados, e em particular nos últimos, investigamos a adsorção do Te em superfícies de GaAs(001) e InAs(001) considerando as observações experimentais da microscopia de tunelamento em compostos VI/III-V.[25-28,35]

Procuramos caracterizar a adsorção do Te verificando a geometria e propriedades eletrônicas com diferentes concentrações de Te (θ_{Te}) na superfície considerando uma atmosfera rica em As, ou seja, tendo sempre uma monocamada adsorvida com átomos de As e Te. Variando a periodicidade planar, estudamos as superfícies:

- GaAs(001) : Te - 1x1 e InAs(001) : Te - 1x1, com θ_{Te} = 0 e 1;
- GaAs(001) : Te - 1x2 e InAs(001) : Te - 1x2, com θ_{Te} = 0, 1/2 e 1;
- GaAs(001) : Te - 2x1 e InAs(001) : Te - 2x1, com θ_{Te} = 0, 1/2 e 1;
- GaAs(001) : Te - 2x2 e InAs(001) : Te - 2x2, com θ_{Te} = 0, 1/4, 1/2, 3/4 e 1.

O trabalho está dividido em três partes, iniciando com o método de cálculo empregado para a simulação estrutural, em seguida apresentamos os detalhes de geometria e convergência das estruturas para apresentar na terceira parte os resultados e análise finalizando com as conclusões.

1. Método de Cálculo

Apresentaremos neste capítulo o método de cálculo empregado para a simulação estrutural da adsorção de Te em superfícies semicondutoras GaAs(001) e InAs(001). Iniciando pela teoria do funcional da densidade,[36,37] empregada para deteminar a energia total no estado fundamental de um conjunto de elétrons, sob ação de um potencial externo, a partir do conhecimento da densidade de carga do sistema (determinada de forma autoconsistente). A energia de troca e correlação na interação elétron-elétron foi tratada dentro da aproximação de densidade local (LDA) com a correlação de Ceperly-Alder[43] com parametrização de Perdew-Zunger[44]. Em seguida apresentamos o cálculo da energia total no espaço dos momentos, baseada na teoria do funcional densidade. Na seção seguinte, temos as expressões para o cálculo das forças de Helmann-Feynman.[67] A interação elétron-ion foi tratada usando pseudopotenciais *ab initio* de norma conservada.[45] A pesquisa das posições de equilíbrio para as configurações em estudo é feita pela relaxação da estrutura empregando o método "steepest-descent" para os deslocamentos junto com a Dinâmica Molecular de Car e Parrinello.[47]

No formalismo apresentado a seguir todas as expressões serão dadas em unidades atômicas, onde: $\hbar = m_{elétron} = e = 1$, $\epsilon_0 = 1/4\pi$, e a unidade de energia é o Hartree (1 Hartree = 2 Rydberg = 27,2116 eV).

1.1 Teoria do Funcional da Densidade

A teoria do Funcional da Densidade proposta por Hohenberg , Kohn e Sham [36,37] tornou-se a base para todo cálculo de energia total e outras propriedades relacionadas ao estado fundamental de sólidos e moléculas.

A teoria postula que a energia total de elétrons movendo-se em um dado potencial externo pode ser obtido pelo conhecimento da densidade de carga autoconsistente. O formalismo pode ser resumido em termos de dois teoremas fundamentais[38]:

1° - O estado fundamental, de um sistema quântico de muitos elétrons, é um funcional único da densidade de carga eletrônica dada por

$$\Psi[n(\mathbf{r})]. \tag{1.1}$$

2° - A energia do sistema obedece um princípio variacional na densidade de carga $n(\mathbf{r})$, sendo que a densidade de carga do estado fundamental minimiza a energia do sistema dada pela expressão

$$E_{TOTAL}[n(\mathbf{r})] = E_{ion-ion} + \int V_{ion}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d^3r + F[n(\mathbf{r})]. \tag{1.2}$$

O termo $E_{ion-ion}$ é a energia Coulombiana associada à interação entre os núcleos atômicos nas posições $\mathbf{R}_i$ e $\mathbf{R}_j$ expressa em unidaes atômicas por

$$E_{ion-ion} = \frac{1}{2}\sum_{i,j}\frac{Z_i\, Z_j}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|}. \tag{1.3}$$

O potencial $V_{ion}(\mathbf{r})$ está associado à presença dos íons e representa as interações elétron-íon.

O funcional

$$F[n(\mathbf{r})] = T[n(\mathbf{r})] + E_H[n(\mathbf{r})] + E_{XC}[n(\mathbf{r})], \tag{1.4}$$

representa a parte puramente eletrônica, sendo o primeiro termo a energia cinética eletrônica e pode ser escrita como

$$T[n(\mathbf{r})] = \sum_i \int \Psi^*_i(\mathbf{r})(-\nabla^2)\Psi_i(\mathbf{r})\, d^3r \tag{1.5}$$

O segundo termo fornece a energia Coulombiana clássica (termo de Hartree) como segue

$$E_H[n(\mathbf{r})] = \frac{1}{2}\int d^3r' \int \frac{n(\mathbf{r})\, n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r'. \qquad (1.6)$$

Finalmente, o terceiro termo é um funcional universal de $n(\mathbf{r})$ trazendo as correções necessárias para o modelo de elétrons independentes, ou seja, os efeitos sem análogos clássicos de troca e correlação(ou *exchange-correlation)* dado por

$$E_{XC}[\mathrm{n}(\mathbf{r})] = \int \varepsilon_{\mathrm{xc}}[n(\mathbf{r})]n(\mathbf{r})d^3r \qquad (1.7)$$

Com as expressões 1.3 a 1.6, a equação 1.2 pode ser reescrita como um funcional de $n(\mathbf{r})$, fornecendo a energia total, na forma

$$E_{TOTAL}[n(\mathbf{r})] = \sum_i \int \Psi^*_i(\mathbf{r})(-\nabla^2)\Psi_i(\mathbf{r})d^3r + \frac{1}{2}\int d^3r' \int \frac{n(\mathbf{r})\, n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r +$$
$$+ \int \varepsilon_{XC}[n(\mathbf{r})]n(\mathbf{r})d^3r + \int V_{ion}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d^3r + \frac{1}{2}\sum_{ij} \frac{Z_i\, Z_j}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|}. \qquad (1.8)$$

Considerando apenas os dois últimos termos da equação 1.2, podemos escrever uma equação que represente toda a interação eletrônica:

$$E[V_{ion}(\mathbf{r}), n(\mathbf{r})] = \int V_{ion}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d^3r + F[n(\mathbf{r})]. \qquad (1.9)$$

Calculando a derivada funcional nesta equação, ficamos com

$$\frac{\delta E[V_{ion}, n]}{\delta n} = \frac{\delta T[n]}{\delta n} + V_{ion} + V_H + \frac{\delta E_{XC}[n]}{\delta n} = \mu. \qquad (1.10)$$

O multiplicador de Lagrange μ está associado com o requerimento de manter constante o número de partículas.[55] O potencial $V_H(\mathbf{r})$ é o potencial de Hartree e é dado por

$$V_H(\mathbf{r}) = \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r'. \qquad (1.11)$$

Uma equação correspondente a um sistema submetido a um potencial efetivo $V_{KS}(r)$, mas sem a interação elétron-elétron, fica

$$\frac{\delta E[V_{ion}, n]}{\delta n} = \frac{\delta T[n]}{\delta n} + V_{KS} = \mu. \qquad (1.12)$$

Comparando esta equação com 1.10, podemos observar que matematicamente são idênticas, uma vez que $V_{KS}(\mathbf{r})$passa a ser o potencial obtido por Kohn-Sham[37] para um único elétron, dado por

$$V_{KS}(\mathbf{r}) = V_{ion}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{XC}(\mathbf{r}), \tag{1.13}$$

onde o potencial de troca e correlação $V_{XC}(r)$ pode ser escrito como

$$V_{XC}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{XC}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} \cong \frac{d\left(n(\mathbf{r}) \cdot \varepsilon_{xc}[n(\mathbf{r})]\right)}{dn(\mathbf{r})} . \tag{1.14}$$

Isto fornece um conjunto de equações do tipo da equação de Schrödinger de um elétron,

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{KS}[n(\mathbf{r})]\right]\Psi_i(\mathbf{r}) = E_i\Psi_i(\mathbf{r}), \tag{1.15}$$

uma para cada elétron.

A teoria do funcional da densidade projeta um sistema de elétrons interagentes, para um outro sistema representado por "elétrons não interagentes" movendo-se em um potencial efetivo que inclui os efeitos de troca e correlação.

A equação 1.15 deve ser resolvida autoconsistentemente gerando a densidade de carga fazendo

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N} \left|\Psi_i(\mathbf{r})\right|^2, \tag{1.16}$$

onde Ψ_i, i = 1,2,...,N, são as funções de onda obtidas no cálculo. Essa densidade de carga $n(\mathbf{r})$é utilizada para construir o novo potencial $V_{KS}(\mathbf{r})$do hamiltoniano de Kohn-Sham (equação 1.13).

A soma dos auto-valores de Kohn-Sham para uma partícula não fornece a energia eletrônica total porque isto inclui mais de uma vez os efeitos para a interação elétron-elétron nos termos de energia de Hartree, $E_H[n(\mathbf{r})]$, e energia de troca e correlação, $E_{XC}[n(\mathbf{r})]$. Os autovalores de Kohn-Sham não representam as energias para cada estado eletrônico de uma partícula, mas a energia total obtida com respeito ao número de

ocupação destes estados.[39] A solução autoconsistente deste sistema de equações corresponde à densidade de carga eletrônica e energia do estado de menor energia total do sistema.

A aproximação dada para o termo de troca e correlação normalmente utilizada, inclusive neste trabalho, é a aproximação de densidade local (LDA) onde se considera um elétron imerso em um gás de elétrons homogêneo. Como podemos observar na equação 1.7 , onde $\varepsilon_{xc}(\mathbf{r})$ representa a energia de troca e correlação para um único elétron em um gás de elétrons homogêneo.

Para se obter $\varepsilon_{xc}(\mathbf{r})$, utilizam-se fórmulas de interpolação, a fim de estender os resultados obtidos nas situações de um gás de elétrons de alta densidade e de baixa densidade para a região de densidade intermediária.[55] Com este propósito, existem várias parametrizações na literatura. [37,40-44]

A aproximação empregada neste trabalho foi proposta por Ceperlay-Alder[43] e parametrizada por Perdew-Zunger[44], que considera um gás de elétrons sem polarização de spin e o termo de correlação é definido como sendo a diferença entre a energia total e a energia de Hartree-Fock. Os resultados são baseados em uma amostragem estocástica para a solução exata de um gás de elétrons interagentes.[56] A parametrização é dada por:

$$
\begin{aligned}
E_{XC} &= E_X + E_c, \\
E_X &= \frac{-0.4582}{r_s}, \\
E_C &= \frac{-0.1423}{1 + 1.95529\sqrt{r_s} + 0.3334 r_s}, \qquad r_s \geq 1, \\
E_C &= -0.0480 + 0.0311 \ln r_s - 0.0116 r_s + 0.0020 \ln r_s, \qquad r_s < 1.
\end{aligned}
\tag{1.17}
$$

1.2 Cálculo da Energia Total

Para o cálculo da energia total (E_{TOTAL}), apresentada na equação 1.8, precisamos de um esquema prático que contorne as dificuldades em cálcular as várias integrais que aparecem. Empregando as técnicas de transformada de Fourier, passamos do cálculo de integrais para as somatórias sobre os vetores da rede recícproca.

As funções de onda de elétrons no estado i, $\Psi_i(\mathbf{r})$, para um sistema com potencial periódico podem ser expandidas em ondas planas de Bloch:

$$\Psi_i(\mathbf{r}) \quad \rightarrow \quad \Psi_i(\mathbf{k},\mathbf{r}) = \sum_G C_i(\mathbf{k}+\mathbf{G}) \exp[i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}], \qquad (1.18)$$

onde $\mathbf{k}$ é o vetor de onda da primeira zona de Brillouin. Se $\mathbf{k}$ é um vetor de onda além dos limites desta, pode ser reduzido como $\mathbf{k} = \mathbf{k'}+\mathbf{G'}$, onde $\mathbf{k'}$ pertence à 1ª zona de Brillouin.

A densidade de carga da equação 1.16 pode ser reescrita utilizando-se as funções de onda de Bloch como sendo uma integral no espaço de $\mathbf{k}$

$$n(\mathbf{r}) = \frac{\Omega}{(2\pi)^3}\int_{ZB} n(\mathbf{k})d^3k = \frac{\Omega}{(2\pi)^3}\int_{ZB}\sum_{i,ocup}\left|\Psi_i(\mathbf{k},\mathbf{r})\right|^2 d^3k\,, \qquad (1.19)$$

onde Ω é o volume da célula unitária e a soma em i é efetuada sobre todos os estados ocupados.

A função de onda 1.18 é uma expansão com infinitos termos. Na prática é necessário truncar essa soma em algum ponto.

Os estados ocupados para cada ponto $\mathbf{k}$ contribuem para o potencial eletrônico no volume do sólido e, em princípio, um número infinito de pontos $\mathbf{k}$ seriam necessários para obter este potencial. Entretanto, as funções de onda eletrônicas para pontos $\mathbf{k}$'s que estão muito próximos serão aproximadamente idênticas. Assim, será possível representar a funcão de onda eletrônica através de um número finito de pontos numa região do espaço de $\mathbf{k}$.

Com esta aproximação, a energia do sólido poderá ser calculada utilizando-se somente os estados eletrônicos para um número finito de pontos $\mathbf{k}$'s e sendo o sistema periódico, podemos escrever a densidade de carga eletrônica como uma série de Fourier

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} n(\mathbf{G})\cdot\exp[i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}]. \qquad (1.20)$$

Desta forma a integral no espaço de $\mathbf{k}$ da equação 1.19 pode ser substituida pela soma de um número finito de pontos $\mathbf{k}$'s dada por

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} \omega_{\mathbf{k}} \sum_{i,ocup} \left|\Psi_i(\mathbf{k},\mathbf{r})\right|^2, \qquad (1.21)$$

sendo $\omega_{\mathbf{k}}$ o peso atribuido a cada ponto $\mathbf{k}$ escolhido. Utilizando as funções de onda de Bloch, ficamos com

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} \omega_{\mathbf{k}} \sum_{i,\mathbf{G},\mathbf{G}'} C_i^*(\mathbf{k}+\mathbf{G}')\, C_i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\ \exp[i(\mathbf{G}-\mathbf{G}')\cdot\mathbf{r}], \qquad (1.22)$$

Considerando estas últimas equações as componenetes de Fourier para a densidade total de carga de valência é

$$n(\mathbf{G}'') = \sum_{\mathbf{k}} \omega_{\mathbf{k}} \sum_{i,\mathbf{G},\mathbf{G}'} C_i^*(\mathbf{k}+\mathbf{G}')C_i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\delta_{\mathbf{G}-\mathbf{G}',\mathbf{G}''}, \qquad (1.23)$$

que após consider o delta na equação ficamos com

$$n(\mathbf{G}-\mathbf{G}') = \sum_{\mathbf{k}} \omega_{\mathbf{k}} \sum_{i,\mathbf{G},\mathbf{G}'} C_i^*(\mathbf{k}+\mathbf{G}')C_i(\mathbf{k}+\mathbf{G}'). \qquad (1.24)$$

A somatória para um número determinado de pontos $\mathbf{k}$'s pode reduzir consideravelmente o custo computacional dos cálculos. Alguns métodos têm sido inventados para obter uma aproximação precisa para o potencial eletrônico e a energia total de um estado eletrônico, utilizando um conjunto especial de pontos $\mathbf{k}$'s,[46,58-61] na zona de Brillouin. Neste trabalho empregamos um conjunto de quatro pontos especiais como sugerido no esquema proposto por Chadi-Cohen[46] dados pelas coordenadas com respeito à base da rede recíproca das células com periodicidade planar 2x2, duplicando o número de pontos $\mathbf{k}$'s para os vetores duplicados no espaço recíproco nas células com periodicidade 1x2, 2x1 e 1x1 (no espaço direto). Os pontos receberam pesos ω_k iguais proporcionais aos conjuntos formados com 4, 8 e 16 pontos $\mathbf{k}$'s.

As equações de Kohn-Sham para uma partícula, equação 1.15, podem ser escritas no espaço dos momentos da seguinte forma:

$$\sum_{\mathbf{G}'} \left\{\left[(\mathbf{k}+\mathbf{G}')^2 - \varepsilon_n(\mathbf{k})\right]\cdot\delta_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} + V_{KS}(\mathbf{k}+\mathbf{G},\mathbf{k}+\mathbf{G}')\right\} C_i(\mathbf{k}+\mathbf{G}') = 0, \quad (1.25)$$

sendo V_{KS} o potencial de Kohn-Sham descrito como

$$V_{KS}(\mathbf{k}+\mathbf{G},\mathbf{k}+\mathbf{G}') = V_{ion}(\mathbf{k}+\mathbf{G},\mathbf{k}+\mathbf{G}') + V_H(\mathbf{G}-\mathbf{G}') + V_{XC}(\mathbf{G}-\mathbf{G}'), \quad (1.26)$$

onde o primeiro termo desta equação é a componente de Fourier para o potencial iônico, seguido pelos termos de Hartree e de troca e correlação, respectivamente.

O potencial iônico pode ser descrito através de um termo local que não possui dependência com o momento angular l, juntamente com um termo não-local, que possui dependência em l para expressar o espalhamento devido ao caroço iônico:

$$V_{ion}(\mathbf{r}) = V_{local}(\mathbf{r}) + \sum_{l,m} V_l^{não-local}(\mathbf{r}) \left| Y_{l,m} \right\rangle \left\langle Y_{l,m} \right|. \qquad (1.27)$$

No espaço recíproco, este potencial pode ser expresso como[57]

$$V_{ion}(\mathbf{k}+\mathbf{G},\mathbf{k}+\mathbf{G}') = S(\mathbf{G}-\mathbf{G}')\left[V_{local}(\mathbf{G}-\mathbf{G}') + \sum_l V_l^{não-local}(\mathbf{k}+\mathbf{G},\mathbf{k}+\mathbf{G}')\right], \qquad (1.28)$$

onde $S(\mathbf{G}-\mathbf{G}')$ é o fator de estrutura definido por

$$S(\mathbf{G}-\mathbf{G}') = \frac{1}{N}\sum_j \exp\left[-i(\mathbf{G}-\mathbf{G}')\cdot\mathbf{R}_j\right]. \qquad (1.29)$$

O termo de energia devido a este potencial, que corresponde ao segundo termo da equação 1.2, pode ser escrito no espaço dos momentos utilizando as equações 1.24 e 1.28 resulta

$$E_{ion} = \Omega \sum_{\mathbf{G},\mathbf{G}'} V_{ion}(\mathbf{k}+\mathbf{G},\mathbf{k}+\mathbf{G}')n(\mathbf{G}-\mathbf{G}'). \qquad (1.30)$$

Esta energia por átomo é calculada no volume Ω da célula unitária com N íons (equação anterior).

A equação de Poisson em unidades atômicas nos fornece:

$$\nabla^2 V_H(\mathbf{r}) = -4\pi \cdot n(\mathbf{r}). \qquad (1.31)$$

Através da equação de Poisson e das propriedades da transformada de Fourier, o potencial de Hartree $V_H(\mathbf{G}-\mathbf{G}')$ pode ser obtido no espaço dos momentos como

$$V_H(\mathbf{G}-\mathbf{G}') = \frac{4\pi . n(\mathbf{G}-\mathbf{G}')}{(\mathbf{G}-\mathbf{G}')^2}; \qquad (1.32)$$

com a densidade de carga total $n(\mathbf{G}-\mathbf{G}')$definida pela equação 1.24.

O termo local $V_{local}(\mathbf{r})$ na equação 1.28 representa a parte de longo alcance devido a ação do potencial iônico e pode ser aproximada para grandes distâncias como sendo inversamente proporcional à distância

$$V_{local}(r) \approx -\frac{Z_v}{r}, \tag{1.33}$$

onde Z_v é a valência do átomo.

No espaço dos momentos, esta componente diverge quando $\mathbf{G} = \mathbf{G}'$ na soma da equação 1.30, pois

$$V_{local}(\mathbf{G}-\mathbf{G}') = -\frac{4\pi}{\Omega} \cdot \frac{Z_v}{(\mathbf{G}-\mathbf{G}')^2}. \tag{1.34}$$

A mesma divergência ocorre para o potencial de Hartree da equação 1.32, onde a energia por átomo é dada por

$$E_H = \frac{\Omega}{2} \sum_{\mathbf{G},\mathbf{G}'} V_H(\mathbf{G}-\mathbf{G}')n(\mathbf{G}-\mathbf{G}'), \tag{1.35}$$

e ocorre uma divergência na soma da energia de Hartree, quando $\mathbf{G} = \mathbf{G}'$.

A matriz hamiltoniana que fornece a equação de Kohn-Sham para uma partícula, a equação 1.15 é escrita no espaço dos momentos como

$$H_{\mathbf{G},\mathbf{G}'}(\mathbf{k}) = \frac{1}{2}|\mathbf{k}+\mathbf{G}|^2 \delta_{\mathbf{G},\mathbf{G}'} + V_{ion}(\mathbf{k}+\mathbf{G},\mathbf{k}+\mathbf{G}') + V_H(\mathbf{G}-\mathbf{G}') + V_{XC}(\mathbf{G}-\mathbf{G}'), \tag{1.36}$$

sendo a matriz de energia cinética diagonal.

A soma de todos os auto-valores de energia do sistema para cada partícula ocupando o estado eletrônico i e somada sobre todos os vetores de onda $\mathbf{k}$ da zona de Brillouin pode ser obtida pela equação

$$\sum_{i,\mathbf{k}} \langle \Psi_i(\mathbf{k}) | H_{\mathbf{G},\mathbf{G}'} | \Psi_i(\mathbf{k}) \rangle = \sum_{i,\mathbf{k}} \varepsilon_i(\mathbf{k}). \tag{1.37}$$

Esta soma de auto-valores não representa o valor total exato da energia eletrônica, como observamos na equação 1.16, porém ela pode ser substituida na equação 1.8 da energia total para simplificar a obtenção da equação de energia total no espaço dos momentos, como sugerido por Ihm-Zunger-Cohen:[57]

$$E_{total} = \sum_{i,\mathbf{k}} \varepsilon_i(\mathbf{k}) - \Omega\left[\frac{1}{2}\sum_{\mathbf{G},\mathbf{G}'} V_H(\mathbf{G}-\mathbf{G}')n(\mathbf{G}-\mathbf{G}') + \sum_{\mathbf{G},\mathbf{G}'} V_{XC}(\mathbf{G}-\mathbf{G}'')n(\mathbf{G}-\mathbf{G}') - \right.$$

$$\left. - \sum_{\mathbf{G},\mathbf{G}'} \varepsilon_{xc}(\mathbf{G}-\mathbf{G}')n(\mathbf{G}-\mathbf{G}')\right] + \frac{1}{2}\sum_{\substack{i,j \\ i\neq j}} \frac{Z_i Z_j}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|}. \qquad (1.38)$$

Nesta equação, a soma de $V_H(\mathbf{G}-\mathbf{G}')$ no segundo termo, representa a correção para a energia de Hartree devido à contagem deste potencial já incluida na soma dos auto-valores de energia $\varepsilon_i(\mathbf{k})$ da equação1.37, bem como, o quarto termo dado pela soma em $\varepsilon_{XC}(\mathbf{G}-\mathbf{G}')$também representa a correção devido ao mesmo efeito de contagem do potencial de troca e correlação, na soma dos auto-valores $\varepsilon_i(\mathbf{k})$.

A contribuição devido ao potencial não-local não aparece explicitamente na equação 1.38. Esta contribuição é inserida de forma indireta, através da soma dos auto-valores $\varepsilon_i(\mathbf{k})$ e da densidade de carga $n(\mathbf{G}-\mathbf{G}')$.

Além das divergências devido ao potencial de Hartree (equação 1.32), e do termo local do potencial (equação 1.34), o último termo da equação 1.38, que representa a energia Coulombiana íon-íon também diverge.

Este termo é difícil de ser calculado devido ao longo alcance da interação Coulombiana, tanto no espaço real como no espaço recíproco.

Ewald[64] desenvolveu um método para realizar esta soma Coulombiana, com rápida convergência, baseado na seguinte identidade:[65]

$$\sum_{\mathbf{l}} \frac{1}{|\mathbf{R}_1 + \mathbf{l} + \mathbf{R}_2|} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sum_{\mathbf{l}} \int_{\xi}^{\infty} \exp\left[-|\mathbf{R}_1 + \mathbf{l} + \mathbf{R}_2|^2 n^2\right] dn +$$

$$+ \frac{2\pi}{\Omega} \sum_{\mathbf{G}} \int_0^{\xi} \exp\left[-|\mathbf{G}|^2/4n^2\right] \cdot \exp\left[i(\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2)\cdot \mathbf{G}\right] \frac{1}{n^3} dn \qquad (1.39)$$

onde $\mathbf{l}$'s representam os vetores da rede direta, $\mathbf{G}$'s os vetores da rede recíproca e Ω o volume da célula unitária.

Esta expressão fonece a energia Coulombiana entre um íon posicionado em $\mathbf{R}_2$ e uma rede de átomos posicionada em $\mathbf{R}_1 + \mathbf{l}$.

Para um valor apropriado de ξ, as duas integrais tornam-se rapidamente convergentes em seus respectivos espaços permitindo o cálculo com a utilização de apenas alguns vetores em cada espaço.

Assumindo que o potencial eletrostático médio é nulo, a contribuição da energia Coulombiana da rede (íon-íon) dada pelo sistema para $\mathbf{G} = \mathbf{G'}$ deve ser removida para fornecer a correta energia total da interação íon-íon[66]

$$\frac{1}{2}\sum_{i\neq 0}\frac{2Z_v^{\,2}}{|\mathbf{R}_i|} = \gamma_{Ewald} + \frac{1}{2\Omega}\lim_{\mathbf{G}\to\mathbf{G'}}\left(\frac{4\pi\cdot Z_v^{\,2}}{(\mathbf{G}-\mathbf{G'})}\right), \qquad (1.40)$$

sendo γ_{Ewald} a energia Coulombiana íon-íon obtida pelo método de Ewald.

O segundo termo da equação acima é divergente e pode ser calculado juntamente com as divergências para o potencial de Hartree e iônico observadas anteriormente.

O potencial $V_{local}(\mathbf{G}-\mathbf{G'})$ pode ser expandido para pequenos $|\mathbf{G}-\mathbf{G'}|$, ou seja, quando temos $\mathbf{G}\to\mathbf{G'}$, verificamos que

$$V_{local}(\mathbf{G}-\mathbf{G'}) = \left(-\frac{4\pi\cdot Zv}{(\mathbf{G}-\mathbf{G'})^2}\right)\cdot\left(\frac{1}{\Omega}\right) + \alpha_1 + \text{termos de potências maiores em } (\mathbf{G}-\mathbf{G'}). \qquad (1.41)$$

Uma medida da repulsividade do potencial é representada pelo valor de α_l que é definido pela inversão da equação anterior[57]

$$\alpha_1 \equiv \frac{1}{\Omega}\lim_{\mathbf{G}\to\mathbf{G'}}\left[V_{local}(\mathbf{G}-\mathbf{G'}) + \frac{4\pi\cdot Z_v}{(\mathbf{G}-\mathbf{G'})^2}\right]. \qquad (1.42)$$

Podemos expandir a densidade de carga $n(\mathbf{G}-\mathbf{G'})$ da mesma forma para pequenos $|\mathbf{G}-\mathbf{G'}|$, quando temos $\mathbf{G}\to\mathbf{G'}$, obtendo:

$$n(\mathbf{G}-\mathbf{G'}) = \frac{Z_v}{\Omega} + \beta\cdot(\mathbf{G}-\mathbf{G'})^2 + \text{termos de potências maiores em } (\mathbf{G}-\mathbf{G'}) \qquad (1.43)$$

Utilizando as equações 1.32, 1.41 e 1.43, podemos obter a energia fornecida pelos termos divergentes $V_H(\mathbf{G}-\mathbf{G'})$, $V_{local}(\mathbf{G}-\mathbf{G'})$ e o último termo da equação1.40 quando $\mathbf{G}\to\mathbf{G'}$

$$\lim_{\mathbf{G}\to\mathbf{G'}}\Omega\left[\frac{1}{2}V_H(\mathbf{G}-\mathbf{G'})n(\mathbf{G}-\mathbf{G'}) + V_{local}(\mathbf{G}-\mathbf{G'})n(\mathbf{G}-\mathbf{G'}) + \frac{1}{2\Omega^2}\cdot\frac{4\pi\cdot Z_v^{\,2}}{(\mathbf{G}-\mathbf{G'})^2}\right] =$$

$$\lim_{\mathbf{G}\to\mathbf{G'}}\left[\left(\frac{Z_v}{\Omega} + \beta\cdot(\mathbf{G}-\mathbf{G'})^2\right)\cdot\left(\frac{4\pi\Omega}{2(\mathbf{G}-\mathbf{G'})^2} - \frac{4\pi Z_v}{(\mathbf{G}-\mathbf{G'})^2} + \alpha_1\right) + \frac{4\pi Z_v^{\,2}}{2\Omega(\mathbf{G}-\mathbf{G'})^2}\right] =$$

$$= \alpha_1\cdot Z_v \qquad (1.44)$$

Os termos que possuem $(\mathbf{G} - \mathbf{G}')^2$ no denominador cancelam-se mutuamente e os termos restantes com o fator $\beta \cdot (\mathbf{G} - \mathbf{G}')^2$ no numerador vão a zero quando é aplicado o limite. Assim, $\alpha_1 \cdot Z_v$ é o resultado obtido para os termos divergentes quando $\mathbf{G} \rightarrow \mathbf{G}'$.

Podemos portanto, resolver a equação 1.38 de energia total, removendo a componente $\mathbf{G} = \mathbf{G}'$ das somas em que ela diverge, provocando um deslocamento do nível médio do potencial, sendo este deslocamento corrigido pela adição posterior do termo $\alpha_1 \cdot Z_v$.

A equação para a energia total por átomo obtida a partir da equação 1.38, e separando as divergências em $\mathbf{G} = \mathbf{G}'$ será dada por

$$E_{total} = \frac{1}{N}\sum_{i,\mathbf{k}} \varepsilon_i(\mathbf{k}) - \frac{1}{2}\sum_{\mathbf{G}\neq 0} V_H(\mathbf{G})n(\mathbf{G}) - \sum_{\mathbf{G}\neq 0} V_{XC}(\mathbf{G})n(\mathbf{G}) + \\ + \sum_{\mathbf{G}\neq 0} \varepsilon_{xc}(\mathbf{G})n(\mathbf{G}) + \gamma_{Ewald} + \alpha_1 \cdot Z_v \quad .(1.45)$$

A matriz do hamiltoniano da equação 1.36 utilizada para obter a soma de auto-valores de energia $\varepsilon_i(\mathbf{k})$ é determinado pela escolha da energia de corte E_c nas expansões de ondas planas utilizadas

$$E_c \leq |\mathbf{k} + \mathbf{G}_c|^2, \qquad (1.46)$$

sendo $\mathbf{G}_c$ o maior vetor da rede recíproca utilizado na expansão.

Assim, para se obter os auto-valores de energia do hamiltoniano de Kohn-Sham , equação 1.36, no espaço recíproco autoconsistentemente, um grande número de ondas planas são necessárias para representar as funções de onda eletrônica de forma precisa. Portanto o cálculo autoconsistente torna-se dispendioso, pois o custo computacional da diagonalização de matrizes aumenta com a terceira potência da dimensão do espaço da base de ondas planas.

Para execução dos cálculos deste trabalho empregamos a diagonalização apenas para a inicialização das equações de Kohn-Sham, considerando uma base reduzida para a obtenção de auto-valores e auto-vetores e expandindo depois estes valores iniciais para a energia de corte escolhida para as expansões.

1.3 Cálculo das forças de Hellmann-Feynman

O conhecimento das forças que atuam sobre os átomos num sólido é fundamental para a determinação da configuração de equilíbrio, ou seja a de mínima energia. Considerando que cada configuração corresponte a uma densidade de carga e um conjunto de forças, pesquisamos as posições de equilíbrio num processo iterativo, onde um conjunto de deslocamentos em resposta às forças determinadas origina uma nova densidade de carga. O processo segue com a determinação da nova densidade e respectivo conjunto de forças até queestas sejam "nulas" e a energia total do sistema não varie, dentro de um dado critério de convergência.

O cálculo das forças é feito utilizando o teorema de Hellmann-Feynman,[67] que conecta a derivada do valor esperado quântico da energia total à força (eletrostática)clássica. A força num dado íon na posição $\mathbf{r}_i$ é dada pelo gradiente da energia total:

$$\mathbf{F}_i = -\frac{dE_{total}}{d\mathbf{r}_i} \tag{1.47}$$

Como o íon move-se de uma posição para outra, a função de onda eletrônica deve mudar para um auto-estado de Kohn-Sham autoconsistente com a nova posição do íon, para que o funcional (energia de Kohn-Sham) permaneça com significado fisico. Desenvolvendo a equação 1.47 temos:

$$\mathbf{F}_i = \frac{1}{2}\sum_{i,j}\frac{Z_i\, Z_j\, (\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j)}{\left|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j\right|^3} - \int \frac{dV_{ion}}{d\mathbf{r}_i} d^3R = \mathbf{F}_{ion} + \mathbf{F}_{eletr}, \tag{1.48}$$

o primeiro termo, que representa a força entre os íons, pode ser obtido utilizando-se a soma de Ewald. Na análise do segundo termo, o potencial associado à interação dos íons com os elétrons depende diretamente do conjunto de posições dos íons que dão origem a estrutura cristalina, assim como a densidade eletrônica $n(\mathbf{r})$. Podemos então reescrever o segundo termo como

$$\mathbf{F}_{eletr} = -\int \frac{\partial V_{ion}}{\partial \mathbf{r}_i} n(\mathbf{r}) d^3r - \int V_{ion}(\mathbf{r}) \frac{\partial n(\mathbf{r})}{\partial\, \mathbf{r}_i} d^3r = \mathbf{F}_{el_1} + \mathbf{F}_{el_2}. \tag{1.49}$$

Combinando as duas últimas equações, chegamos a força total sobre um dado íon i

$$\mathbf{F}_i = \mathbf{F}_{ion} + \mathbf{F}_{el_1} + \mathbf{F}_{el_2}. \qquad (1.50)$$

Agrupando os dois primeiros termos temos a força de Hellmann-Feynman, onde o último termo tem origem nas imprecisões devido aos procedimentos de cálculo utilizado para a solução da equação de autovalores (1.15). As forças calculadas são sensíveis aos erros na função de onda Ψ_i. O erro na força é de primeira ordem em relação ao erro na função de onda e forças precisas podem ser calculadas somente quando a função é muito próxima do autoestado exato.

O erro na energia de Kohn-Sham é de segunda ordem em relação a erros na função de onda e assim é significativamente mais fácil calcular uma energia total mais precisa do que calcular uma força mais precisa.

1.4 Teoria do Pseudopotencial

Empregamos os pseudopotenciais no formalismo do Funcional da Densidade,[36,37] desenvolvido anteriormente, para representar os potenciais iônicos (V_{ion}) a exemplo de inúmeros trabalhos que atestam o sucesso na previsão das propriedades do estado fundamental dos sólidos. Este sucesso pode ser atribuído principalmente aos pseudopotenciais com conservação da norma,[56,68,72] que possuem a interessante propriedade de serem transferíveis para diferentes sistemas em comparação ao que foram gerados, com outra parcela de sucesso resultante do fato de, se poder obter resultados concordantes com os dados experimentais, mesmo utilizando-se uma aproximação local para o termo de troca e correlação.

A expansão de funções de interesse como funções de onda, densidade de carga de valência e potenciais em um conjunto de ondas planas como visto no formalismo do espaço dos momentos,[57] combinada com o método dos pseudopotenciais, tem se tornado um dos procedimentos mais populares para os cálculos de estrutura eletrônica de sólidos.

Um número muito grande de ondas planas seria necessário para realizar a expansão das funções de onda em regiões próximas ao caroço iônico para os orbitais fortemente ligados tendo que acompanhar a rápida oscilação dos elétrons de valência nesta região, exigindo um grande esforço computacional para o cálculo de todos os elétrons.

A aproximação do pseudopotencial permite remover os elétrons pertencentes ao caroço e trocar o forte potencial iônico por um pseudopotencial fraco. A razão fisica para este procedimento é simples: desde que as funções de onda do caroço de um átomo permanecem inalteradas quando este é colocado em meios quimicamente diferentes, forçamos a ortogonalidade das funções de onda de valência com os estado do caroço. O verdadeiro potencial atômico pode ser trocado por um pseudopotencial que efetivamente reproduza os efeitos dos elétrons do caroço.

Baseando-se neste vínculo fisico é que um grande número de pseudopotenciais têm sido gerados. Vários estudos ainda têm sido realizados para determinar que condições auxiliares são necessárias para produzir um pseudopotencial que reproduza adequadamente os efeitos de todos os elétrons na região além do caroço iônico, quando colocado em diferentes meios químicos e ainda seja computacionalmente eficiente.[73,74]

O pseudopotencial deve ser construído, idealmente, de forma que as propriedades de espalhamento ou deslocamento de fase para as pseudofunções de onda sejam idênticas às propriedades de espalhamento do íon e elétrons do caroço para as funções de onda de valência, mas de forma que a pseudofunção de onda radial não possua nenhum nó na região do caroço

Do lado de fora da região do caroço, os dois potenciais são idênticos e o espalhamento causado por ambos é indistinguivel. O deslocamento de fase produzido pelo caroço iônico é diferente para cada componente de momento angular da função de onda de valência. Desta forma o espalhamento do pseudopotencial deve ser dependente do momento angular. A forma mais geral do pesudopotencial é:

$$V_{ion}^{PS} = \sum_{l,m} |lm\rangle \, V_l \, \langle lm| \qquad (1.51)$$

onde $|lm\rangle$ são os harmônicos esféricos e V_l é o pseudopotencial de momento angular l.

Um pseudopotencial que usa o mesmo potencial para todas as componentes de momento angular da função de onda é denominado pseudopotencial local, sendo uma função exclusivamente da distância ao núcleo.

Em geral, o espalhamento do caroço iônico é melhor descrito por um pseudopotencial não-local que utiliza um potencial diferente para cada componente de momento angular da função de onda.

Para obtenção de pseudopotenciais utilizados no cálculo de estruturas, normalmente realizam-se cálculos para todos os elétrons de um átomo isolado em seu estado fundamental e alguns estados excitados obtendo-se autovalores e funções de onda para os elétrons de valência.

O pseudopotencial iônico é então determinado utilizando-se a mesma forma para o potencial de troca e correlação como nos cálculos de todos os elétrons, de maneira que procura-se obter pseudofunções de onda que se igualem às funções de onda de valência além de um certo raio de corte r_c e também pseudoautovalores que sejam iguais aos autovalores de valência.

O pseudopotencial obtido desta forma é então utilizado sem nenhuma modificação posterior, para qualquer meio em que o átomo participe.

Uma maneira fácil de aumentar a transferibilidade é alterar o raio de corte r_c utilizado para se gerar o pseudopotencial e pseudofunções de onda, no sentido de reduzir a diferença entre os resultados dados para o átomo com todos os elétrons e com o pseudopotencial. Existe um limite prático para a redução do raio de corte r_c que é o mínimo possível sem a inclusão de nenhum nó na função de onda, se desejamos que a pseudofunção também não possua nós.[65]

A densidade eletrônica no novo meio em que o átomo figura é determinada utilizando-se o pseudopotencial assim obtido bem como a mesma forma do funcional de troca e correlação utilizado na construção deste potencial.

Através da teoria do funcional da densidade, isto é realizado supondo-se uma aproximação esférica para o caroço iônico e resolvendo-se a equação radial de Kohn-Sham[37] autoconsistentemente. Essa equação é

$$\left[-\frac{1}{2}\frac{d^2}{dr^2}+\frac{l(l+1)}{2r^2}+V_{ion}(n,r)\right]r\cdot R_{nl}(r)=\varepsilon_{nl}\cdot r\cdot R_{nl}(r), \qquad (1.52)$$

sendo $V_{ion}(n,\mathbf{r})$ o potencial autoconsistente para um elétron em uma configuração congelada do caroço iônico,[68] dado por

$$V_{ion}(n,\mathbf{r})=-\frac{Z}{r}+\int\frac{n_c(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}d^3r'+V_{XC}(n_c,\mathbf{r}), \qquad (1.53)$$

onde, $n_c(\mathbf{r})$ é a soma da densidade eletrônica para as funções de onda dos estados ocupados do caroço, calculado como uma aproximação de densidade local (LDA) e a integral do termo central é o potencial de Hartree.

Pseudopotenciais denominados *ab initio* ou com conservação da norma são construídos seguindo-se quatro condições gerais: [56,69,71,72]

1. A função de onda de valência gerada não deve conter nós, para se obter uma pseudofunção de onda o mais suave possível;
2. A pseudofunção de onda atômica radial normalizada com momento angular l (R_l^{PS}), deveria ser igual à função de onda radial calculada para o átomo com todos os elétrons (R_l^{TD-EL}), a partir de um raio de corte escolhido, que pode diferir para vários momentos angulares ($r_{c,l}$):

$$R_l^{PS}(r) = R_l^{TD-EL}(r), \quad \text{para } r > r_{c,l}; \tag{1.54}$$

3. A carga obtida para os dois casos na região encerrada pelo raio de corte $r_{c,l}$ deve ser a mesma (conservação da norma):[68]

$$\int_0^{r_d} \left|R_l^{PS}(r)\right|^2 \cdot r^2 dr = \int_0^{r_d} \left|R_l^{TD-EL}(r)\right|^2 \cdot r^2 dr; \tag{1.55}$$

4. Os autovalores obtidos utilizando o pseudopotencial e os obtidos através do cálculo considerando todos os elétrons devem ser iguais, isto é,

$$\varepsilon_l^{PS} = \varepsilon_l^{TD-EL}. \tag{1.56}$$

Como mencionado anteriormente, o pseudopotencial construído corretametne deve reproduzir, na região do caroço, o mesmo espalhamento para os autovalores de energia e momento angular das funcões de onda, que o completo potencial fornecido por todos os elétrons e o termo "conservação da norma" é aplicado a pseudopotenciais construídos desta forma.

Uma vez que a pseudofunção de onda é obtida, o pseudopotencial pode ser recuperado pela inversão da equação radial (1.52):

$$V_l^{PS}(r) = \varepsilon_l - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2rR_l^{PS}(r)} \cdot \frac{d^2}{dr^2}\left[rR_l^{PS}(r)\right]. \tag{1.57}$$

Para evitar uma singularidade do pseudopotencial na origem , a pseudofunção de onda deve comportar-se como r^l próximo da origem. Verificamos na expressão que o potencial deve ser contínuo e portanto a função de onda deve possuir derivadas contínuas até a segunda ordem.

A blindagem dos elétrons de valência depende fortemente do meio no qual eles estão colocados. Removendo os efeitos de blindagem dos elétrons de valência e gerando um pseudopotencial iônico, podemos utilizar este pseudopotencial em um cálculo autoconsistente para determinar a blindagem dos elétrons em outros meios.

Conseguimos isto subtraindo os potenciais de Hartree $V_H^{PS}(r)$ e de troca e correlação $V_{XC}^{PS}(r)$, obtidos pelas pseudofunções de onda de valência, do pseudopotencial:

$$V_{ion,l}^{PS}(r) = V_l^{PS}(r) - V_H^{PS}(r) - V_{XC}^{PS}(r). \tag{1.58}$$

A maior consequência deste procedimento para se obter o pseudopotencial iônico $V_{ion,l}^{PS}(r)$ é que cada componente de momento angular da função de onda, "verá" um potencial diferente, uma vez que os elétrons de valência de diferentes orbitais, s, p e d, penetram na região do caroço iônico em diferentes extensões.

O operador de pseudopotencial iônico pode então ser escrito da seguinte forma:

$$V_{ion}^{PS}(r) = V_{local}^{PS}(r) + \sum_{l} V_{n-loc}^{PS}(r)\,\mathrm{Pr}_l = V_{local}^{PS}(r) + \sum_{l,m} V_{n-loc,l}^{PS}(r)|\,lm\rangle\langle lm|, \quad (1.59)$$

onde $V_{local}^{PS}(r)$ é o pseudopotencial local e $V_{n-loc,l}^{PS}(r)$ é o pseudopotencial não-local para a componente de momento angular l e Pr_l projeta a l-ésima componente de momento angular da função de onda.

O pseudopotencial local pode ser escolhido arbitrariamente desde que possa reproduzir adequadamente o espalhamenteo atômico para todo momento angular mais elevado, considerando que a somatória na equação 1.59 deverá ser truncada em algum valor de l.

Portanto, $V_{n-loc,l}^{PS}(r)$ são funções esféricas localizadas que se anulam para $r > r_{c,l}$ representando as interações de curto alcance entre os elétrons de momento angular l e o caroço iônico. O pseudopotencial não-local pode ser escrito como

$$V_{n-loc,l}^{PS}(r) = V_{ion,l}^{PS}(r) - V_{local}^{PS}(r). \quad (1.60)$$

O potencial $V_{local}^{PS}(r)$ é uma função esférica que para $r>r_{c,l}$ comporta-se como $-\frac{Z_v}{r}$ representando as interações de longo alcance do pseudopotencial, onde Z_v é a valência do átomo com número atômico Z e Z_c o número de elétrons do caroço, dado por

$$Z_v = Z - Z_c. \quad (1.61)$$

Apesar do grande sucesso obtido realizando-se cálculos com pseudopotencial,[57,70] ainda permanecem dificuldades de cálculos quanto às técnicas computacionais de análise de Fourier para manuseio de grande número de ondas planas.

Car e Parrinello[47] introduziram métodos para aumentar a eficiência computacional dos cálculos utilizando pseudopotenciais expandidos em ondas planas baseado no tratamento da ação do operador de energia potencial sobre a função de onda no espaço real.

A energia cinética opera no espaço de Fourier e as duas representações são eficientemente relacionadas pela transformada de Fourier.

O pseudopotencial considerado até aqui, dado pela equação 1.59, possui um termo não-local $V^{PS}_{n-loc,l}(r)$, que depende explicitamente de *l*. Isto dificulta a operação no espaço real pois a não localidade deve aparecer também na componenete radial.[72]

Uma separação aproximada para o termo não-local foi introduzida por Kleinman e Bylander[75] mantendo as propriedades de conservação da norma sem sacrificar a eficiência das operações no espaço real.[48]

O pseudopotencial com a separação de Kleinman-Bylander projeta cada componente de harmônica esférica em um único estado da base:

$$V^{KB}_{n-loc,l}(r) = \frac{\left|V^{PS}_{n-loc,l}(r)\phi_l^{PS}(r)\right\rangle\left\langle\phi_l^{PS}(r)V^{PS}_{n-loc,l}(r)\right|}{\left\langle\phi_l^{PS}(r)\left|V^{PS}_{n-loc,l}(r)\right|\phi_l^{PS}(r)\right\rangle}, \qquad (1.62)$$

onde $V^{PS}_{n-loc,l}(r)$ é o termo não local da equação 1.59 e $\phi_l^{PS}(r)$ é a pseudofunção de onda atômica de referência, incluindo a componente de momento angular para a qual o pseudopotencial foi calculado.

Uma substancial diminuição de tempo de cálculo e memória de armazenagem pode ser conseguida utilizando-se a expressão separável não-local da equação anterior.

Substituindo-se o operador de pseudopotencial com o termo separável de Kleinman-Bylander pode ser substituindo na equação 1.59, resultando em

$$V^{PS,KB}_{n-loc,l}(r) = V^{PS}_{local}(r) + \sum_l V^{KB}_{n-loc,l}(r), \qquad (1.63)$$

Kleinman-Bylander[75] sugeriam utilizar a arbitrariedade do pseudopotencial local $V^{PS}_{local}(r)$ para obter um pseudopotencial preciso e transferível. Quando aplicado ao pseudoátomo, este pseudopotencial fornece resultados idênticos ao do pseudopotencial não-local do qual foi obtido, independente da escolha do pseudopotencial local $V^{PS}_{local}(r)$. Entretanto o pseudopotencial de Kleinman-Bylander não produz um resultado idêntico quando aplicado em outros meios atômicos, porque a função de onda não é projetada sobre um conjunto radialmente completo de harmônicos esféricos.

Para pseudopotenciais completamente separáveis, a propriedade fisica básica de que a energia aumenta com o número de nós da função de onda não é necessariamente satisfeita[45,76] e portanto um potencial como o de Bachelet-Hamann-Schluter[56] pode fornecer resultados menos precisos quando utilizado com uma base para os pseudopotenciais separáveis de Kleinman-Bylander podendo resultar no aparecimento de estados fantasmas.

O pseudopotencial utilizado neste trabalho foi obtido por Gonze-Stumpf-Scheffler[45] seguindo o tratamento dado por Kleinman-Bylander[75] para os pseudopotenciais de Bachelet-Hamann-Schluter[56], com os pseudopotenciais separáveis gerados isentos de qualquer estado fantasma. Inicialmente eles realizaram cálculos incluindo os efeitos relativísticos para todos os elétrons do átomo resolvendo a equação de Dirac autoconsistentemente e depois obtiveram os pseudopotenciais de acordo com as soluções obtidas para todos os elétrons destes estados. Um cuidado especial foi tomado com a derivada logarítmica da função de onda e em particular que nenhum estado fantasma ocorresse.[46] O potencial de troca e correlação utilizado segue como obtido por Ceperley-Alder.[43,45,56]

As funções de onda de valência dos estados ocupados foram obtidas utilizando a densidade eletrônica do átomo neutro no estado fundamental e as funções de onda para os estados ocupados ou não ligados foram obtidas para uma configuração iônica conforme aquela proposta por Bachelet-Hamann-Schlüter[56]. O raio de corte utilizado por eles é dado por:

$$r_{c,l} = \frac{r_{máx}}{cc_l} \qquad (1.64)$$

onde $r_{máx}$ é a posição do pico mais externo da funcão de onda de todos os elétrons e cc_l é um parâmetro que se situa entre 1,5 - 2,0 dependendo do momento angular l.

O raio de corte utilizado por Gonze-Stumpf-Scheffler, as vezes difere do proposto acima por BHS justamente para evitar o problema de estados "fantasmas"e melhorar as propriedades de espalhamento do pseudoátomo. [45,76]

1.5 Dinâmica Molecular de Car e Parrinello

A técnica de dinâmica molecular tem se mostrado mais eficiente do que o método convencional de diagonalização de matrizes que determinam os autovalores e autovetores necessários para minimizar o funcional-energia de Kohn-Sham autoconsistentemente.

Os resultados obtidos pelos dois métodos podem ser diretamente comparados em sistemas nos quais a posição dos íons e o tamanho da célula unitária permanecem fixos, porém o tempo computacional e a quantidade de memória exigidas pelo método da dinâmica molecular são significativamente menores do que nos métodos tradicionais.

A essência deste método reside no fato de tratar as funções de onda eletrônicas como variáveis dinâmicas. Resolve-se o problema de autovalores melhorando-se sucessivamente uma função de onda inicial através da integração no tempo de equações diferenciais acopladas, uma para cada orbital, para atingir-se a autoconsistência em contraste às sucessivas diagonalizações da técnica convencional.

Uma vez que os autovalores de energia de Kohn-Sham tenham sido obtidos autoconsistentemente, a energia total pode então ser automaticamente calculada utilizando-se as técnicas de funcional da densidade e pseudopotencial, já relatadas.

Podemos escrever a representação dos estados eletrônicos em termos de um grupo de orbitais ocupados Ψ_1, Ψ_2, Ψ_3,... Ψ_n, e expandir cada orbital em alguma base de ondas planas φ_k :

$$\Psi_i = \sum_k C_k^i \varphi_k \,. \tag{1.65}$$

Podemos definir uma velocidade dos coeficientes como sendo

$$\dot{C}_k^i = \frac{dC_k^i}{dt}, \tag{1.66}$$

e assim escrevemos uma velocidade fictícia para as funções de onda

$$\Psi_i = \sum_k C_k^i \varphi_k \,, \tag{1.67}$$

onde t não é um tempo real, mas uma construção para parametrizar o movimento.

Dada a lagrangeana clássica

$$L = T - V, \tag{1.68}$$

podemos definir uma lagrangeana para o sistema eletrônico como

$$L = \sum_i \mu \langle \dot{\Psi}_i | \dot{\Psi}_i \rangle - E\{[\Psi_i],[R_I],[\alpha_n]\}, \tag{1.69}$$

onde μ é uma massa fictícia, sem siginificado real, associada às funções de onda eletrônicas, E o funcional energia de Kohn-Sham, R_I é a posição do íon I e α_n define o tamanho e forma da célula unitária.

Portanto o termo de energia cinética na lagrangeana clássica é agora representado pela dinâmica fictícia para o grau de liberdade eletrônico e a energia potencial é trocada pelo funcional-energia de Kohn-Sham.

As equações de onda devem estar sujeitas a vínculos de ortogonalidade representados por

$$\sigma_{ij} = \int \Psi_i^*(\mathbf{r})\Psi_j(\mathbf{r})d^3r - \delta_{ij} = \sum_k C_k^{i*} C_k^j - \delta_{ij} = 0. \tag{1.70}$$

Estes vínculos podem ser incorporados à lagrangeana de dinâmica molecular através de multiplicadores de Lagrange transformando a lagrangeana em

$$L = \sum_i \mu \langle \dot{\Psi}_i | \dot{\Psi}_i \rangle - E\{[\Psi_i],[R_I],[\alpha_n]\} + \sum_{i,j} \Lambda_{ij} \left\{ \left[\int \Psi_i^*(\mathbf{r})\Psi_i(\mathbf{r})d^3r \right] - \delta_{ij} \right\}, \tag{1.71}$$

Os multiplicadores de Lagrange Λ_{ij} para $i \neq j$ asseguram que a função de onda permaneça ortonormal.

Estes vínculos resultam em forças sobre os coeficientes. A força sobre um coeficiente C^i_k deve ser da forma

$$F_{ik}^i = -\Lambda_{ij} \frac{\partial L}{\partial C_k^i}. \tag{1.72}$$

As equações de movimento para os estados eletrônicos são obtidas das equações de movimento de Lagrange

$$\frac{d}{dt}\left[\frac{\partial L}{\partial \dot{\Psi}_i^*}\right] = \frac{\partial L}{\partial \Psi_i^*}. \tag{1.73}$$

Combinando os vínculos de força, equação 1.72, com as equações de Lagrange, equação 1.73 podemos ober as equações de movimento

$$\mu \ddot{\Psi}_i = -H\Psi_i + \sum_j \Lambda_{ij}\Psi_j \ , \tag{1.74}$$

ou seja,

$$\mu \ddot{C}_k^i = -\frac{\partial E}{\partial \mathrm{C}_\mathrm{k}^\mathrm{i}} - \sum_j \Lambda_{ij} \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial C_k^i} \tag{1.75}$$

e após calcular as derivadas de σ_{ij} obtemos

$$\mu \ddot{C}_k^i = -\frac{\partial E}{\partial \mathrm{C}_\mathrm{k}^\mathrm{i}} - \sum_j \Lambda'_{ij} C_k^i \ , \tag{1.76}$$

onde

$$\Lambda'_{ij} = \begin{cases} \Lambda_{ij}, & \text{para } i \neq j, \\ 2\,\mathrm{Re}\,\Lambda_{ij}, & \text{para } i = j. \end{cases} \tag{1.77}$$

Portanto, na equação 1.74 H é o hamiltoniano de Kohn-Sham. O termo de força $-(H\Psi_i)$ é o gradiente do funcional energia de Kohn-Sham para o ponto no espaço de Hilbert que corresponde à função de onda Ψ_i à qual se somam forças $\Lambda_{ij}\Psi_i$ para a força $-(H\Psi_i)$. Através dos muliplicadores de Lagrange, as forças asseguram que as funções de onda eletrônicas permanecem ortogonais enquanto se propagam ao longo das trajetórias dadas pelo processo de dinâmica molecular.

A ortogonalidade deve ser garantida a todo instante e também a energia total deveria ser conservada para o grau de liberdade eletrônico em um sistema de íons fixos.

Para garantir estas propriedades, o valor dos multiplicadores de Lagrange devem variar continuamente com o tempo e para a implementação desta dinâmica molecular, haveria a necessidade de que os multiplicadores de Lagrange fossem calculados em passos de tempo infinitamente pequenos.

Para que o cálculo seja possível de ser implementado, os multiplicadores de Lagrange são considerados constantes entre cada passo temporal e desta forma, as funções de onda não serão mais exatamente ortogonais no final de cada passo necessitando-se assim de um passo de ortonormalização em separado para o cálculo.

Desta forma é possível remover os vínculos de ortogonalidade e utilizar uma equação de movimento parcialmente vinculada.

Os vínculos de ortogonalidade são impostos depois da equação de movimento ter sido integrada e os multiplicadores de Lagrange para os vínculos de normalização Λ_{ij} são aproximados ao valor exato de energia λ_i em um dado estado Ψ_i onde

$$\lambda_i = \langle \Psi_i | H | \Psi_i \rangle. \tag{1.78}$$

Isto simplifica nossa equação de movimento para a forma

$$\mu \ddot{\Psi}_i = -[H - \lambda_i]\Psi_i . \tag{1.79}$$

Realizando-se o produto escalar por Ψ_i, obtemos:

$$\mu \langle \dot{\Psi}_i | \dot{\Psi}_i \rangle = -\langle \Psi_i | H | \Psi_i \rangle + \lambda_i \langle \Psi_i | \Psi_i \rangle \tag{1.80}$$

ou seja, a aceleração de um estado eletrônico é sempre ortogonal àquele estado , o que é uma condição necessária para se manter a normalização e a aceleração torna-se zero quando a função de onda Ψ_i possui um autoestado exato:

$$\mu \ddot{\Psi}_i = -H\Psi_i + \lambda_i \Psi_i = -\lambda_i \Psi_i + \lambda_i \Psi_i = 0 \tag{1.81}$$

portanto: $\ddot{\Psi}_i = 0$

Uma vez que a aceleração dos coeficientes foi obtida, as equações de movimento para um estado da base de ondas planas deve ser integrada.

No esquema proposto por Car e Parrinello[47,65] utiliza-se o algorítmo de Verlet[77] para realizar a integração temporal das equações de movimento que será descrita a seguir.

Após integrar as equações de movimento parcialmente vinculadas para os coeficientes de toda a base para cada estado eletrônico, as funções de onda não serão completamente ortogonais. Car e Parrinello utilizaram a seguinte técnica iterativa para ortogonalizar a função de onda obtendo um novo conjunto de funções Ψ'_i de um conjunto normalizado de funções de onda Ψ_i:

$$\Psi_i' = \Psi_i - \frac{1}{2}\sum_{j \neq i} \langle \Psi_j | \Psi_i \rangle \Psi_j \tag{1.82}$$

A precisão da ortogonalidade da função de onda pode ser aumentada por repetidas aplicações deste algorítmo.

Quando aplicado para ortogonalizar duas funções de onda, estas tornam-se exatamente ortogonais depois de uma única aplicação, porém aplicando-o novamente para ortogonalizar cada uma das duas novas funções de onda para uma terceira, acarretará uma não ortogonalização entre as duas funções anteriores.

O número de interações que o algorítmo requer para ortogonalizar um conjunto de funções de onda para uma particular precisão, aumenta com o número de funções de onda e com o grau de não ortogonalidade inicial.

Até o momento tem-se considerado apenas a relaxação eletrônica para o estado fundamental enquanto as posições iônicas, o tamanho e a forma da célula unitária têm sido mantidos fixos.

Uma vez que a relaxação da estrutura deve possuir mais um grau de liberdade relacionado com a variação da posição iônica para obter-se uma configuração de maior equilíbrio, novas características serão necessárias para incluir esta relaxação iônica no método baseado na dinâmica molecular.

As posições dos íons e as coordenadas que definem o tamanho e a forma da célula unitária podem ser incluídas como variáveis dinâmicas na lagrangeana de dinâmica molecular, resultando uma nova lagrangeana usualmente referida como lagrangeana de Car e Parrinello, como segue:

$$L = \sum_i \mu \langle \dot{\Psi}_i | \dot{\Psi}_i \rangle + \sum_I \frac{1}{2} M_I R_I^2 + \sum_v \frac{1}{2} \beta \alpha \mathrm{v}^2 - E\{[\Psi_i],[R_I][\alpha_v]\} \qquad (1.83)$$

onde M_I é a massa do íon I e β é a massa fictícia associada com a dinâmica de coordenadas que define a célula unitária $\{\alpha_v\}$.

Dois novos conjuntos de equação de movimento podem ser obtidos da lagrangeana da equação 1.82. Para a posição dos íons, temos:

$$M_I \ddot{R}_I = -\frac{\partial E}{\partial R_I} \qquad (1.84)$$

a qual relaciona a posição dos íons e as forças agindo sobre eles.

O segundo conjunto de equações é destinado às coordenadas da célula unitária:

$$\beta \ddot{\alpha}_v = -\frac{\partial E}{\partial \alpha_v} \qquad (1.85)$$

Estas equações determinam a razão da aceleração dos comprimentos dos vetores da rede sobre a célula unitária e ainda relacionam as acelerações dos ângulos entre os vetores da rede sobre a célula unitária.

As equações de movimento para o grau de liberdade associado com a dinâmica dos íons e da célula unitária pode ser integrada ao mesmo tempo que as equações de movimento para os estados eletrônicos podendo fornecer um método para realizar uma simulação dinâmica "ab-initio" do sistema iônico.

Uma relaxação do sistema iônico pode ser realizada utilizando-se estas equações de movimento, simplesmente removendo a energia cinética do sistema eletrônico, do sistema iônico e o movimento da célula unitária. A energia total do sistema será minimizada com respeito a todos estes graus de liberdade e a configuração iônica terá chegado a um mínimo local de energia.

As equações de movimento simplificadas dadas pela equação 1.79 devem ser integradas após o cálculo da aceleração dos coeficientes das ondas planas para as funções de onda eletrônicas.

Car e Parrinello[47,65] utilizaram o algorítimo proposto por Verlet[77] para integrar as equações de movimento.

O algorítmo de Verlet é obtido da equação diferencial de segunda ordem, discretizando a segunda derivada da função de onda fornecendo-nos o valor para um dado estado eletrônico $\Psi_i(t + \Delta t)$:

$$\Psi_i(t + \Delta t) = -\Psi_i(t - \Delta t) + 2\Psi_i(t) + (\Delta t)^2 \ddot{\Psi}_i(t) \qquad (1.86)$$

Δt é o intervalo de tempo (o passo de integração) e $\Psi_i(t - \Delta t)$ a função de onda para o estado i no último intervalo de tempo, onde $\Psi_i(t)$ e $\Psi_i(t - \Delta t)$ são supostas ortonormais.

Substituindo a equação 1.86 na equação 1.79, obtemos o seguinte resultado:

$$\Psi_i(t + \Delta t) = 2\Psi_i(t) - \Psi_i(t - \Delta t) + \frac{\Delta t^2}{\mu}\left[H - \lambda_i\right]\Psi_i(t) \qquad (1.87)$$

um parâmetro geral utilizado para verificar a eficiência de algorítmos como este seria a rapidez com que ele converge para um estado de mínima energia.

Em um dado problema, normalmente gasta-se uma certa quantidade de tempo real para atingir a convergência e o esforço computacional é determinado pelo passo de tempo Δt.

Pode ser mostrado que o maior intervalo Δt que ainda permite uma estabilidade está relacionado com a diferença entre o maior e o menor autovalor do sistema.

Se Ψ_i é uma função próxima de um autoestado de menor energia E_0, podemos expandi-lo como:

$$\Psi_i = \mathrm{E}_0 + \sum_n \delta_n(t)\mathrm{E}_n \tag{1.88}$$

sendo δ_n os coeficientes infinitesimais.

Substituindo a equação 1.88 na equação 1.87, obtemos em termos dos coeficientes uma primeira ordem emδ_n :

$$\delta_n(\Delta t) = 2\delta_n(0) - \delta_n(-\Delta t) - \frac{\Delta t^2}{\mu}\left[\varepsilon_n - \varepsilon_0\right]\delta_n(0). \tag{1.89}$$

Em uma análise padrão de estabilidade realizada por Mathews e Walker,[78] um fator g é introduzido para cada passo de tempo, estabelecendo uma relação

$$\delta_n(n\Delta t) = g\delta_n[(n-1)\Delta t], \tag{1.90}$$

e substituindo esta equação na anterior, vem:

$$g^2 - 2g + 1 + \frac{(\Delta t)^2}{\mu}\left[\varepsilon_n - \varepsilon_0\right]g = 0. \tag{1.91}$$

A parte real de g pode tornar-se maior que 1, se

$$\Delta t > \sqrt{\frac{4\mu}{\varepsilon_n - \varepsilon_0}}. \tag{1.92}$$

Assim, o maior passo admissível para que haja estabilidade nos cálculos, será dado por

$$\Delta t \approx \sqrt{\frac{4\mu}{\varepsilon_{máx} - \varepsilon_0}}, \tag{1.93}$$

sendo $\varepsilon_{máx}$ o maior autovalor permitido para o problema.

Retomando a minimização do funcional da energia, lembramos que dificuldades podem surgir quando o hamiltoniano do sistema muda de iteração para iteração devido à mudança do potencial.

Assim, existe um número muito grande de hamiltonianos de Kohn-Sham possuindo cada um, um conjunto diferente de autovalores.

Um destes conjuntos de autovalores, o conjunto gerado pelo hamiltoniano autoconsistente, minimiza o funcional-energia de Kohn-Sham, porém a busca desta energia mínima pode ser prolongada com a ocorrência de instabilidades devido à esta procura indireta pelo hamiltoniano de Kohn-Sham autoconsistente.

Como normalmente o funcional-energia de Kohn-Sham possui uma única energia mínima bem definida, estas instabilidades podem ser evitadas utilizando-se um método direto para a minimização do funcional-energia.

O método "steepest descent"[79] utilizado neste trabalho pode auxiliar a localizar o mínimo de uma função $f(x)$, onde x é um vetor no espaço multidimensional e é suposto que a função $f(x)$ possui um único mínimo. Se a função possui vários mínimos, este método permite apenas localizar o mínimo em um superfície de potencial adjacente ao inicial de amostragem.

Na ausência de qualquer informação sobre a função $f(x)$, a direção ótima para mover, que minimiza a função partindo do ponto x^l, é dada por:

$$g^l = \left.\frac{\partial f}{\partial x}\right|_{x=x^l} . \qquad (1.94)$$

Será suposto que a direção do vetor g^l para o ponto x^l pode ser obtida do negativo de um operador gradiente G agindo sobre o vetor x^l,

$$g^l = -Gx^l . \qquad (1.95)$$

Para reduzir o valor da função $f(x)$ dever-se-ia mover do ponto x^l na direção do caminho apontado pelo vetor g^l, para o ponto $(x^l + b^l g^l)$, onde a função possui um mínimo. Isto pode ser feito, verificando a função $f(x)$ para um número de pontos ao longo da reta $x^l + b^l g^l$ a fim de determinar-se o valor de b para o qual função $f(x^l + b^l g^l)$ possui um mínimo.

Alternativamente, se o operador gradiente G é conhecido, o valor mínimo da função ao longo da reta $x^l + b^l g^l$ pode ser encontrado localizando o ponto onde o gradiente da função é ortogonal à direção de procura do mínimo, ou seja:

$$g^l \cdot G(x^l + b^l g^l) = 0 \qquad (1.96)$$

O processo descrito até aqui minimiza somente o valor da função ao longo de uma linha particular no espaço multidimensional.

Para obter o mínimo absoluto da função $f(x)$ deve-se realizar uma nova minimização, onde o vetor $x^l + b^l g^l$ deve ser usado como um vetor inicial para o próximo processo de minimização sendo convenientemente denominado de x^m onde o índice m designa o número da iteração para o processo de minimização.

Os passos descritos acima podem ser repetidos para gerar uma série de vetores x^m para os quais o valor da função $f(x)$ diminui para cada iteração de forma que $f(x^p) < f(x^k)$ para $p > k$ reduzindo o valor da função $f(x)$ a cada iteração, movendo o vetor x^m em direção ao vetor que minimize a função.

O procedimento de Car e Parrinello descrito acima, foi então por nós utilizado, para determinar as configurações de equilíbrio de estruturas de superfície, de modo a analisarmos suas propriedades estruturais e eletrônicas.

2. Geometria e Convergência

Para simular a adsorção de Te nas superfícies GaAs(001) e InAs(001) consideramos a técnica proposta por Schlüter, Chelikowsky e colaboradores[49] construindo uma super-célula ortorrômbica composta de seis planos de substrato III-V, cobertura de uma monocamada de Te e uma região de vácuo equivalente a seis planos inter-atômicos, conforme ilustram as figuras 2.1, 2.2 e 2.3 para uma célula unitária 1x1. O substrato tem cátions (Ga ou In) na face em que são adsorvidos os átomos de Te (ou As) nos sítios que seriam ocupados por As na seqüência de um crescimento epitaxial III-V. A face oposta com ânions (As) têm suas ligações pendentes completadas com átomos de hidrôgenio, que apenas saturam estas ligações não interferindo com a estrutura de superfície da outra face. Neste esquema é retida a periodicidade perpendicular à superfície em estudo, ou seja, mantemos a periodicidade de Bloch ao longo da direção de crescimento, direção (001) em nossos estudos.

Consideramos as periodicidades planares: 1x1, 1x2, 2x1 e 2x2 e, para cada periodicidade, realizamos cálculos com várias concentrações de Te em uma atmosfera rica de As, a exemplo dos processos de crescimento epitaxial.[28,35]

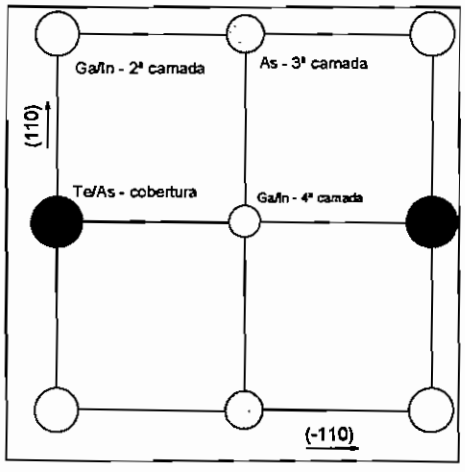

Figura 2.1 célula 1x1 - vista de topo

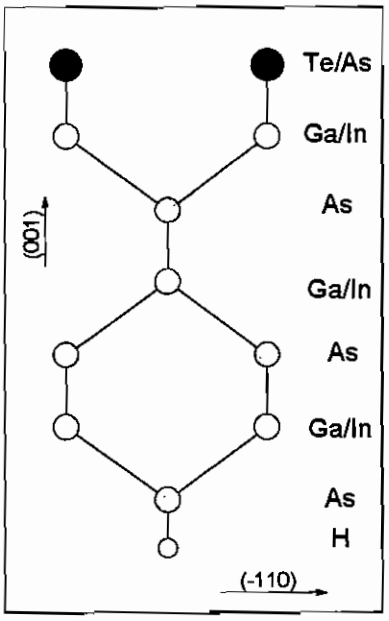

Figura 2.2 célula 1x1 - vista lateral

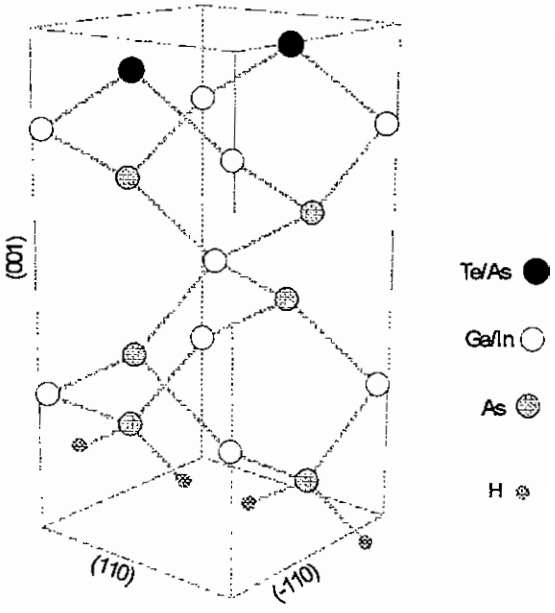

Figura 2.3 célula unitária 1x1

Nas figuras 2.1, 2.2 apresentamos as vistas de topo (plano xy) e lateral (plano yz), onde observamos os átomos de uma célula com periodicidade planar 1x1, posicionados relativamente aos vetores primitivos de translação e na figura 2.3 temos uma perspectiva em três dimensões da célula.

Observando as figuras, devemos considerar as perturbações que os átomos da superfície causam nos planos atômicos logo abaixo da superfície e na face inferior. Para evitar a interação dos átomos da superfície com a face inferior empregamos a proposta de Neugebauer e Scheffler[48] onde introduzimos um plano de cargas no centro da região de vácuo, região superior da supercélula.

A proposta baseia-se no tratamento de um campo elétrico externo introduzido de forma a compensar o campo eletrostático induzido na super-célula. Inicialmente investigam-se as modificações da energia total e forças devido à introdução do campo

$$\mathbf{E}(r) = -\nabla\phi^{ext}(r), \tag{2.1}$$

sendo $\phi^{ext}(r)$, o potencial eletrostático externo. Define-se a mudança no hamiltoniano de Kohn-Sham como:

$$\Delta h = \phi^{ext}(r) - \phi^{0} \tag{2.2}$$

onde a constante ϕ^{0} descreve a interação do potencial eletrostático externo $\phi^{ext}(r)$, com os pseudopotenciais iônicos

$$\phi^{0} = \frac{\sum_j Z_j\, \phi^{ext}(R_j)}{\sum_j Z_j}, \tag{2.3}$$

onde Z_j refere-se à valência do j-ésimo pseudopotencial iônico e ϕ^{ext} é devido ao campo eletrostático externo que se origina na superfície sendo constante sobre o alcance do raio do caroço atômico. É conveniente incluir a interação do campo gerado pelos íons no hamiltoniano de Kohn-Sham sem modificar a energia de interação entre os íons. A parte adicional no hamiltoniano muda o funcional energia livre,

$$F(n) = T[n] + E^{el-el}[n] + \int V^{ion} n(\mathbf{r}) dr^3 + E^{ion-ion}[n] - T^{el} S^{el}, \tag{2.4}$$

para

$$F''[n] = F[n] + \Delta E[n(\mathbf{r})], \tag{2.5}$$

onde $T[n]$ é a energia cinética, $E^{el-el}[n]$ a energia de interação elétron-elétron e $E^{ion-ion}[n]$ a energia de interação íon-íon. V^{ion} é o pseudopotencial iônico e $\Delta E[n(\mathbf{r})]$ é dado pela equação

$$\Delta E[n(\mathbf{r})] = \int \Delta h(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) dr^3 = \int \phi^{ext}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) dr^3 - \sum_k Z_k \, \phi^{ext}(\mathbf{R}_k). \tag{2.6}$$

A força atuando no j-ésimo núcleo será, então;

$$F_j[n] = -\frac{\partial F''}{\partial \mathbf{R}_j} = -\int \frac{\partial F''}{\partial n} \cdot \frac{\partial n}{\partial \mathbf{R}_j} dr^3 - \int \frac{\partial V^{ion}}{\partial R_j} n(\mathbf{r}) dr^3 - \frac{\partial E^{ion-ion}}{\partial \mathbf{R}_j} + \Delta F_j, \tag{2.7}$$

com

$$\Delta F_j[n] = -\frac{\partial \Delta E}{\partial \mathbf{R}_j} = -\sum_k Z_k \frac{\partial \phi^{ext}(\mathbf{R}_k)}{\partial \mathbf{R}_j} = -Z_j \, \mathrm{E}(\mathbf{R}_j), \tag{2.8}$$

que é a força atuante na carga Z_j devido ao campo E. A primeira parte de $F_j(n)$ na equação 2.7 anula-se para a densidade de carga autoconsistente n, desde que $F''[n]$ seja mínimo.

Com este método podemos contornar o problema mencionado de indução de dipolos criados nos átomos adsorvidos bem como a influência de campos externos que sejam relevantes como por exemplo dos eletrodos empregados em "Scanning Tunneling Microscopy" (STM), técnica utilizada para caracterizar superfícies.

Para calcular a correção do dipolo na superfície adsorvida consideremos a super-célula dada pelos vetores $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$ (paralelos à superfície) e $\mathbf{a}_3$ que é perpendicular à superfície (paralelo so eixo z). Temos a área da superfície dada por $|\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2|$ e o volume $\Omega = \mathbf{a}_1 \cdot |\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3|$ com a densidade de carga média dada por

$$n(z) = \frac{1}{A} \int_A n(x, y, z) dx dy. \tag{2.9}$$

O valor de z onde a densidade média é mínima na superfície é denominado z_0 e fica na região de vácuo. O momento de dipolo μ por área A da super-célula é então dado por

$$\mu = \int n(z)dz - \sum_j Z_j\, z_j\,, \qquad (2.10)$$

e a integral é efetuada no intervalo $z_0 + a_3 \geq z \geq z_0$ e z_j é a componente z de R_j no eixo z. Este momento de dipolo é compensado por uma camada de dipolo colocada em z_0 paralelo à superfície e dada por um potencial eletrostático

$$\phi^{ext}(r) = -\frac{4\pi\mu}{\Omega}\left[z - a_3\theta(z_0 - z)\right], \qquad (2.11)$$

sendo θ a cobertura (em nossos cálculos $0 \leq \theta_{Te} \leq 1$) e z variando no intervalo de 0 a a_3.

O potencial ϕ^{ext} corresponde ao campo elétrico homogêneo

$$E = \frac{\mu}{4\pi\Omega} \qquad (2.12)$$

paralelo ao eixo z. Desta forma, a mudança na energia total será

$$\Delta E = -\mu E, \qquad (2.13)$$

que é a energia de interação do dipolo com um campo eletrostático E.

Nos cálculos, o funcional que foi minimizado em relação a densidade $n(\mathbf{r})$ não é a energia total $E[n]$ e sim a energia livre[48]

$$F[n] = E[n] - T^{el}S^{el} \qquad (2.14)$$

com a entropia:

$$S^{el} = -2k_B \sum_i \{f_i \ln f_i + (1 - f_i)\ln(1 - f_i)\} - S_0\,. \qquad (2.15)$$

Aqui k_B é a constante de Boltzmann e $f_i = f(\varepsilon_i, T^{el})$ o número de ocupação do i-ésimo estado, e S_0 é escolhida de tal forma que a entropia S^{el} anula-se para $T^{el} = 0K$.

Com os cálculos obtemos além da configuração de equilíbrio na superfície e camadas adjacentes, a energia total para a super-célula relaxada correspondente às energias

devido aos deslocamentos atômicos e também as transferências de cargas (energia química), envolvidas em cada etapa de cálculo.

No mapeamento da função de onda na zona de Brillouin, para se determinar a densidade de carga, empregamos um conjunto de 4 pontos especiais de Chadi, Cohen [46] para a célula com periodicidade planar 2x2, duplicando o número de pontos para as células com periodicidade 1x2 e 2x1, e novamente duplicando este número nas reconstruções 1x1 (totalizando 16 pontos especiais).

Precedendo ao cálculo com a geometria e detalhes de cálculo apresentados, determinamos o parâmetro de rede dos substratos GaAs e InAs, correspondentes à energia mínima, e os seus respectivos módulos de compressibilidade. No cálculo com o GaAs e InAs empregamos uma célula unitária formada por dois átomos, correspondendo a uma estrutura "zinc-blende" do "bulk". Pesquisamos a energia total em função do parâmetro de rede, em torno do valor experimental, determinando aquele com menor energia total considerando a expansão em ondas planas para as energias de corte de 12, 15, 18 e 22 Ry.

O módulo de compressibilidade (B), que é uma medida da rigidez de um cristal, é definido como

$$B = -V\frac{dp}{dV}, \tag{2.16}$$

onde V é o volume do cristal e p é a pressão aplicada. À temperatura zero absoluto, que corresponde às condições em que os cálculos são realizados, podemos utilizar a identidade

$$dU = -pdV, \tag{2.17}$$

que relaciona a variação da energia total (dU) com uma dada variação de colume (dV). Desta forma, o módulo de compressibilidade pode ser dado por

$$B = V\frac{d^2U}{dV^2}, \tag{2.18}$$

que pode ser obtido a partir das curvas de energia total em função do parâmetro de rede do material. Apresentamos na tabela 2.1 os parâmetros de rede obtidos da posição de mínimo da energia total em cada uma das expansões (12, 15, 18 e 22 Ry) e os respectivos módulos de compressibilidade (B).

Tabela 2.1 Parâmetro de rede e módulo de compressibilidade

Energia de corte		12Ry	15Ry	18Ry	22Ry	exper[80]
GaAs	param.(Å)	5.581	5.563	5.563	5.557	5.653
	B (Mbar)	0.719	0.778	0.771	0.781	0.769
InAs	param (Å)	5.867	5.864	5.861	5.853	6.058
	B (Mbar)	0.730	0.721	0.729	0.742	0.600

Os cálculos apresentaram boa convergência para os valores do parâmetro de rede e o módulo de compressibilidade, para os diferentes valores de energia de corte. Para os cálculos adotamos a energia de corte de 12 Ry na expansão de ondas planas, apresentando os parâmetros de rede: 5.581Å no GaAs e 5.867Å para o InAs com uma diferença de 1,3% e 3,1%, respectivamente, em relação aos valores experimentais.

3. Resultados e Análise

Passamos a apresentação e análise dos resultados obtidos. Iniciamos com algumas considerações sobre os padrões ou tendências observadas nas estruturas atômicas de superfícies.

Em termos de padrões, verificamos os princípios sugeridos por C. B. Duke,[4,5,10] resumidos em:

- a redução da energia de superfície pela relaxação atômica ;
- a reconstrução de uma superfície reduzindo a energia pela formação de novas ligações (dímeros e hetero-dímeros);
- as relaxações ou reconstruções obedeceram a uma contagem simples com os elétrons distribuídos pelas ligações tetra-coordenadas (III + V).

Procuramos caracterizar a adsorção do Te verificando a geometria e propriedades eletrônicas com diferentes concentrações (θ_{Te}) de Te adsorvidos na superfície considerando uma atmosfera rica em As. Variando a periodicidade planar, estudamos as superfícies:

- GaAs(001) : Te - 1x1 e InAs(001) : Te - 1x1, com θ_{Te} = 0 e 1;
- GaAs(001) : Te - 1x2 e InAs(001) : Te - 1x2, com θ_{Te} = 0, 1/2 e 1;
- GaAs(001) : Te - 2x1 e InAs(001) : Te - 2x1 nas três concentrações e
- GaAs(001) : Te - 2x2 e InAs(001) : Te - 2x2, com θ_{Te} = 0, 1/4, 1/2, 3/4 e 1.

As concentrações θ_{Te} = 0 correspondem a adsorção de uma monocamada de átomos de As.

Como relataremos a seguir, observamos que muitas configurações, partindo das posições atômicas iniciais nos sítios "zinc-blende" ou deslocados, relaxaram suas posições ao longo da direção de crescimento mantendo a periodicidade planar com os átomos retornando (ou mantendo) às posições "zinc-blende". Para algumas configurações verificamos a formação de dímeros e também a ligação entre As - Te tão intensamente modificada das posições iniciais que podemos classificar como um hetero-dímero cuja formação estabilizou a superfície.

O critério de convergência estava baseado em parâmetros como a convergência eletrônica da ordem de 10^{-4} eV e as forças interatômicas que deveriam ser inferiores a 5meV/Å para que a estrutura fosse considerada em convergência estrutural e eletrônica. Após a convergência calculamos as faixas de energia em pontos de alta simetria ao longo da zona de Brillouin. As curvas de dispersão calculadas são então apresentadas sobrepostas às faixas de energia do material puro ("bulk"), calculado para uma célula com a mesma periodicidade planar. Finalmente, identificamos cada nível de energia associado à superfície através de gráficos de densidade eletrônica.

3.1 Superfícies com periodicidade 1x1

Para as superfícies GaAs(001) - 1x1 e InAs(001) - 1x1 estudamos a adsorção de uma monocamada de Te em comparação com uma monocamada de As sobre a superfície terminada em Ga (ou In). Na simulação das estruturas observamos que os átomos relaxam apenas ao longo da direção de crescimento, sendo mais notável na superfície com Te, onde os átomos "flutuam" sobre o substrato enquanto os átomos abaixo relaxam na direção do substrato. A análise da estrutura eletrônica nos indicou que as estruturas apresentam um caráter metálico sendo mais favorável a adsorção do As do que a adsorção do Te nos dois substratos.

3.1.1 Análise estrutural e energias de adsorção

Apresentando primeiramente os resultados estruturais temos nas figuras 3.1.1, 3.1.2 e 3.1.3 as superfícies relaxadas sobre o GaAs enquanto a tabela 3.1.1 apresenta as relaxações verificadas ao longo da direção de crescimento, ou seja os deslocamentos interplanares Δz.

Iniciamos com a superfície livre de cobertura, ou superfície terminada em Ga, mostrada na figura 3.1.1 com as vistas laterais da superfície relaxada nos planos (110) x (001) e (-110) x (001). Na figura, anotamos também as distâncias inter-atômicas horizontal, mantida em 3,95Å entre os sítios "zinc-blende", e vertical entre a 4ª e 5ª camadas mantidas fixas durante o cálculo. Os deslocamentos ocorridos até a 3ª camada relaxada representaram uma variação nos comprimentos de ligação entre Ga_superf-As_2ªcam de 3,1%, entre As_2ªcam-Ga_3ªcam de 0,2% e Ga_3ªcam-As_4ªcam de 0,4% quando comparados com o comprimento "zinc-blende" inicial de 2,42Å.

Tabela 3.1.1 deslocamentos interplanares: GaAs(001): Te - 1x1

concentração (θ_{Te})	livre	0	1
Δz_cobert	0,10Å	-0,01Å	0,26Å
Δz_2ª cam	-0.03Å	0.02Å	0
Δz_3ª cam	-0.02Å	-0.01Å	-0,01Å
Δz_4ª cam	-	0.01Å	-0.01Å

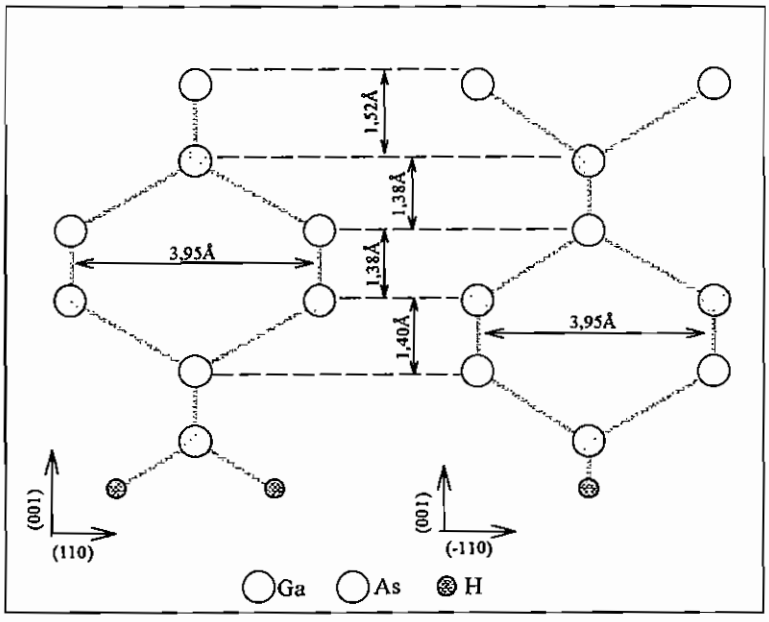

Figura 3.1.1 GaAs(001):Ga-1x1 vistas laterais

Considerando em seguida a superfície coberta com uma monocamada de As (θ_{Te}=0), (vide figura 3.1.2 e tabela 3.1.1) verificamos que o As da superfície relaxou na direção do substrato diminuindo o comprimento de ligação com o Ga da 2ª camada que por sua vez eleva-se. Da mesma forma , entre os 3° e 4° planos mais internos, ou ligação As-Ga, também ocorre uma aproximação com a redução em 0,02Å na distância inter-planar. Com a relaxação os comprimentos de ligação foram reduzidos em 0,7% e 0,4% nos planos que se aproximaram. Vale ainda salientar que o estreitamento dessas ligações implicou em um pequeno distanciamento entre as camadas As-Ga mais externas e as internas.

Considerando a compressão exercida nas camadas inferiores, podemos observar que a monocamada de Te "flutua" para minimizar a energia de superfície. Nossos cálculos apresentam muito boa concordância com os efetuados por Ohno,[46] com valor para a ligação Te-Ga de 2,56Å.

Observando a superfície coberta com uma monocamada de Te (θ_{Te} = 1), vide figura 3.1.3 e tabela 3.1.1, temos uma relaxação semelhante à da superfície livre de coberturas. Nos deslocamentos dos átomos de superfície, observamos que as configurações com Ga e Te apresentaram maiores deslocamentos enquanto o As relaxou na direção do substrato. Os átomos de Te elevaram-se atingindo uma distância interplanar de 1,65Å sobre GaAs com comprimento de ligação Te-Ga de 2,57Å, correspondente a uma modificação nos

comprimentos de ligação iniciais de 6,6%. Nos átomos abaixo da superfície a variação dos comprimentos de ligação correponderam a 0,2% em relação aos iniciais.

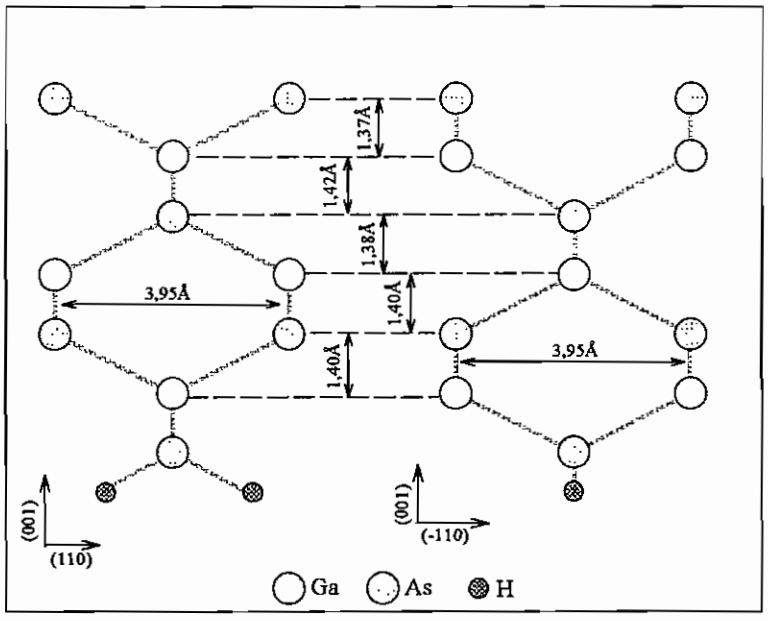

Figura 3.1.2 GaAs(001):As-1x1 vistas laterais

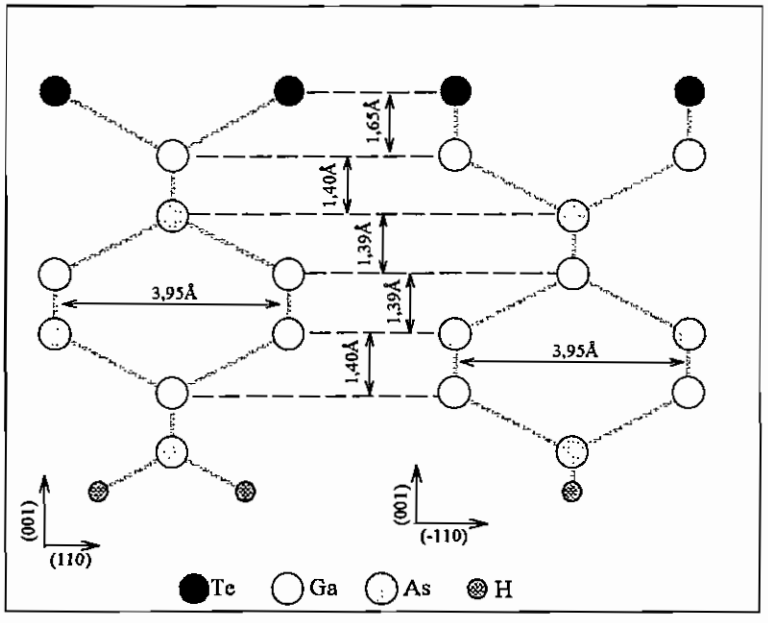

Figura 3.1.3 GaAs(001):Te - 1x1 vistas laterais

Outro parâmetro estrutural observado é o ângulo formado pela ligação Ga-Te-Ga, com o Te no vértice do triângulo, na posição ""zinc-blende"" inicial este ângulo é de 109,3°, passando para 100,1° após a relaxação. Este ângulo favorece uma ligação mais próxima da ligação piramidal ou tipo sp^3 . Verificando o ângulo da ligação As-Ga para a superfície terminada em As (ligação Ga-As-Ga com As no vértice do triângulo), tivemos um valor final de 110,6° com uma ligação tipo s^2p^2, ou seja, um aumento de 1,3° em relação à posição "zinc-blende" que nos apresenta uma ligação mais planar que a verificada para o Te.

As relaxações das superfícies sobre o InAs(001) apresentaram resultados semelhantes quando comparamos as três coberturas, o Te apresenta a maior relaxação "flutuando" sobre o substrato, e a superfície livre, terminada em In , também tem deslocamentos mais intensos que a superfície terminada em As. Os resultados obtidos para estas superfícies são apresentados na tabela 3.1.2.

Tabela 3.1.2 deslocamentos interplanares: InAs(001) : Te -1x1

concentração (θ_{Te})	livre	0	1
Δz_cobert	0,09Å	0	0,29Å
Δz_2ª cam	-0.02Å	0.01Å	0,02Å
Δz_3ª cam	-0.02Å	-0.01Å	0,01Å
Δz_4ª cam	-	0.01Å	0

Observando a figura 3.1.4 temos a superfície livre de cobertura, terminada em In, onde verificamos a célula relaxada. Os deslocamentos, anotados na tabela 3.1.2 corresponderam a uma alteração de 2,5% nos comprimentos de ligação In_superf - As_2ªcam que tem um valor inicial de 2,54 Å nos sítios "zincblend". Com a relaxação em direção ao substrato da 2ª e 3ª camadas anotamos somente uma redução de 0,4% dos comprimentos de ligação do In_3ªcam - As_4ªcam.

Para a superfície terminada em As, os deslocamentos também levaram a uma redução das ligações As - In entre planos: 1° / 2° e 3° / 4°, vide figura 3.1.5. Na tabela 3.1.2 anotamos deslocamentos apenas nas camadas abaixo da superfície que corresponderam a

uma redução de 0,3% e 0,4% nos comprimentos de ligação entre In-As, respectivamente 1°/2° e 3°/4° planos atômicos.

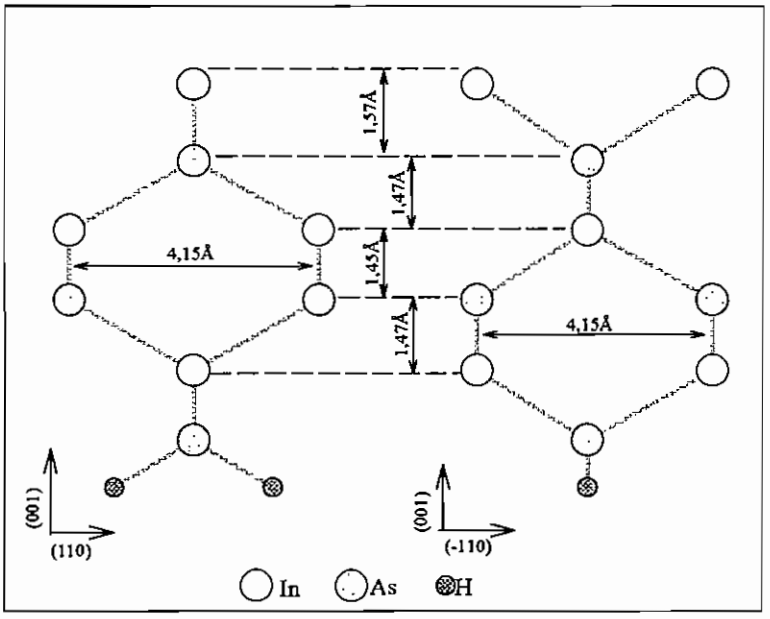

Figura 3.1.4 InAs(001):In - 1x1 vistas laterais

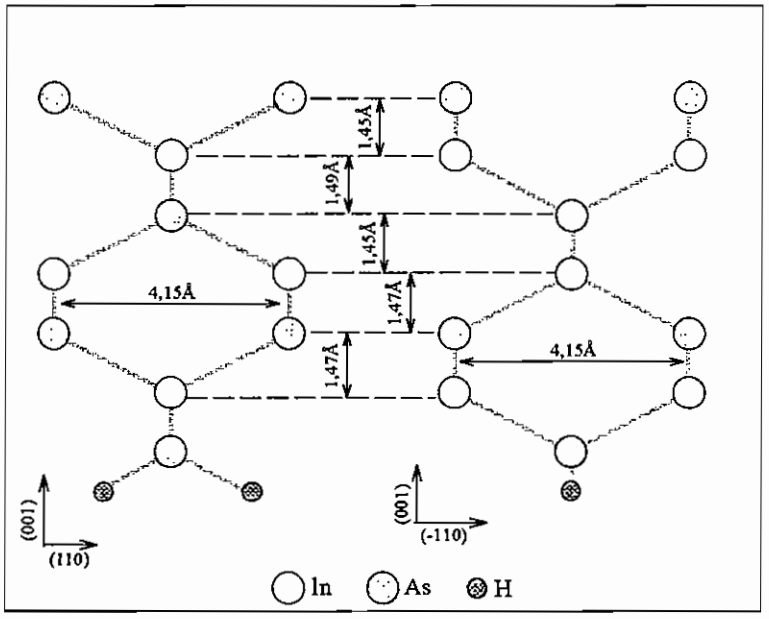

Figura 3.1.5 InAs(001):As-1x1 vistas laterais

Finalmente para a superfície coberta com uma monocamada de Te (figura 3.1.6 e tabela 3.1.2), a ligação Te - In teve um aumento de 6,3% em seu comprimento inicial, representando a "flutuação" do Te sobre o plano de In.

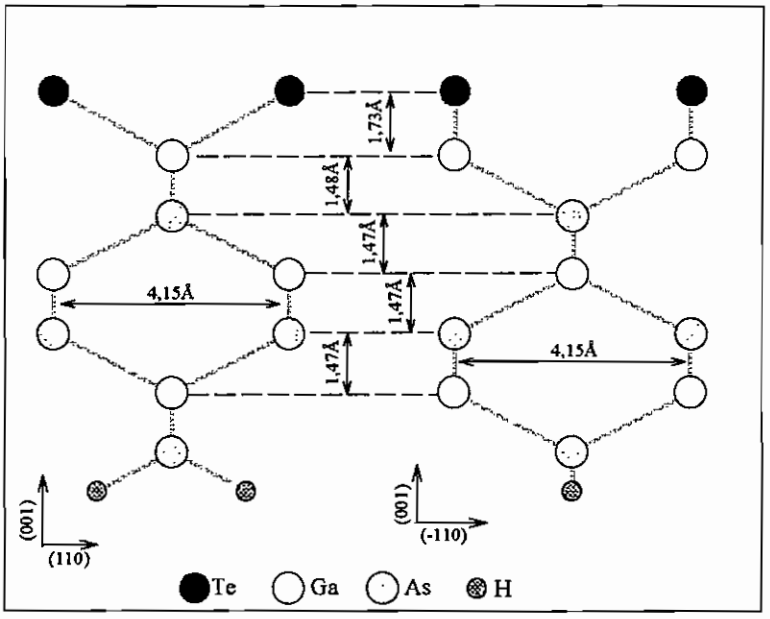

Figura 3.1.6 InAs(001):Te - 1x1 vistas laterais

Observando os ângulos formados pelo átomo da superfície nas ligações com a 2ª camada (In-As-In e In-Te-In), obtivemos: 110,0° para a ligação In-As-In portanto tipo s^2p^2 mais planar, e 100,4° para a ligação In-Te-In mais próxima da ligação piramidal ou tipo sp^3; correspondendo às relaxações do As na direção do substrato e do Te "flutuando" sobre este. Comparando com os resultados sobre o substrato GaAs(001), verificamos que as geometrias relaxadas são semelhantes para as três coberturas.

Analisando as energias envolvidas na adsorção de As ou Te sobre a superfície livre vamos considerar a energia de adsorção por átomo proposta por Neugebauer e Scheffler:[43]

$$E_{ads} = E_{total} - E_{superf_livre} - E_{atom_ads} \qquad (3.1)$$

sendo E_{total} a energia total da célula relaxada, E_{superf_livre} a energia total para uma superfície livre de recobrimentos terminada em Ga (ou In) e E_{atom_ads} a energia de cada átomo adsorvido, (obtida com o cálculo do átomo livre e isolado). As energias de adsorção obtidas em cada uma das estruturas estão listadas na tabela 3.1.3.

Tabela 3.1.3 Energias de Adsorção

superficie	E_{ads} (eV/cel_1x1)
GaAs(001):As(1x1)	-5,66
GaAs(001):Te(1x1)	-5,55
InAs(001):As(1x1)	-5,51
InAs(001):Te(1x1)	-5,56

Comparando as energias de adsorção observamos que a cobertura de As é energeticamente mais favorável sobre o GaAs . Por outro lado, a energia de adsorção do Te é semelhante para os dois substratos mesmo considerando que o InAs apresenta um parâmetro de rede teórico 5% maior que o do GaAs.

Para verificar a possibilidade de formação de aglomerados dos átomos adsorvidos sobre o Ga comparamos a energia de coesão do Te e do As em sua fase mais estável (o "bulk") com as energias de adsorção calculadas. Temos para o Te na fase hexagonal a energia de -3,74eV/átomo[81] e para o As em sua fase romboédrica uma energia de coesão de -5,12eV/átomo.[81] Nos dois substrados a adsorção é energéticamente mais favorável, indicando o desfavorecimento de "clusters" de As ou Te na superficie.

Em todas as superficies relaxadas o equilíbrio foi alcançado sem apresentar padrões de reconstrução, ou seja, o padrão da célula unitária 1x1 foi mantido em todas as configurações.

3.1.2 Estrutura eletrônica

Analisando finalmente a estrutura eletrônica de cada um dos sistemas estudados, levantamos as curvas de dispersão para os níveis de energia observados nas superfícies ao longo das direções percorridas nos pontos de alta simetria: Γ - J - K - J' - Γ - K na 1ª zona de Brillouin como ilustra a figura 3.1.7.

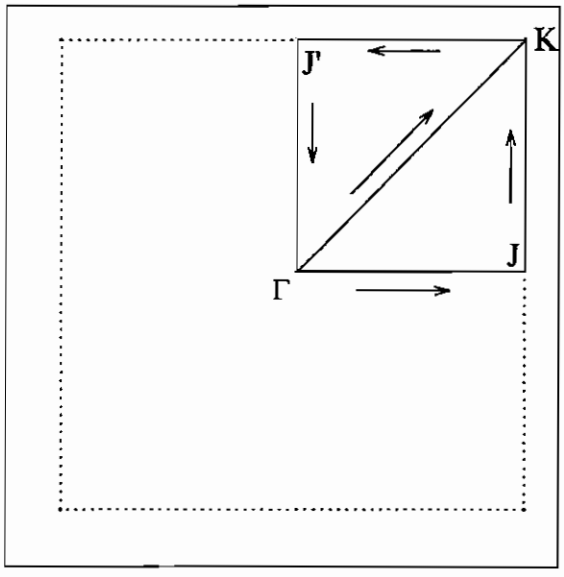

Figura 3.1.7 célula 1x1 - 1ª Zona de Brillouin

Projetamos estes níveis sobre as faixas de energia calculadas para o cristal puro (GaAs e InAs) em uma célula unitária com a mesma periodicidade planar 1x1. Desta forma os níveis de energia associados à superfície podem ser identificados para posterior estudo das concentrações de carga em função do nível energético.

Apresentamos as estruturas eletrônicas das superfícies GaAs(001):Te - 1x1 considerando a seqüência empregada na análise estrutural em função da concentração de Te (θ_{Te}).

Iniciando com as faixas de energia para as estruturas sem cobertura (superfície livre mostrada na figura 3.1.1), verificamos na figura 3.1.8 os níveis de energia para a superfície terminada em Ga. Observamos três estados de valência numerados de V1 (próximo do nível de Fermi) a V3 no gap interno, além do nível desocupado C1. Temos no gap fundamental (ou faixa proibida) os estados C1 (vide a figura 3.1.8), referente ao primeiro

estado desocupado e o primeiro nível ocupado o estado V1. O nível C1 apresenta-se dispersivo ao longo da direção Γ - J - K dentro do gap fundamental tendo seu nível mais baixo em relação ao fundo da faixa de condução em torno do ponto J com um nível de 0,62eV, bem próximo do nível de Fermi, localizado em 0,37eV acima do topo da faixa de valência. O estado V1 apresenta-se disperso ao longo da zona de Brillouin oscilando em torno do nível de Fermi, ficando acima do topo da faixa de valência variando de 0,19eV em torno do ponto J' até 0,57eV próximo do ponto J.

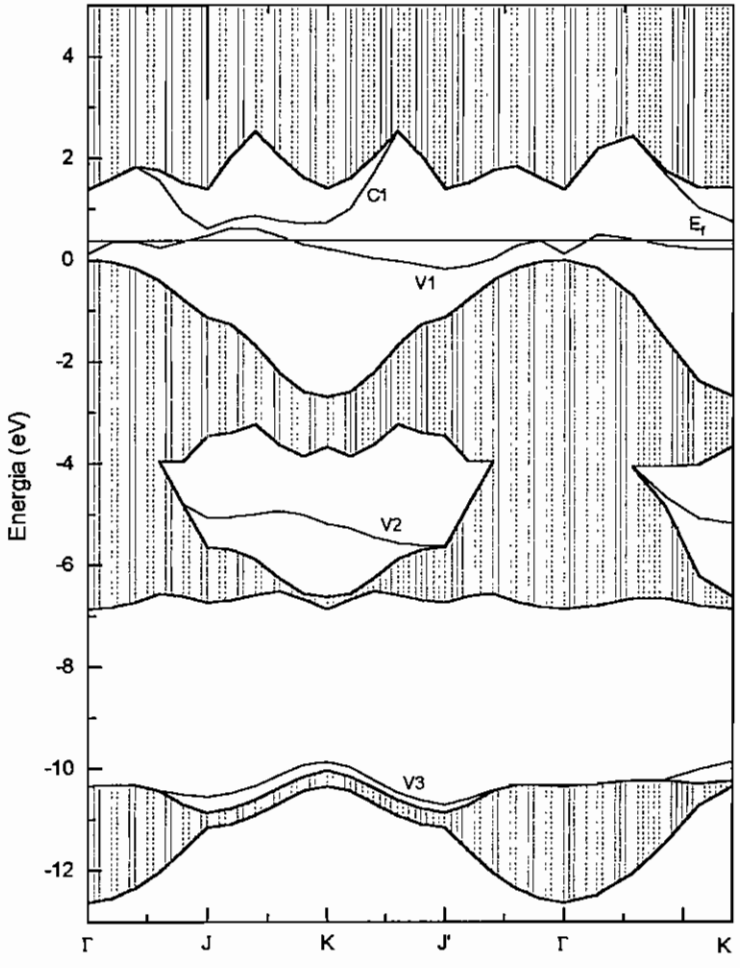

Figura 3.1.8 GaAs(001):Ga-1x1 - curvas de dispersão

No gap "estômago" (ou faixa proibida "estômago" no "bulk") o estado V2 apresenta um nível que varia de -4,9eV a -5,5eV ao longo das direções J - K e K - J'. Finalmente no gap interno (ou faixa proibida interna no "bulk") , o estado V3 aparece ao

longo das direções J - K e K - J' elevando-se cerca de 0,23eV acima do nível de bulk apresentado, nas demais regiões estes estados, V2 e V3, são resonantes.

Para cada uma das curvas, C1 a V3, determinamos a concentração de carga associada ao estado identificando os átomos responsáveis pelo nível de energia.

O levantamento foi realizado no ponto K da Zona de Brillouin. Para as superfícies livres de cobertura (terminadas em Ga ou em In) a direção das ligações pendentes na superfície está num plano perpendicular ao plano da célula 1x1 apresentada na figura 2.2, e desta forma verificamos a concentração de cargas observando o plano (110) x (001) como ilustramos nas vistas laterais da figura 3.1.1.

As densidades de carga apresentadas nas figuras 3.1.9 a 3.1.12 são expressas em unidas de 0,1067 elétrons por volume unitário (com $\Omega = 1\text{Å}^3$), ou seja 0,1067 e/Ω.

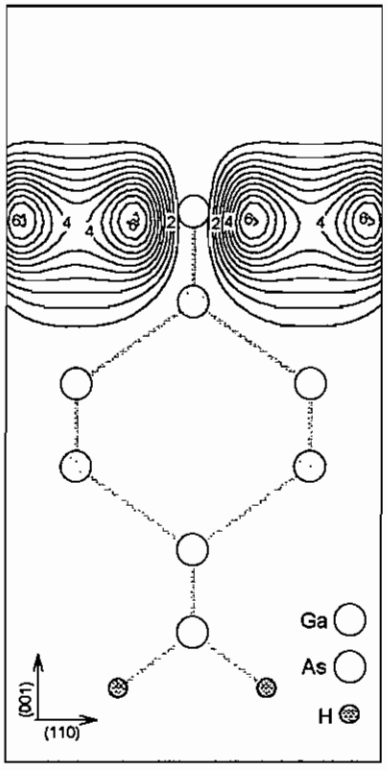

Figura 3.1.9 GaAs(001):Ga - 1x1 estado C1

Começando pelo estado desocupado C1 que se apresenta dentro do gap ao longo da direção Γ - J - K na zona de Brillouin., temos na figura 3.1.9 a sua densidade carga. Podemos notar um estado tipo π onde ocorre uma combinação de estados p_x dos átomos de Ga na superfície, ao longo da direção (110).

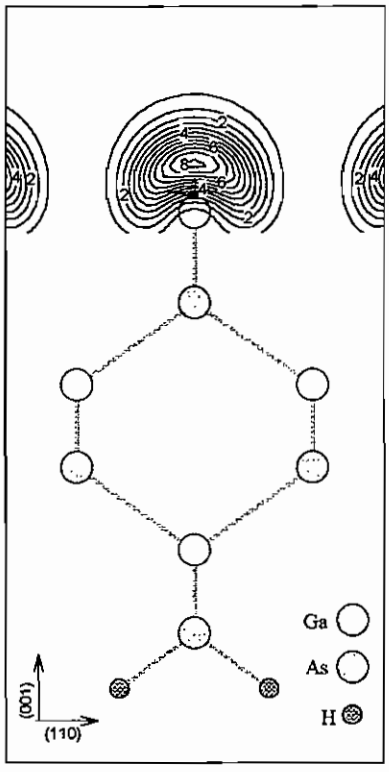

Figura 3.1.10 GaAs(001):Ga - 1x1 estado V1

A concentração de cargas do estado V1, apresentada na figura 3.1.10, corresponde à ligação pendente ("dangling bond") do átomo de Ga ao longo da direção K - Γ da primeira zona de Brillouin parcialmente preenchido com 1,5 elétrons. Este estado é do tipo anti-ligante com a concentração de cargas ao longo da direção z, com orbitais p_z nos átomos de superfície. A dispersão deste estado em torno do nível de Fermi dá um carater semi-metálico a esta superfície.

O estado V2, mais abaixo no gap "estômago" (vide figura 3.1.11), entre os pontos J - J', apresenta uma concentração de cargas que demonstra a ligação entre o Ga da superfície e o As da segunda camada. Apresenta uma combinação de estados ao longo da direção (-110), ou seja orbitais p_y , vistos "entrando" no plano da folha

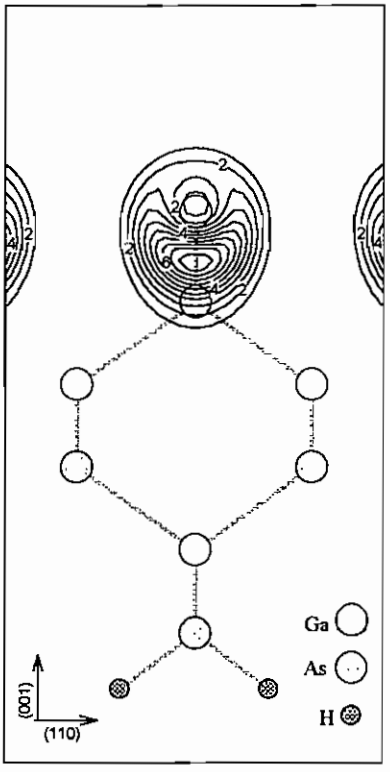

Figura 3.1.11 GaAs(001):Ga - 1x1 estado V2

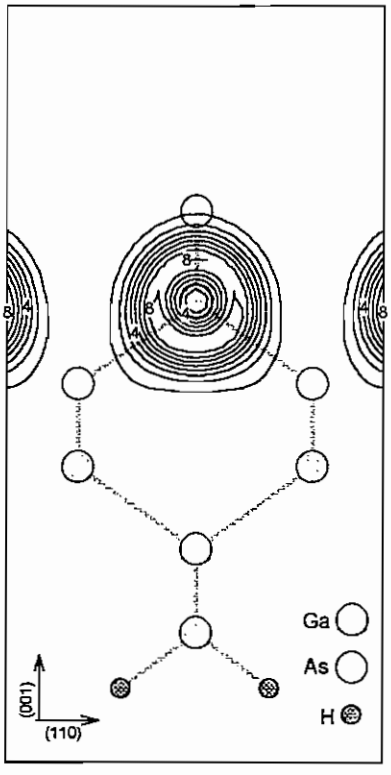

Figura 3.1.12 GaAs(001):Ga - 1x1 estado V3

Finalmente para o estado V3 no gap interno, observamos uma combinação de estados centrada nos átomos de As da camada logo abaixo da superfície. Como podemos ver na figura 3.1.12 estes estados apresentam as ligações dos As com os átomos vizinhos.

Passando para as superfícies cobertas por As, vide a estrutura relaxada na figura 3.1.2, observamos nas curvas de dispersão (figura 3.1.13) dois estados no gap fundamental, V1 e V2, correspondendo aos 2,5 elétrons da ligação pendente na superfície. O estado V1 é parcialmente preenchido ao longo da direção K - J' enquanto o estado V2 está desocupado em torno do ponto Γ e completamente ocupado nas demais regiões da zona de Brillouin. Como podemos observar na figura 3.1.13, estes estados caracterizam uma superfície metálica (principalmente o estado V1).

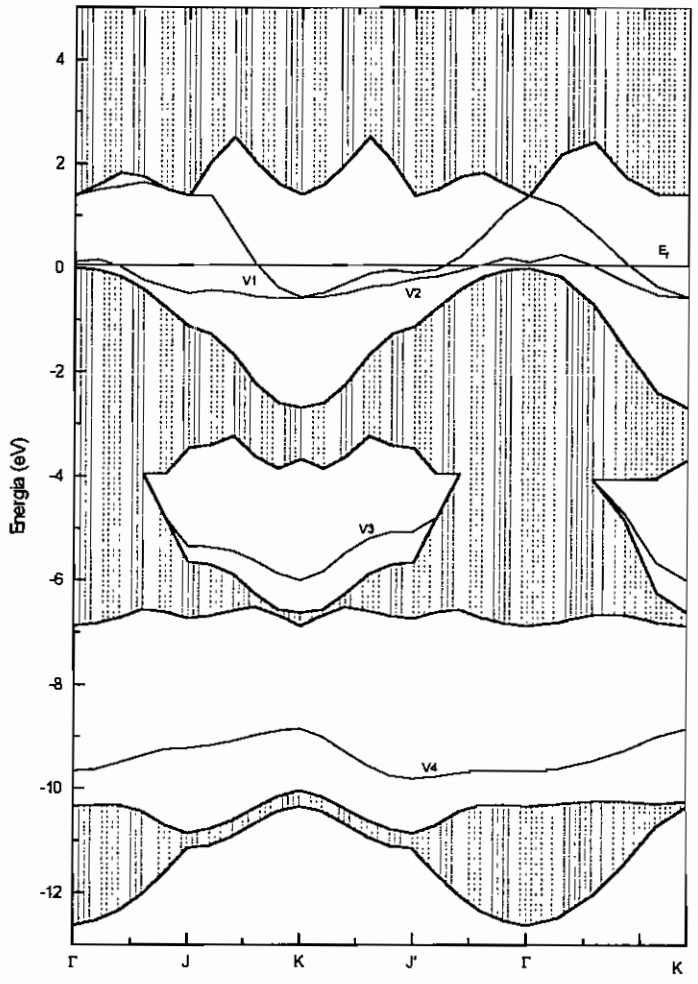

Figura 3.1.13 GaAs(001) : As - 1x1 curvas de dispersão

Apresentamos os níveis de energia relatados projetados sobre a estrutura de faixas do cristal puro na figura 3.1.13. Como verificado anteriormente na superficie livre, temos os estados V3 no gap "estômago" associado aos átomos de Ga na segunda camada e o estado V4 bem evidenciado no gap interno do "bulk" correspondendo aos As da superficie.

Com a cobertura de As verificamos um deslocamento do nível de Fermi em direção ao topo da faixa de valência abaixando-o de 0,33eV em relação à superficie livre de cobertura. O nível de Fermi ficou próximo do topo da faixa de valência com valor de 0,04eV.

Os estados que aparecem no gap fundamental, V1 e V2, o estado V1 dispersa-se ao longo da zona de Brillouin oscilando em torno do nível de Fermi, variando o nível desde o fundo da faixa de condução entre os ponto Γ e J até ficar abaixo do nível de Fermi em torno do ponto K, onde atinge o nível abaixo do topo da faixa de valência de -0,57 eV.

O estado V2, totalmente preenchido, tem nível acima do topo da faixa de valênica apenas em torno do ponto Γ, ficando abaixo nas demais regiões, no ponto K atinge o nível -0,59 eV. O estado V3, no gap "estômago"(figura 3.1.13), dispersa-se ao longo da direção J - K - J', tendo seu nível mais baixo em -6,02eV no ponto K, sendo resonante nas demais regiões. Finalmente, o estado V4 no gap interno eleva-se cerca de 1,15 eV sobre o topo do nível de "bulk" neste gap ao longo de toda a zona de Brillouin.

Para verificar os níveis anotados nas curvas de dispersão, observamos as densidades de carga levantadas no ponto K, no plano (001) X (-110) passando pelos átomos que geraram os estados, como mostradas nas figuras 3.1.14 a 3.1.17. As densidades de carga estão expressas em unidades de 0,1170 e/Ω para esta estrutura.

Para o estado V1 na figura 3.1.14, observamos uma combinação de orbitais p_y dos As da superficie formando um estado π na região onde é preenchido. O estado V2 apresentado na figura 3.1.15, é um estado anti-ligante com orbitais p_z nos átomos de As da superficie.

Na figura 3.1.16 temos o estado V3, formando uma combinação de estados nos átomos de Ga da segunda camada . Finalmente o estado V4, figura 3.1.17, apresenta uma combinação de estados tipo *s* centrada nos átomos de As da superficie.

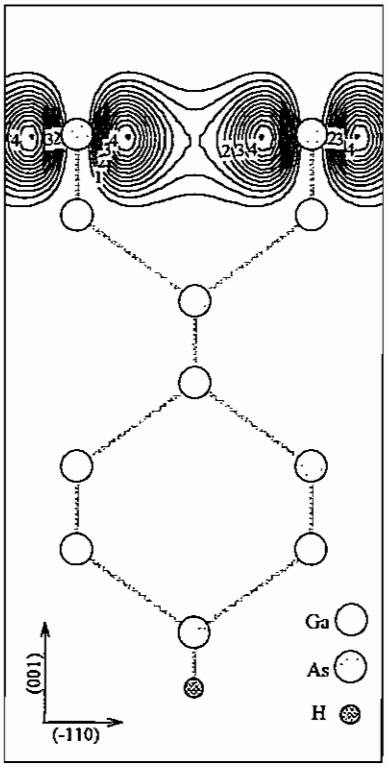

Figura 3.1.14 GaAs(001):As - 1x1 estado V1

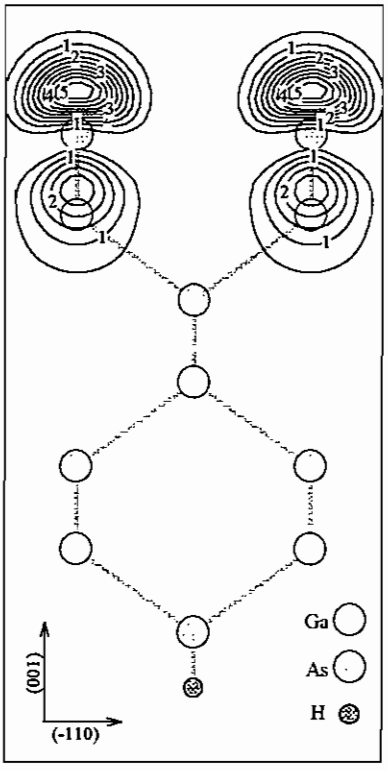

Figura 3.1.15 GaAs(001):As - 1x1 estado V2

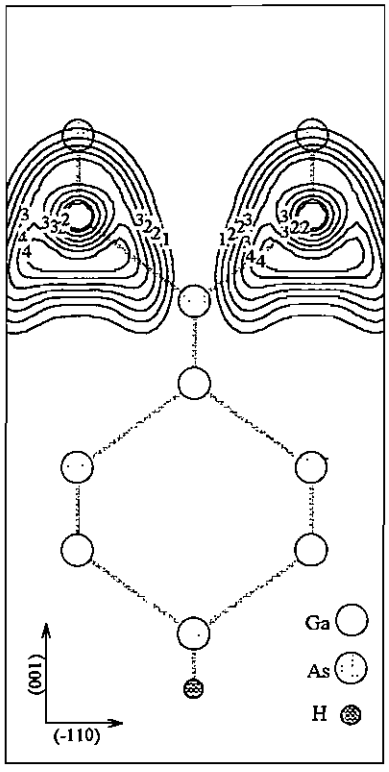

Figura 3.1.16 GaAs(001):As - 1x1 estado V3

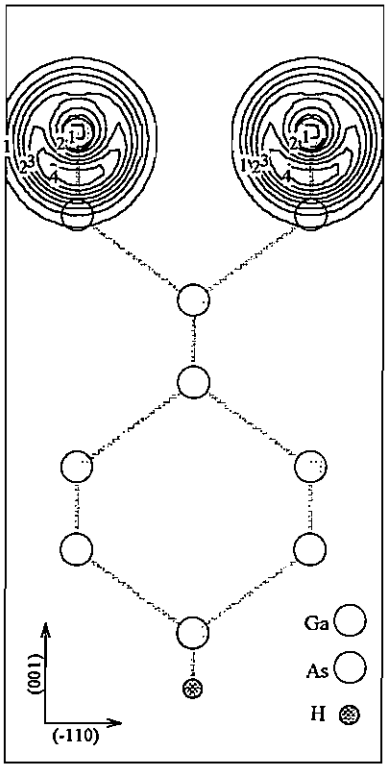

Figura 3.1.17 GaAs(001) : As - 1x1 estado V4

Passando finalmente para a superfície GaAs(001) - 1x1 coberta com Te, que tem sua estrutura relaxada mostrada na figura 3.1.3, iniciamos apresentando as curvas de dispersão na figura 3.1.18. Podemos observar que esta estrutura também apresenta um caráter semi-metálico com dois estados no gap fundamental projetados sobre a estrutura de faixas do cristal puro.

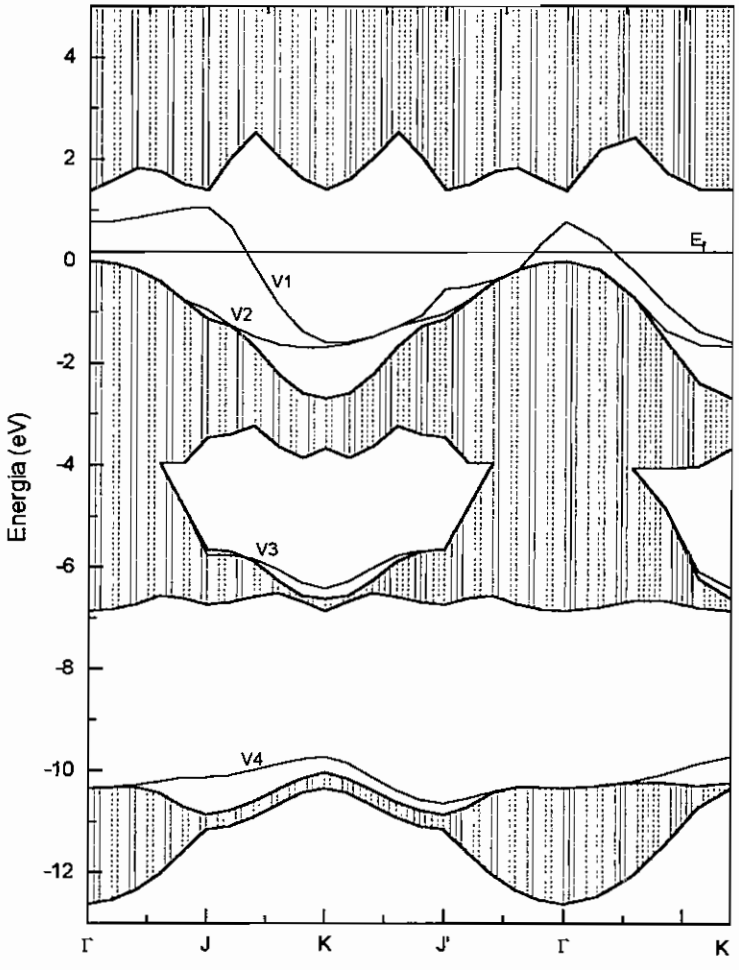

Figura 3.1.18 GaAs(001) : Te - 1x1 curvas de dispersão

Com o Te na superfície temos 3,5 elétrons nas ligações pendentes da superfície, apresentando no gap fundamental dois estados: o estado V1 apresentado ocupação parcial ao longo da direção J - J', e o estado V2 completamente ocupado ao longo desta direção e resonante com os níveis de "bulk" em torno do ponto Γ. Comparativamente à superfície coberta com As, também verificam-se estados V3 no gap "estômago" e V4 no gap interno menos pronunciado que na configuração GaAs(001):As - 1x1.

Comparando com a superfície livre de cobertura, verificamos na figura 3.1.18 que o nível de Fermi é abaixado em 0,19 eV com a cobertura de Te, localizando-se em 0,18eV acima do topo da faixa de valência. Temos um deslocamento menos acentuado em comparação com a cobertura de uma monocamada de As.

Analisando a dispersão dos estados V1 e V2 no gap fundamental, temos para o estado V1 uma oscilação em torno do nível de Fermi ficando abaixo do topo da faixa de valência ao longo da direção J - J', elevando-se em 1,05 eV acima do ponto K na faixa de valência. O estado V2, totalmente ocupado, também está abaixo do topo da faixa de valência na direção J - J' elevando-se em 1,0 eV no ponto K e sendo resonante em torno do ponto Γ. Os estados V1 e V2 são degenerados na direção K - J', vide figura 3.1.18. O estado V3 no gap "estômago" aparece apenas em torno do ponto K sendo ressonante nas demais regiões. O estado V4 no gap interno eleva-se cerca de 0,20 eV acima do nível de bulk no fundo deste gap sendo resonante apenas no ponto Γ.

As figuras 3.1.19 a 3.1.22 apresentam a densidade de carga em unidades de 0,1208 e/Ω, apresentando densidades de carga levantadas no ponto K, para cada um dos estados relatados, verificando sua natureza.

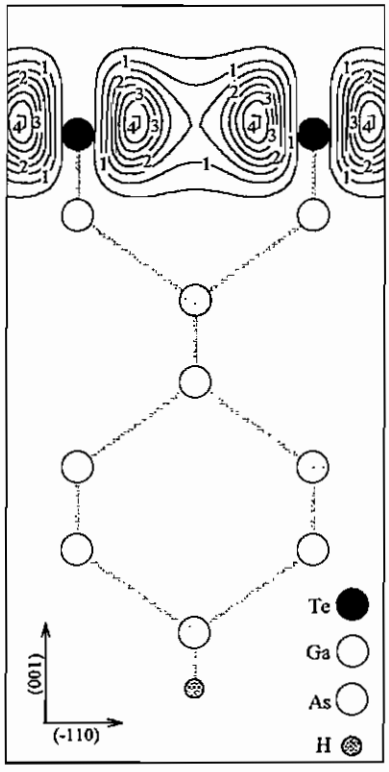

Figura 3.1.19 GaAs(001):Te - 1x1 estado V1

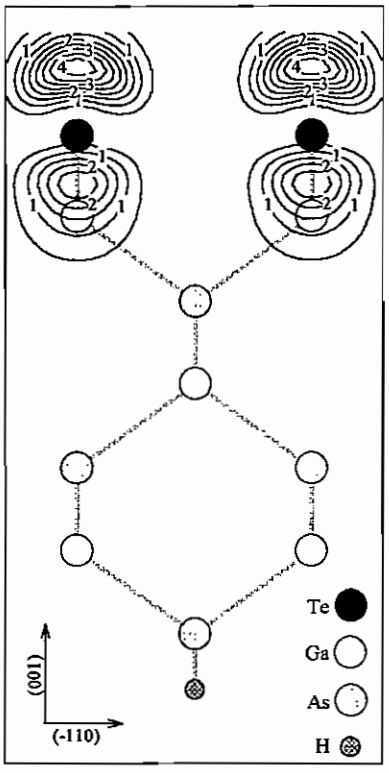

Figura 3.1.20 GaAs(001):Te - 1x1 estado V2

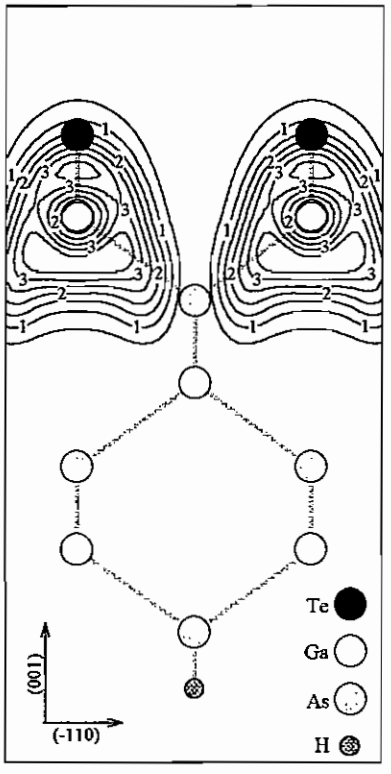

Figura 3.1.21 GaAs(001) : Te - 1x1 estado V3

Na figura 3.1.19 temos o estado V1 formando um estado tipo π com a combinação de orbitais p_y dos átomos de Te, semelhante ao estado V1 observado na configuração com cobertura de As. O estado V2 apresentado na figura 3.1.20, é um estado tipo anti-ligante com orbitais p_z nos átomos de Te na superfície.

O estado V3 é uma combinação de orbitais das ligações do Ga na segunda camada com a superfície e átomos da camada logo abaixo, vide figura 3.1.21.

Finalizando, temos o estado V4 que apresenta uma combinação de orbitais tipo s nas ligações do Te com a 2ª camada, conforme a figura 3.1.22.

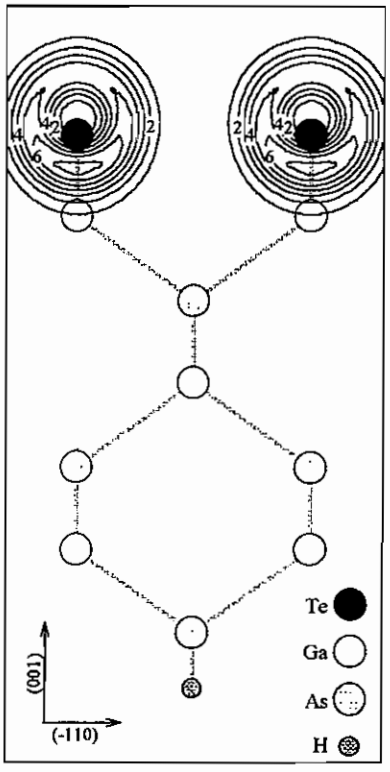

Figura 3.1.22 GaAs(001):Te - 1x1 estado V4

Passando para as superfícies InAs(001) - (1x1), encontramos curvas de dispersão e estados associados ao níveis observados, com características semelhantes aos observados na superfícies de GaAs(001) - 1x1.

Iniciando com as faixas de energia para a estrutura terminada em In (superfície livre que tem sua estrutura relaxada mostrada na figura 3.1.4), verificamos os níveis de energia conforme são apresentados na figura 3.1.23.

Para a superfície livre do substrato InAs, obtivemos dois estados de valência: V1 (próximo do nível de Fermi) e V2 no gap estômago, além do nível desocupado C1. Comparativamente à superfície GaAs(001):Ga - 1x1 (figura 3.1.8) o estado V3 aqui se encontra completamente resonante no "bulk".

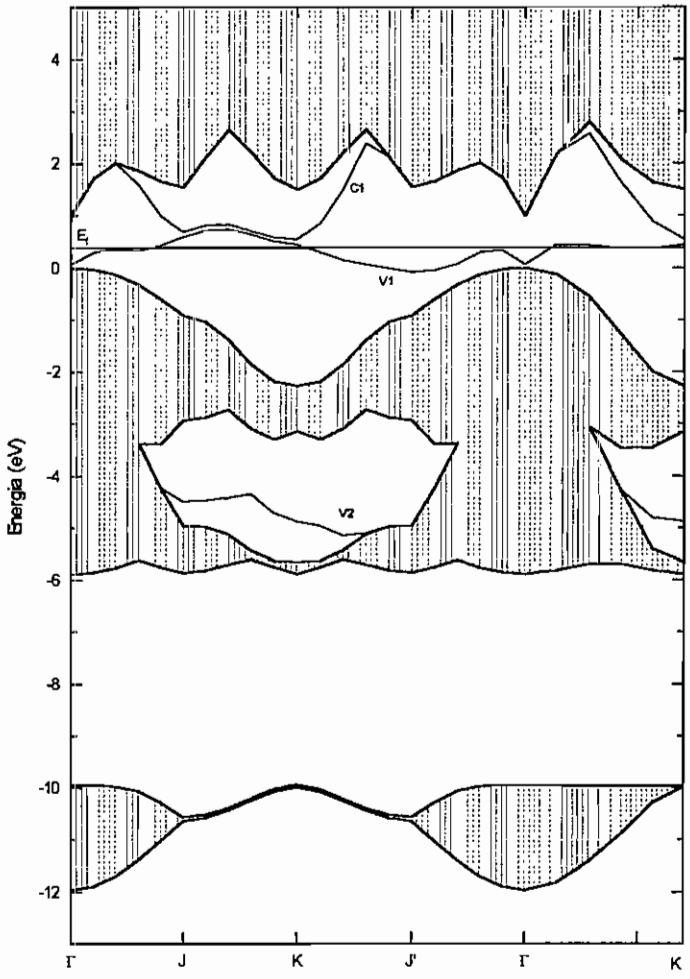

Figura 3.1.23 InAs(001) : In - 1x1 curvas de dispersão

Verificando a dispersão dos estados no gap fundamental, observamos o estado C1 abaixo do fundo da faixa de condução e próximo do nível de Fermi ao longo da direção J - K com seu nível mais baixo em torno do ponto K com 0,54 eV. O estado V1 oscila em torno do nível de Fermi ficando 0,21 eV acima na direção J - K reduzindo até -0,09 eV em torno do ponto J'. Este estado dá um carater semi-metálico a esta superfície.

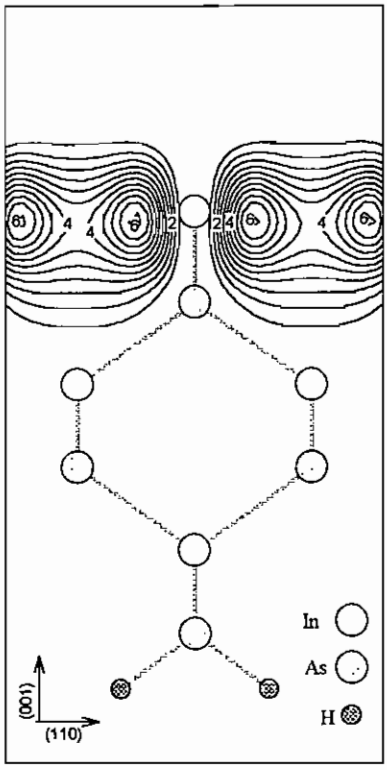

Figura 3.1.24 InAs(001) : In - 1x1 estado C1

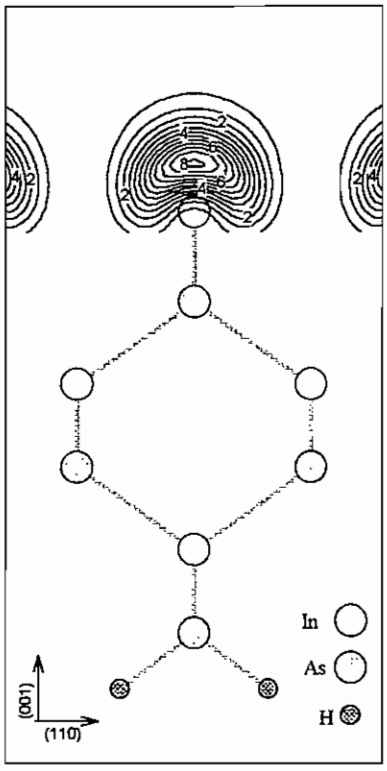

Figura 3.1.25 InAs(001) : In - 1x1 estado V1

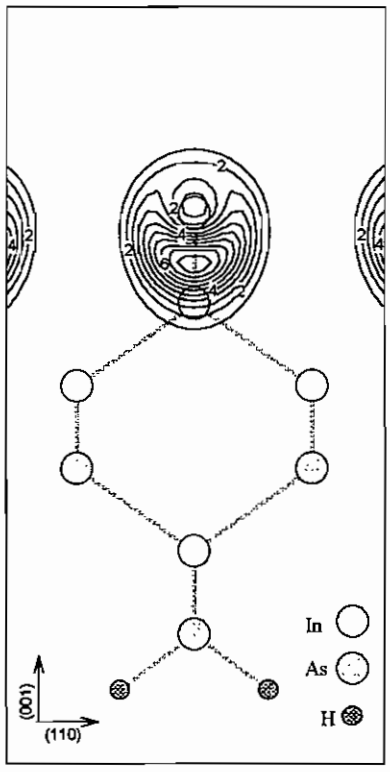

Figura 3.1.26 InAs(001) : In - 1x1 estado V2

Determinamos depois a concentração de carga no extremo da zona de Brillouin, que gerou cada um dos estados de superfície identificando os átomos responsáveis pelo nível de energia observando o plano (001) x (110). As figuras 3.1.24 a 3.1.26 apresentam a densidade de carga em unidades de 0,0928 e/Ω.

O nível desocupado C1 apresentado na figura 3.1.24 é um estado tipo π formado por uma combinação de orbitais p_x entre os átomos de In na superfície ao longo da direção (110). Para o primeiro nível ocupado, estado V1, temos um estado anti-ligante com orbitais p_z nos átomos de In correspondendo às ligações pendentes com 1,5 elétrons na superfície como verificamos na figura 3.1.25.

A concentração de cargas do estado V2, apresentada na figura 3.1.26, corresponde à ligação entre o In da superfície e o As da segunda camada. Composto por uma combinação de estados ao longo da direção (-110), ou orbitais p_y , vistos "entrando" no plano da folha. Comparativamente, à superfície livre sobre o GaAs, não verificamos o estado no gap interno (mais profundo) correspondente ao estado tipo *s* do As na segunda camada, que se encontra resonante no "bulk".

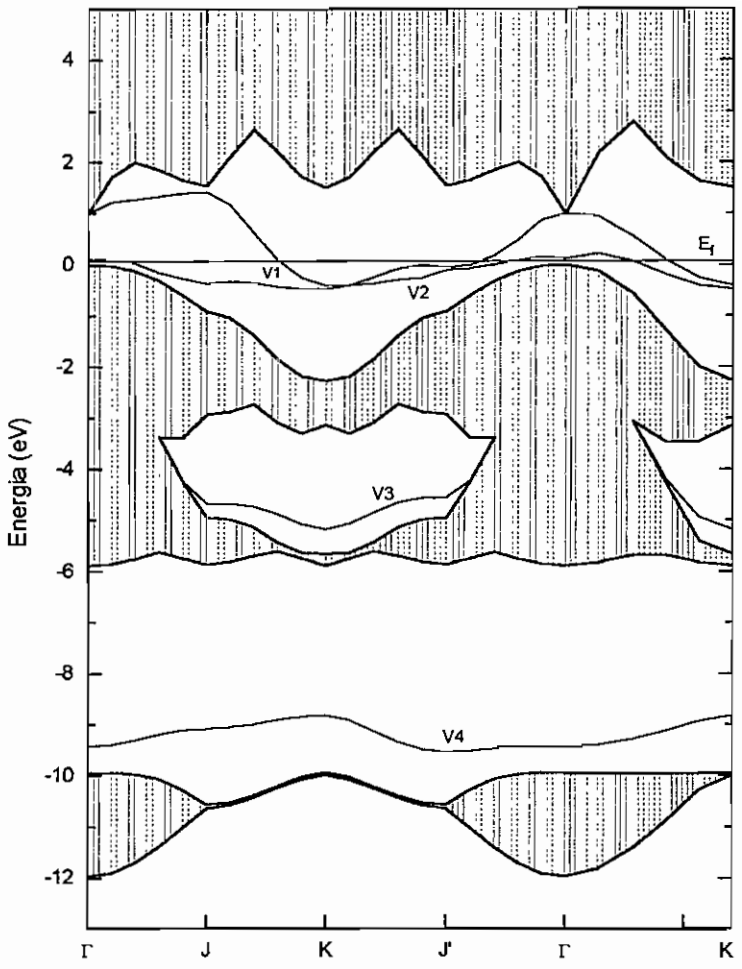

Figura 3.1.27 InAs(001) : As - 1x1 curvas de dispersão

Passando para as configurações com cobertura no substrato de InAs, obtivemos para a superfície coberta com uma monocamada de As as curvas de dipersão apresentadas na figura 3.1.27. A estrutura relaxada desta superfície é mostrada na figura 3.1.5.

Na figura 3.1.27, observamos 4 níveis de valência: V1 e V2 no gap fundamental, V3 no gap estômago e V4 (nível mais profundo) no gap interno. Para esta cobertura temos 2,5 elétrons nas ligações pendentes da supeficie sendo os estados V1 e V2 parcialmente preenchidos ao longo da zona de Brillouin.

Comparativanente à superfície GaAs(001):As-1x1, a cobertura de As também abaixa o nível de Fermi da superfície livre em 0,31 eV, ficando em 0,06 eV acima do topo da faixa de valência. Com os estados V1 e V2 oscilando em torno do nível de Fermi temos uma superfície com carateristica semi-metálica. O estado V1 tem seu nível mais baixo em 0,36 eV no ponto K elevando-se até o fundo da faixa de condução no ponto Γ.

O estado V2, eleva-se acima do nível de Fermi apenas em torno do ponto Γ, tendo seu nível mais baixo no ponto K com 0,42 eV.

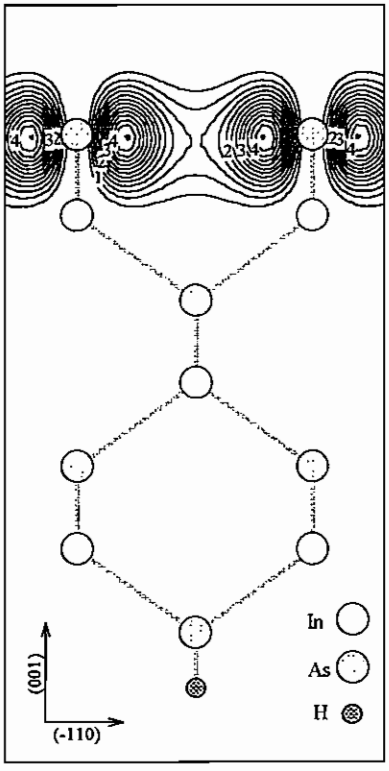

Figura 3.1.28 InAs(001) : As - 1x1 estado V1

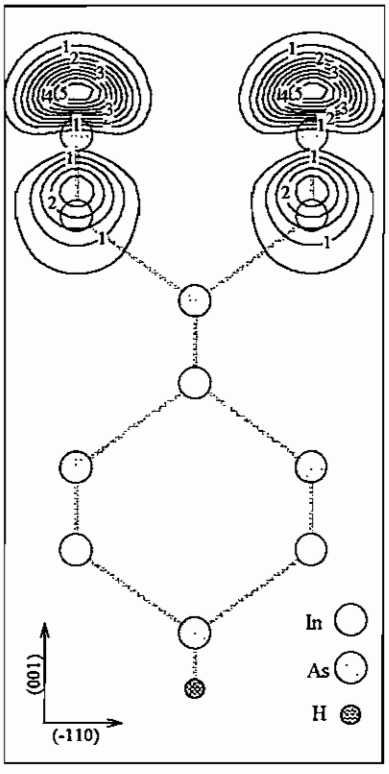

Figura 3.1.29 InAs(001) : As - 1x1 estado V2

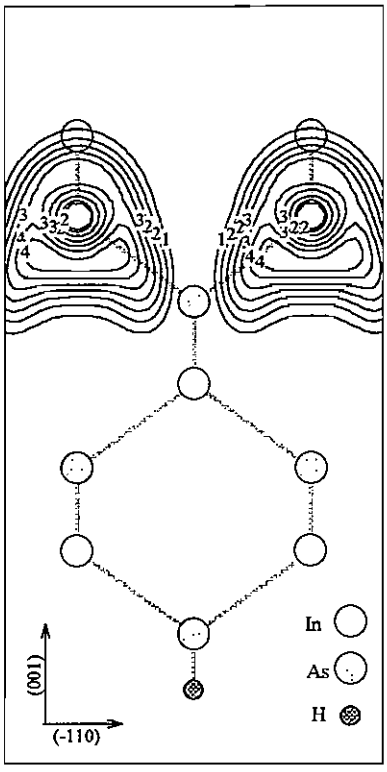

Figura 3.1.30 InAs(001) : As - 1x1 estado V3

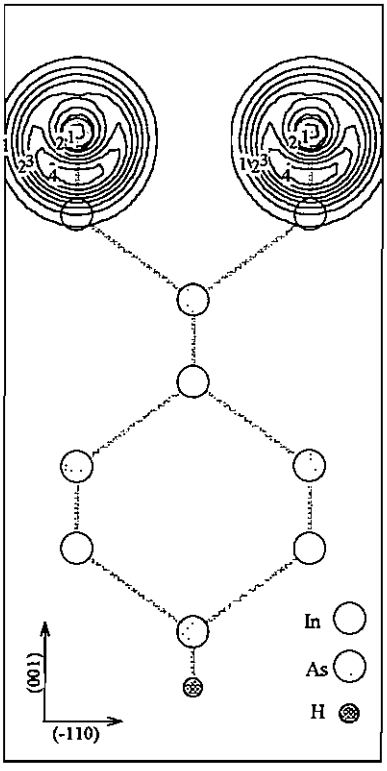

Figura 3.1.31 InAs(001) : As - 1x1 estado V4

As figuras 3.1.28 a 3.1.31 apresentam as densidades de carga em unidades de 0,1007 e/Ω, associadas a cada um dos níveis de superfície observados e levantadas no extremo da zona de Brillouin, no ponto K.

O nível V1 corresponde a um estado tipo π devido a combinação de orbitais p_y dos As da superfície ao longo da direção (-110), vide figura 3.1.28. O nível V2, figura 3.1.29, corresponde a um estado anti-ligante com orbitais p_z nos átomos de superfície. No gap estômago temos o nível V3, figura 3.1.30, que corresponde a ligação do In da 2ª camada com as camadas adjacentes. O estado V4, figura 3.1.31, demostra uma combinação de estados tipo *s* centrada nos átomos de As da superfície as ligações com a 2ª camada.

Para a configuração InAs(001) - 1x1 com cobertura de Te, também observamos quatro níveis provenientes dos átomos da superfície. Na figura 3.1.32, projetamos os níveis sobre as faixas de energia do cristal puro de InAs. A estrutura relaxada desta superfície foi mostrada na figura 3.1.6.

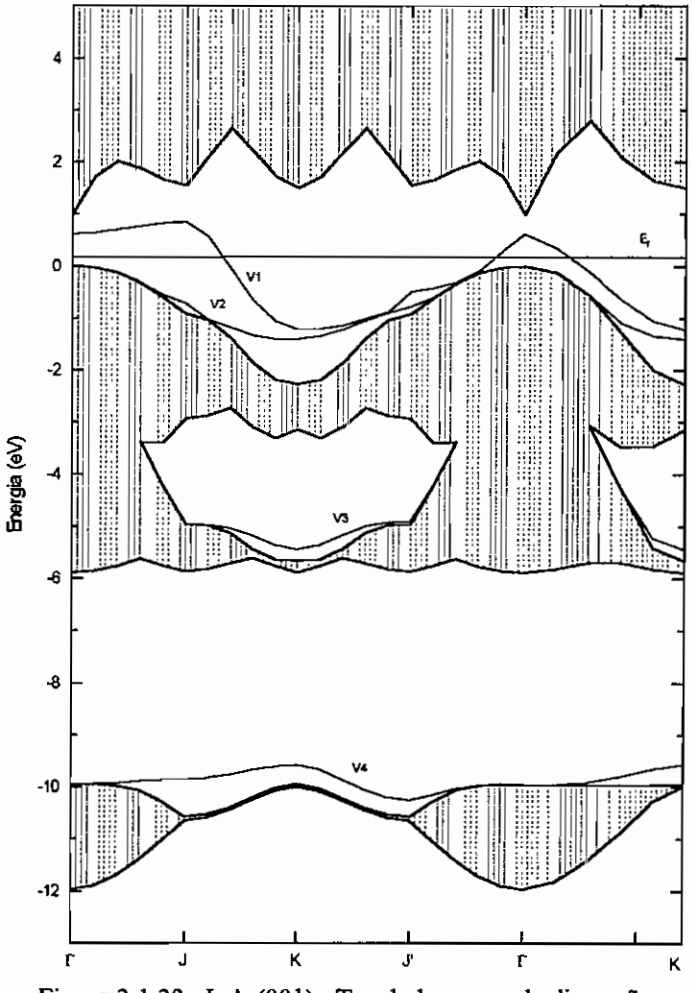

Figura 3.1.32 InAs(001) : Te - 1x1 curvas de dispersão

Para esta superfície o nível de Fermi em relação à superfície livre de cobertura, é abaixado em 0,20 eV ficando com nível de 0,17 eV acima do topo da faixa de valência. Este deslocamento não é tão intenso quanto o observado para a cobertura com uma monocamada de As, e a superfície tem um caráter semi-metálico como observamos no gap fundamental, na figura 3.1.32.

Na figura 3.1.32, comparativamente ao Te adsorvido sobre GaAs, também observamos 4 níveis de valência: V1 e V2 no gap fundamental, V3 no gap estômago e V4 (nível mais profundo) no gap interno. Para esta cobertura temos 3,5 elétrons nas ligações pendentes da supefície sendo o estado V1 parcialmente preenchido e V2 totalmente preenchidos ao longo da zona de Brillouin.

O estado V1 está abaixo do topo da faixa de valência ao longo das direções J - K - J', tendo nível mais baixo -1,3 eV no ponto K. O estado V2 apresenta-se no gap apenas dentro das direções J - K - J' e abaixo do topo da faixa de valência, sendo resonante nas demais regiões, tem um nível de -1,4 eV no extremo da zona de Brillouin: no ponto K.

Apresentamos a seguir as densidades de carga associadas a cada um dos níveis de superfície observados.Nas figuras 3.1.33 a 3.1.36 as densidades de carga referentes ao ponto K, estão em unidades de 0,1040 e/Ω.

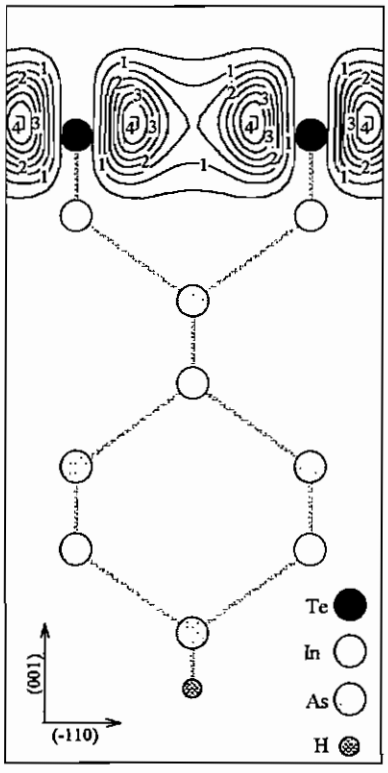

Figura 3.1.33 InAs(001) : Te - 1x1 estado V1

O nível V1 corresponde a um estado tipo π devido a combinação de orbitais p_y ao longo da direção (-110), com acentuada dispersão ao longo de J - K - J' (figuras 3.1.32 e 3.1.33).

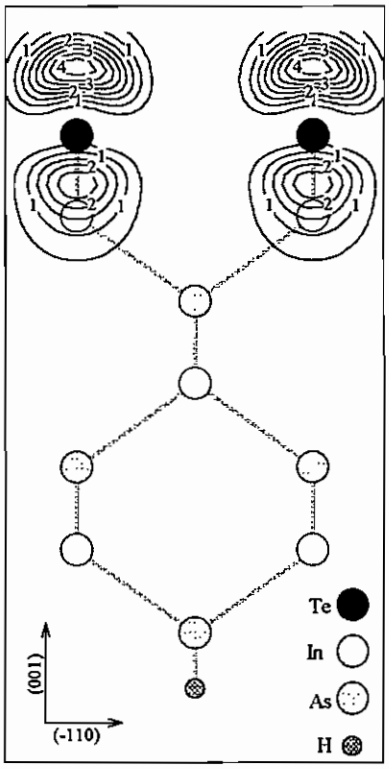

Figura 3.1.34 InAs(001) : Te - 1x1 estado V2

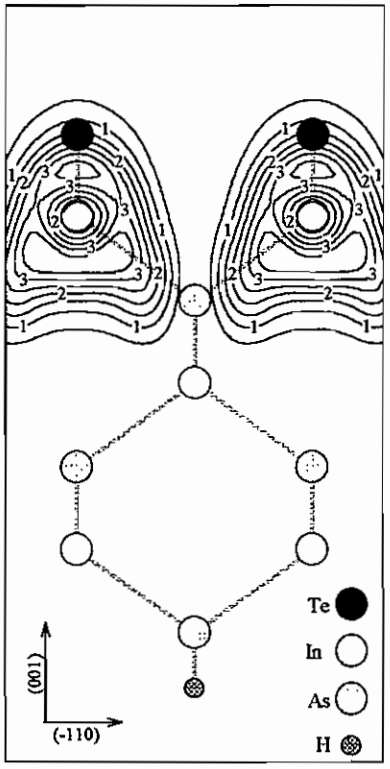

Figura 3.1.35 InAs(001) : Te - 1x1 estado V3

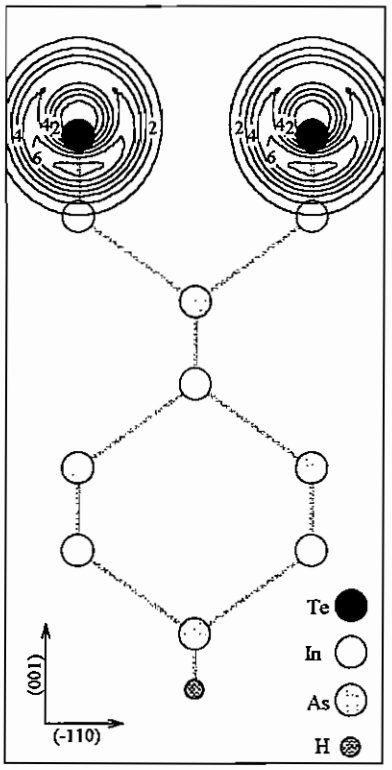

Figura 3.1.36 InAs(001) : Te - 1x1 estado V4

O nível V2, figura 3.1.34, corresponde a um estado anti-ligante com orbitais p_z nos átomos de Te na superfície, sendo totalmente preenchido e ressonante com estados do material puro em torno do ponto Γ.

No gap estômago temos o nível V3 (figura 3.1.35), que corresponde a ligação do In na 2ª camada com as camadas adjacentes. Finalmente o estado V4 apresenta uma combinação de orbitais tipo *s* no átomo de Te (figura 3.1.36), que demonstra as ligações do Te com a 2ª camada.

Concluindo esta análise, verificamos para as duas superfícies GaAs(001) e InAs(001) as mesmas tendências apontadas por Ohno[51] em trabalho sobre a passivação da superfície GaAs(001) com a deposição de calcogênios (S, Se e Te), em particular na adsorção de uma monocamada de Te que deslocou o nível de Fermi em 0,19 eV e 0,20 eV, respectivamente, em relação ao nível na superfície livre.

Salientando aspectos estruturais e eletrônicos verificamos que a tendência de elevação dos átomos de Ga (e In) na superfíce livre e também do Te sobre os dois substratos apontaram um caráter metálico para estas superfícies. Para a cobertura de As, verificamos que o rearranjo com a aproximação dos planos As-Ga (ou As-In) também dá um caráter semi-metálico a estas superfícies.

3.2 Superfícies com periodicidade 1x2 e 2x1

Passamos em seguida a analisar células com periodicidade planar 1x2 e 2x1, que permitem variar a concentração dos átomos de Te adsorvidos na superfícies GaAs(001) e InAs(001) terminadas em Ga e In , respectivamente, ou ainda verificar situações com vacância. Consideramos as coberturas de uma monocamada de As (θ_{Te} = 0), meia monocamada de Te (θ_{Te} = 1/2) com as combinações de 1 átomo de As e 1 átomo de Te, de 1 átomo de Ga e 1 átomo de Te, e de uma vacância e 1 átomo de Te, além de considerar uma monocamada de Te (θ_{Te} = 1).

A primeira observação das estruturas 1x2 relaxadas é que elas apresentam um padrão de reconstrução formando dímeros ao longo da direção (-110) como observam experimentalmente Biegelsen e colaboradores[33] em medidas com STM e XPS. As estruturas relaxadas apresentam a dimerização dos átomos de superfície As-As e Te-Te além da formação de hetero-dímeros As-Te.

Nas relaxações das células de periodicidade 2x1 mesmo posicionando inicialmente os átomos de superfície para formar dímeros ao longo da direção (110), não verificamos esses padrões de reconstrução. Os átomos relaxam sempre para os sítios "zinc-blende", modificando apenas as posições ao longo da direção de crescimento (001). Estruturalmente, estas células reproduzem os padrões relatados para as superfícies de periodicidade 1x1, correspondendo à células duplicadas na direção (110). Os resultados que discutiremos a seguir reportam-se portanto às células com periodicidade 1x2.

3.2.1 Energias das superfícies 1x2

Comparando os resultados obtidos para superfícies GaAs(001) - 1x2 e InAs(001) - 1x2 com uma vacância na superfície e aqueles obtidos com cobertura de uma monocamada completa, verificamos que as superfícies com cobertura de uma monocamada são energeticamente mais favoráveis, em concordância com trabalhos experimentais de caracterização.[28,35]

A energia de ligação tem a forma[50] :

$$E_{lig} = E_{total} - \sum_i n_i E_i \qquad (3.2)$$

sendo E_i a energia atômica da espécie com n_i átomos, e E_{total} a energia total da célula plenamente relaxada. Verificamos nas superfícies GaAs(001)-1x2 e InAs(001)-1x2 com uma vacância e um átomo de Te adsorvido na superfície, que a energia de ligação é reduzida de 0,94eV para a cobertura em GaAs e 2,01eV em InAs ao se deslocar o sítio de adsorção da posição central na célula interstício para um sítio "zinc-blende". Este resultado está em concordância com os cálculos de adsorção de calcogênios em GaAs realizados por Ohno[52] que apontam também ser mais favorável a adsorção de Te em superfície GaAs(001) terminada em Ga que aquela terminada em As.

Considerando ainda somente as superfícies livres de cobertura, observamos uma redução na energia total de 1,32eV para cada dímero Ga-Ga, e de 1,02eV para dímeros In-In quando comparados à superfície relaxada na geometia "zinc-blende". Este resultados estão em pleno acordo com resultados de Qian-Chadi-Martin[51] em estudo com a superfície GaAs(001).

Tomando como referência a energia de ligação de uma estrutura recoberta com uma monocamada de Te relaxada apenas eletrônicamente com os átomos em suas posicões originais ("zinc-blende"), verificamos as estruturas mais favoráveis obtendo as energias de ligação[50] conforme os resultados apresentados na tabela 3.2.1. Para facilitar a comparação dos resultados, anotamos ao lado da concentração (θ_{Te}) os átomos que compõe a cobertura da superfície.

Tabela 3.2.1 Energia de ligação/célula(1x1)

superfície	θ_{Te}	cobertura	E_{lig}/cél_1x1(eV)	ΔE_{lig}/dímero(eV)
GaAs(001)-1x2	1	Te+Te zb	-73.79	
	1	Te + Te	-73.81	-0.02
	1/2	As + Te	-74.90	-1.12
	1/2	Ga + Te	-73.07	0.72
InAs(001)-1x2	1	Te + Te zb	-74.83	
	1	Te + Te	-74.91	-0.08
	1/2	As + Te	-76.04	-1.16
	1/2	In + Te	-74.19	0.63

Como podemos observar a dimerização com átomos de As e Te, $\theta_{Te} = 1/2$, é energeticamente mais favorável que as demais configurações. Por outro lado, a formação de uma superfície com Te e Ga ou Te e In são energéticamente desfavoráveis.

Tabela 3.2.2 Energias de adsorção

superfície	cobertura	E_{ads} (eV)/cél_1x1
GaAs(001)	As + As	-6.39
	As + Te	-6.09
	Te + Te	-5.54
InAs(001)	As + As	-6.36
	As + Te	-6.09
	Te + Te	-5.52

Considerando as energias de adsorção por célula 1x1 listadas na tabela 3.2.2 e calculadas pela equação 3.1, obtivemos os resultados:

- a dimerização apresentou um padrão para a adsorção sobre os substratos GaAs(001) e InAs(001), não observado nas superfícies 1x1 e caracterizado a seguir;
- a adsorção de uma monocamada de As é energeticamente mais favorável em comparação com as outras configurações.
- para as composições envolvendo o Te, a meia monocamada de Te e de As é a mais estável nos dois substratos.
- as energias de adsorção são praticamente idênticas nos dois substratos.

3.2.2 Análise estrutural

Para ilustrar a relaxação e os estudos realizados com as superfícies energeticamente viáveis, observamos nas figuras 3.2.1 e 3.2.2 referentes as vistas nos planos (-110) x (110) e (-110) x (001) os padrões de reconstrução.

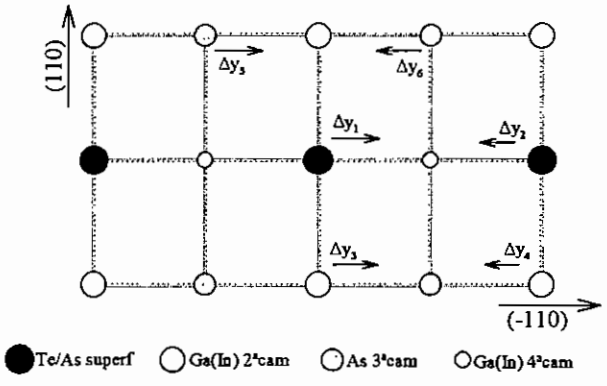

Figura 3.2.1 célula 1x2 - vista de topo e deslocamentos no plano

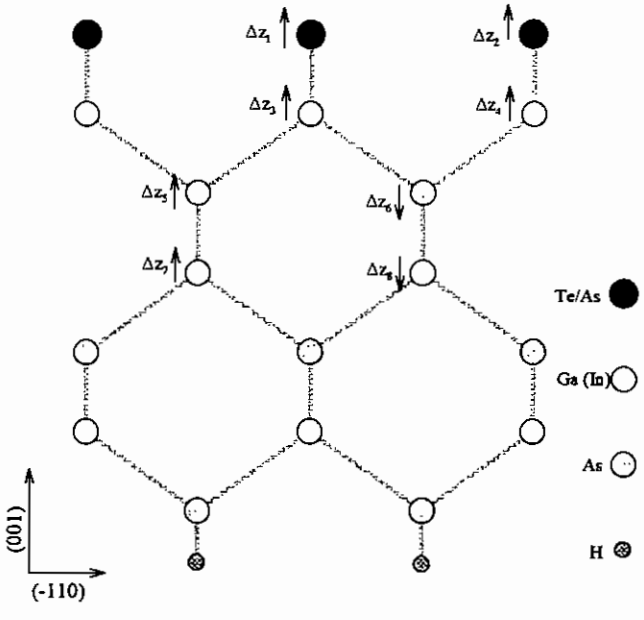

Figura 3.2.2 célula 1x2 - vista lateral e deslocamentos verticais

Resumindo inicialmente a relaxação das superfícies GaAs(001), os deslocamentos foram observados apenas ao longo das direções (-110) e (001) de crescimento, e nas tabelas 3.2.3 e 3.2.4 apresentamos os resultados obtidos.

Tabela 3.2.3 GaAs(001)-1x2 deslocamentos no plano

θ_{Te}	Δy_1	Δy_2	Δy_3	Δy_4	Δy_5	Δy_6
livre	0.01Å	-0.01Å	-	-	-	-
0	0.77Å	-0.77Å	0.17Å	-0.17Å	-	-
1/2	0.55Å	-0.69Å	0.21Å	-0.12Å	0.06Å	-0.02Å
1	0.14Å	-0.14Å	0.03Å	-0.03Å	-	-

Tabela 3.2.4 GaAs(001) - 1x2 deslocamentos verticais

θ_{Te}	Δz_1	Δz_2	Δz_3	Δz_4	Δz_5	Δz_6	Δz_7	Δz_8
livre	0.10Å	0.10Å	-0.02Å	-0.04Å	-0.01Å	-0.02Å		
0	-0.16Å	-0.16Å	-0.03Å	-0.03Å	0.16Å	-0.22Å	0.08Å	-0.10Å
1/2	0.10Å	0.16Å	0.08Å	-0.12Å	0.15Å	-0.16Å	0.07	-0.08Å
1	0.21Å	0.21Å	-0.04Å	-0.04Å	-	-0.07Å	-	-0.03Å

Estruturalmente, as superfícies repetem padrões observados com a periodicidade 1x1 quando à relaxação vertical do Te, para uma monocamada completa que "flutua" acima do substrato, enquanto o As relaxa na direção do substrato. As figuras 3.2.3 a 3.2.6 apresentam as superfícies em suas posições finais relaxadas apontando as distâncias inter-planares e horizontais além dos deslocamentos horizontais observados ao longo da direção (-110).

Para a superfície livre também repete-se o padrão anterior, pois ocorrem deslocamentos apenas ao longo da direção de crescimento, sendo pequena a relaxação no plano da superfície (vide figura 3.2.3). A variação dos comprimentos de ligação Ga - As são de 3,1% como encontrados anteriormente. Nas camadas inferiores, os deslocamentos

verticais modificam os comprimentos de ligação em até 0,6% pela compressão sofrida na relaxação.

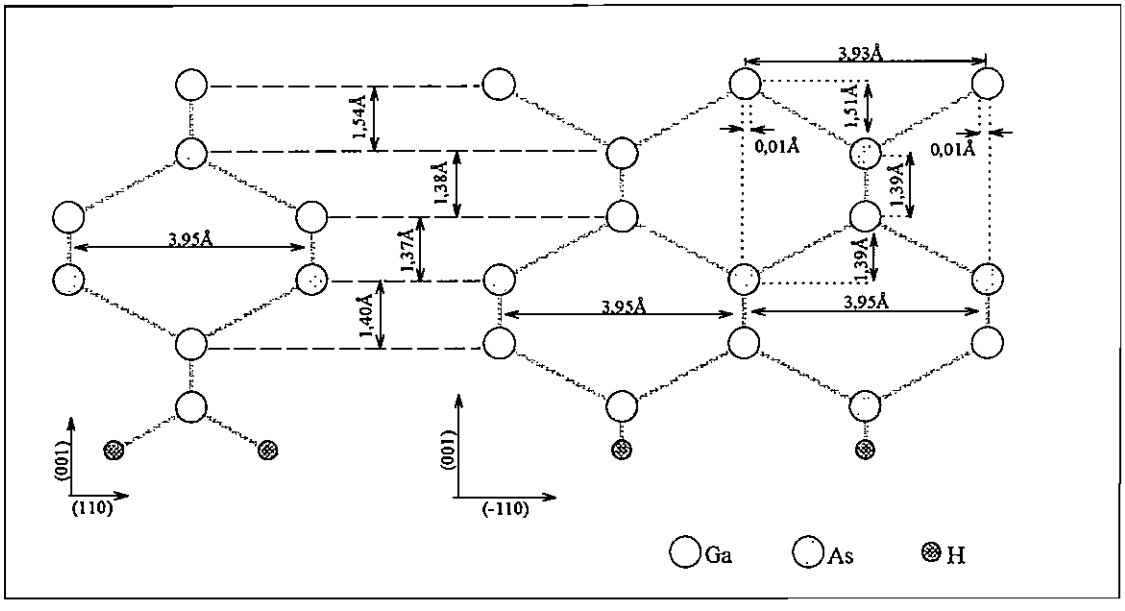

Figura 3.2.3 GaAs(001):Ga-1x2 vistas laterais

O ângulo da ligação As-Ga-As, na superfície, é de 104,7° repetindo o padrão observado na célula 1x1, este ângulo favorece uma ligação mais planar tipo s^2p^2.

Na superfície com uma monocamada de As, observamos a plena relaxação com o dímero As-As formado reduzindo em 38,9% o comprimento "zinc-blende" inicial (vide figura 3.2.4). Verificando os deslocamentos verticais notamos que o rearranjo leva a uma aproximação As - Ga nos 1° e 2° planos e também entre os átomos do 3° e 4° planos, apresentando uma reestruturação diferente das células 1x1, onde todo o plano atômico era movido igualmente. Os átomos do 2° plano (Ga) são deslocados para dentro do substrato, reduzindo em 8,8% a distância "zincblend" no plano em função da formação do dímero. Dessa forma além da redução do espaço entre o 3° e 4° planos, ocorre uma compressão dos átomos logo abaixo do dímero (modificando em -2,5% os comprimentos de ligação) e uma expansão dos átomos adjacentes que se elevam em direção à superfície (correspondendo a um aumento de 2,0% nos comprimentos de ligação). O resultado destes deslocamentos é uma diferença em altura (ao longo da direção (001)) de 0,38Å entre átomos de As vizinhos na 3ª camada. Com a estrutura relaxada verificamos um ângulo de 109,2° na ligação As-Ga da superfície favorável a uma ligação tipo s^2p^2.

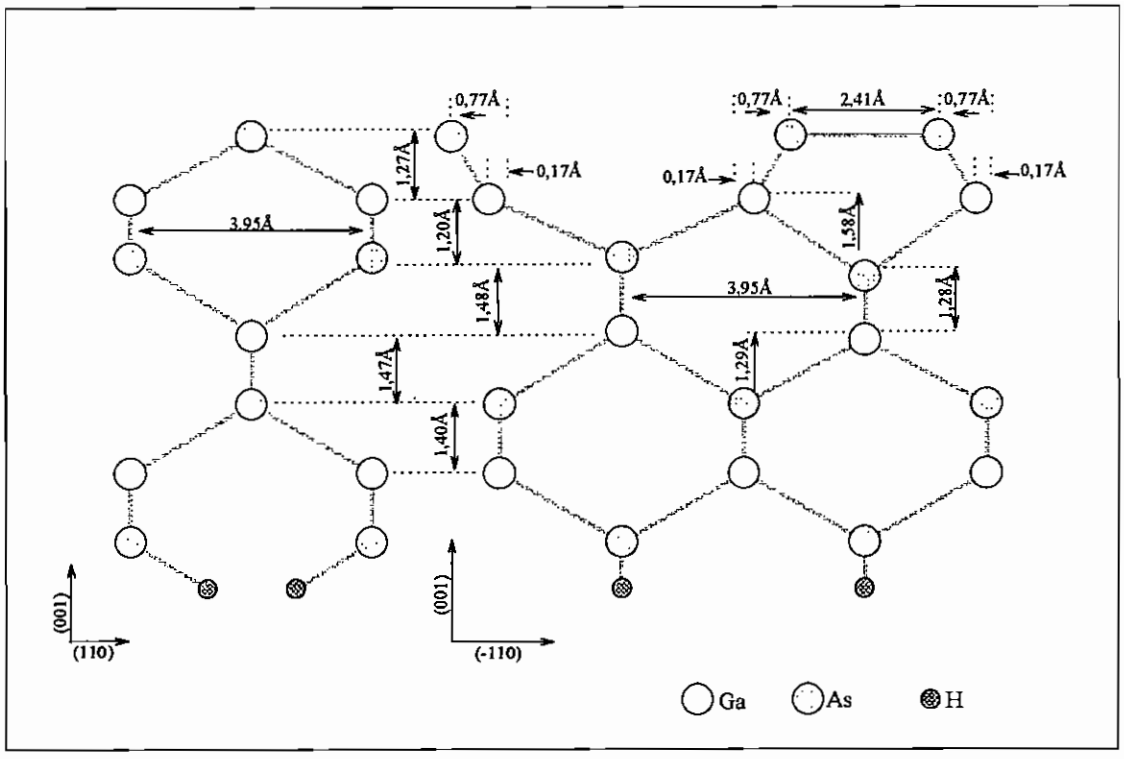

Figura 3.2.4 GaAs(001):As-1x2 vistas laterais

A superfície de Te (uma monocamada) também relaxa com a formação de dímeros de Te, com uma variação de 7% em relação ao comprimento "zinc-blende" (vide figura 3.2.5). A camada de Ga abaixo do Te sofre pequenos deslocamentos em função da dimerização do Te alterando 1,5% as distâncias iniciais Ga-Ga no plano. Os átomos do substrato nos 3° e 4° planos, sob o dímero são comprimidos resultando uma redução de 0,8% nos comprimentos de ligação, enquanto os átomos adjacentes não são deslocados para cima gerando uma diferença de altura de 0,06Å entre átomos de As adjacentes como foi verificado na superfície anterior. Esta superfície reproduz a tendência do Te "flutuar " sobre o substrato. Após a relaxação, o ângulo da ligação Te-Ga ficou em 100,2° favorecendo uma ligação mais piramidal tipo sp^3 como já haviamos observado na superfície com periodicidade 1x1.

Finalmente, para a superfície formada por As e Te (vide figura 3.2.6), observamos a formação de um hetero - dímero onde o deslocamento do Te é mais acentuado que o do As, explicável pela eletronegatividade dos elementos: o As é mais eletronegativo que o Te. A redução do comprimento inicial nos sítios "zinc-blende" foi de 31,5%, ou seja, de 3,95Å para 2,70Å.

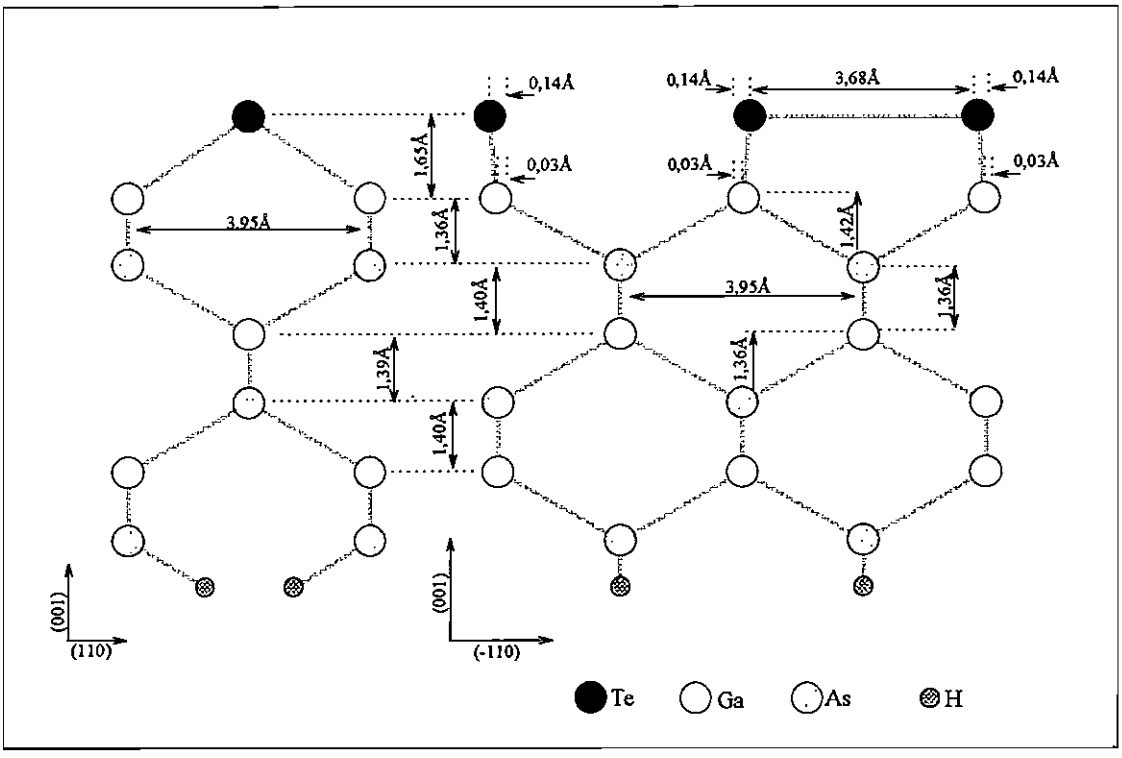

Figura 3.2.5 GaAs(001):Te-1x2 vistas laterais

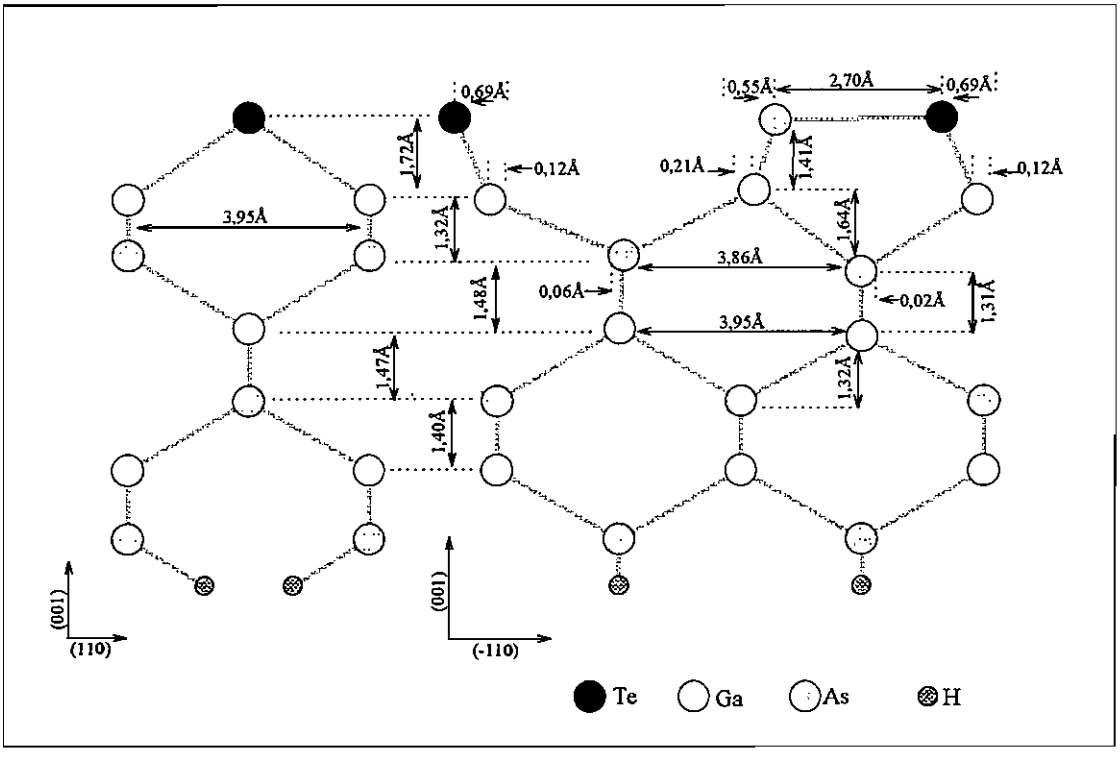

Figura 3.2.6 GaAs(001):Te-1x2, θ_{Te}= 1/2, vistas laterais

As alterações dos comprimentos de ligação dos átomos abaixo do hetero - dímero ficaram em 1,4% para a ligação Ga - As e 9,5% para a ligação Ga - Te. Contrastando com

as superfícies anteriores o As eleva-se em presença do Te, e o Te não "flutua" como observado na monocamada completa.Os deslocamentos dos átomos mais internos resultaram em uma variação média de 2%, tanto para os que se elevam em direção à superfície, quanto para os que se deslocam em direção ao substrato.

Observando as ligações na superfíce, temos um ângulo de 107,3° para a ligação As-Ga portanto mais planar (tipo s^2p^2) e um ângulo de 96,5° na ligação Te-Ga que favorece uma ligação tipo sp^3 (mais piramidal).

Passando agora, para as superfícies sobre o InAs(001), obtivemos os seguintes resultados para os deslocamentos atômicos como apresentados nas tabelas 3.2.5 (deslocamentos no planno) e 3.2.6 (deslocamentos verticais).

Tabela 3.2.5 InAs(001) -1x2 deslocamentos laterais

θ_{Te}	Δy_1	Δy_2	Δy_3	Δy_4	Δy_5	Δy_6
livre	0.02Å	-0.02Å	-	-	-	-
0	0.84Å	-0.90Å	0.19Å	-0.19Å	-	-
1/2	0.67Å	-0.79Å	0.25Å	-0.12Å	0.08Å	-0.02Å
1	0.17Å	-0.17Å	0.01Å	-0.01Å	-	-

Tabela 3.2.6 InAs(001) : x (1x2) deslocamentos verticais

θ_{Te}	Δz_1	Δz_2	Δz_3	Δz_4	Δz_5	Δz_6	Δz_7	Δz_8
livre	0.10Å	0.10Å	0.01Å	-0.04Å	-	-0.03Å		
0	-0.08Å	-0.11Å	0.02Å	0.02Å	0.20Å	-0.20Å	0.10Å	-0.09Å
1/2	0.09Å	0.12Å	0.09Å	-0.14Å	0.17Å	-0.19Å	0.08Å	-0.09Å
1	0.20Å	0.23Å	-0.05Å	-0.02Å	-	-0.06Å	-0.01Å	-0.03Å

Observando as tabelas, podemos estabelecer uma análise semelhante à executada para as superfícies GaAs(001). Nas figuras 3.2.7 a 3.2.10 apresentamos as superfícies relaxadas indicando as distâncias inter-planares e horizontais além dos deslocamentos horizontais verificados.

Na superfície livre de cobertura (vide figura 3.2.7), os átomos de In elevam-se em relação ao substrato aumentando em 2,6% os comprimentos de ligação entre a superfície e

os átomos de As no 2° plano atômico. A ligação In-As, na superfície, tem um ângulo de 105,3° que favorece uma ligação tipo s^2p^2, repetindo o padrão observado para a superfície 1x1. As camadas abaixo da superfície são comprimidas reduzindo os comprimentos de ligação iniciais em 0,2%.

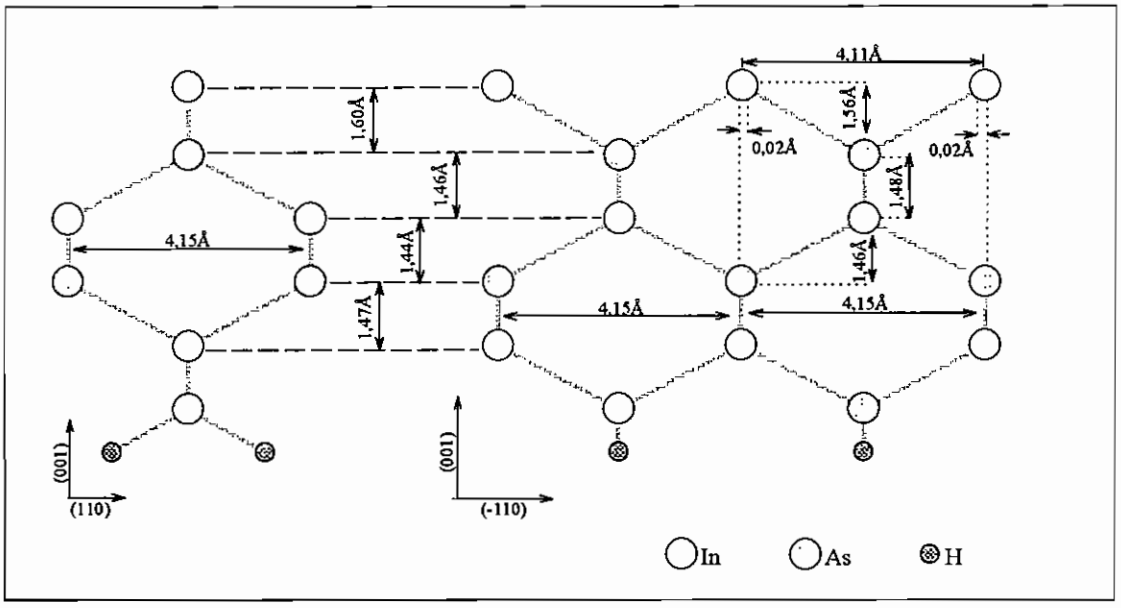

Figura 3.2.7 InAs(001) : In - 1x2 vistas laterais

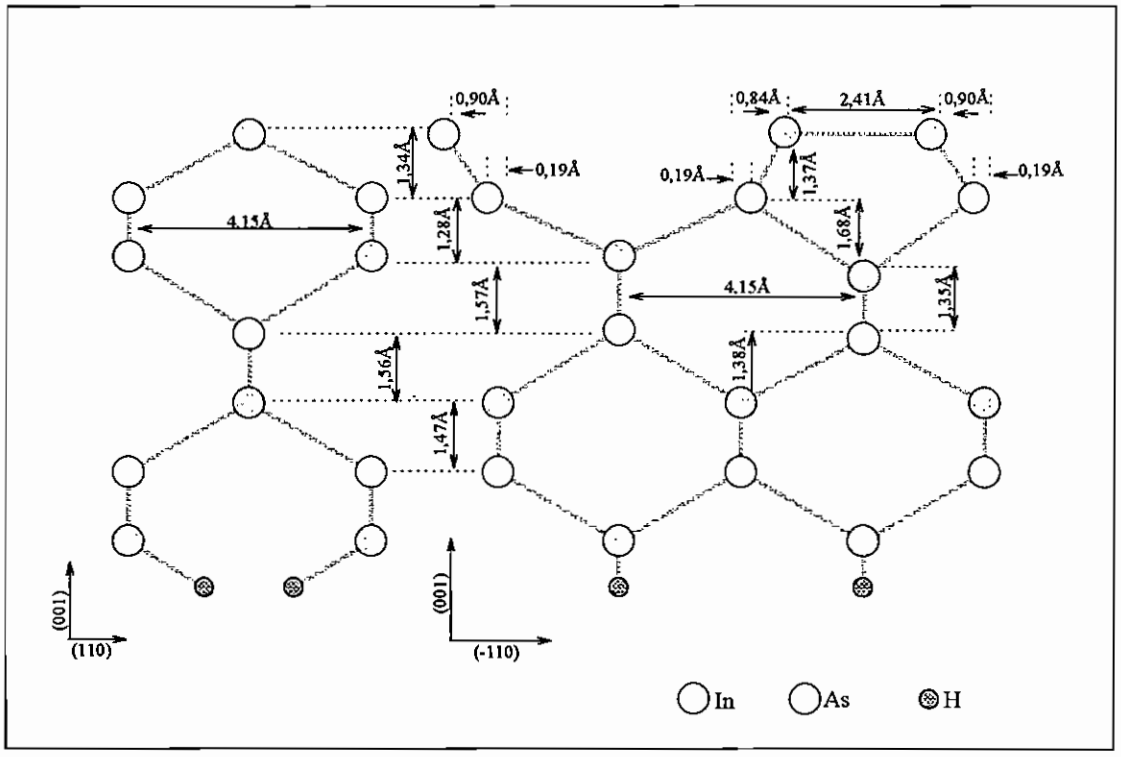

Figura 3.2.8 InAs(001) : As - 1x2 vistas laterais

A superfície com uma monocamada de As apresenta um dímero de As com grandes deslocamentos no plano que representam uma redução de 42% no comprimento original "zinc-blende" (vide figura 3.2.8). O rearranjo da 2ª camada de átomos acompanhou a formação do dímero com a aproximação Ga - Ga no plano reduzindo em 9,3% a distância inicial, e com os deslocamentos verticais anotados chegamos a uma variação de 1,1% para a ligação As - Ga na superfície. O ângulo desta ligação ficou em 107,7° , alterando em 1,5% o ângulo inicial com os átomos nos sítios "zinc-blende", apresentando uma ligação mais planar tipo s^2p^2. Nas camadas mais internas o rearranjo modifica os comprimentos de ligação em 2,5% com o mesmo efeito relatado para os átomos sob o dímero e os adjacentes. Avaliando os deslocamentos verticais dos átomos na 3ª camada temos uma diferença de 0,40Å entre In vizinhos no plano.

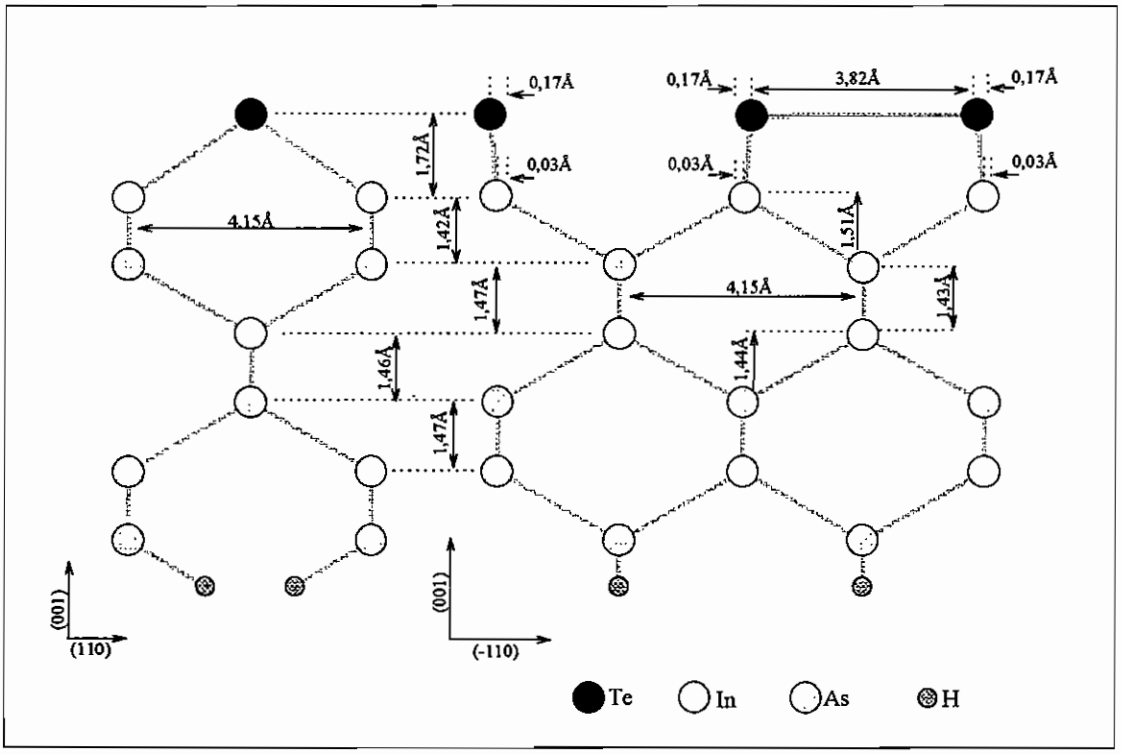

Figura 3.2.9 InAs(001) : Te - 1x2 vistas laterais

Para a superfície com uma monocamada de Te, figura 3.2.9, a dimerização reduz em 8,0% o comprimento ideal, e altera em 1,8% a distância In - In no plano logo abaixo. Além de "flutuar" sobre o substrato, o Te comprime as camadas inferiores modificando os comprimentos de ligação em média de 0,7%, sendo mais acentuada nos átomos sob o dímero. A diferença de altura entre As vizinhos na 3ª camada, resultante da formação dos

dímeros Te-Te, é de 0,06Å tal como verificamos para a superfície GaAs(001):Te - 1x2. A ligação Te-In tem um ângulo de 100,4° que favorece uma ligação piramidal tipo sp^3.

Na superfície com meia monocamada de Te e outra de As, temos novamente uma combinação dos efeitos observados para as estruturas anteriores, vide figura 3.2.10.

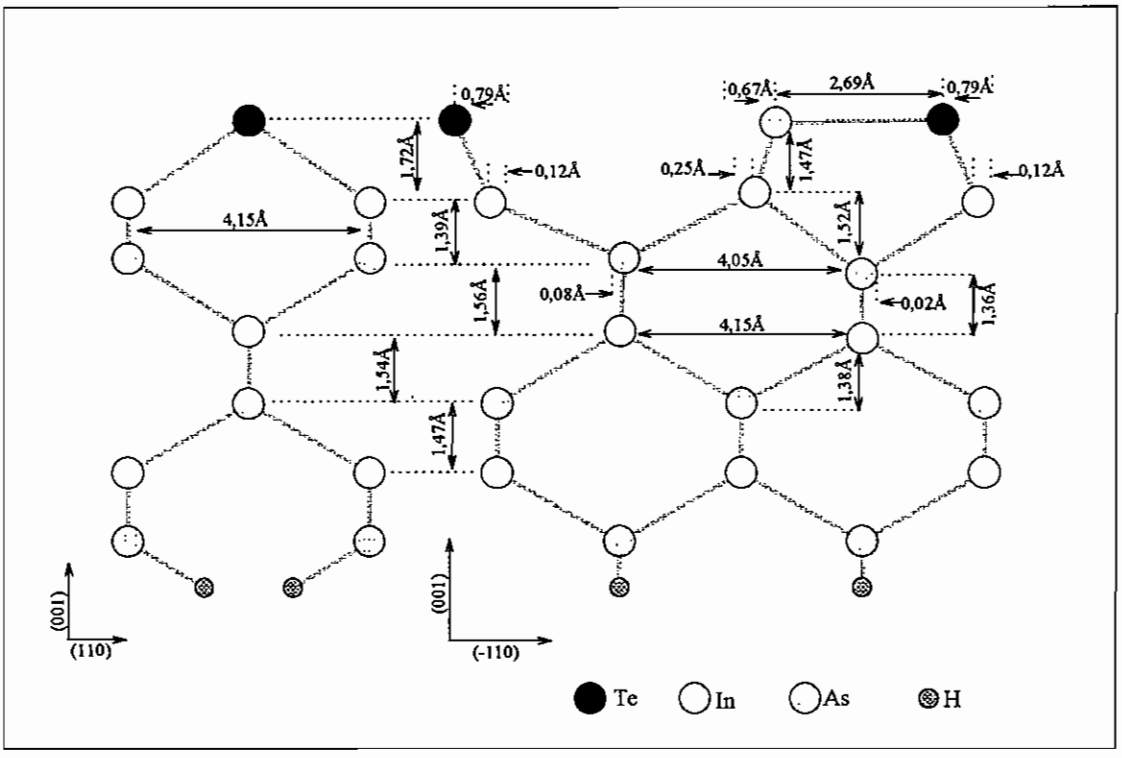

Figura 3.2.10 InAs(001) : Te - 1x2, $\theta_{Te} = 1/2$, vistas laterais

Sobre o In, a formação do hetero-dímero As - Te mostra um deslocamento no plano maior do átomo de Te que o de As, elevando-se também mais que o As e variando os comprimentos de ligação As -In em 1,6% e In - Te em 9,6% como também verificado na superfície GaAs(001). O comprimento do hetero-dímero de 2,69Å representou uma redução de 35,2% em relação a posição ideal "zincblend" (4,15Å). O ângulo da ligação As-In é de 107,1° favorecendo uma ligação tipo s^2p^2 , enquanto o ângulo da ligação Te-In é de 96,6° favorecendo uma ligação tipo sp^3 da mesma forma como verificamos para a superfície GaAs(001):Te-1x2 com θ_{Te}= 1/2.

Comparando as estruturas relaxadas verificamos que as dimerizações são mais intensas sobre o InAs que sobre o GaAs talvez em função do maior parâmetro de rede.

3.2.3 Estrutura eletrônica

Verificando agora a estrutura eletrônica das superfícies estudadas, apresentamos as curvas de dispersão para as superfícies projetadas sobre as faixas de energia calculadas para o cristal puro (GaAs e InAs) em uma célula com a mesma periodicidade planar dos sistemas em estudo: células 1x2. Na figura 3.2.11 ilustramos a 1ª zona de Brillouin para as células com periodicidade planar 1x2, na figura indicamos as direções percorridas para levantar as curvas de dispersão ao longo das direções: Γ - J - K - J'- Γ - K. Para identificar os átomos e respectivos estados que geraram os níveis de superfície determinamos as densidades de carga no extremo da zona de Brilouin (ponto K).

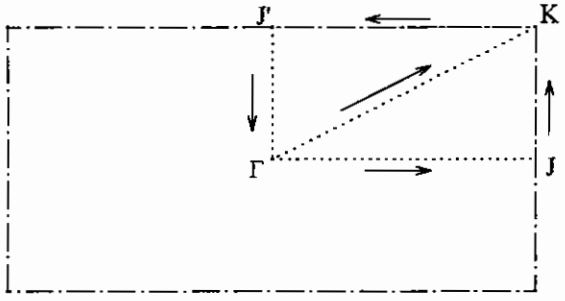

Figura 3.2.11 células 1x2 - 1ª zona de Brillouin

Iniciando a apresentação das estruturas eletrônicas pela superfície livre GaAs(001):Ga - 1x2 apresentada na figura 3.2.3, temos as curvas de dispersão na figura 3.2.12.

Analisando as curvas de dispersão na figura 3.2.12, verificamos sete estados de superfície, com um total de 3 elétrons nas ligações pendentes. Iniciando pelo estado C1, primeiro desocupado, ele apresenta-se no gap fundamental somente ao longo da direção J - K da zona de Brillouin. O estado V1 está totalmente contido no gap enquanto o estado V2 é parcialmente resonante em torno do ponto Γ . No gap estômago, observamos os estados V3 e V4, e no gap interno os estados V5 e V6.

A dispersão dos estados V1 e V2 em torno do nível de Fermi, dá um carater semi-metálico a esta superfície.

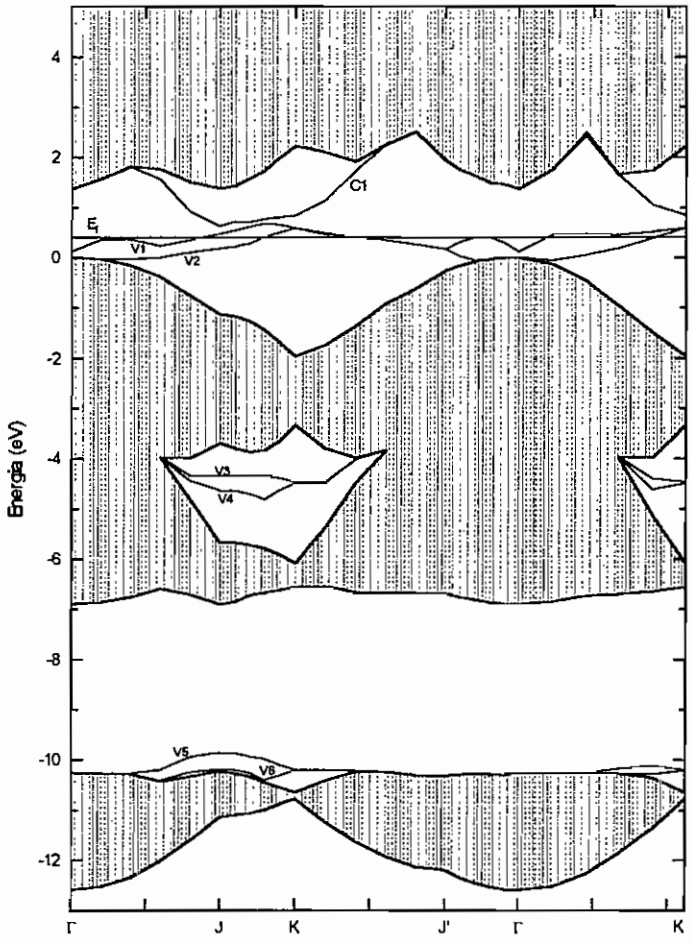

Figura 3.2.12 GaAs(001) : Ga-1x2 curvas de dispersão

Através da determinação das concentrações de carga eletrônica, verificamos que esta configuração reproduz o padrão observado para a superfície GaAs(001):Ga(1x1), ou seja, os níveis relatados correspondem aos observados para uma célula 1x1. Iniciando pelo estado C1 apresentado na figura 3.2.13 verificamos o mesmo estado π como combinação de orbitais p_x ao longo da direção (110). As densidades mostradas nas figuras 3.2.13 a 3.2.16 são dadas em unidades de 0,1067 e/Ω.

Os estados ocupados no gap fundamental, V1 e V2, são idênticos correspondendo a estados anti-ligantes com os orbitais p_z nos átomos de Ga da superfície como ilustra a figura 3.2.14. Para os estados no gap estômago, V3 e V4, observamos a semelhança com o estado V2 apontado na célula 1x1, figura 3.1.11 da seção anterior, ou seja, são estados tipo *s* provenientes dos átomos de Ga da superfície e correspondem a combinações de estados ao longo da direção (-110), como podemos observar na figura 3.2.15.

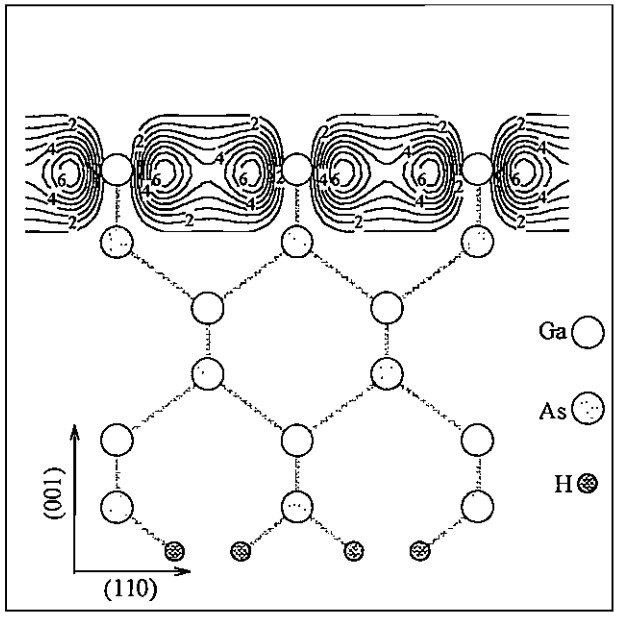

Figura 3.2.13 GaAs(001):Ga - 1x2 estado C1

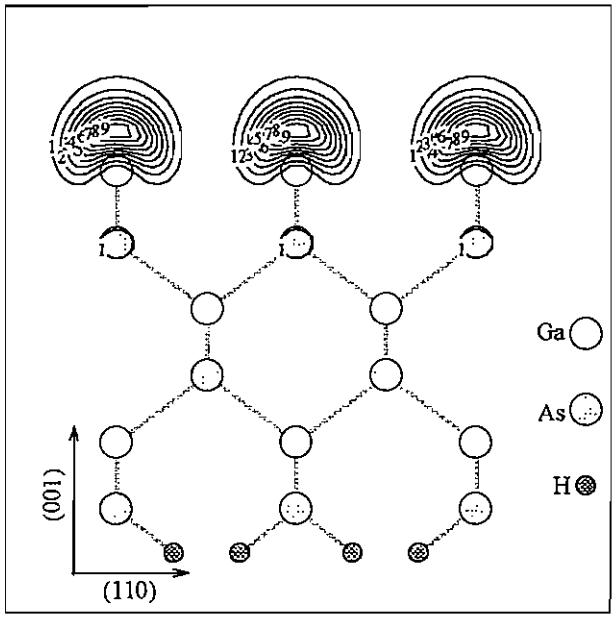

Figura 3.2.14 GaAs(001):Ga - 1x2 estados V1 e V2

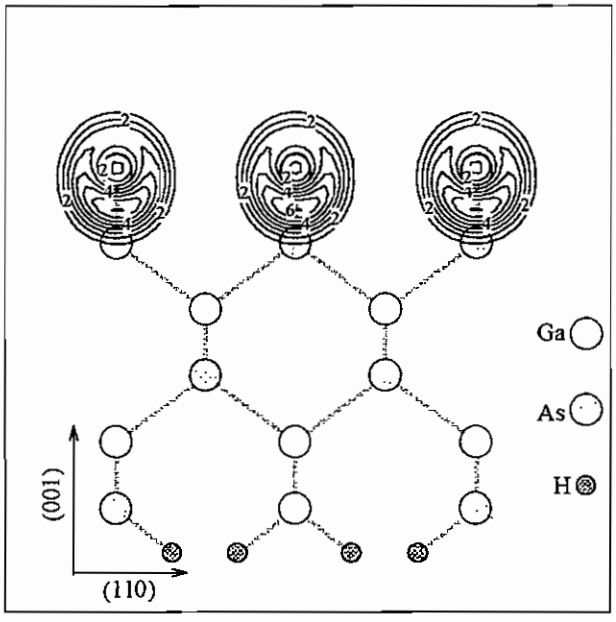

Figura 3.2.15 GaAs(001) : Ga - 1x2 estados V3 e V4

Finalmente para os estados no gap interno, V5 e V6, temos uma combinação de estados tipo *s* que correspondem às interações entre os átomos de As da segunda camada e os primeiros vizinhos, note na figura 3.2.16 a maior concentração de cargas localizada entre o As e o Ga da 3ª camada. Para melhor vizualizar, fizemos um gráfico dos estados no plano (001) X (-110) passando por um plano de átomos que mais caracteriza o estado, vide figura 3.2.16.

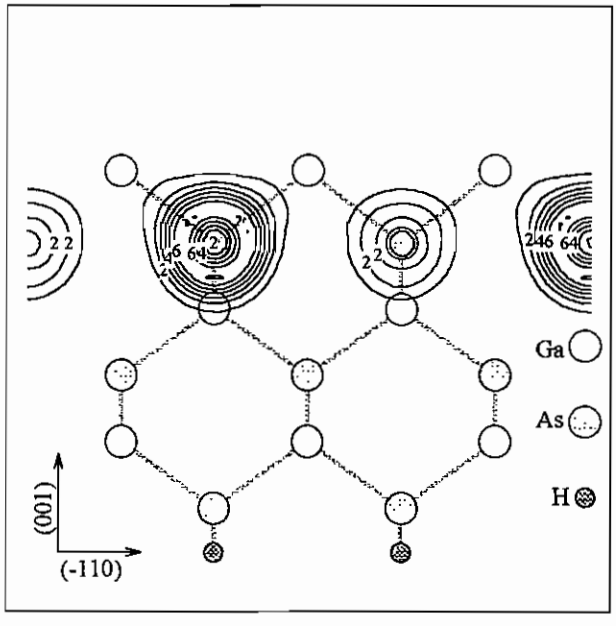

Figura 3.2.16 GaAs(001) : Ga - 1x2 estados V5 e V6

Analisando as superfícies cobertas, observamos uma semelhança entre os estados relacionados com as superfícies (para os dois substratos) já relatados nas células com periodicidade 1x1, porém em função da interação entre os átomos da superfície verificamos maior variedade de estados associados aos níveis de superfície.

Passando para a superfície com uma monocamada de As, onde verificamos a formação dos dímeros As-As da figura 3.2.4, a estrutura eletrônica mostrada na figura 3.2.17, apresenta seis estados de superfície: no gap fundamental temos os estados C1, primeiro desocupado próximo do ponto J' e os estados V1 a V3, no gap "estômago" no estado V4 e no gap interno o estado V5.

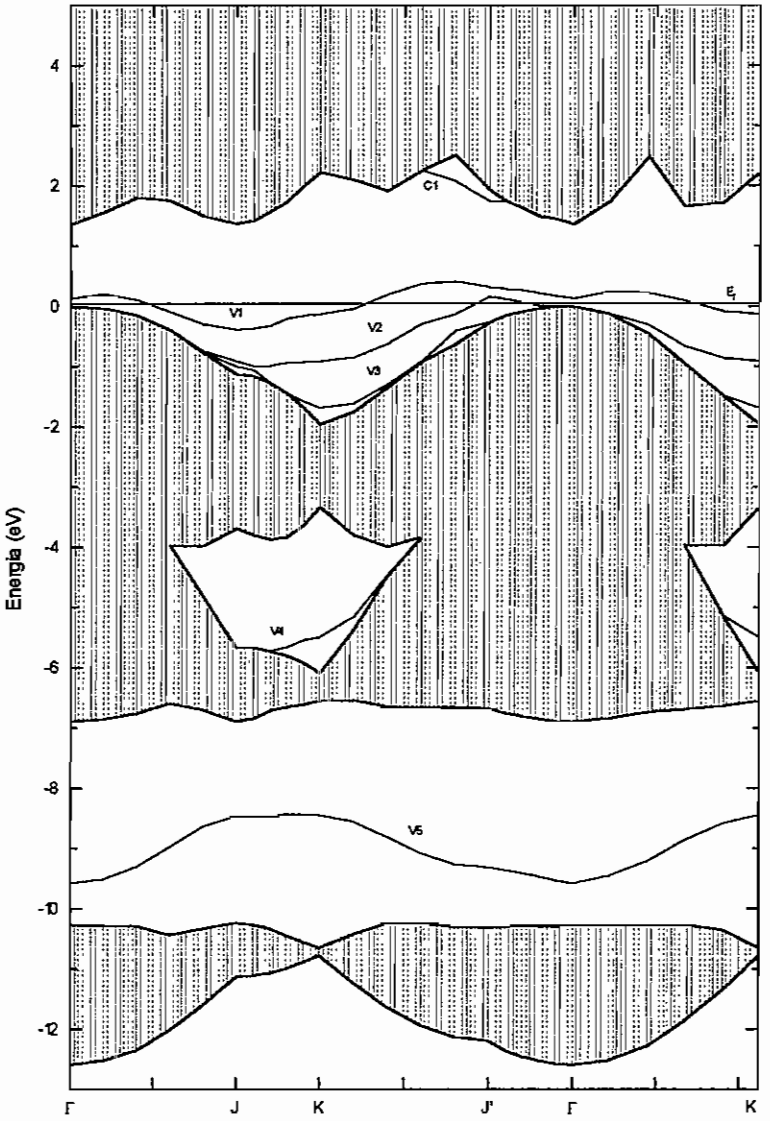

Figura 3.2.17 GaAs(001) : As - 1x2 curvas de dispersão

O estado V1, totalmente contido no gap fundamental, dispersa-se ao longo da zona de Brillouin em torno do nível de Fermi dando um caráter semi-metálico para a superfície. Os estados V2 e V3 aparecem no gap fundamental ao longo das direções J - K e K - J', sendo resonantes em torno do ponto Γ. Estes estados ficam abaixo do topo da faixa de valência e elevam-se de 1,2 eV e 0,3 eV, respectivamente,sobre a mesma em relação ao ponto K.

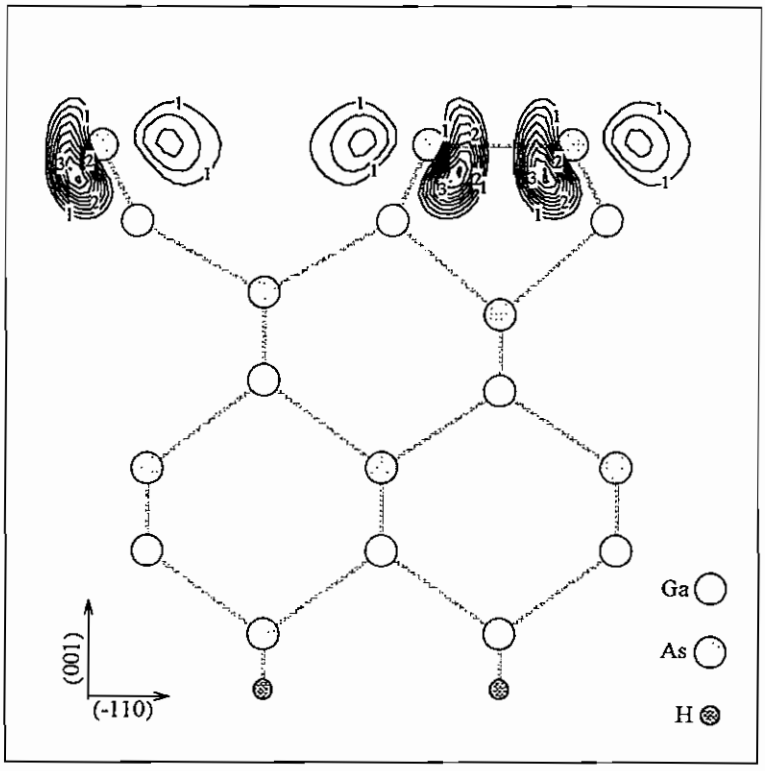

Figura 3.2.18 GaAs(001) : As - 1x2 estado C1

Verificando as densidades de carga nas figuras 3.2.18 a 3.2.23 identificamos os estados associadas a cada um dos níveis de superfície . As densidades são dadas em unidades de 0,1170 e/Ω

O estado C1, desocupado, aparece em um pequeno trecho da zona Briillouin e sugere uma combinação de orbitais ao longo da direção [-110] formando um estado σ^*, ou seja, uma possível combinação de p_y com o estado tipo s dos As de superfície (vide figura 3.2.18). O estado V1, é parcialmente preenchido ao longo da Zona de Brillouin, sendo um estado anti-ligante formando uma combinação π^* de orbitais p_z para os As dimerizados, note na figura 3.2.19 a aproximação dos lóbulos superiores.

Continuando no gap fundamental, temos no estado V2, figura 3.2.20, uma combinação de orbitais p_y formando um estado π ao longo da direção em que os átomos da superfície trocam cargas.

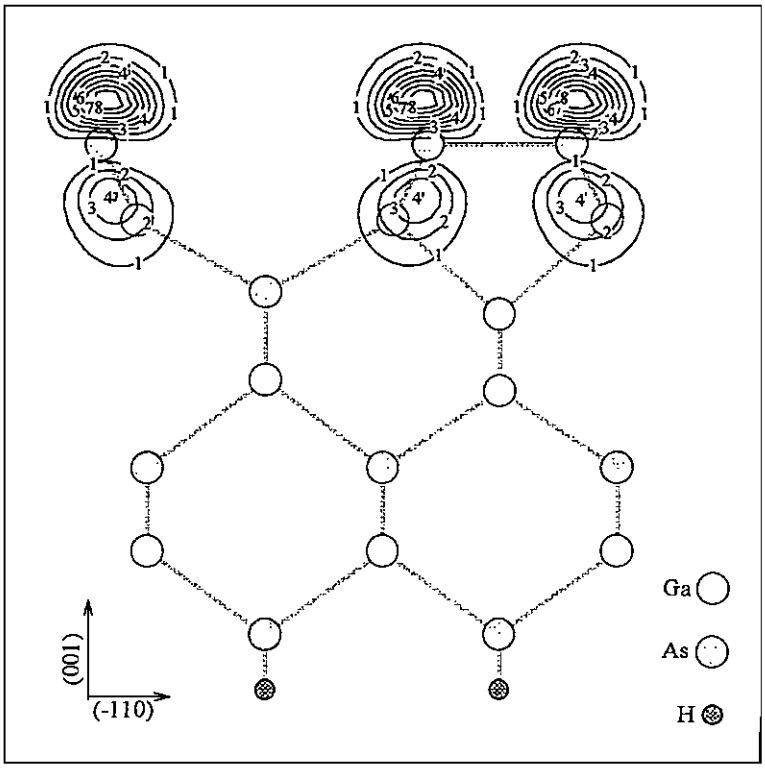

Figura 3.2.19 GaAs(001):As - 1x2 estado V1

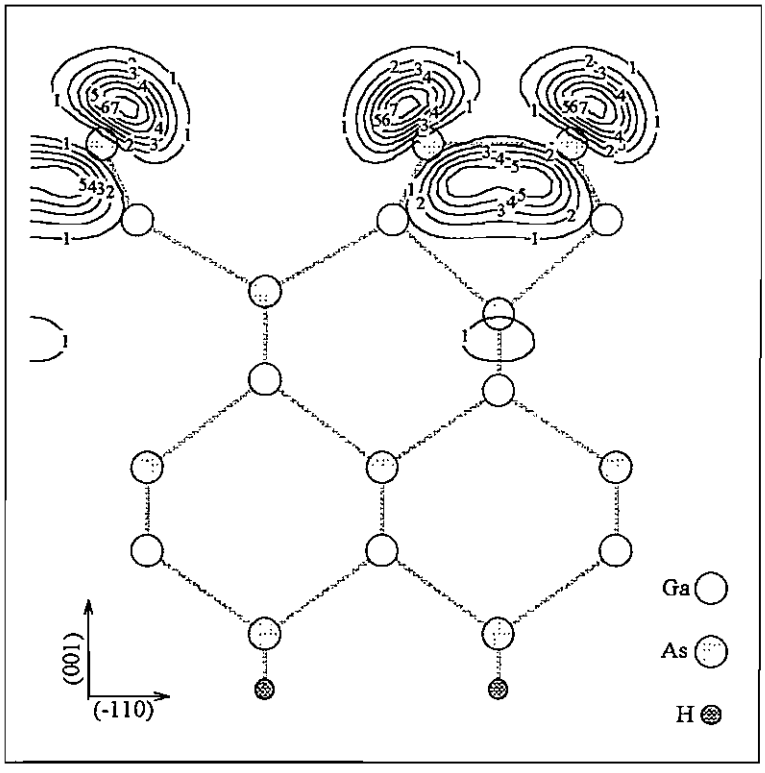

Figura 3.2.20 GaAs(001):As-1x2 estado V2

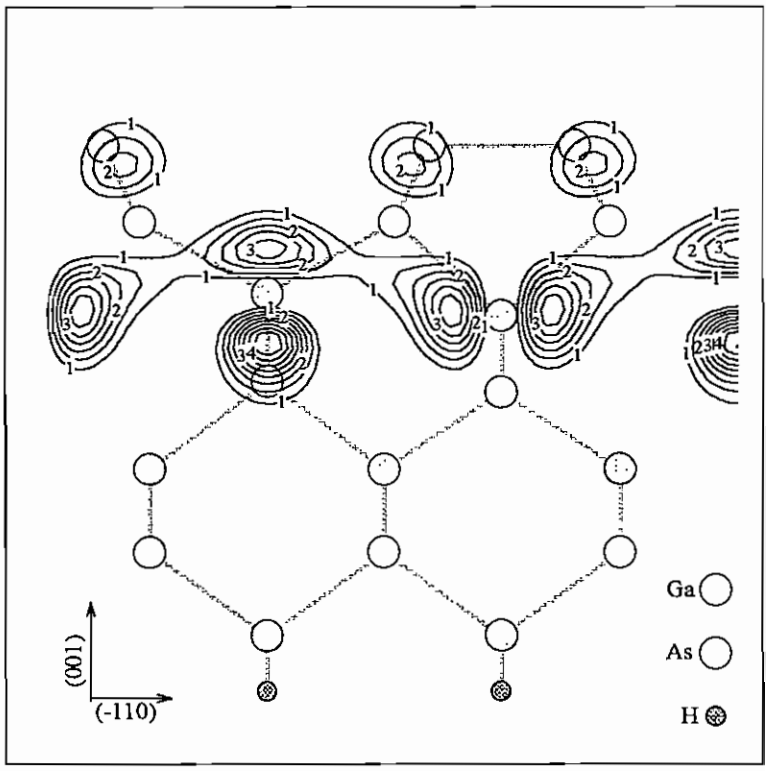

Figura 3.2.21 GaAs(001):As - 1x2 estado V3

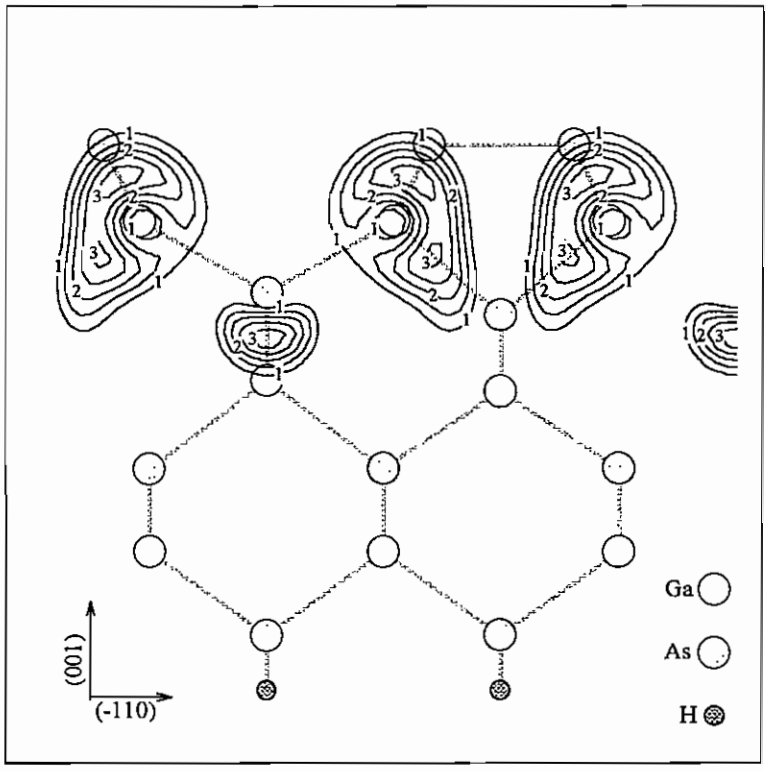

Figura 3.2.22 GaAS(001):As-1x2 estado V4

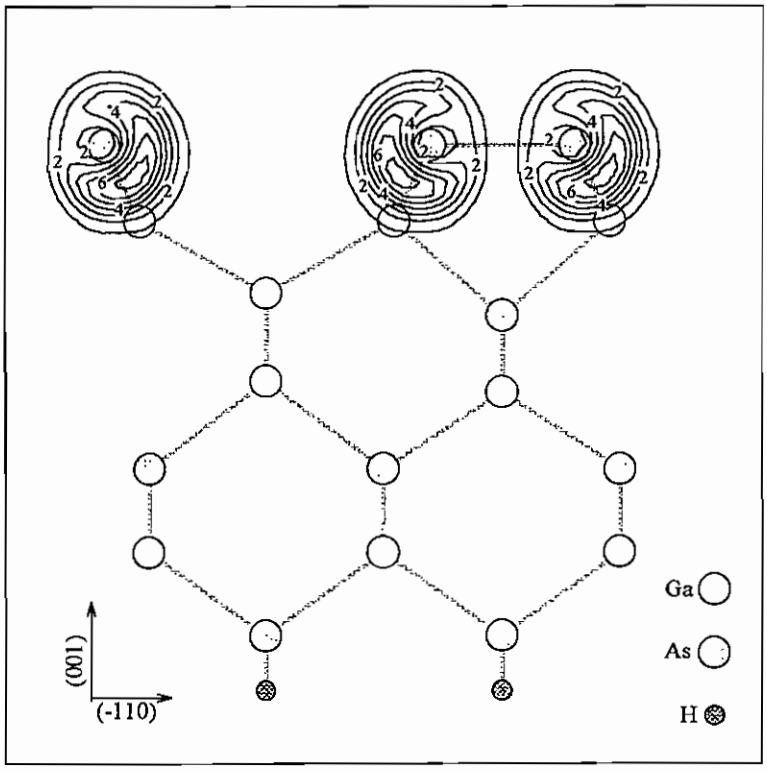

Figura 3.2.23 GaAs(001) : As - 1x2 estado V5

O ultimo estado no gap fundamental, V3, apresenta orbitais nos átomos que relaxaram abaixo da superfície (vide figura 3.2.21).

No gap estômago temos o estado V4 (figura 3.2.22), que também apresenta combinação de orbitais de átomos abaixo da superfície, mais especificamente dos Ga na segunda camada além da interação entre As e Ga na 2ª e 3ªcamadas, respectivamente.

Finalizando, temos o estado V5 no gap interno, um nível mais profundo com estados tipo *s* que demonstram as ligações dos As de superfície com os Ga na 2ª camada (vide figura 3.2.23).

Comparando com a estrutura eletrônica da superfície 1x1, apenas o estado V2 diferencia-se em razão da dimerização sendo os demais estados semelhantes a menos das interações via relaxação verificada para a superfície 1x2.

Considerando agora a cobertura completa de Te na superfície GaAs(001)-1x2 mostrada na figura 3.2.5, obtivemos as curvas de dispersão mostradas na figura 3.2.24.

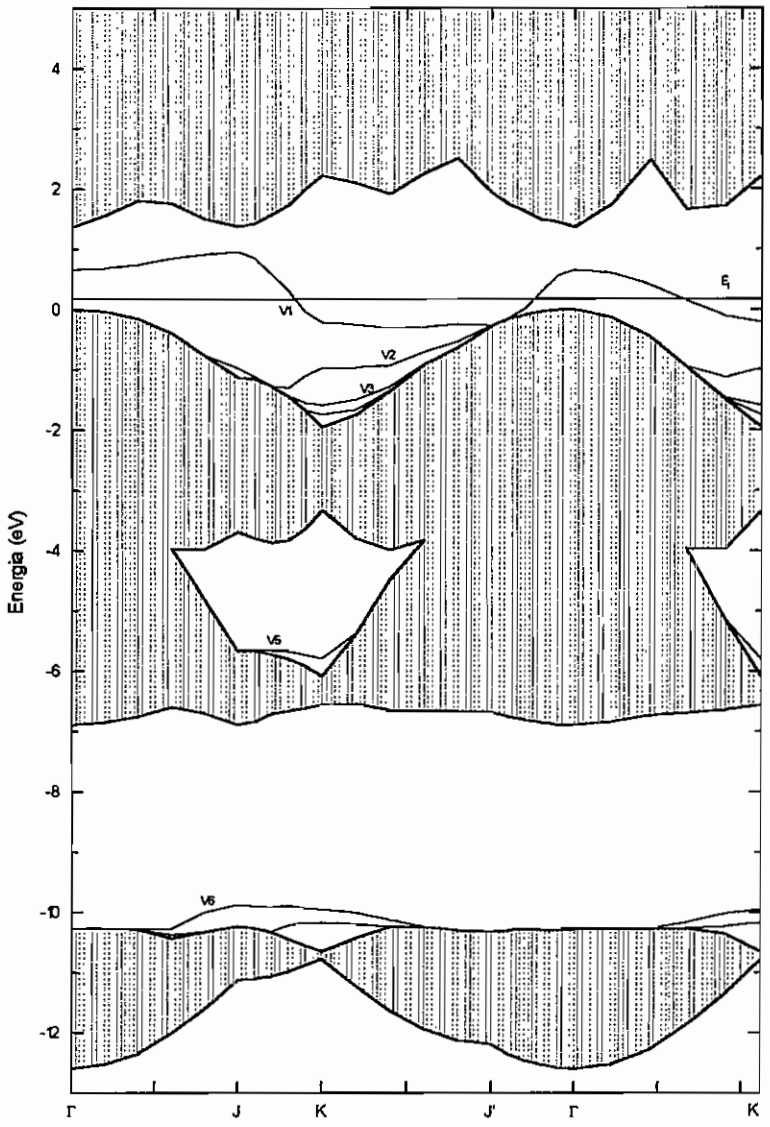

Figura 3.2.24 GaAs(001) : Te - 1x2 curvas de dispersão

Temos quatro estados no gap fundamental: o estado V1 está disperso ao longo da zona de Brillouin em torno do nível de Fermi enquanto os estados V2 a V4 estão abaixo do topo da faixa de valência aparecendo somente ao longo da direção K - J'. No gap "estômago" temos o nível V5 e no gap interno os estados V6 e V7. A dispersão do estado V1 dá a superfície um caráter semi-metálico.

Nas figuras 3.2.25 a 3.2.30 apresentamos as densidades de carga determinadas no extremo da zona de Brillouin para cada um dos estados de superfície, e expressos em unidades de 0,1208 e/Ω.

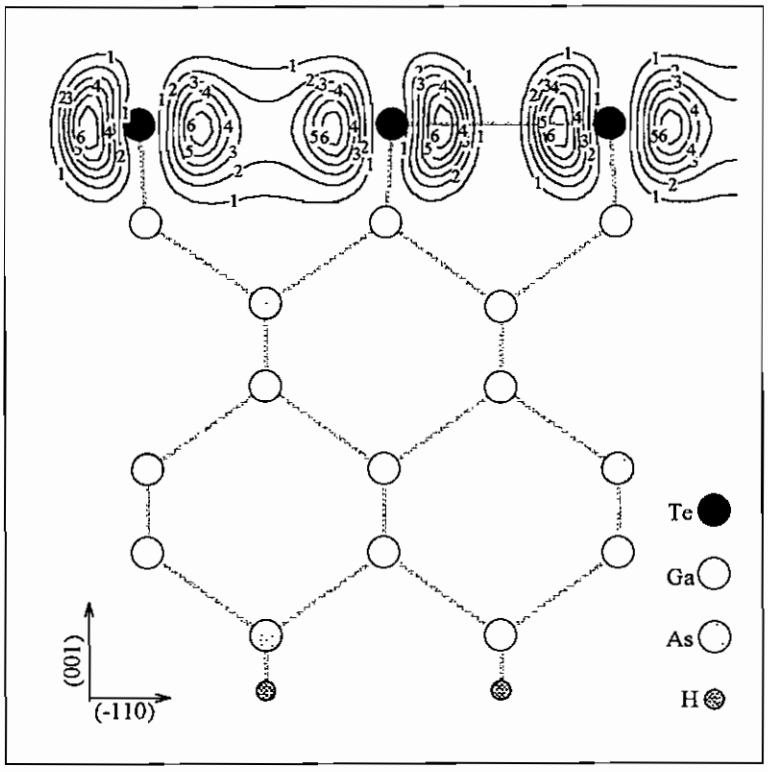

Figura 3.2.25 GaAs(001) : Te - 1x2 estado V1

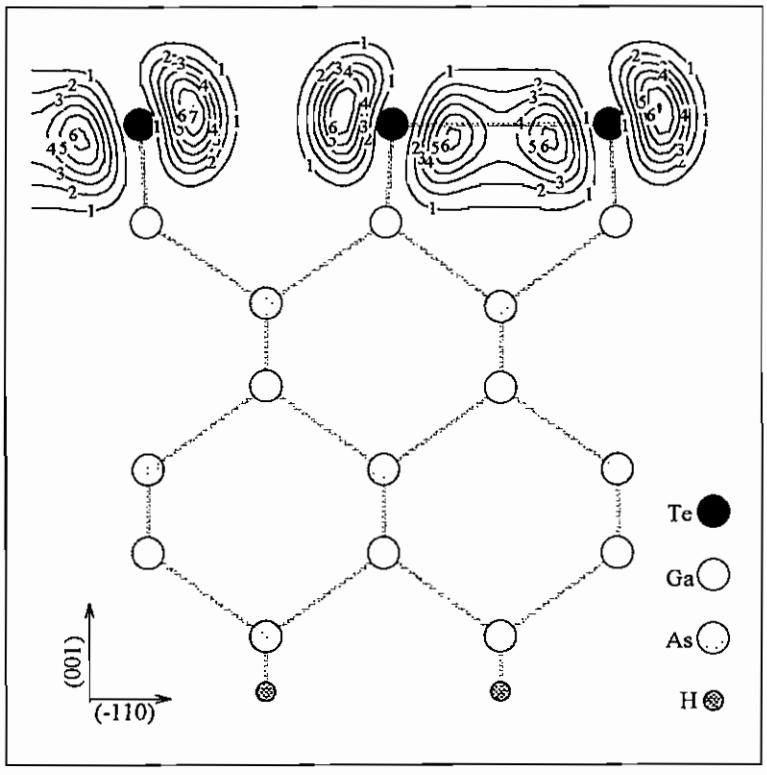

Figura 3.2.26 GaAs(001):Te - 1x2 estado V2

O estado V1, é um estado tipo π parcialmente ocupado localizando-se abaixo do nível de Fermi ao longo da direção K - J', e é formado pela combinação de orbitais p_y na região "externa" do dímero como ilustra a figura 3.2.25. Para o estado V2, por outro lado temos a compensação desta distribuição, pois os orbitais combinados formam um estado tipo π na região do dímero de Te em que os átomos trocam cargas (ainda que não seja tão intenso como As), vide figura 3.2.26.

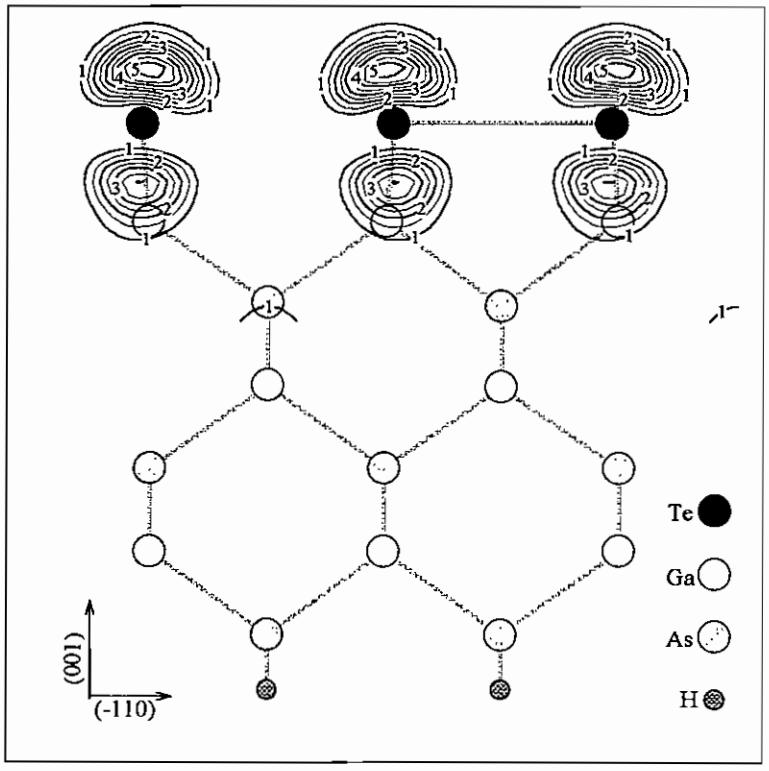

Figura 3.2.27 GaAs(001):Te - 1x2 estado V3

O próximo estado , V3, é anti-ligante com os orbitais p_z inclinados na direção oposta ao dímero (vide figura 3.2.27), enquanto o estado V4 também é anti-ligante apresentando uma combinação dos orbitais p_z sobre o dímero constituindo um estado tipo π^* com a interação dos lóbulos superiores dos estados p_z (vide figura 3.2.28).

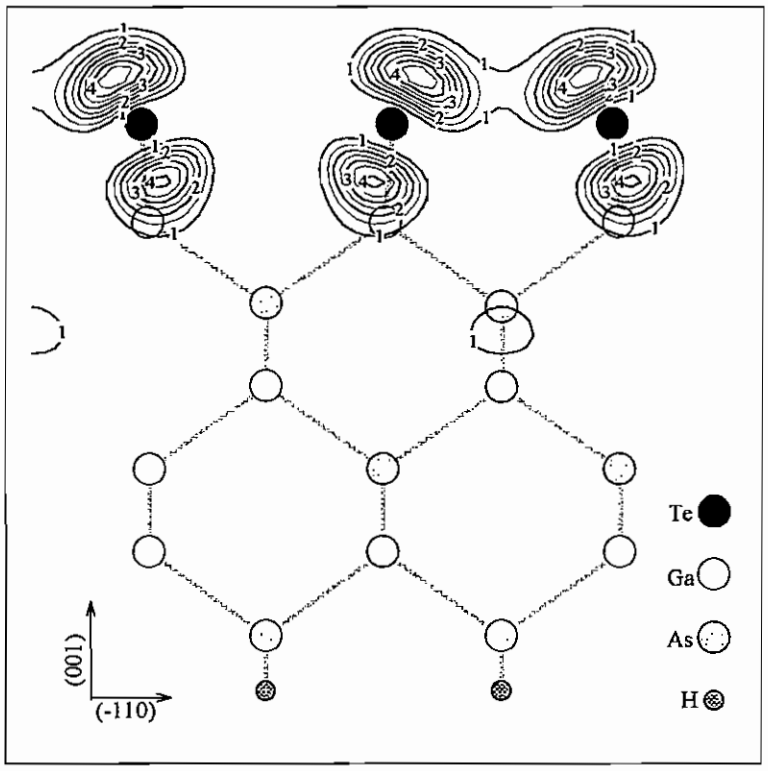

Figura 3.2.28 GaAs(001):Te - 1x2 estado V4

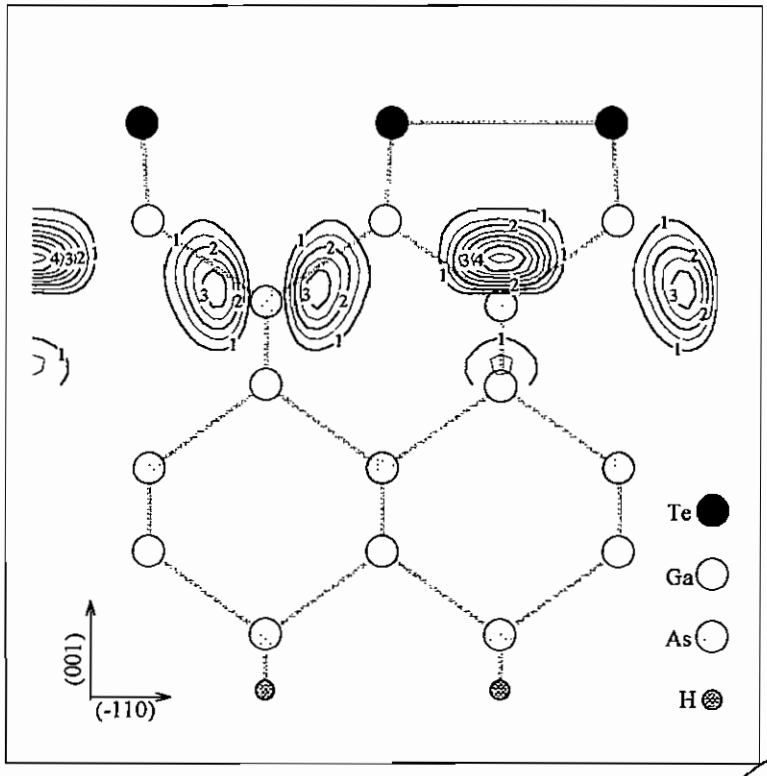

Figura 3.2.29 GaAs(001):Te - 1x2 estado V5

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ex. 1
SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO
2767
INSTITUTO DE FÍSICA

Como mostra a figura 3.2.29, as combinações de orbitais para os átomos de As abaixo da superfície que relaxaram dão origem ao estado V5 no gap "estômago".

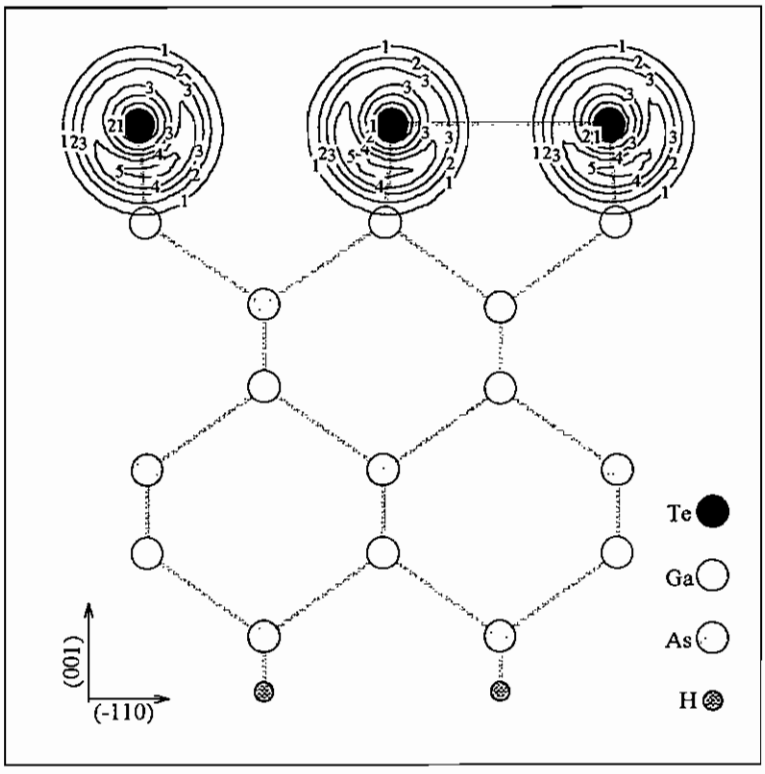

Figura 3.2.30 GaAs(001):Te - 1x2 estados V6 e V7

Os estados no gap interno, V6 e V7 da figura 3.2.30, são estados tipo *s* que correspondem às ligações do Te com os Ga na 2ª camada, como já verificamos na configuração 1x1 (figura 3.1.22). Ainda fazendo uma comparação, com a cobertura do Te, as modificações de estados foram mais acentuadas que com a cobertura de As.

Podemos concluir esta análise introduzindo a cobertura com um As e um Te, que modifica os padrões até aqui verificados pois há pertubação de duas espécies diferentes na superfície (vide figura 3.2.6). As curvas de dispersão são apresentadas na figura 3.2.31, onde observamos um estado desocupado (C1) no gap fundamental, e dois estados interamente ocupados, V1 e V2 ao longo das direções J - J' e abaixo do topo da faixa de valência. No gap "estômago" temos o estado V3 e no gap interno o estado V4. Para esta superfície temos o estado V5 mais profundo que os níveis de "bulk".

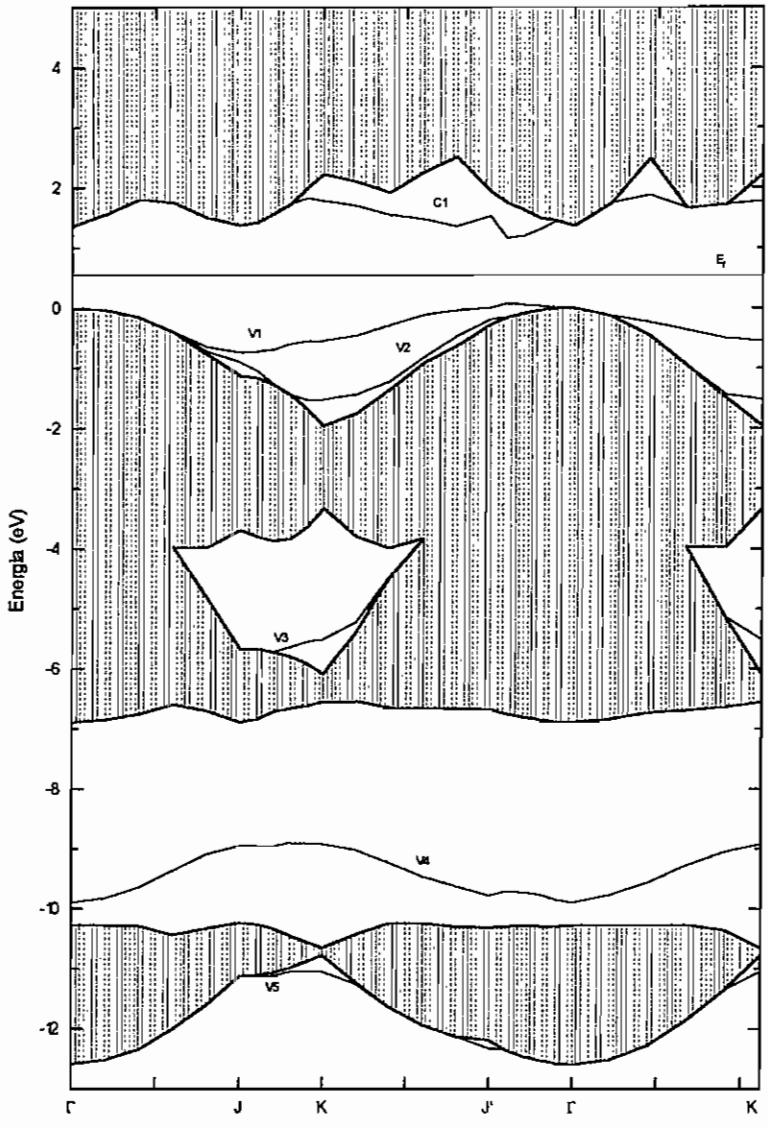

Figura 3.2.31 GaAs(001):Te - 1x2, θ_{Te} = 1/2 , curvas de dispersão

Verificando os níveis de superfície temos uma composição dos efeitos sobrepostos pela deposição de As e de Te como veremos nas densidades de carga apresentadas nas figuras 3.2.32 a 3.2.37. O estado desocupado C1 aparece na gap fundamental ao longo da direção K - J' cerca de 0,7 eV abaixo do fundo da faixa de condução sendo ressonante nas demais regiões.

O estado V1, é ressonante em torno do ponto Γ e aparece ao longo das direções J - K e K - J' ficando sempre abaixo do topo da faixa de valência. O estado V2 também aparece nesta região, ficando cerca de 1 eV abaixo do estado V1. Observando o gap

fundamental, com estes estados totalmente ocupados e o nível de Fermi, praticamente do meio do gap (0,55 eV) temos uma caracteristica de semicondutor para esta superfície.

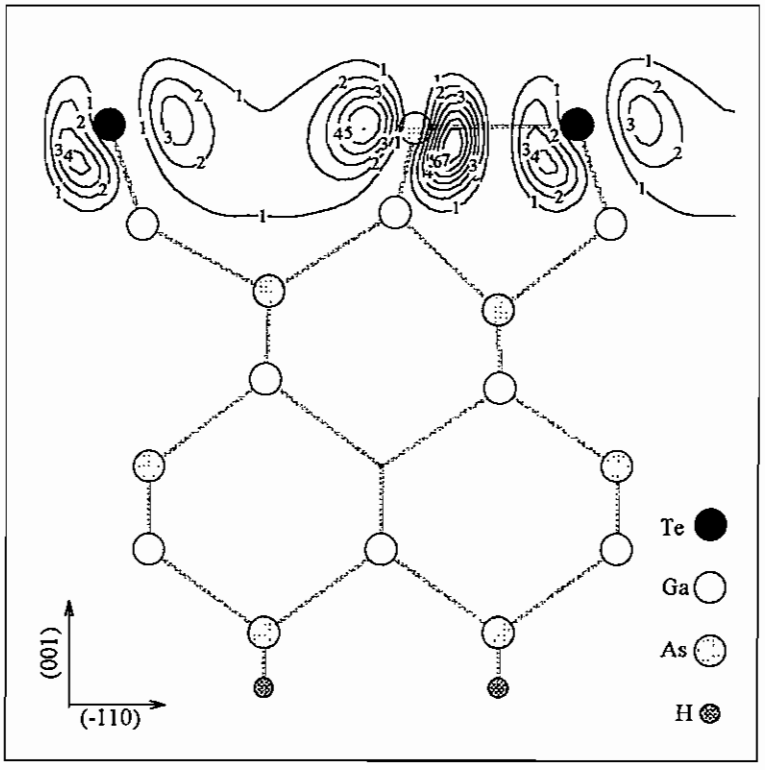

Figura 3.2.32 GaAs(001):Te - 1x2, $\theta_{Te} = 1/2$, estado C1

Passando para a análise dos estados através das densidades de carga determinadas no extremo da zona de Brillouin, vamos apresentar as densidades em unidades de 0,1189 e/Ω. Principiando pelo estado desocupado C1 que a exemplo da configuração com As na superfície apresenta uma combinação de estados que gera um estado tipo σ^* entre As e Te na região "externa" do dímero formado, como podemos ver na figura 3.2.32.

O estado V1, primeiro ocupado, é um estado anti-ligante gerado pelo As da superfície (vide figura 3.2.33). Em contrapartida, o estado V2 que também está no gap fundamental também é anti-ligante, porém gerado pelo Te na superfície, como podemos ver na figura 3.2.34.

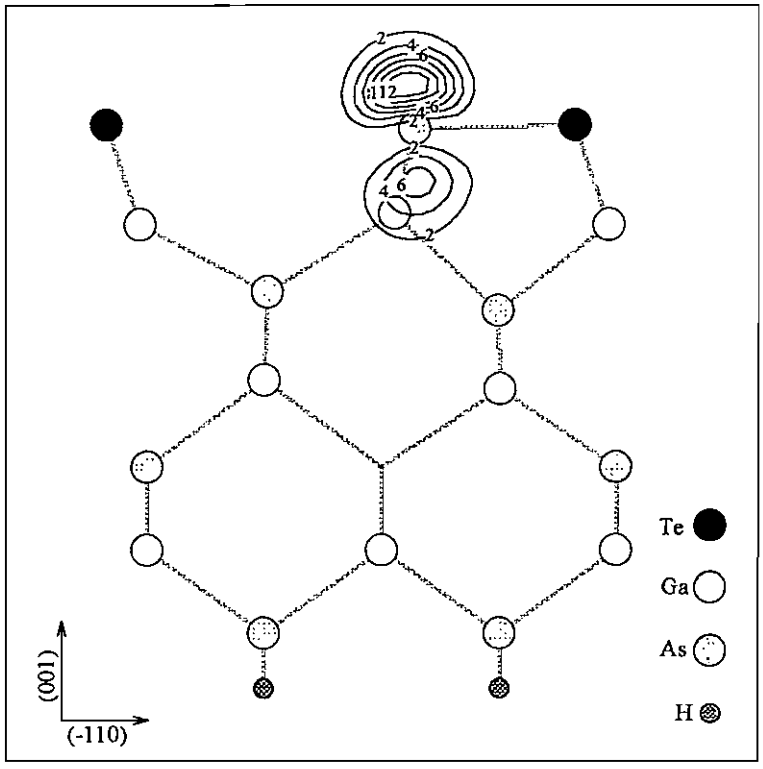

Figura 3.2.33 GaAs(001):Te - 1x2, θ_{Te} = 1/2 , estado V1

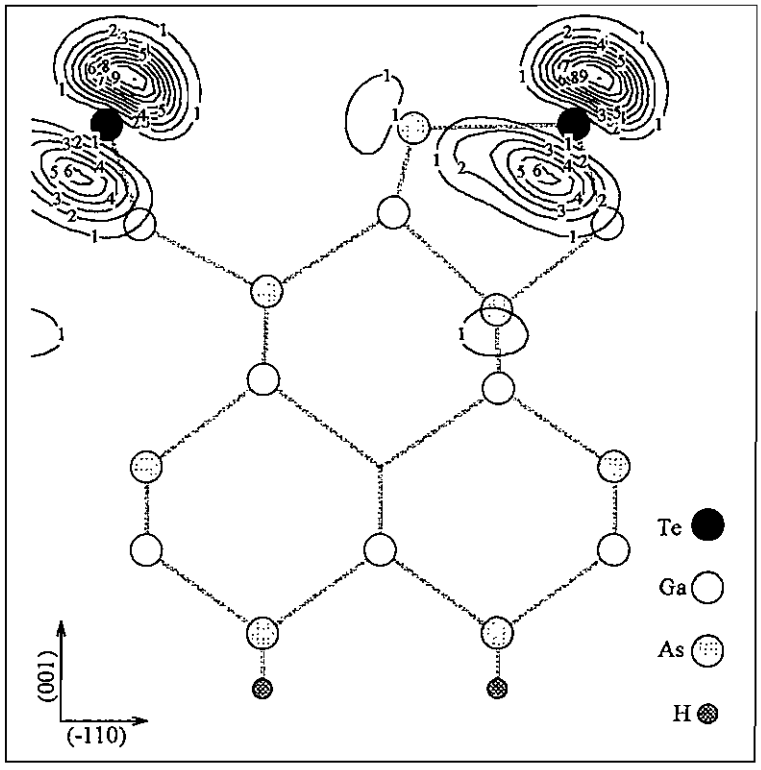

Figura 3.2.34 GaAs(001):Te - 1x2, θ_{Te} = 1/2 , estado V2

A verificação da origem dos níveis fica evidenciada no estado V3, no gap estômago, semelhante ao estado relatado na superfície coberta com uma monocamada de As (estado V4, figura 3.1.17) onde uma composição de orbitais relata predominantemente as ligações do Ga na segunda camada (vide figura 3.2.35). Observando a figura notamos uma maior concentração de carga na ligação do Ga com o As da superfície do que na ligação do Ga com o Te.

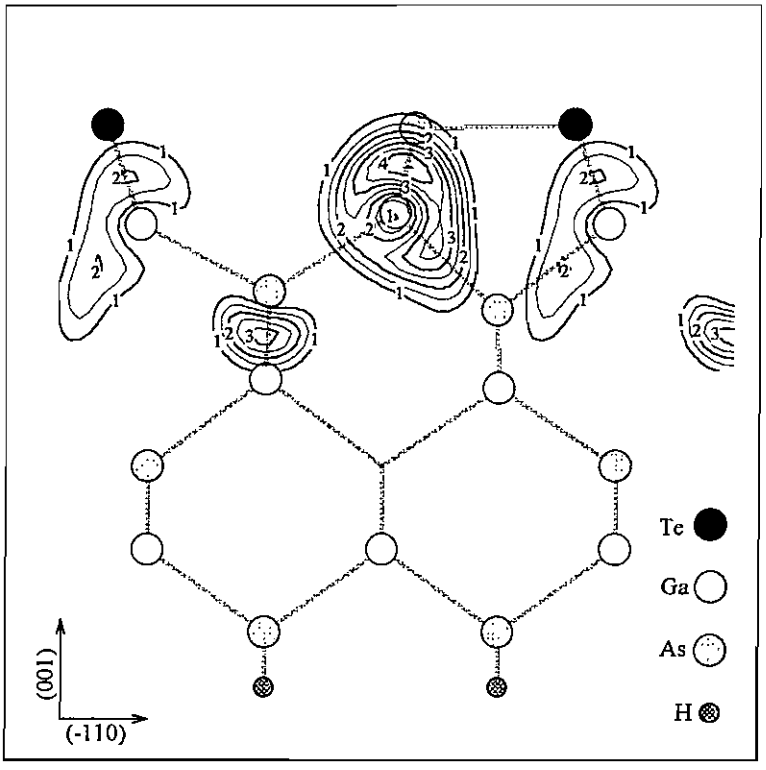

Figura 3.2.35 GaAs(001):Te - 1x2, θ_{Te} = 1/2 , estado V3

No gap interno temos o estado V4, uma combinação de orbitais tipo *s*, associado às ligações do As de superfície com a 2ª camada, e também as ligações do Te apresentando uma menor concentração de cargas, como mostra a figura 3.2.36.

Finalizando, temos o estado V5, no fundo da faixa de valência e formado pela combinação de orbitais p_y entre os átomos da superfície e o orbital *s* do Te, portanto um estado tipo σ (vide figura 3.2.37).

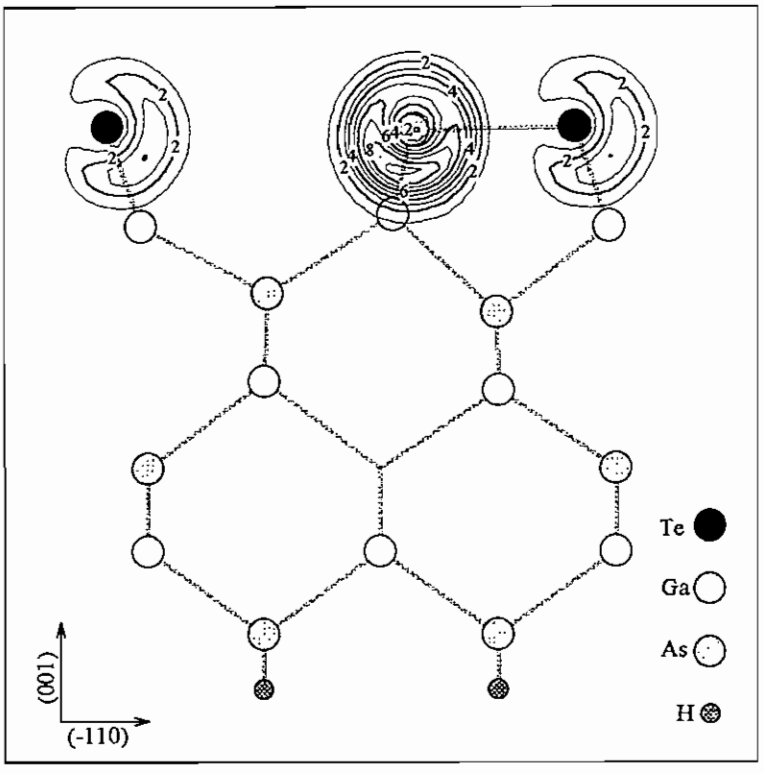

Figura 3.2.36 GaAs(001):Te - 1x2, θ_{Te} = 1/2 , estado V4

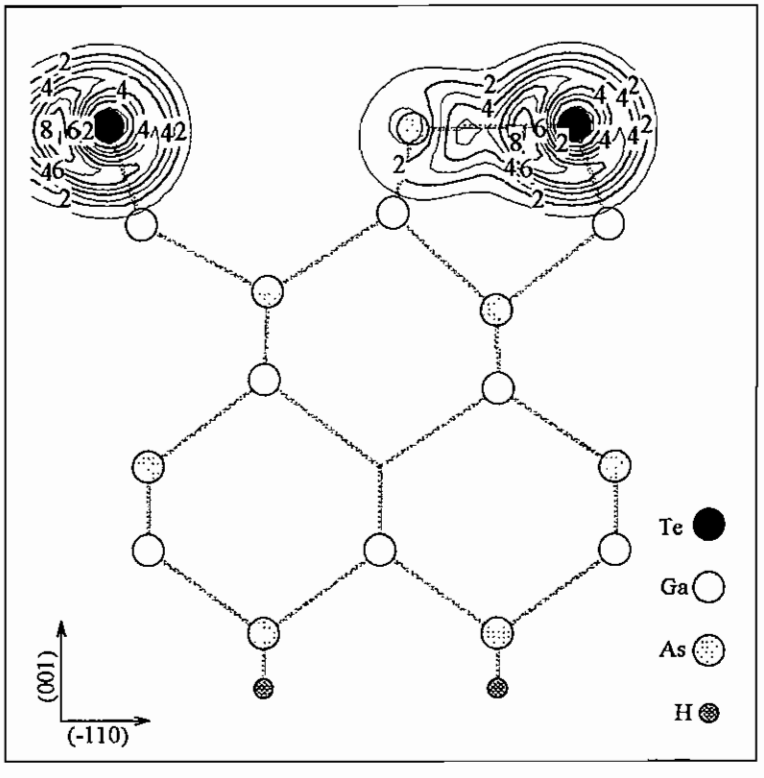

Figura 3.2.37 GaAs(001):Te - 1x2, θ_{Te} = 1/2 , estado V5

Concluída a apresentação da estrutura eletrônica das superfícies GaAs(001) - 1x2, podemos salientar o efeito das coberturas sobre o nível de Fermi. Na superfície livre, observamos o nível de Fermi 0,40 eV acima do topo da faixa de valência. Com uma monocamada de As, ocorreu o deslocamento do nível para 0,05eV, da mesma forma observada para a superfície 1x1, inclusive com o caráter metálico para esta superfície. Quando passamos para uma monocamada de Te observamos um deslocamento de 0,21 eV, localizando o nível em 0,19 eV com uma superfície de caráter semi-metálico, semelhante ao que observamos na superfície 1x1. Para a cobertura com um Te e um As observamos uma modificação do deslocamento, pois o nível localiza-se 0,15 eV acima do nível na superfície livre (quase no meio do gap fundamental) com uma superfície semicondutora e nível de Fermi 0,55 eV.

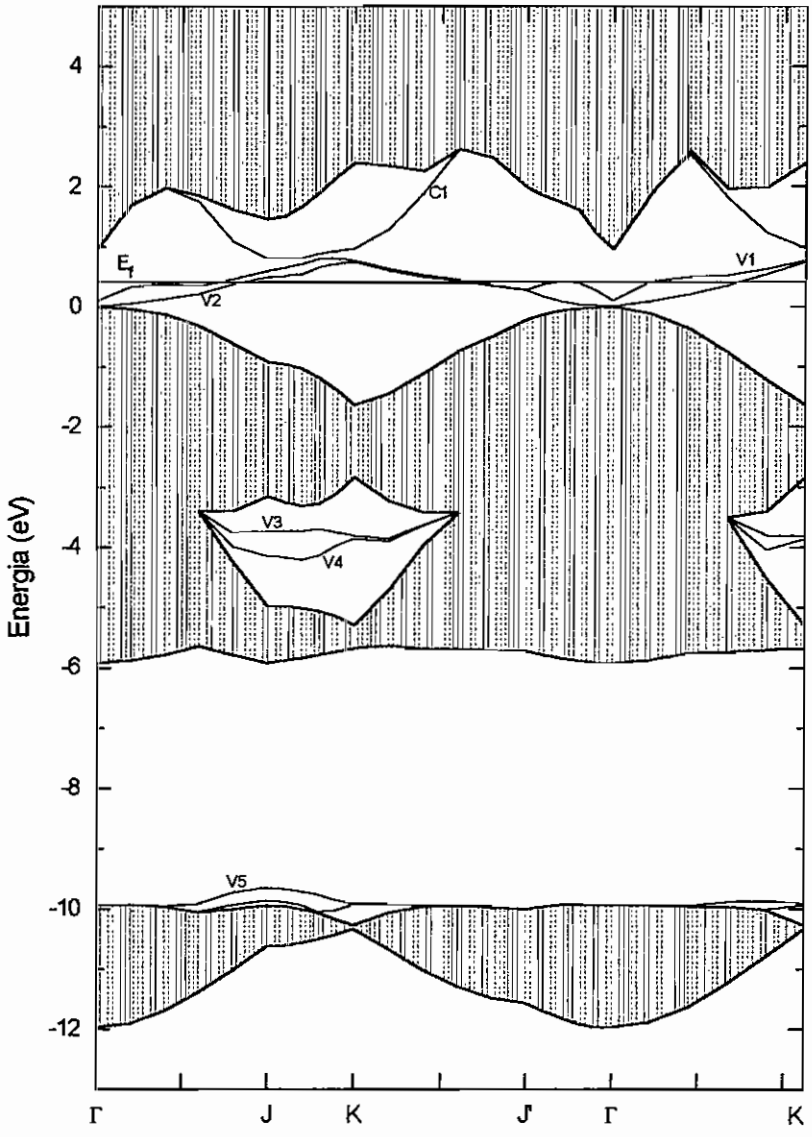

Figura 3.2.38 InAs(001):In - 1x2 curvas de dispersão

Faremos agora a análise da estrutura eletrônica das superfícies InAs(001)-1x2 iniciando com a superfície livre mostrada na figura 3.2.7. Observaremos que a estrutura eletrônica é semelhante à verificada para as superfícies GaAs(001)-1x2.

Analisando as curvas de dispersão da superfície InAs(001):In-1x2 apresentada na figura 3.2.38, verificamos sete estados associados aos átomos de In da superfície. Iniciando pelo estado C1, primeiro desocupado, ele apresenta-se no gap fundamental somente ao longo da direção J - K da zona de Brillouin. A dispersão dos estados V1 e V2 em torno do nível de Fermi, caracteriza esta superfície como semi-metálica. O estado V1 está totalmente contido no gap enquanto o estado V2 é parcialmente resonante em torno do ponto Γ . No gap estômago, observamos os estados V3 e V4, e no gap interno os estados V5 e V6.

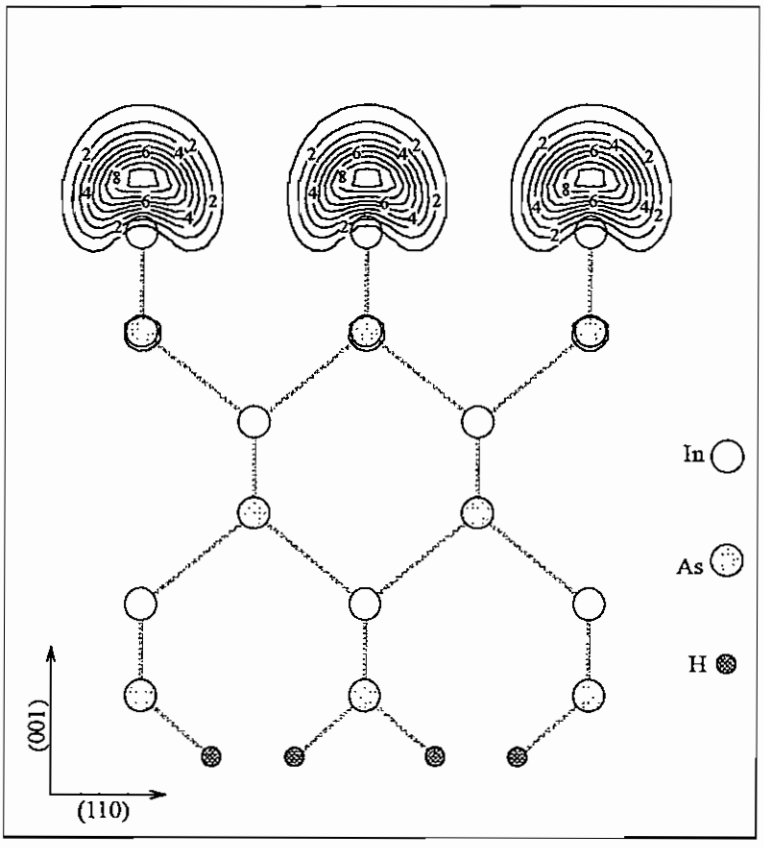

Figura 3.2.39 InAs(001):In - 1x2 estados V1 e V2

Verificamos que esta configuração reproduz o padrão observado para a superfície InAs(001):In-1x1, ou seja, os níveis relatados correspondem aos observados para uma célula 1x1, de forma semelhante à verificada com a superfície Gas(001):Ga-1x2. Ao

identificarmos os estados que geraram os níveis de superfície, encontramos os mesmos padrões mostrados nas figuras 3.2.13 a 3.2.16, estados C1 a V6, como ilustramos na figura 3.2.39 com as densidade de carga obtidas no ponto K para os estados V1 e V2 (presentes no gap fundamental). As densidades foram expressas em unidades de 0,0928e/Ω.

Passando para a superfície com cobertura de uma monocamada de As onde observamos a formação de dímeros (vide figura 3.2.8), mostramos as curvas de dispersão na figura 3.2.40.

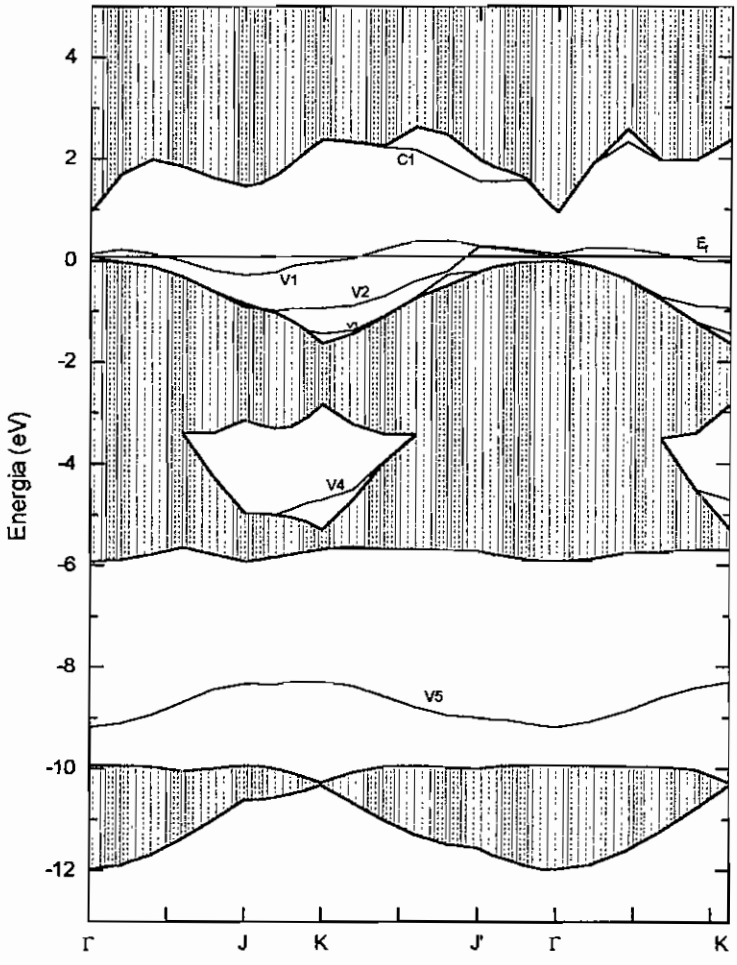

Figura 3.2.40 InAs(001):As-1x2 curvas de dispersão

Analisando as curvas de dispersão mostradas na figura 3.2.40. Observando o gap fundamental, temos o primeiro nível desocupado, C1, ao longo da direção K - J', sendo resonante nas demais regiões. O nível V1 dispersa-se ao longo da zona de Brillouin em torno do nível de Fermi dando um caráter semi-metálico para a superfície. Os estados V2 e

V3 aparecem no gap fundamental ao longo das direções J - K e K - J', sendo o nível V3 resonante em torno do ponto Γ. No gap "estômago" temos o nível V4 e no gap interno o nível V5, semelhantes aos resultados obtidos para a superfície GaAs(001):As-1x2.

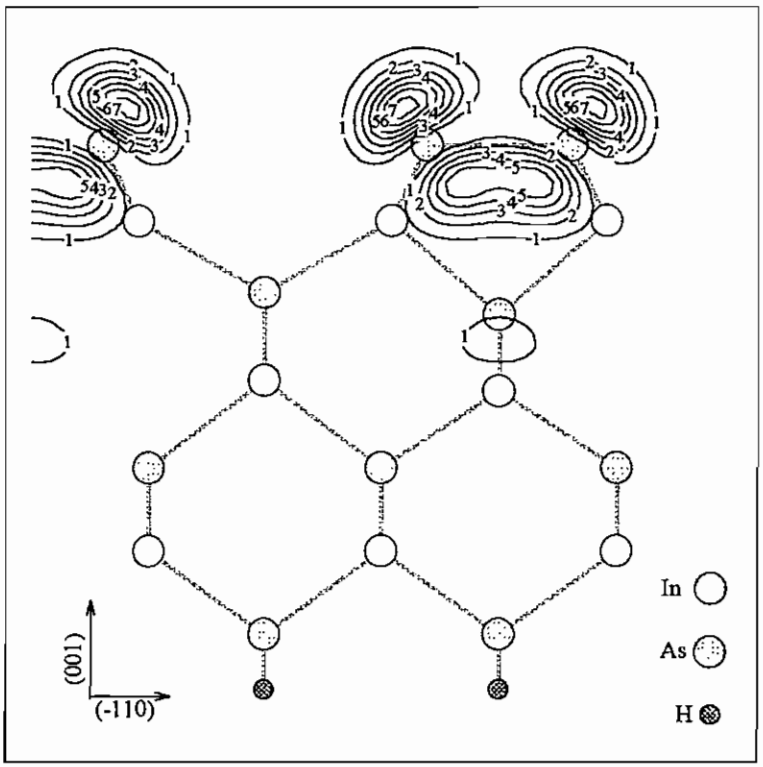

Figura 3.2.41 InAs(001):As - 1x2 estado V2

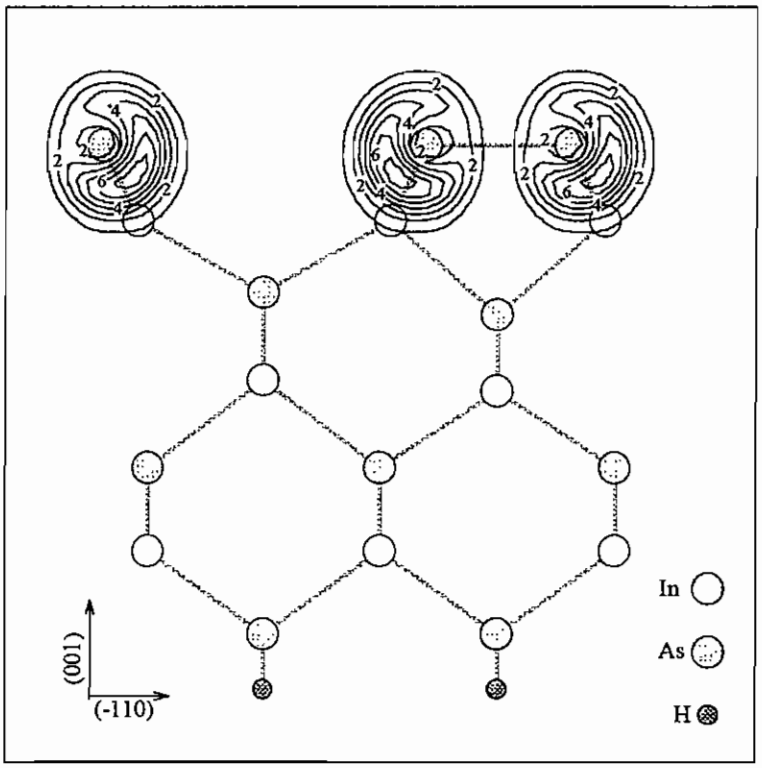

Figura 3.2.42 InAs(001):As - 1x2 estado V5

A identificação dos estados associados a estes níveis de energia apresentou-nos estados semelhantes aos observados sobre o GaAs(001), mostradas nas figuras 3.2.18 a 3.2.23. Mostramos as densidades de cargas associadas aos níveis V2 e V5, determinadas no ponto K e expressas em unidades de 0,1007 e/Ω, ilustrando a troca de cargas entre os átomos da superfície e entre os As de superfície e os In na 2ª camada.

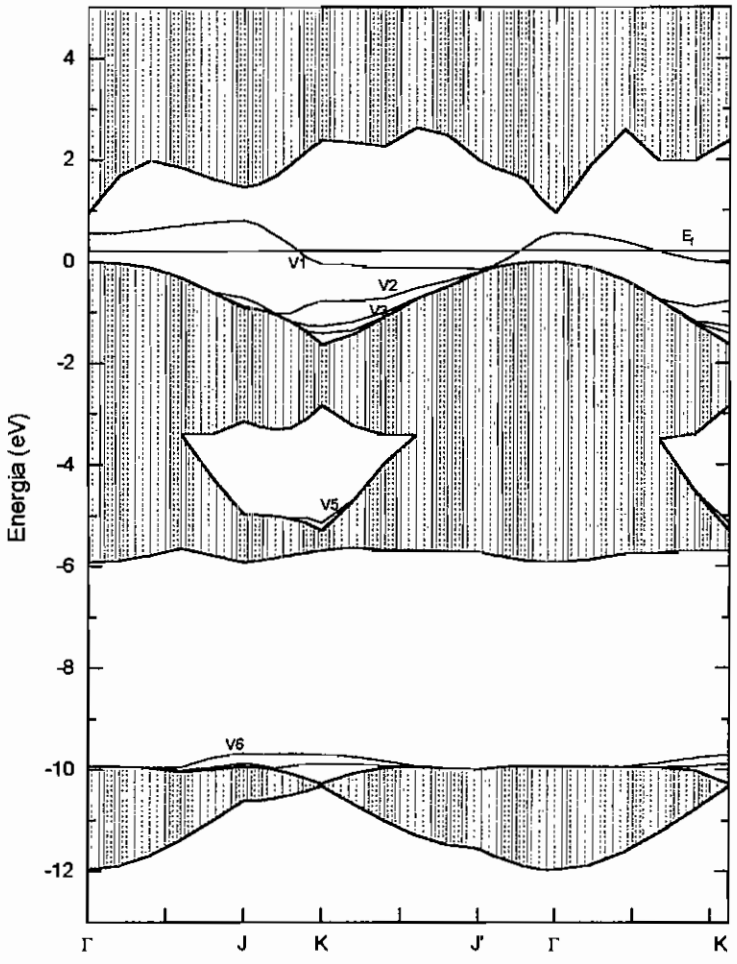

Figura 3.2.43 InAs(001):Te-1x2 curvas de dispersão

Analisando agora as curvas de dispersão para superfície coberta com uma monocamada de Te (vide figura 3.2.9). As curvas de dispersão apresentadas na figura 3.2.43 apresentam quatro estados no gap fundamental: o estado V1 está disperso ao longo da zona de Brillouin em torno do nível de Fermi enquanto os estados V2 a V4 estão abaixo do topo da faixa de valência aparecendo somente ao longo da direção K - J'. No gap "estômago" temos o nível V5 e no gap interno os estados V6 e V7. A dispersão do estado

V1 dá a superfície um caráter metálico, tal qual observado para a superfície GaAs(001):Te - 1x2. Ao determinar as densidades de carga associadas aos níveis de superfície, no ponto K, verificamos estados semelhantes aos identificados para a superfície GaAs(001):Te-1x2 e mostradas nas figuras 3.2.25 a 3.2.30. Mostramos na figura 3.2.44 as densidades de carga que geraram o estado V4, um estado tipo π^* com a interação de orbitais p_z e expressa em unidades de 0,1040 e/Ω.

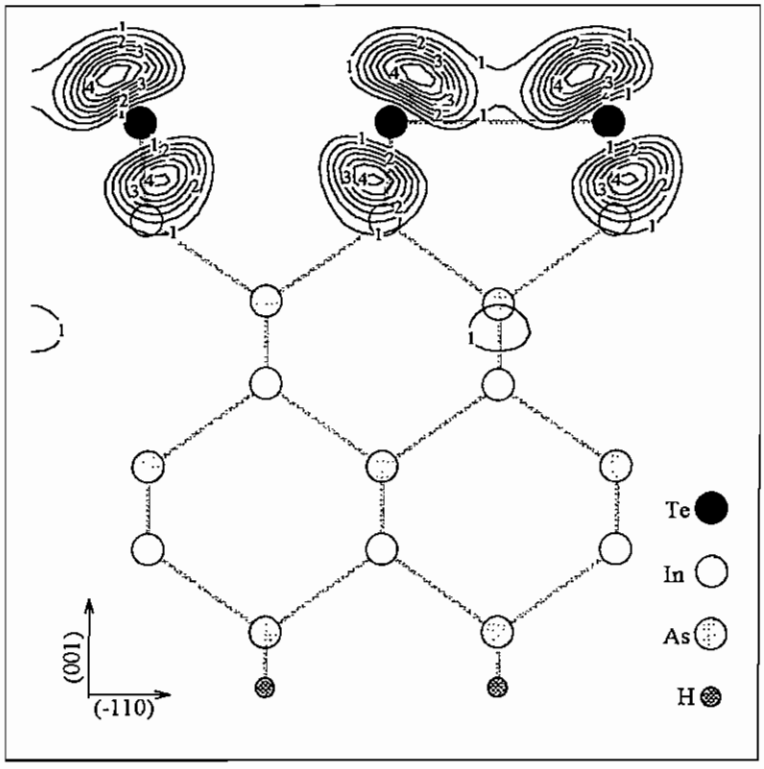

Figura 3.2.44 InAs(001):Te - 1x2 estado V4

Finalizando, vamos analisar a estrutura eletrônica da superfície coberta com um As e um Te na superfície (vide figura 3.2.10). Observando as curvas de dispersão na figura 3.2.45, temos uma composição dos efeitos sobrepostos pela deposição de As e de Te como já haviamos anotado para a superfície GaAs(001):Te-1x2, θ_{Te} = 1/2, e ilustrado nas densidades de carga apresentadas nas figuras 3.2.32 a 3.2.37.

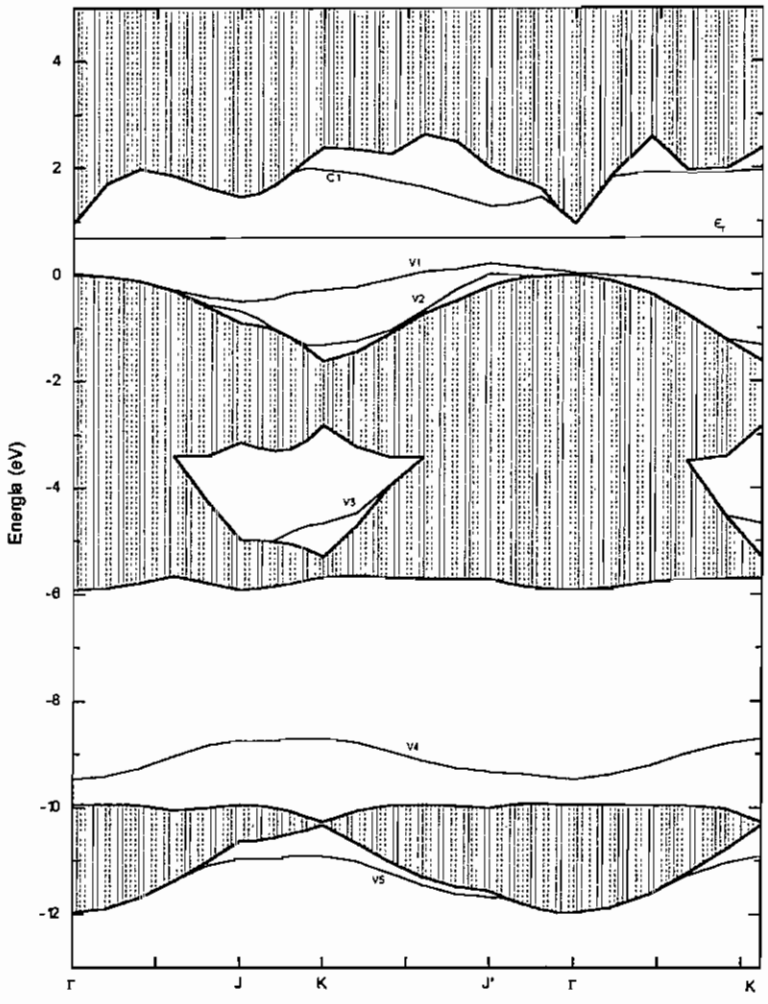

Figura 3.2.45 InAs(001):Te - 1x2, θ_{Te} = 1/2, curvas de dispersão

O estado desocupado C1 aparece no gap fundamental ao longo da direção K - J' abaixo do fundo da faixa de condução sendo ressonante nas demais regiões. O estado V1, é resonante em torno do ponto Γ e aparece ao longo das direções J - K e K - J' ficando abaixo do topo da faixa de valência nesta região. O estado V2 também aparece nesta região, ficando do estado V1 e elevado em 0,4 eV em relação ao ponto K na faixa de valência. Observando o gap fundamental, com estes estado totalmente ocupados e o nível de Fermi, praticamente do meio do gap (0,69 eV), temos também nesta superfície uma característica de semicondutor.

A análise dos estados através das densidades de carga determinada no extremo da zona de Brillouin, também nos revelou estados semelhantes aos apresentados nas figuras 3.2.32 a 3.2.37. Para ilustrar, apresentamos as densidades de carga que geraram o estado

V5 na figura 3.2.46 (em unidades de 0,1023 e/Ω). Para este nível, localizado abaixo do fundo da faixa de valência (figura 3.2.45), temos um estado tipo σ com a combinação de orbitais p_y dos átomos da superfície e o orbital *s* do Te.

A exemplo a análise feita para as superfícies GaAs(001) - 1x2, quanto aos efeitos das coberturas sobre o nível de Fermi, para as estruturas eletrônicas das superfícies InAs(001)-1x2 partindo da superfície livre, observamos o nível de Fermi 0,41 eV acima do topo da faixa de valência. Com uma monocamada de As, ocorreu o deslocamento do nível para 0,07eV, e também como observamos para a superfície 1x1 temos aqui uma superfície metálica. Quando passamos para uma monocamada de Te observamos um deslocamento de 0,21 eV, localizando o nível em 0,20 eV com uma superfíce de caráter metálico, semelhante ao que observamos na superfície 1x1. Para a cobertura com um Te e um As observamos uma modificação do deslocamento, elevando o nível 0,28 eV acima do nível na superfície livre (no meio do gap fundamental, como no bulk de InAs calculado para uma célula unitária com periodicidade planar 1x2) com uma superfície semicondutora e nível de Fermi 0,69 eV. Comparativamente às superfícies GaAs(001)-1x2, obtivemos as mesmas tendências e de forma mais notável o caráter semicondutor da cobertura com 50% de As e 50% de Te.

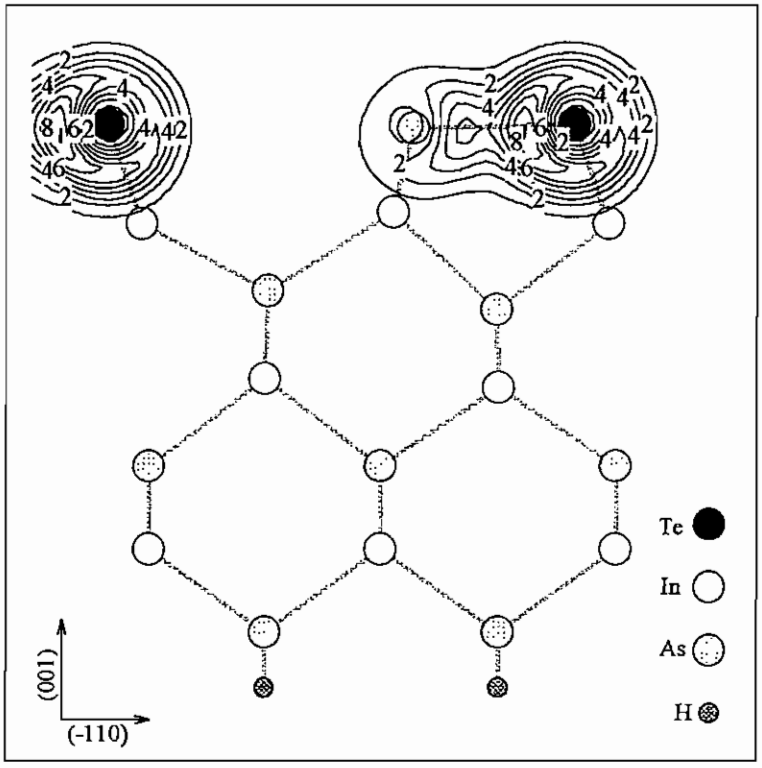

Figura 3.2.46 InAs(001):Te - 1x2, θ_{Te} = 1/2, estado V5

3.3 Superfícies com periodicidade 2x2

Nesta última etapa dos cálculos, duplicamos a periodicidade planar possibilitando tanto uma maior variação na concentração, quanto o estudo de novos rearranjos na superfície como já relatado por Ferraz e Srivastava[82] em estudos com superfícies InP(001):S, onde se verificou a possibilidade de dois tipos de dímeros coexistirem na superfície.

Com a periodicidade planar 2x2, podemos efetuar uma pesquisa de geometrias e composições complementar às efetuadas nas periodicidades 1x2 e 2x1 introduzindo várias concentrações de Te na superfície. Para esta etapa, foram consideradas somente as configurações com cobertura de As e Te, onde sistemas estudados formam as superfícies: GaAs(001) : Te - 2x2 e InAs(001) : Te - 2x2, com as concentrações: $\theta_{Te} = 0$, 1/4, 1/2, 3/4 e 1. A concentração $\theta_{Te} = 0$ corresponde a cobertura de uma monocamada completa de As.

3.3.1 Análise Estrutural

Com relação às relaxações observadas, as estruturas formam dímeros (Ga-Ga, In-In, As-As e Te-Te) e hetero-dímeros As-Te nas composições de As e Te na superfície, sempre ao longo da direção (-110). Encontramos as mesmas tendências relatadas na última seção para as concentrações $\theta_{Te} = 0$, 1 e livre, com átomos de Te "flutuando" sobre o substrato, enquanto os átomos de As e os da superfície livre de cobertura (terminada em Ga ou In) reduzem intensamente os comprimentos de ligação com a camada logo abaixo resultando uma reestruturação das 3ª e 4ª camadas abaixo.

Os demais sistemas com concentrações $\theta_{Te} = 1/2$, 1/4 e 3/4, apresentaram as mesmas tendências quanto aos deslocamentos, ou seja, a composição na superfície determina os deslocamentos no plano incluindo os dímeros superfíciais ao longo da direção (-110) até os rearranjos da 2ª camada para acomodar a reconstrução , bem como nas 3ª e 4ª camadas em geral apenas ao longo da direção de crescimento(001).

A seguir apresentaremos os deslocamentos verificados em cada concentração de Te na superfície, apresentando os resultados tanto para as superfícies GaAs(001), quanto para as superfícies InAs(001) possibilitando uma comparação em cada configuração.

Superfície livre de cobertura

As figuras 3.3.1 e 3.3.2 mostram os deslocamentos observados para as superfícies livres 2x2 de GaAs(001) - terminada em Ga - e InAs(001) terminada em In. Verificamos a intensa dimerização do Ga e do In na superfície ao longo da direção (110), tal como observado nos estudos de "Scanning Tuneling Microscopy "(STM)[33-34] com o GaAs(001) e seus padrões 2x4 para as superfícies com terminação em As contrastando com o padrão 4x2, verificado para as terminações em Ga. Relaxamos nesta estrutura as três primeiras camadas de átomos e como observamos nas figuras, apenas na primeira e segunda camadas o rearranjo foi significativo para modificar as posições "zinc-blende" iniciais.

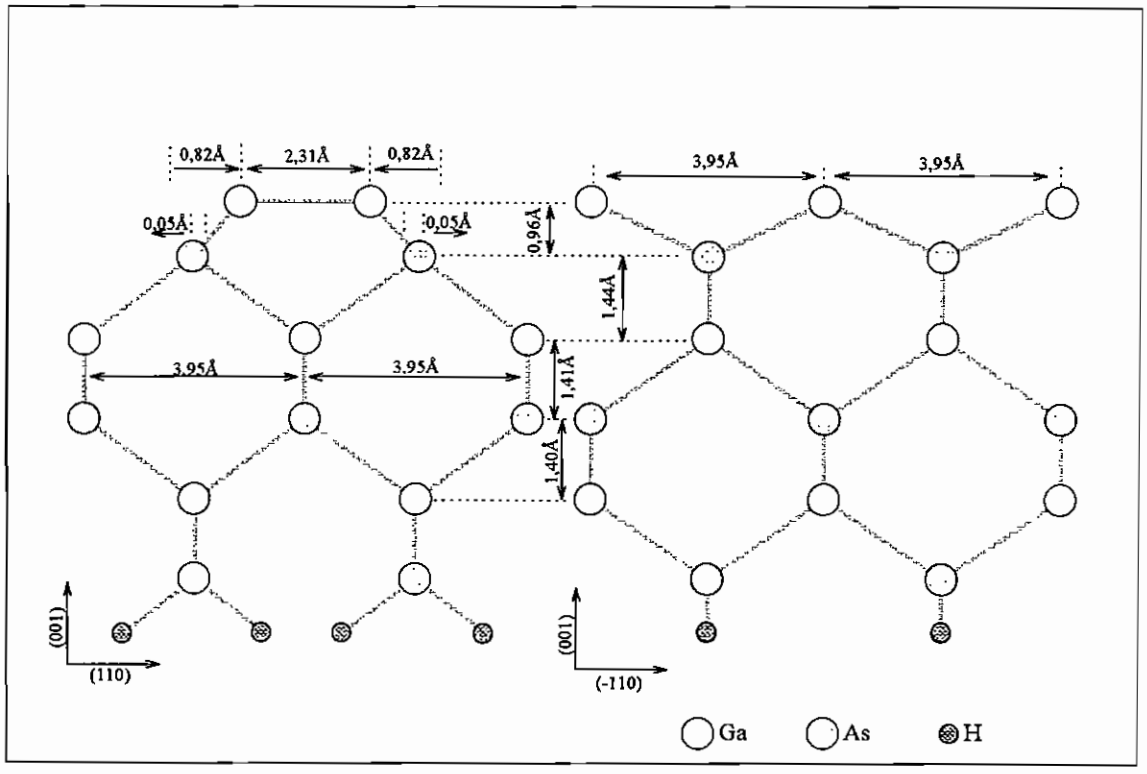

Figura 3.3.1 GaAs(001):Ga-2x2 vistas laterais do dímero Ga-Ga

A dimerização Ga-Ga ao longo da direção (110) resultou numa redução de 43% do comprimento "zinc-blende" inicial, enquanto a ligação As-As (adjacente ao dímero formado) foi aumentada em 2,3% (vide figura 3.3.1). Os deslocamentos na superfície GaAs resultaram em uma redução de 2,5% do comprimento de ligação entre o Ga da superfície e o As da segunda camada, e em conseqüência tivemos um aumento nos comprimentos de ligação entre a segunda e terceira camadas de 2,5%. Observando a ligação Ga-As, entre superfície e 2ª camada, encontramos um ângulo de 113,8° que favorece uma ligação tipo s^2p^2. Comparando com a superfície 1x2, verificamos um aumento de 8,5% no ângulo da ligação Ga-As tornando-a mais planar. Para acomodar o rearranjo na superfície verificamos um afastamento ao longo da direção (110) dos átomos de As logo abaixo dos dímeros formados.

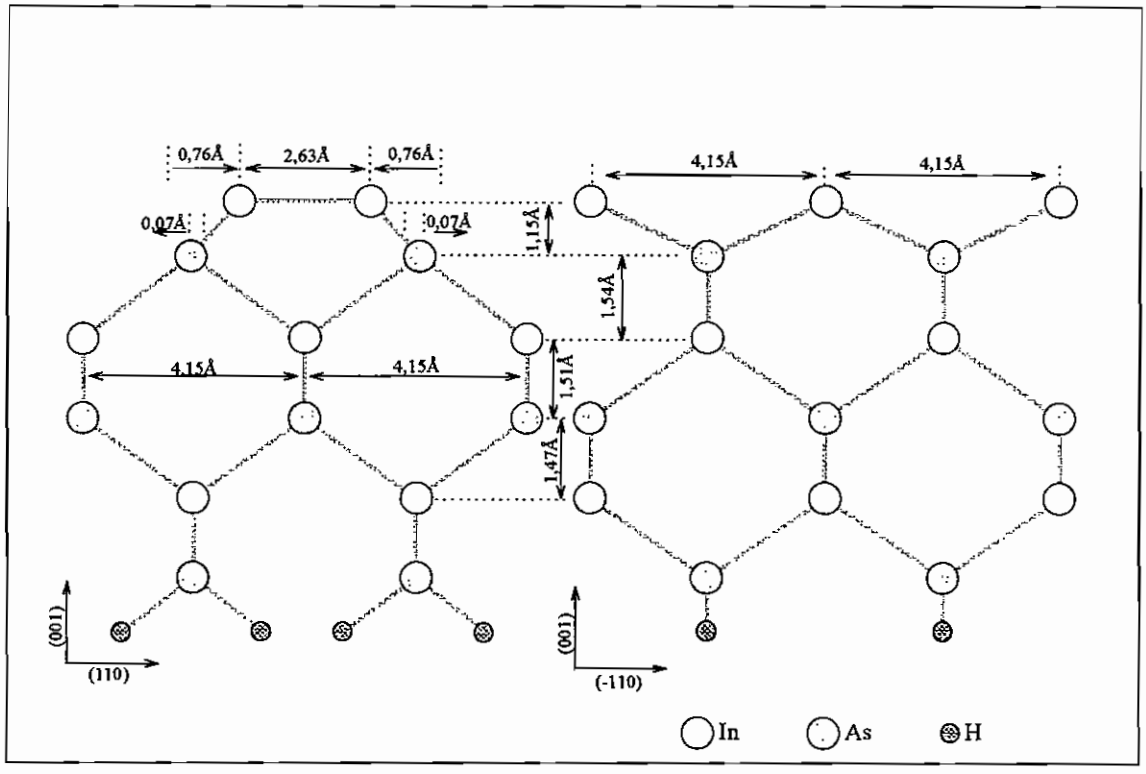

Figura 3.3.2 InAs(001) : In - 2x2 vistas laterais do dímero In-In

Na superfície livre de InAs a dimerização do In na superfice foi menos acentuada que a do Ga modificando em 36,7% o comprimento inicial "zinc-blende", enquanto a distância As-As (adjacente ao dímero) é aumentada em 3,4% (vide figura 3.3.2). A redução

dos comprimentos de ligação entre o topo e a segunda camada e o respectivo aumento da segunda com a terceira foi de 1,6% . Para a ligação In-As, entre superfície e 2ª camada, verificamos um ângulo de 112,2° que favorece uma ligação tipo s^2p^2 mais planar que a observada na superfície livre 1x2, com um aumento de 6,6% no ângulo de ligação.

Superfícies cobertas com As (θ_{Te} = 0)

Iniciando a descrição das superfícies com cobertura temos para a concentração 100% de As (θ_{Tc} = 0), uma configuração relaxada semelhante a superfície livre quanto às interações nas camadas mais externas. No topo, a formação dos dímeros As-As provocou deslocamentos ao longo das direções (-110) e de crescimento (001) com o As reduzindo o comprimento de ligação com a segunda camada . Observamos nas figuras 3.3.3 e 3.3.4 as posições finais e os deslocamentos para as superfícies GaAs(001) : As - 2x2 e InAs(001) : As - 2x2, respectivamente.

Para a superfície GaAs(001):As-2x2, observamos acentuada modificação nas quatro camadas relaxadas a partir da superfíce. Na superfície e na camada abaixo, a relaxação dos átomos levou à reconstrução da célula formando cadeias de dímeros As-As ao longo da direção (110) alternadas com cadeias de "ligações desfeitas" resultantes do processo de dimerização, com um padrão já relatado em caracterização com STM por Bielgesen[33,35] e colaboradores, no modelo "dimer row missing" em superfícies GaAs(001). Os deslocamentos atômicos no plano ocorreram somente ao longo da direção (-110). A formação dos dímeros reduz em 39% o comprimento "zinc-blende" As-As da superfície enquanto o rearranjo dos Ga logo abaixo reduz em 9% a distância Ga-Ga adjacente aos dímeros formados, como ilustra a figura 3.3.3. Quanto aos deslocamentos verticais, os As da superfície deslocam-se 0,11Å em direção à 2ª camada, enquanto este plano permaneceu na altura "zinc-blende" original. A ligação As - Ga, entre superfície e 2ª camada, apresenta um ângulo de 108,8° favorecendo uma ligaçãp tipo s^2p^2. Comparando com a superfície 1x2, observamos o mesmo comprimento para os dímeros formados, e um aumento de 0,5% no ângulo de ligação.

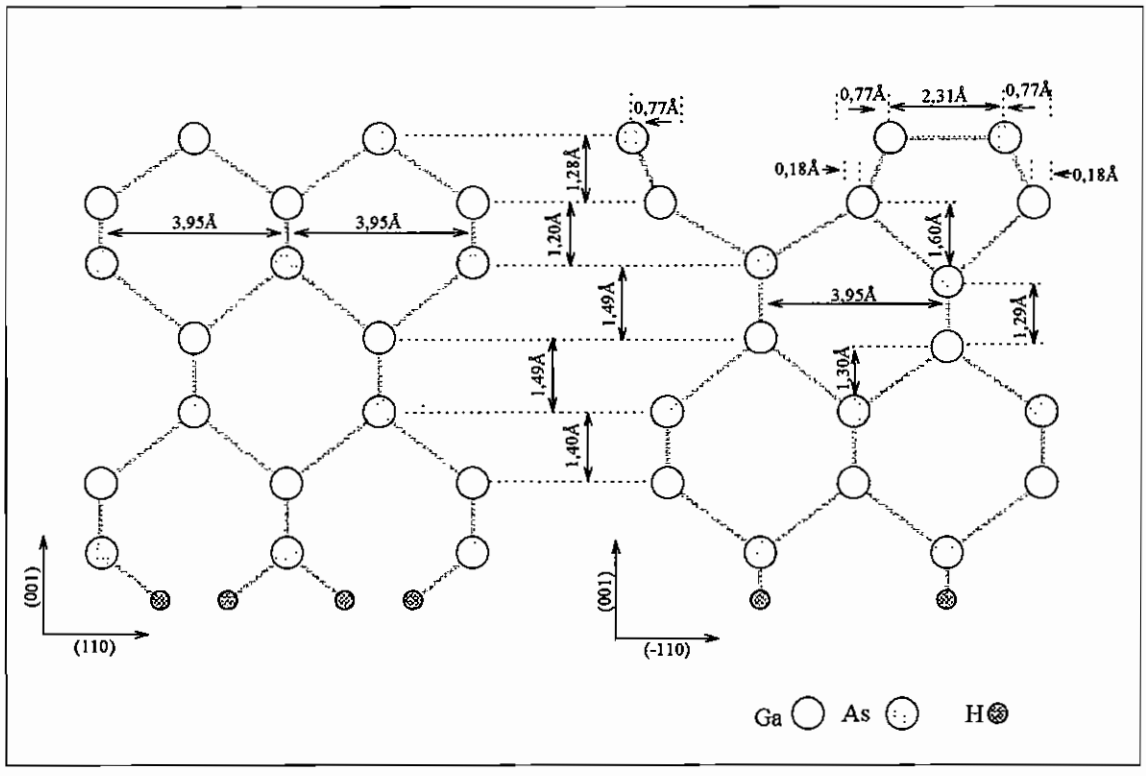

Figura 3.3.3 GaAs(001) : As - 2x2 vistas laterais de dímero As-As

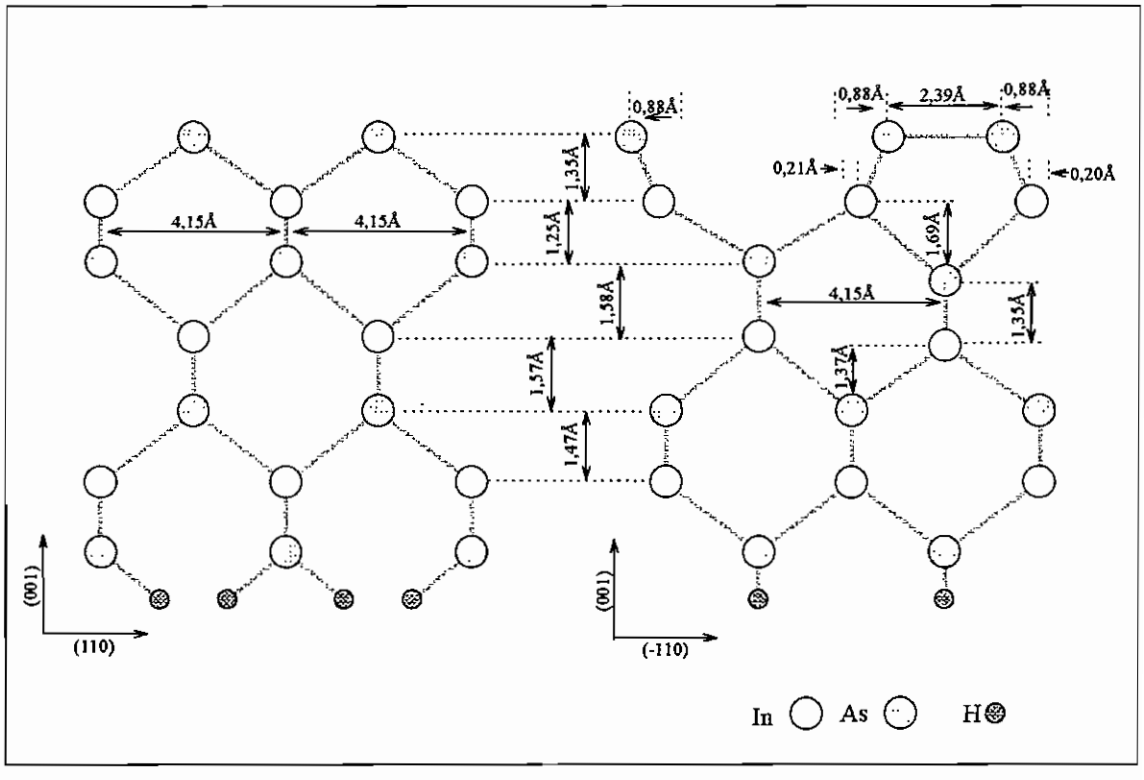

Figura 3.3.4 InAs(001) : As - 2x2 vistas laterais do dímero As-As

Os deslocamentos do Ga na 2ª camada influenciam o rearranjo da 3ª camada pois causam uma elevação dos As de 0,19Å onde a distância Ga-Ga foi aumentada (em função da dimerização na superfície) e uma compressão de 0,20Å onde esta distância diminuiu. Por sua vez , os Ga na 4ª camada acompanhando a tendência são elevados em 0,10Å, e comprimidos em 0,09Å na região adjacente.

Com a reconstrução, os comprimentos de ligação nas camadas relaxadas foram modificados aumentando 0,4% entre As_superf - Ga _ 2ª cam, 2,1% entre Ga_2ªcam - As_3ªcam_elev e 2,4% entre As_3ªcam_elev - Ga_4ªcam_elev e Ga_4ªcam_elev - As_bulk, enquanto ocorreu uma redução de 0,6% entre Ga_2ªcam - As_3ªcam_compr , 2,5% entre As_3ªcam_compr - Ga_4ªcam_compr e 2,2% entre Ga_4ªcam_compr - As_bulk.

A reconstrução da superfície InAs(001):As-2x2 seguiu a mesma seqüência analisada para a superfície GaAs(001):Ga-2x2, porém com deslocamentos mais intensos, onde a dimerização na superfície reduziu em 42,5% o comprimento As-As "zinc-blende" inicial. A distância In-In adjacente ao dímero foi reduzida em 9,9% (vide figura 3.3.4). Quanto aos deslocamentos verticais, os As da superfice adentram 0,11Å em direção à 2ª camada que por sua vez manteve a posição vertical inicial. Na 3ª e 4ª e camadas observamos apenas deslocamentos verticais elevando-se e abaixando-se na forma já relatada para a superfície GaAs(001):As-1x2, verificamos um deslocamento de 0,22Å para o As na 3ª camada, e de 0,10Å para o Ga da 4ª camada.

As variações para os comprimentos de ligação aumentaram em 1% entre As_superf - In_2ªcam, 2,4% entre In_2ªcam - As_3ªcam_elev, 2,7% entre As_3ªcam_elev - In_4ªcam_elev e 2,3% entre In_4ªcam_elev - As_bulk, por outro lado ocorreram reduções de 0,9% entre In_2ªcam - As_3ªcam_compr, 2,6% entre As_3ªcam_compr - In_4ªcam_compr e 2,2% entre In_4ªcam_compr - As_bulk. .

A ligação As-In, entre a superfície e a 2ª camada apresentou um ângulo de 107,8° favorecendo uma ligação tipo s^2p^2 . Comparando com a superfície 1x2 verificamos que a dimerização foi 0,5% mais intensa mantendo o mesmo ângulo para a ligação As-In.

Superfícies cobertas com 25% de Telúrio(θ_{Te} = 1/4)

Com esta construção modificamos a superfície anterior substituindo um átomo de As por outro de Te na superfície. Após a relaxação a superfície reconstrói-se formando dímeros As - As e hetero-dímeros As - Te emparelhados, formando cadeias ao longo da direção (110) como apresentado no modelo "dimer row missing" comentado na seção anterior. Para relatar as relaxações apresentamos a vista lateral passando pelo dímero As-As na figura 3.3.5 e pelo hetero-dímero As-Te na figura 3.3.6, relativas às superfícies de GaAs(001)-2x2 com θ_{Te} = 1/4.

A presença do Te modificou os deslocamentos observados na seção anterior para a reconstrução em torno do dímero As-As. Iniciando a análise pela superfície, verificamos que a redução no comprimento As-As "zinc-blende" foi de 38,4% não havendo um mesmo deslocamento vertical como na seção anterior (θ_{Te} = 0). Enquanto o As adjacente ao Te eleva-se de 0,01Å o outro abaixa-se 0,17Å modificando os comprimentos de ligação com a 2ª camada em mais 0,3% e 1,4% respectivamente.

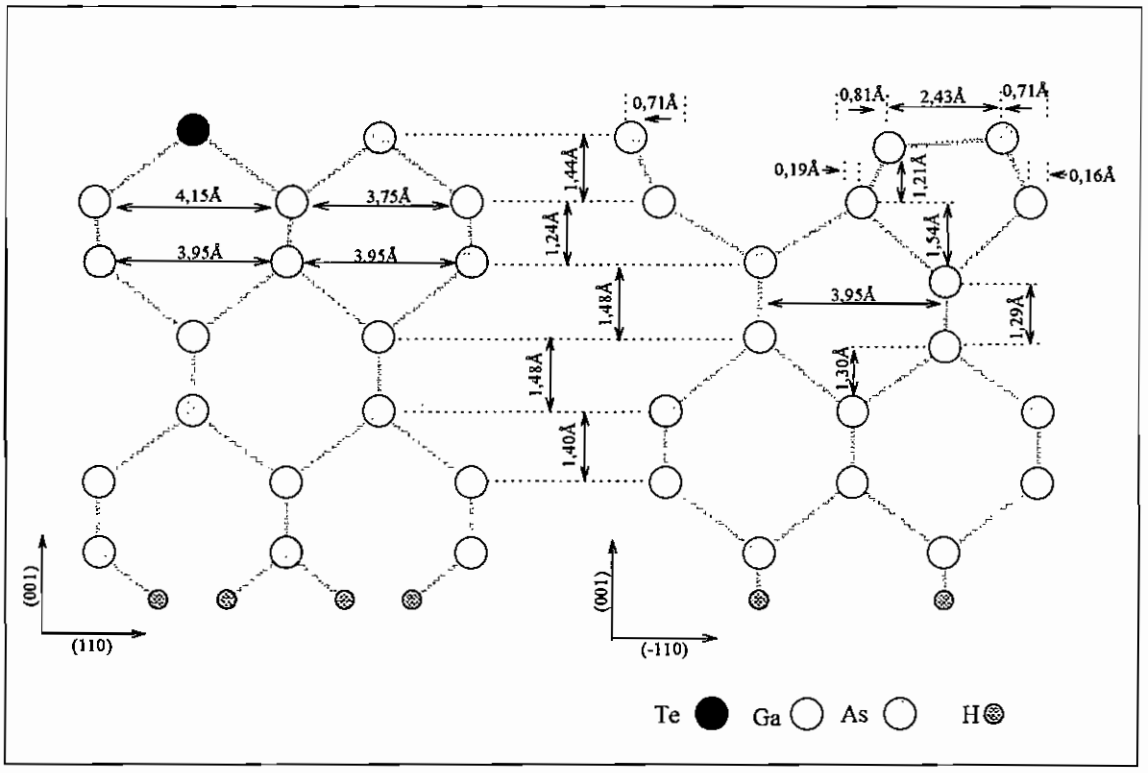

Figura 3.3.5 GaAs(001):Te-2x2, (θ_{Te} = 1/4) , vistas laterais do dímero As-As

O dímero As-As não é planar, ou seja, os átomos não estão contidos no mesmo plano da superfície apresentando um ângulo de 4,2° entre os átomos. As ligações As-Ga, entre a superfície e a 2ª camada, apresentam um ângulo de 100,8° para o As adjacente ao Te (vide figura 3.3.5), e 112,8° para o As oposto, favorecendo ligações tipo s^2p^2. O plano de Ga na 2ª camada apresenta deslocamentos nas três direções abaixando-se 0,04Å (na região próxima ao Te da superfície) e elevando-se 0,02Å na outra região, aproximando-se do As da superfície como na seção anterior (vide figura 3.3.5). A distância Ga-Ga adjacente aos dímeros As-As foi reduzida em 8,7%. Os As da 3ª camada se deslocam 0,17Å em direção à superfície na região em que aumentou a distância Ga-Ga da 2ª camada comprimindo-se em 0,19Å na região vizinha. Na mesma tendência os átomos de Ga na 4ª camada elevam-se e comprimem-se de 0,08Å . A variação dos comprimentos de ligação para as regiões abaixo da superfície foi de 2% em média para as ligações Ga-As.

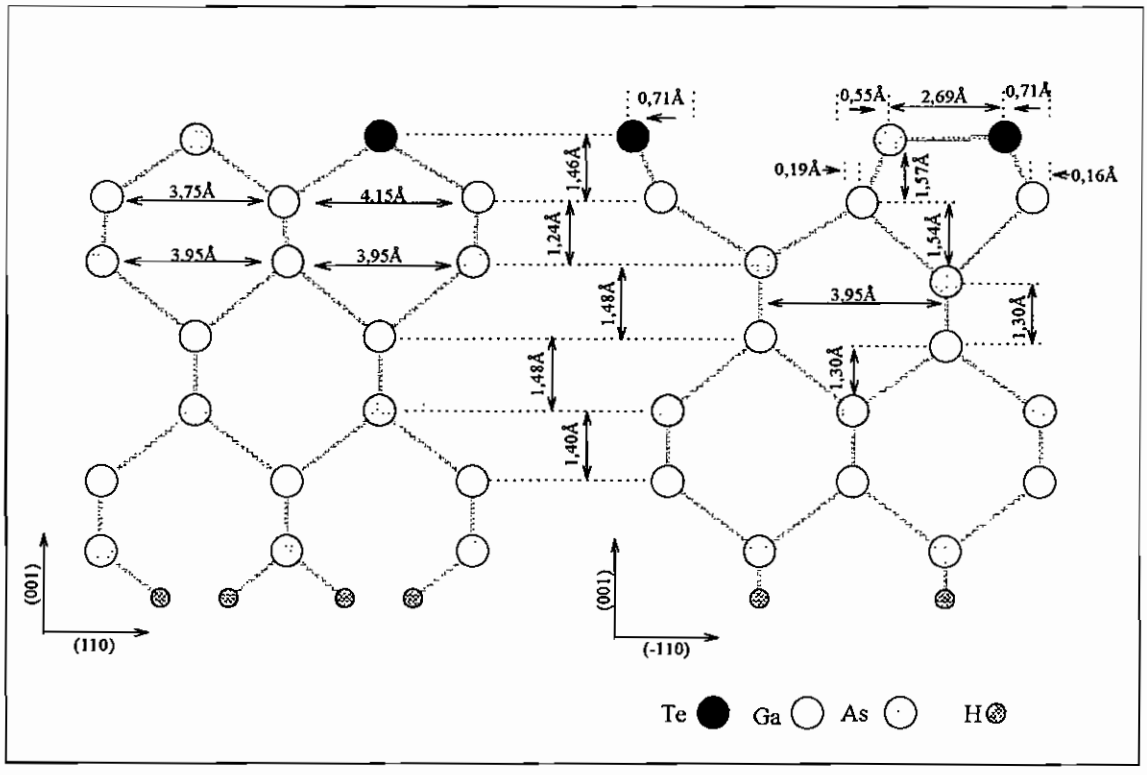

Figura 3.3.6 GaAs(001):Te-2x2, (θ_{Te} = 1/4) , vistas laterais do hetero-dímero As-Te

Analisando a reconstrução em torno do hetero dímero As-Te (figura 3.3.6), temos nas camadas mais internas o mesmo padrão encontrado sob o dímero As-As, com a variação média de 2% nos comprimentos de ligação As-Ga. Na superfície é que

encontramos os maiores deslocamentos, tendo o Te se elevado em 0,13Å acima da posição inicial "zinc-blende" e sua ligação com o As na dimerização reduziu o comprimento "zinc-blende" em 31,9%. Este As também se eleva em 0,08Å aumentando em 0,4% o comprimento de ligação com os Ga na 2ª camada enquanto a ligação com o Te (Ga-Te) aumenta em 10,1%. Desta forma o hetero-dímero também não é planar com um ângulo entre os átomos de 1,3°. Comparando ainda este hetero-dímero com o dímero As-As, vemos que ele é maior da ordem de 9,7%. As ligações entre a superfície e 2ª camada também são favoráveis ao tipo s^2p^2 pois apresentam os ângulos: As-Ga de 103,6° e Te-Ga de 102,7° (vide figura 3.3.6).

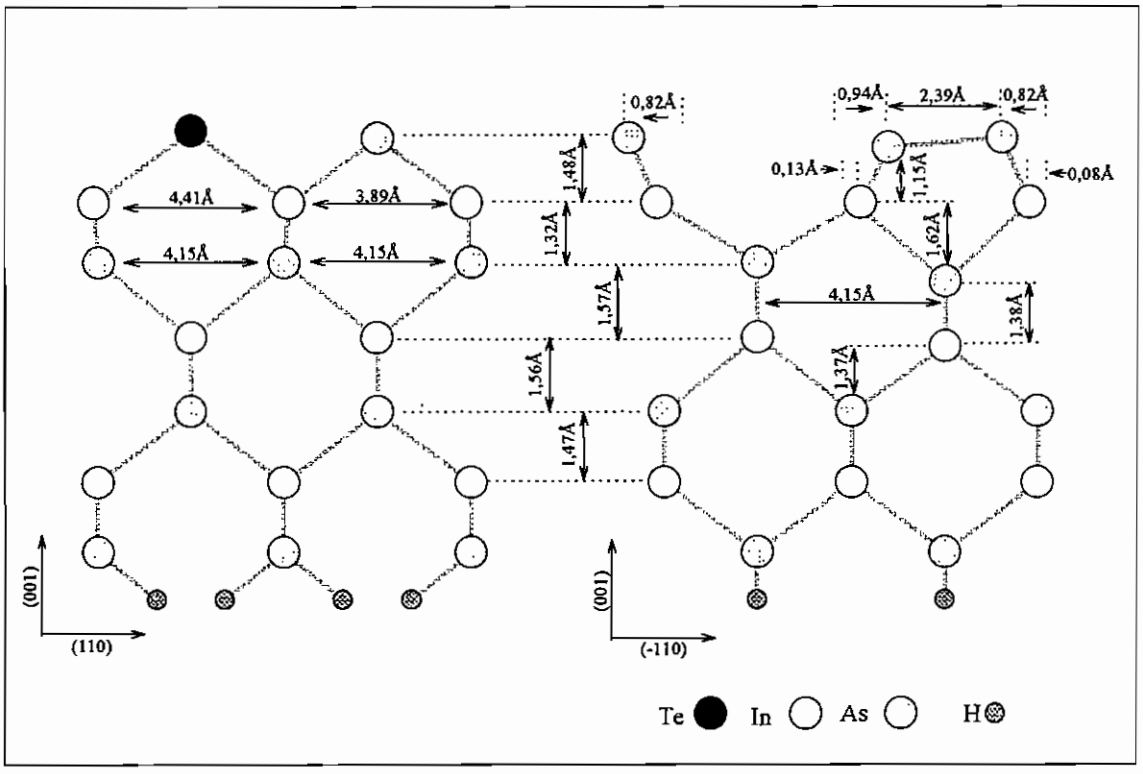

Figura 3.3.7 InAs(001):Te-2x2, (θ_{Te} = 1/4) , vistas laterais do dímero As-As

Analisando agora as reconstruções sobre o InAs(001), temos para o dímero As-As na superfície InAs(001):Te-2x2, (θ_{Te} = 1/4) (figura 3.3.7), uma redução de 42,4% no comprimento do dímero apresentando também diferenças quanto aos deslocamentos verticais: enquanto o As adjacente ao Te adentra 0,01Å em direção à 2ª camada, o As oposto abaixa-se de 0,27Å em relação às posições "zinc-blende" iniciais, alterando em 1,0% e 2,1% respectivamente os comprimentos de ligação. Desta forma, o dímero não é planar

apresentando um ângulo de 6,2° entre os átomos, mais acentuado que o dímero As-As sobre a superfície GaAs(001). As ligações com a 2ª camada (As-In) tendem a ser planares pois apresentam ângulos de 102° para o As adjacente ao Te e 116,2° para o outro As, portanto ligações tipo s^2p^2 (vide figura 3.3.7). Os In na 2ª camada apresentam uma redução na distância In-In de 9,2% em função dos deslocamentos na superfície. Quanto aos deslocamentos verticais observamos um abaixamento de 0,02Å para os In adjacentes ao Te e uma elevação de 0,04Å para os outros In, resultando uma redução no comprimento de ligação de 1,4% para os primeiros e um aumento de 2,8% para os últimos em relação à 3ª camada. Os As da 3ª camada apresentam deslocamentos verticais de 0,19Å para cima (onde a distância In-In aumentou na 2ª camada) e 0,18Å para baixo. Finalmente para os In na 4ª camada tivemos elevações de 0,09Å e abaixamemtos de 0,09Å em função dos movimentos nas camadas superiores.Os comprimentos de ligação entre 3ª e 4ª camadas variaram em média 2,5% enquanto entre a 4ª camada e o "bulk" a média foi de 2,0%.

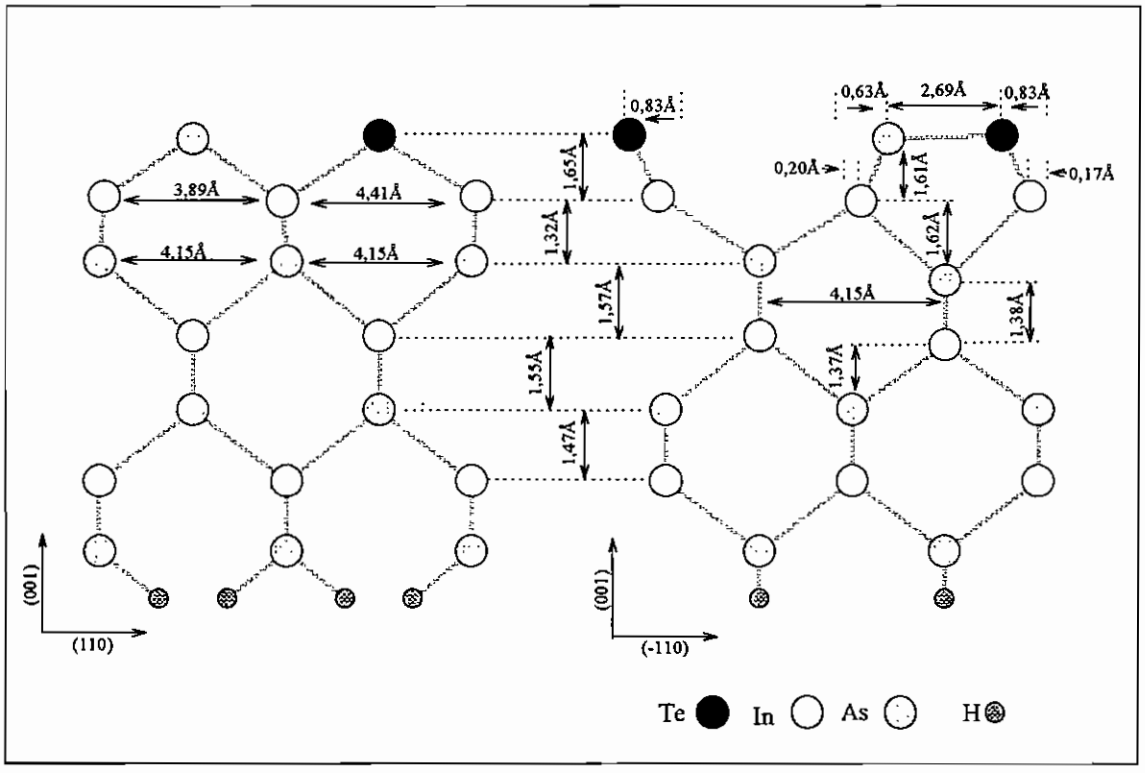

Figura 3.3.8 InAs(001):Te-2x2, (θ_{Te} = 1/4) , vistas laterais do hetero-dímero As-Te

Passando para a análise do hetero-dímero, verificamos que abaixo da superfície o padrão de deslocamentos apresentado sob o dímero As-As se mantém. No hetero-dímero

As-Te (vide figura 3.3.8), os átomos de As e Te elevaram-se de 0,18Å e 0,17Å, respectivamente. Este rearranjo difere do observado para o hetero-dímero sobre o GaAs(001) que apresenta uma diferença de altura entre os átomos As e Te. A dimerização foi menos intensa que o dímero As-As ficando em 35,2% a redução do comprimento inicial "zinc-blende". As ligações com a 2ª camada tendem a ser piramidais com ângulos de 99° para As-In e 100,1° para Te-In, portanto do tipo sp^3 .

Comparando as reconstruções sobre o InAs, das figuras 3.3.7 e 3.3.8 com as sobre o GaAs, das figuras 3.3.5 e 3.3.6, verificamos que os deslocamentos são mais intensos sobre o InAs. O dímero As-As é menor sobre o InAs, que tem um parâmetro de rede 5% maior que o do GaAs, apresentando também maior inclinação ente os átomos da superfície (6,2° contra os 4,2° observado sobre o GaAs). Por outro lado, os hetero-dímeros apresentam o mesmo comprimento apesar da inclinação de 1,3° entre As-Te sobre o GaAs.

Superfícies cobertas com 50% de Telúrio ($\theta_{Te} = 1/2$)

Considerando a pesquisa já realizada com esta concentração para a periodicidade planar 1x2 procuramos montar as superfícies pesquisando outros rearranjos possíveis para uma célula com dois átomos de As e dois de Te na superfície. A simulação com a célula 1x2 resultou em uma reconstrução formando cadeias de hetero-dímeros As-Te alternadas com cadeias de "ligações quebradas" ao longo da direção (110), que expunham a 3ª camada com átomos de As, conforme o modelo "dimer-row-missing".[33,35] Para a construção da célula com periodicidade 2x2 consideramos inicialmente a possibilidade de haver interação entre átomos adjacentes na superfície ao longo da direção (110).

Nossos primeiros cálculos foram executados tentando observar esta hipótese, tentando uma reconstrução com dímeros ao longo da direção (110), desde o início do cálculo. Após a plena relaxação dos átomos, e em particular os da superfície, retornavam aos sítios "zinc-blende" confirmando não haver interação entre cadeias da superfície ao longo da direção (110), mesmo quando forçavamos a interação entre As-As que, como já relatamos, é bem intensa na superfície.

Outra hipótese estudada supunha o emparelhamento, lado a lado na superfície, dímeros formados ao longo da direção (-110) de As-As e de Te-Te, seguindo o modelo "dimer-row-missing". As figuras 3.3.9 e 3.3.10 mostram esquematicamente os deslocamentos atômicos referentes à estrutura GaAs(001):Te-2x2, $\theta_{Te} = 1/2$.

Verificando a relaxação para os dímero As-As, da figura 3.3.9, observamos que a redução no comprimento do dímero As-As foi de 35,7%, portanto menos intensa se considerarmos as duas configurações anteriores e mais afetada pela maior presença de Te nas vizinhanças. Ainda em função da presença dos Te notamos que os As da superfície elevam-se de 0,11Å em relação às posições "zinc-blende" e como os Ga na 2ª camada tem deslocamentos nas 3 direções, e em particular aproximando-se dos dímeros As-As, há uma pequena redução nos comprimentos de ligação As-Ga de 0,5%. A ligação As-Ga na superfície não é mais planar, com um de ângulo 94,6° que favorece ligações tipo sp^3 (mais piramidal).

Na 2ª camada, o plano de Ga é comprimido em 0,04Å, porém praticamente mantêm inalteradas suas ligações com os As da superfice através dos deslocamentos no plano, onde diminui as distâncias Ga-Ga ao longo da direção (-110) em 8,9% e da direção(110) em 10,4%. Os deslocamentos nas 3ª e 4ª camadas ocorrem apenas na direção (001) seguindo a mesma tendência de elevar os átomos de As da 3ª camada nas regiões onde a distância Ga-Ga é aumentada e comprimir os que estão sob os dímeros. A variação dos comprimentos de ligação entre Ga-As abaixo da 2ª camada foi de -1,7% para os As_3ªcam comprimidos e de +2,3% para os que se elevaram. A variação nos comprimentos de ligação entre a 3ª e 4ª camadas e entre a 4ª e "bulk" variaram em média 2%.

Para as relaxações em torno do dímero de Te-Te além da repetição dos padrões de deslocamento abaixo da 2ª camada, com conseqüente variação média de 2% para os comprimentos de ligação, notamos na superfície uma dimerização menos intensa entre Te-Te reduzindo em 28,1% o comprimento zinc-blende para a superfície. Também foi de 0,11Å os deslocamentos na direção (001), colocando o dímero Te-Te no mesmo plano que o dímero As-As, mantendo a tendência de "flutuar" sobre o substrato além de modificar a tendência dos dímeros As-As que se deslocam em direção ao "bulk" como verificamos na estrutura com $\theta_{Te} = 0$. A ligação Te-Ga apresentou um ângulo de 107,8° que favorece uma ligação mais planar (tipo s^2p^2).

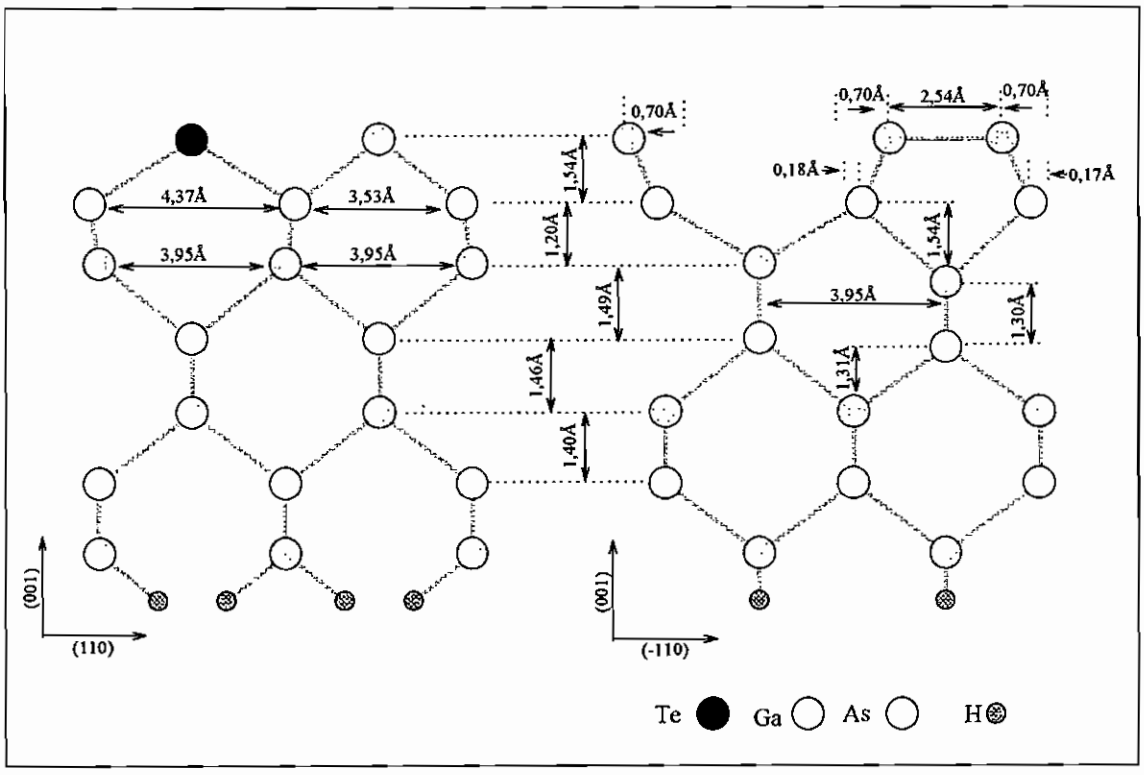

Figura 3.3.9 GaAs(001):Te-2x2, θ_{Te} = 1/2 , vistas laterais do dímero As-As

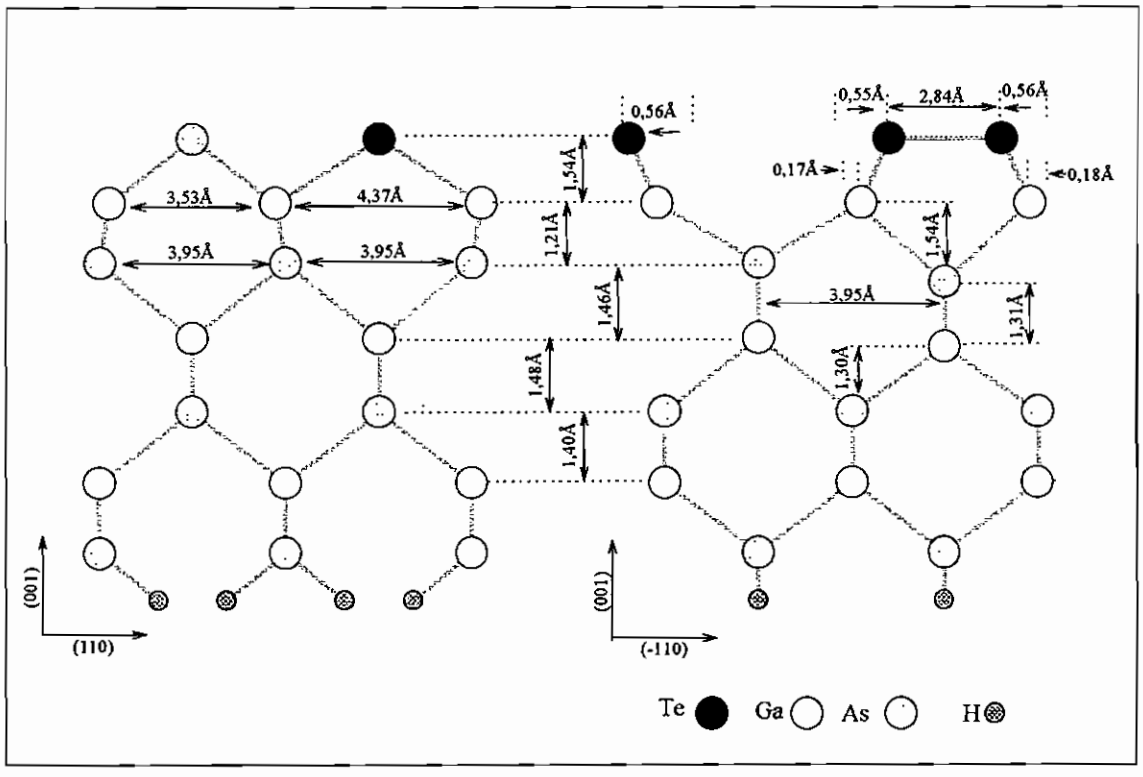

Figura 3.3.10 GaAs(001):Te-2x2, θ_{Te} = 1/2 , vistas laterais do dímero Te-Te

Analisando agora os deslocamentos atômicos verificados para a superfície InAs(001):Te-2x2 (θ_{Te} = 1/2), para a mesma estrutura com dímeros de As-As e Te-Te mostrados respectivamente nas figuras 3.3.11 e 3.3.12.

Iniciando pelo dímero As-As, observamos uma redução de 39,2% em relação ao comprimento inicial "zinc-blende", apresentando uma dimerização planar um pouco maior do que a observada sobre o GaAs. A presença do dímero Te-Te influenciou o deslocamento na direção (001), pois elevou os As em 0,13Å acima da posição ideal "zinc-blende". Novamente observamos os deslocamentos na 2ª camada, com o In mantendo quase inalterado o comprimento de ligação As-In, variou apenas em -0,1%. Com um ângulo de 93,1° a ligação As-In na superfície favorece ligações tipo sp^3 . Os deslocamentos na 2ª camada alteraram os comprimentos de ligação com a 3ª camada em +2,4% com os As elevados e em -1,5% com os que foram comprimidos (vide figura 3.3.11). Os deslocamentos das 3ª e 4ª camadas ocorreram somente ao longo da direção (001) apresentando variação média de 2% para os comprimentos de ligação.

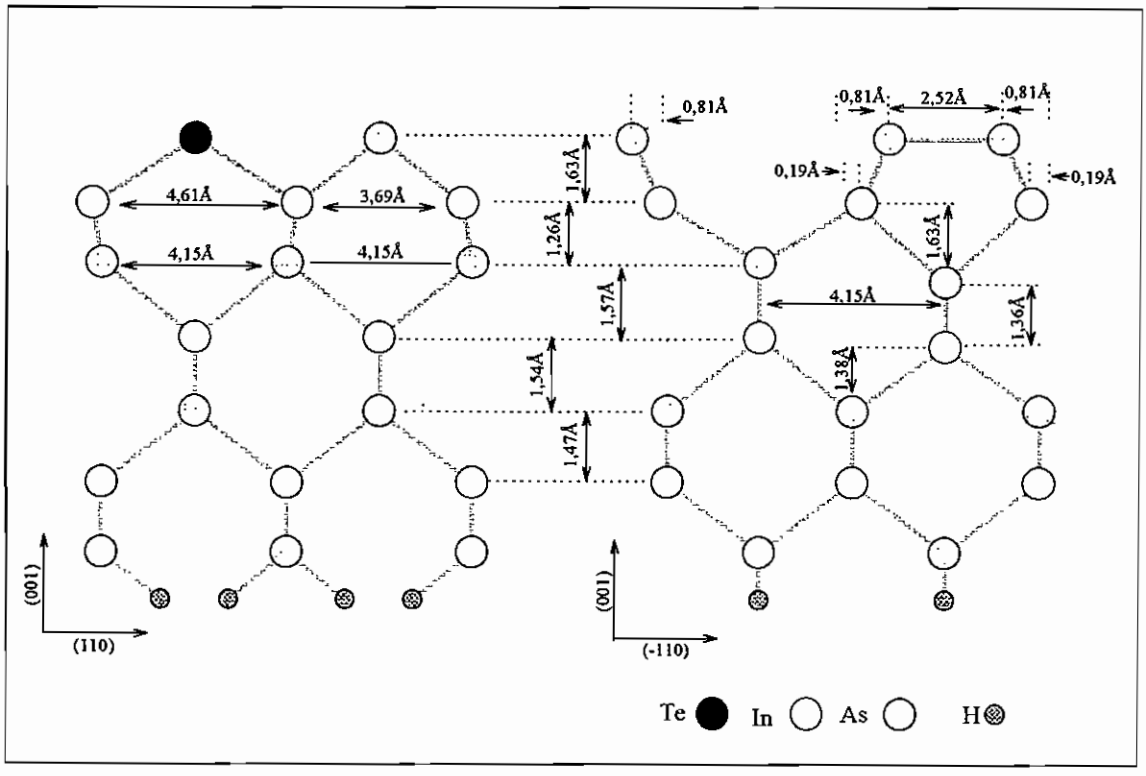

Figura 3.3.11 InAs(001):Te-2x2, θ_{Te} = 1/2 , vistas laterais do dímero As-As

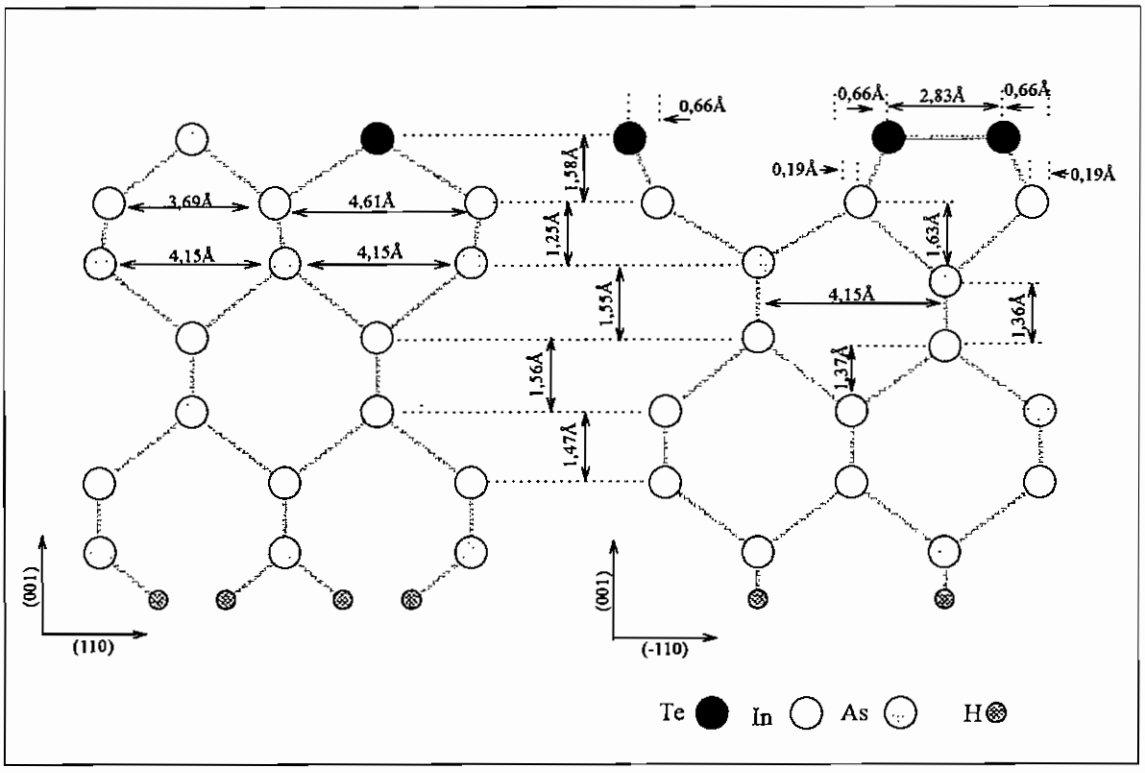

Figura 3.3.12 InAs(001):Te-2x2, θ_{Te} = 1/2 , vistas laterais do dímero Te-Te

Verificando agora os deslocamentos do dímero Te-Te, da figura 3.1.12, temos uma dimerização também planar porém menos intensa, ocorreu uma redução de 31,9% em relação ao comprimento ideal "zinc-blende". Para esta estrutura, verificamos uma elevação de 0,08Å para os Te em relação às posições ideais, ficando portanto abaixo do dímero As-As e aumentando os comprimentos de ligação com In em 11,5%. Para as camadas abaixo foram mantidos os deslocamentos observados sob o dímero As-As. A ligação Te-In favorece o tipo s^2p^2 com um ângulo de 108,9° (vide figura 3.3.12).

Comparando os dímeros nas superfícies GaAs(001):Te-2x2 e InAs(001):Te-2x2, das figuras 3.3.9 a 3.3.12, observamos que os dímeros apresentam comprimentos semelhantes, 2,52Å para o dímero As-As e 2,83Å para o dímero Te-Te, confirmando a tendência dos maiores deslocamentos sobre o InAs que sobre o GaAs.

Tentamos ainda outra hipótese para as geometrias com esta concentração (θ_{Te} = 1/2) considerando os átomos distribuídos de forma alternada nos sítios de As, possibilitando que cada As na superfície ficasse em princípio somente com Te em primeiros vizinhos no

plano e vice versa para os Te. A relaxação apresentou-nos a formação de hetero-dímeros As-Te ao longo da direção (-110) formando cadeias ao longo da direção (110) e expondo a 3ªcamada na região das cadeias de "ligações desfeitas" (vide figuras 3.3.13 e 3.3.14). Comparando as energias totais apresentadas ao final de cada um dos cálculos verificamos ser esta configuração a mais favorável.

As dimerizações na superficie apresentam o mesmo comprimento observado para o hetero-dímero na superficie GaAs(001):Te - 2x2 com 25% de Te, reduzindo em 31,6% o comprimento ideal. Outro dado estrutural é que o Te aumentou sua "flutuação" sobre o substrato elevando-se de 0,13Å , enquanto o As superficial eleva-se de 0,10Å na mesma relaxação (vide figura 3.3.13).

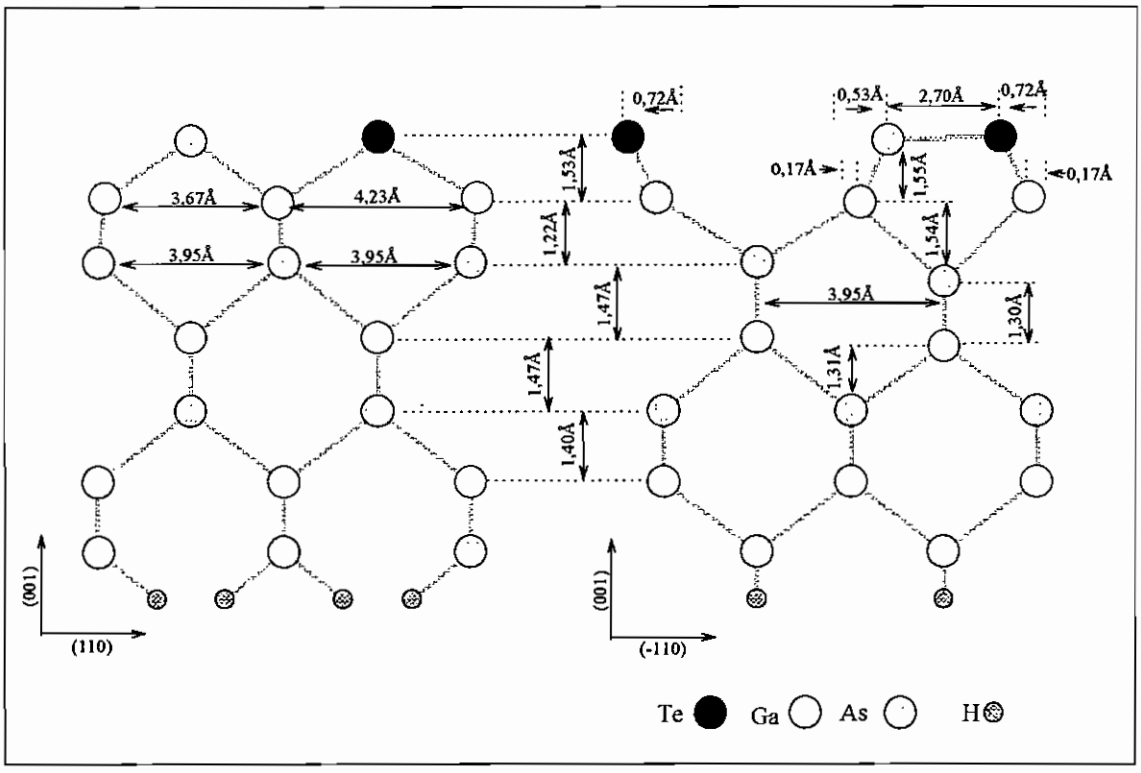

Figura 3.3.13 GaAs(001):Te-2x2 , $\theta_{Te} = 1/2$, vistas laterais dos hetero-dímeros As-Te

Com os deslocamentos da 2ª camada, que é comprimida de 0,03Å, verifica-se uma variação nos comprimentos de ligação As-Ga de 0,2% enquanto as ligações Te-Ga são aumentadas em 10,7%. Para as ligações abaixo da segunda camada, os delocamentos provocaram uma variação média de 2% para os comprimentos de ligação Ga-As. A ligação

Te-Ga (na superfície) apresenta um ângulo de 103,8° favorecendo o tipo s^2p^2, mais planar, enquanto a ligação As-Ga tem ângulo de 99°, mais próximo da ligação piramidal.

Para a simulação com estas coberturas sobre o substrato InAs(001), da figura 3.3.14, novamente observamos que os deslocamentos superficiais foram mais intensos que os observados sobre o substrato GaAs(001). Observamos uma redução de 35,2% no comprimento "zinc-blende" do hetero-dímero, com deslocamentos nos planos abaixo da superfície, com o mesmo padrão observado sob os dímeros As-As e Te-Te na configuração anterior, das figuras 3.3.11 e 3.3.12.

As ligações As-In na superfície apresentam um ângulo 98,5° portanto mais piramidal (tipo sp^3) enquanto as ligações Te-In têm ângulo de 104,3° favorecendo o tipo s^2p^2 (mais planar).

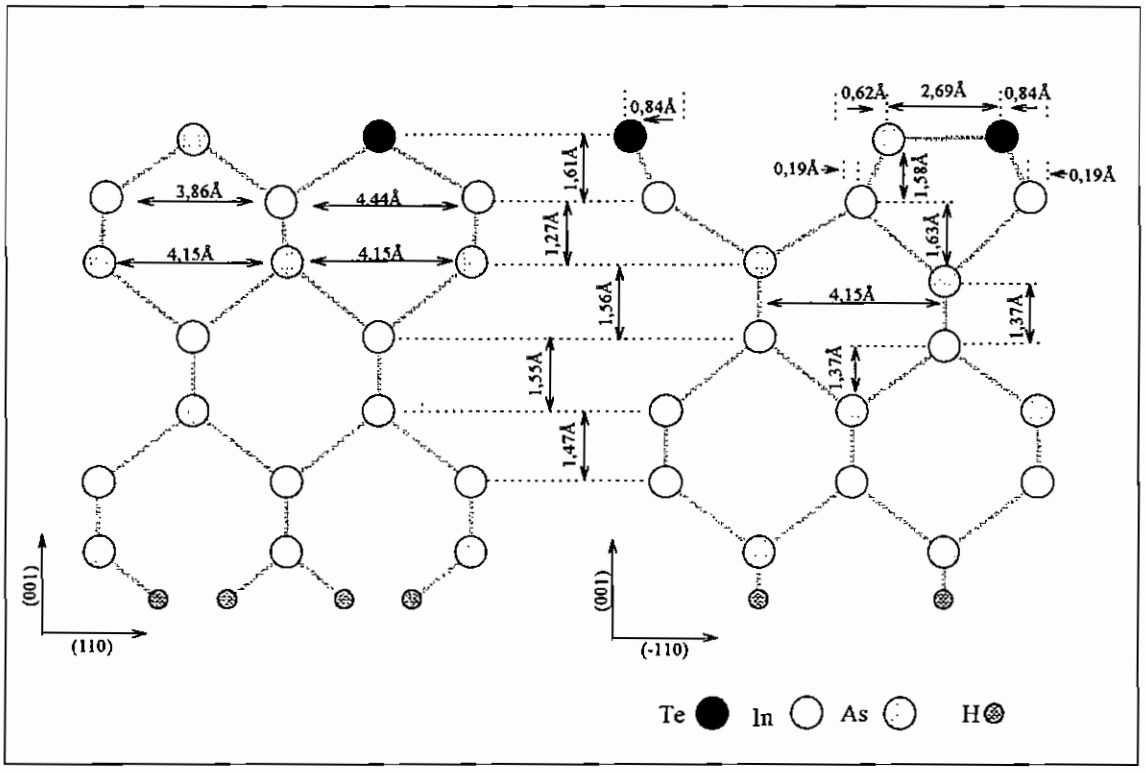

Figura 3.3.14 InAs(001):Te - 2x2 , θ_{Te} = 1/2, vistas laterais do hetero-dímero Te-As

Superfícies cobertas com 75% de Te ($\theta_{Te} = 3/4$)

Nesta configuração, podemos considerar que o átomo de As na superfície modifica o padrão de reconstrução apresentado em coberturas somente com Te, desde os comprimentos de ligação de dímeros até a "flutuação"do Te, como relatamos a seguir.

Começando inicialmente pela superfície GaAs(001):Te - 2x2 recoberta com 75% de Te, observamos que o aumento da concentração de Te proporcionou uma maior compressão das camadas abaixo da superfície, mesmo na região que expõe a 3ª camada à superfície (vide figuras 3.3.15 e 3.3.16). Em presença do As, verificamos uma dimerização do Te-Te mais intensa que a relatada para 100% de Te na célula de periodicidade 1x2, reduzindo em 13,3% o comprimento do dímero Te-Te. A "flutuação" do Te foi mais intensa elevando os dois átomos em 0,22Å e 0,20Å para o Te adjacente ao As da superfície (vide figura 3.3.15). As variações nos comprimentos de ligação entre Ga - As abaixo da 2ª camada ficaram em menos 0,6% entre a 2ª e 3ª camadas, 1,8% entre 3ª e 4ª camadas e 4ªcamada e bulk para os átomos sob o dímero de Te-Te. Para os átomos que se deslocaram em direção a região entre as cadeias de dímeros verificamos um aumento nos comprimentos de ligação de 0,5% entre 2ª e 3ª camadas, 1,8% entre 3ª e 4ª camadas e 1,5% entre a 4ªcamada e o bulk. Entre a superfície e os átomos da superfice as variações registram um aumento nos comprimentos entre In-Te de 6,6% e 7,7% , sendo este último para o Te adjacente ao As da superfície. A ligação Te-Ga apresentou um ângulo de 105,3° para o Te adjacente ao As (tipo s^2p^2) e de 98° para o outro Te do dímero favorecendo uma ligação tipo sp^3.

Na configuração com os hetero dímeros Te - As, da figura 3.3.16, verificamos a mesma redução de comprimento de dímero de 31,5% já relatada, com elevação do Te em 0,16Å e de 0,12Å para o As superficial. Com os deslocamentos observados na 2ªcamada temos uma variação de 9,8% para a ligação Te-Ga, e 0,7% para a ligação As-In, apresentando ângulos de 97,8° (ligação tipo sp^3) e 101° (ligação tipo s^2p^2), respectivamente. As variações nos comprimentos de ligação entre In - As abaixo da 2ª camada apresentaram os mesmos valores relatados acima. O hetero-dímero Te-As não é

planar como verificamos o dímero Te-Te, apresentando um ângulo de 0,85° entre os átomos.

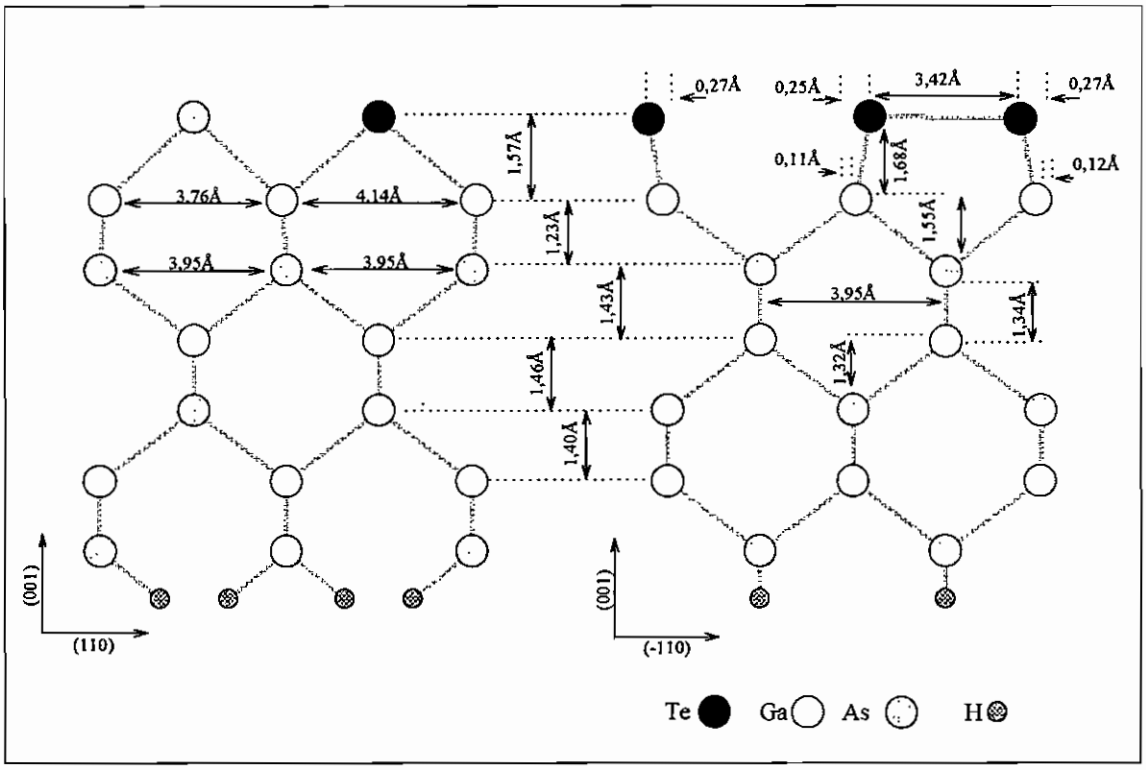

Figura 3.3.15 GaAs(001):Te-2x2, $\theta_{Te} = 3/4$, vistas laterais do dímero Te-Te

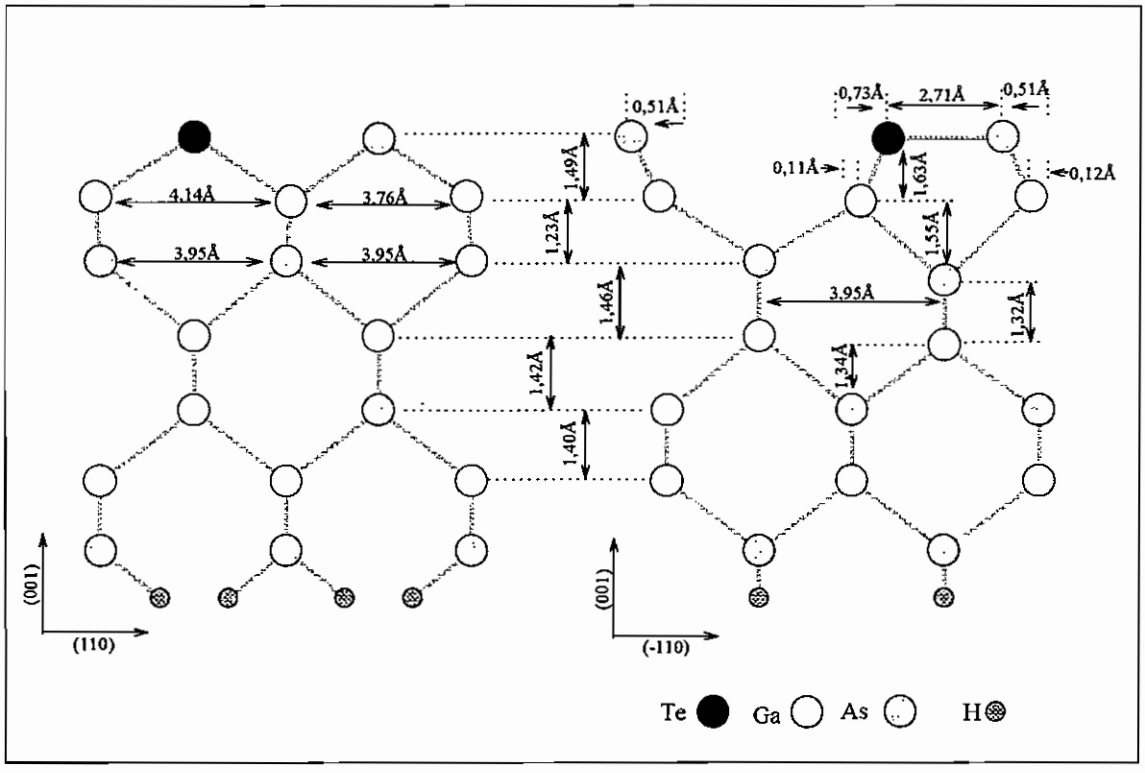

Figura 3.3.16 GaAs(001):Te-2x2 , $\theta_{Te} = 3/4$, vistas laterais de hetero dímeros As-Te

Passando agora para a estrutura sobre o substrato InAs(001), temos nas figuras 3.3.17 e 3.3.18 as configurações relaxadas obtidas em nossos cálculos.

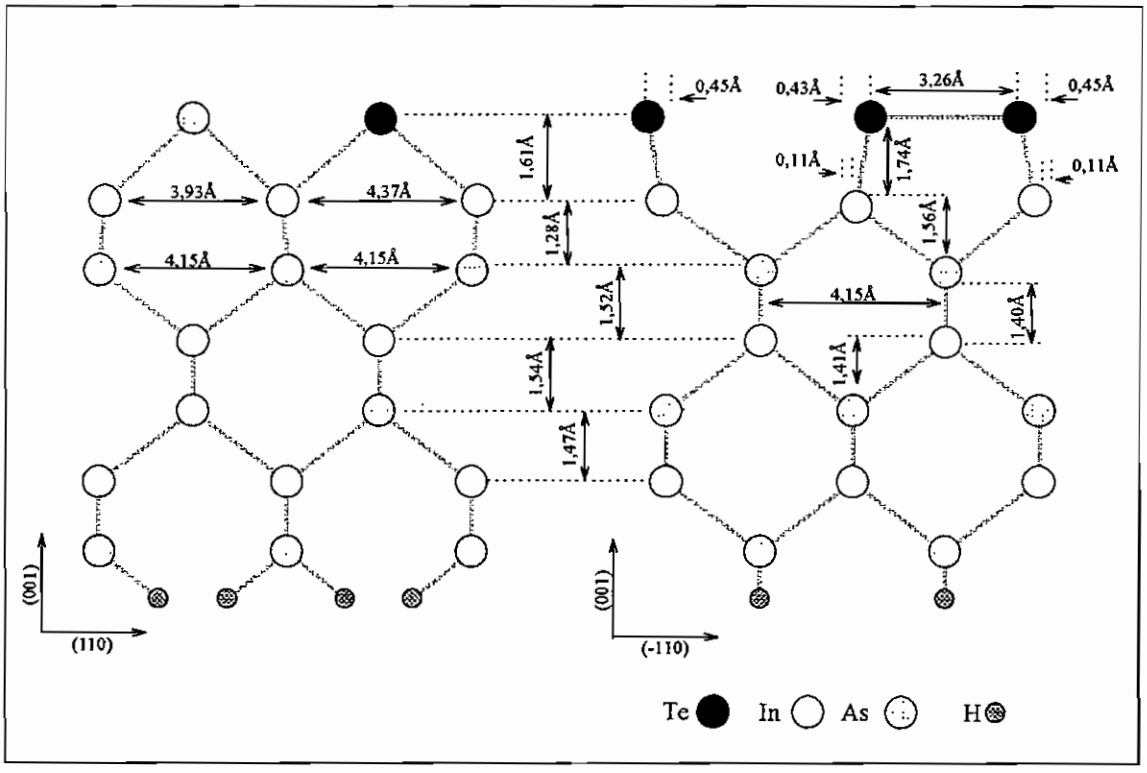

Figura 3.3.17 InAs(001):Te-2x2, $\theta_{Te} = 3/4$, vistas laterais do dímero Te-Te

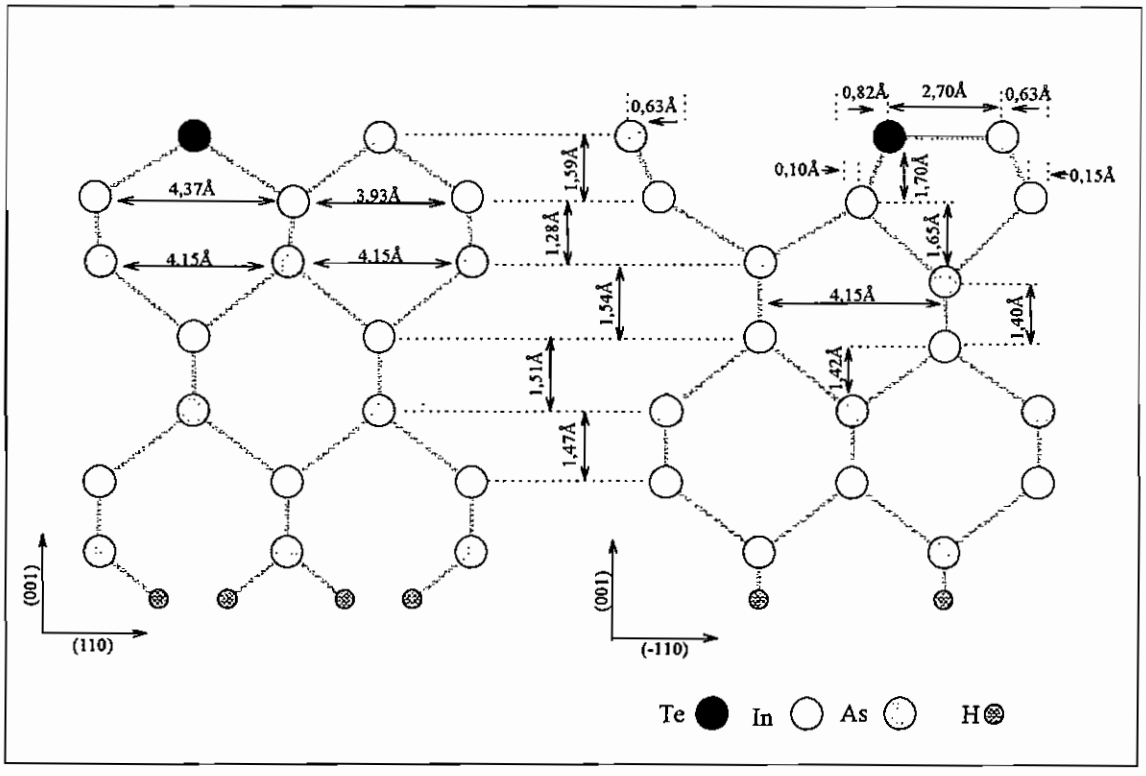

Figura 3.3.18 InAs(001):Te-2x2, $\theta_{Te} = 3/4$, vistas laterais do hetero-dímero Te-As

A reconstrução sobre este substrato também apresenta deslocamentos mais intensos que os observados sobre o GaAs(001), iniciando pelos dímeros formados: Te-Te com uma redução de 21,3% em relação ao comprimento "zinc-blende" e para o hetero dímero Te-As uma redução de 34,9%. No dímero de Te, os átomos da superfície elevam-se de 0,21Å sobre o substrato enquanto no hetero dímero a elevação é de 0,17Å para o Te e de 0,19Å para o As na superfície, resultando numa variação nos comprimentos de ligação de: 6,8% e 7,6% entre Te - In_2ªcam, e de 9,8% entre Te-In e 0,9% no hetero dímero.

As variações nos comprimentos de ligação ficaram em mais 0,9% entre In_2ªcam - As_3ªcam que se elevaram em direção à superfície e de menos 0,6% para os átomos comprimidos, sob os dois dímeros. Entre a 3ª e 4ª camadas as variações ficaram em mais 1,3% para os átomos expostos à superfície e uma redução de 1,4% para os átomos comprimidos. As ligações Te-In apresentaram um ângulo de 106,3° para o Te adjacente ao As (mais favorável a uma ligação tipo s^2p^2) e de 98,5° para o outro Te (ligação tipo sp^3) (vide figura 3.3.17). Para o hetero-dímero observamos um ângulo de 97,2° na ligação Te-In, e de 99,6° para a ligação As-In, ambos favorecendo ligações tipo sp^3.

Superfícies com cobertura de 100% de Te ($\theta_{Te} = 1$)

Com esta configuração a relaxação de uma superfície com cobertura de uma monocamada de Te em uma célula 2x2 podemos observar a possível interação entre cadeias de dímeros formadas ao longo da direção (110).

Para a superfície GaAs(001):Te - 2x2, a elevação do Te sobre o substrato é de 0,26Å conforme tendência de "flutuar"sobre o substrato apresentada nas outras concentrações. A acomodação das camadas inferiores resultou na compressão dos átomos reduzindo em cerca de 1,2% os comprimentos de ligação com excessão dos As na 3ª camada ligeiramente expostos à superfície após a formação do dímero Te-Te. Observamos um dímero planar que reduziu em 4% o comprimento "zinc-blende" inicial, como ilustra a figura 3.3.19. O ângulo na ligação Te-Ga ficou em 100,2° tendendo para ligações tipo s^2p^2.

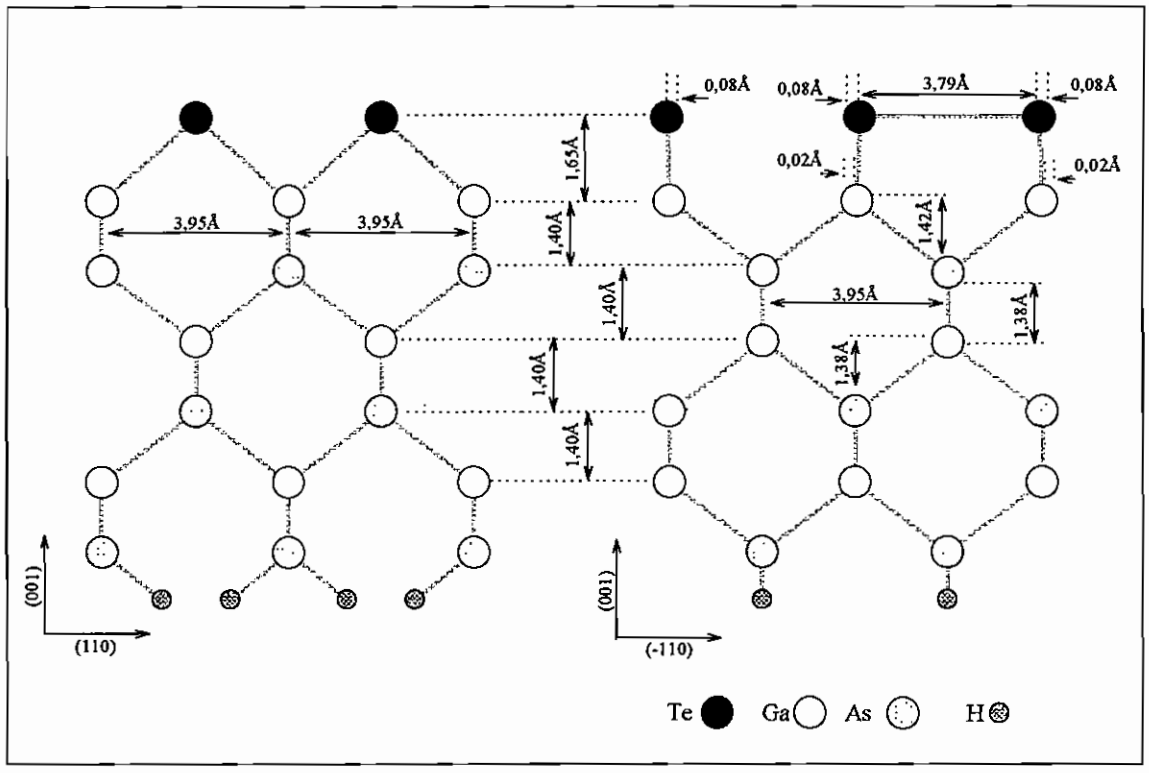

Figura 3.3.19GaAs(001):Te - 2x2 vistas laterais dos dímeros Te-Te

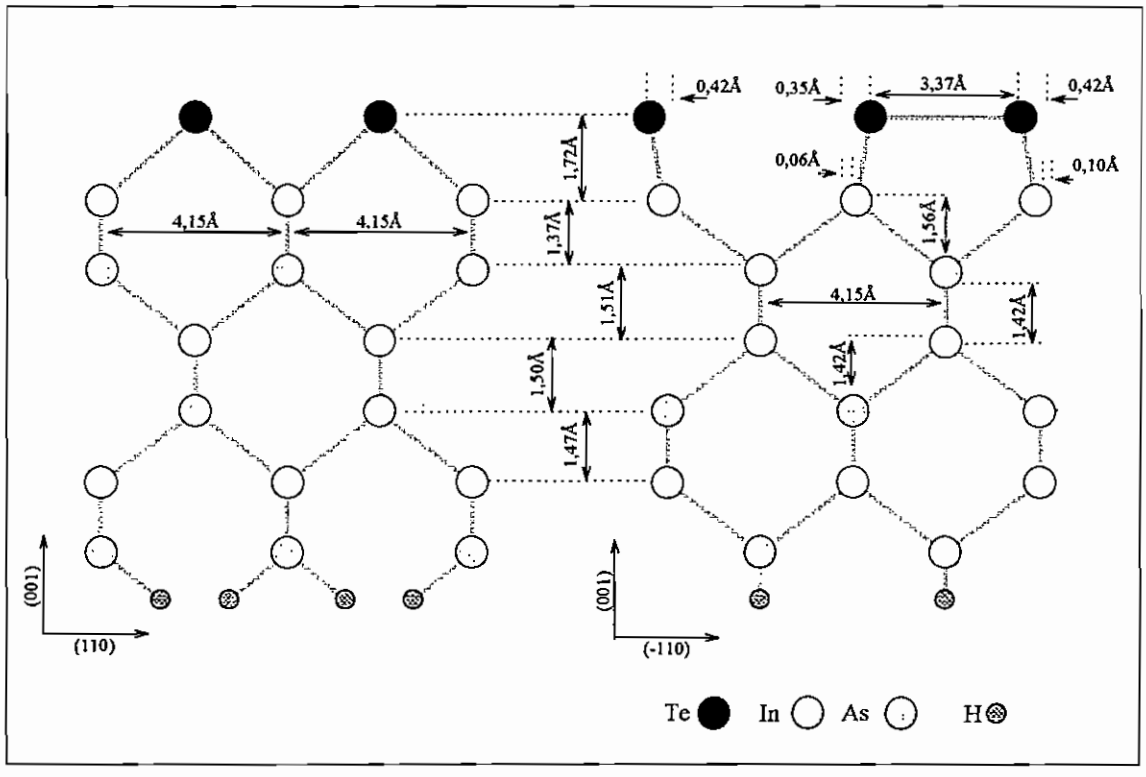

Figura 3.3.20 InAs(001):Te - 2x2 vistas laterais do dímero Te-Te

Na mesma linha, consideramos a cobertura completa de Te sobre o InAs(001) (vide figura 3.3.20), também verificando deslocamentos mais intensos sobre este substrato, a começar pela redução no comprimento do dímero Te-Te em 19% com uma elevação de 0,24Å sobre a camada de In. Os comprimentos de ligação Te-In aumentaram em 6,6%, enquanto as ligações abaixo da 2ª camada variaram de 1% em média com a compressão de todas os átomos sob os dímeros e elevação dos átomos de As na 3ª camada e In da 4ª camada em direção à superfície. As ligações Te-In, favorecem o tipo s^2p^2 considerando que o ângulo da ligação é de 100°.

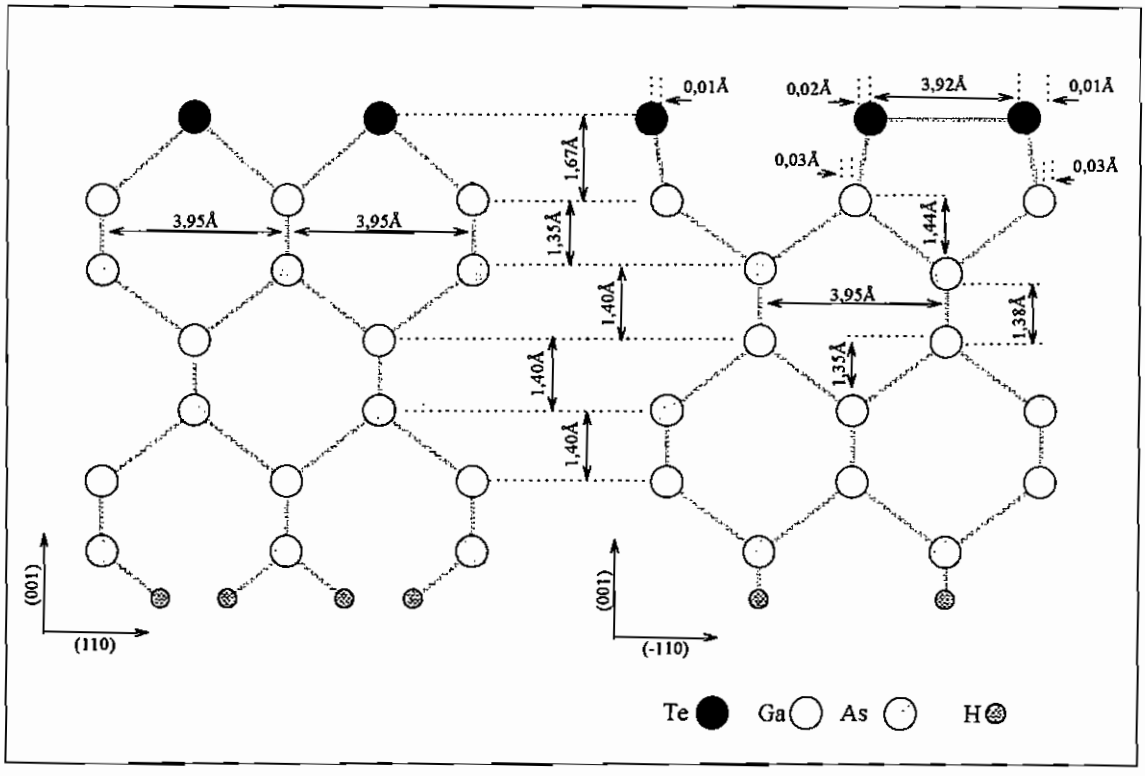

Figura 3.3.21 GaAs(001):Te - 2x2 vista lateral do dímero longo Te-Te

Uma outra possibilidade geométrica para os dímeros Te-Te foi considerada, partindo dos resultados apresentados por Ferraz [82] e também J. -M Jin[55] para as superfícies de InP(001):S - 2x2 que apresentavam dois comprimentos possíveis para os dímeros S-S na superfície. Na simulação induzimos a formação de dímeros alternando espaços vazios e dímeros Te-Te, quebrando as cadeias de dímeros (formados ao longo da direção (-110)) alternadas com as cadeias de "ligações quebradas" observadas ao longo da direção (110), como descrito no modelo "dimer-row-missing"[33,35].

Nossos resultados para o substrato GaAs(001) apontam a existência de uma outra geometria possível com dímeros longos e curtos que apresenta a mesma energia para a reconstrução relatada acima. Nas figuras 3.3.21 a 3.3.23 apresentamos nossos resultados.

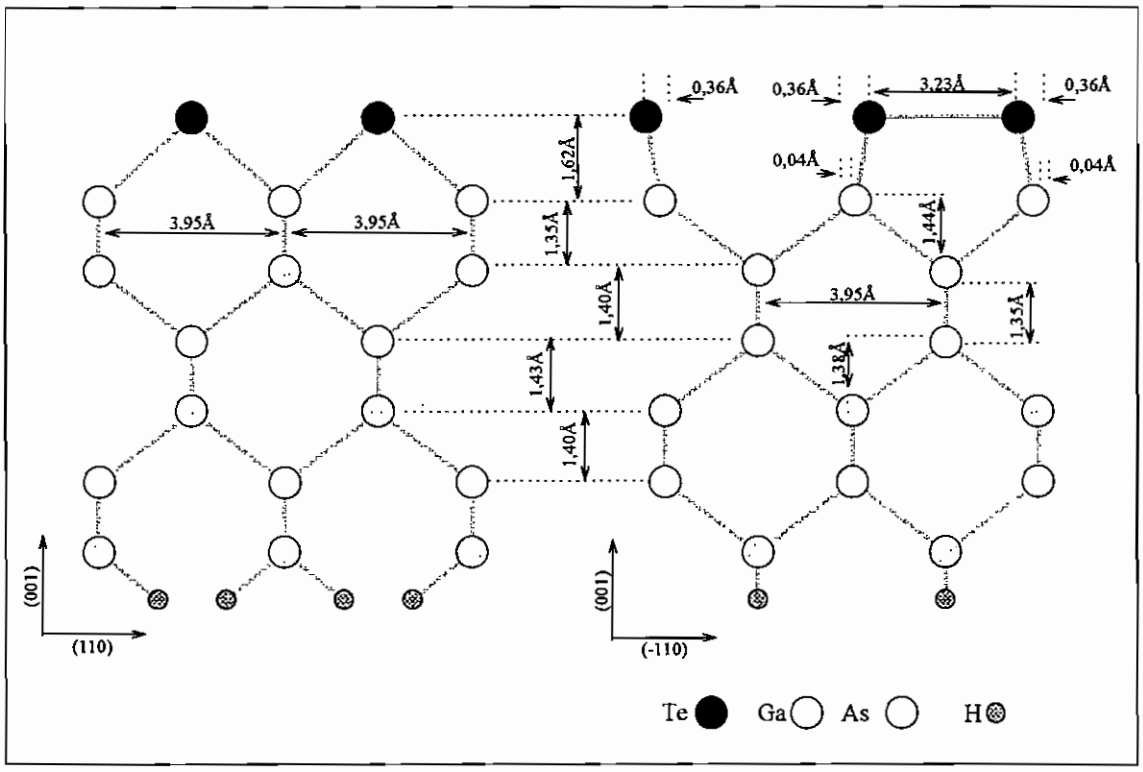

Figura 3.3.22 GaAs(001):Te - 2x2 vista lateral do dímero curto Te-Te

Para as superfícies GaAs(001): Te-2x2, além dos deslocamentos já relatados acima para as camadas inferiores, verificamos a formação de um dímero longo que reduz em apenas 0,7% o comprimento "zinc-blende", e outro curto que reduz em 18% este comprimento. Estes resultados são equivalentes aos encontrados por Ferraz [82] para o InP(001):S.

Para a superfície InAs(001):Te-2x2 estes dímeros não se apresentaram tão diferentes variando pouco mais que 0,2% ao reduzir os comprimentos "zinc-blende" para o dímero da superfície nas posições alternadas em que se formaram.

Podemos explicar este fato observando que a interação entre dímeros de Te-Te é mais intensa no substrato GaAs(001) que tem parâmetro de rede menor que o InAs(001). Portanto, para um parâmetro de rede maior verificamos dímeros com menor comprimento

(mais intensos) e uma menor interação entre eles não favorecendo o aparecimento de dímeros com comprimentos diferentes como observados sobre o GaAs(001).

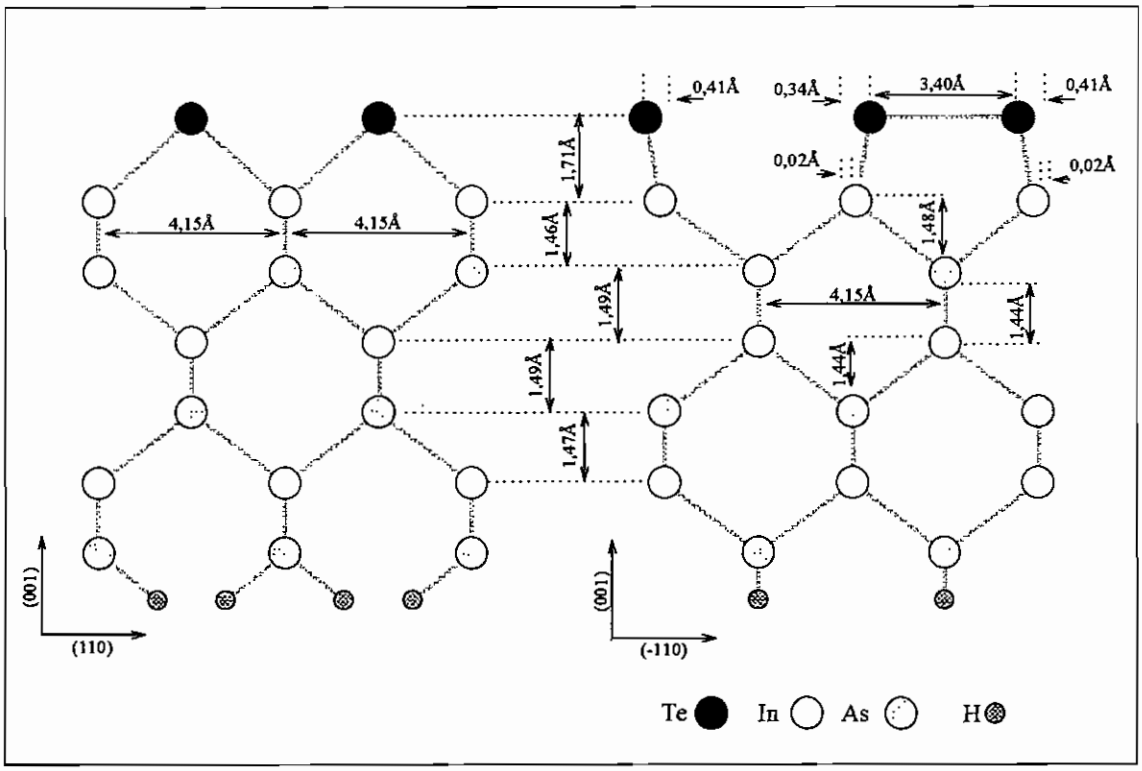

Figura 3.3.23 InAs(001):Te - 2x2 vista lateral do dímero Te-Te

3.3.2 Energias de adsorção

Apresentados os mecanismos de relaxação na seção anterior, faremos uma analise das energias envolvidas na reconstrução das superfícies com periodicidade planar 2x2. Iniciando pela energia de adsorção conforme apresentado na seção 3.1.1:

$$E_{ads} = E_{total} - E_{surperf\,livre} - \sum_i E_{At_i} \qquad (3.1)$$

Na tabela 3.2.1 apresentamos os resuldatos obtidos para as superfícies relaxadas sobre os substratos de GaAs(001) e de InAs(001), onde contabilizamos as energias de adsorção por célula com periodicidade planar 1x1. Anotamos na tabela além da concentração de Te (θ_{Te}), os dímeros ou hetero-dímeros formados sobre o substrato.

Tabela 3.3.1 Energias de adsorção/célula_1x1

Superfície	θ_{Te}	cobertura	E_{ads} (eV)
GaAs(001)	0	dim As-As	-5,81
	1/4	dim As-As e hdim Te-As	-5,67
	1/2	dim As-As e Te-Te	-5,50
	1/2	hdim As-Te alternados	-5,57
	3/4	dim Te-Te e hdim Te-As	-5,25
	1	dim Te-Te	-4,97
	1	dim dif Te-Te	-4,95
InAs(001)	0	dim As-As	-5,90
	1/4	dim As-As e hdim Te-As	-5,77
	1/2	dim As-As e Te-Te	-5,60
	1/2	hdim As-Te alternados	-5,67
	3/4	dim Te-Te e hdim Te-As	-5,35
	1	dim Te-Te	-5,06
	1	dim dif Te-Te	-5,06

Analisando as energias de adsorção, observamos que a adsorção de Te é menos favorável que a cobertura com uma monocamada de As, em qualquer concentração ou geometria verificada, tanto sobre o GaAs(001) quanto sobre o InAs(001).

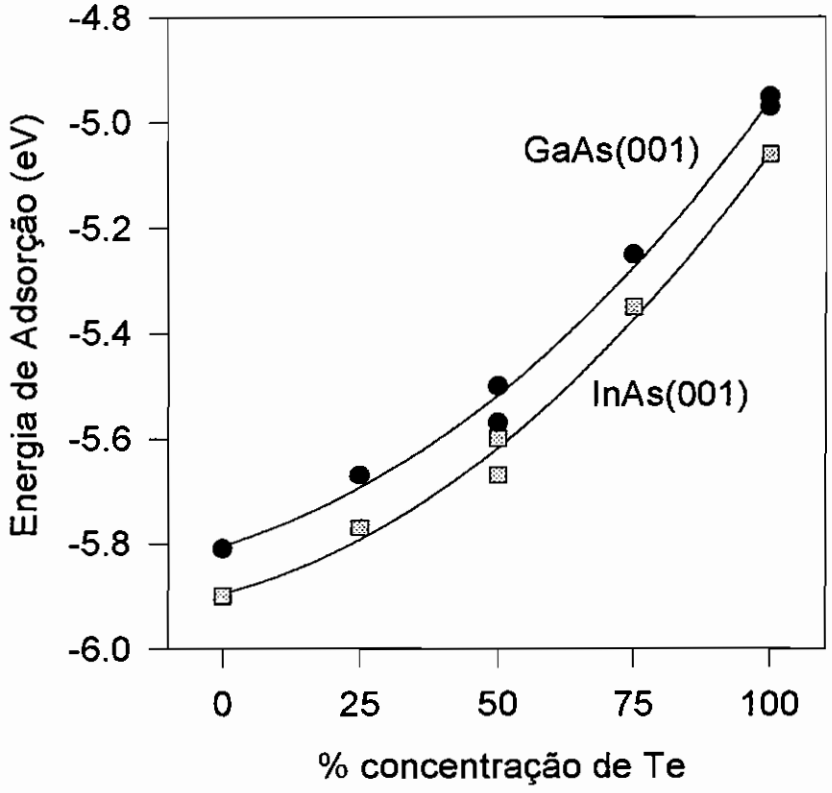

Figura 3.3.24 Energia de adsorção X concentração de Te

A adsorção de Te sobre o InAs(001) é energéticamente mais favorável em uma célula com periodicidade 2x2 do que sobre o GaAs(001) como podemos ver na figura 3.3.24 que ilustra esta tendência. Observando as tabelas 3.1.3 e 3.2.6 que apresentam as energias de adsorção por célula 1x1, respectivamente para células com periodicidade planar 1x1 e 1x2, não verificamos este favorecimento pois as energias são semelhantes em todas as concentrações (θ_{Te}).

Novamente comparando as energias de adsorção do Te para as células com periodicidade 1x2 (tabela 3.2.6) e células com periodicidade 2x2 (tabela 3.3.2) temos um favorecimento para as células 1x2, que tem suas energias mais baixas que nas células 2x2. Uma explicação para este fato é a interação entre as cadeias de dímeros formadas ao longo da direção (110) e intercaladas por espaços ou cadeias de "ligações quebradas", que não se reflete em deslocamentos mas intefere nos processos de relaxação. As células 1x2 apresentam-se energéticamente mais favorável tanto para o substrato GaAs(001) quanto para o InAs(001) em média 0,50eV para cada uma das concentrações equivalentes.

3.3.3 Estrutura eletrônica

Para determinação da estrutura eletrônica realizamos cálculos para determinar a estrutura de faixas de energia do cristal puro, GaAs e InAs, para uma célula com periodicidade planar 2x2 com crescimento orientado na direção (001). A figura 3.3.25 apresenta a zona de Brillouim (ZB) e as direções que percorremos entre os pontos de alta simetria calculando os niveis de energia: Γ - J - K - J' - Γ - K.

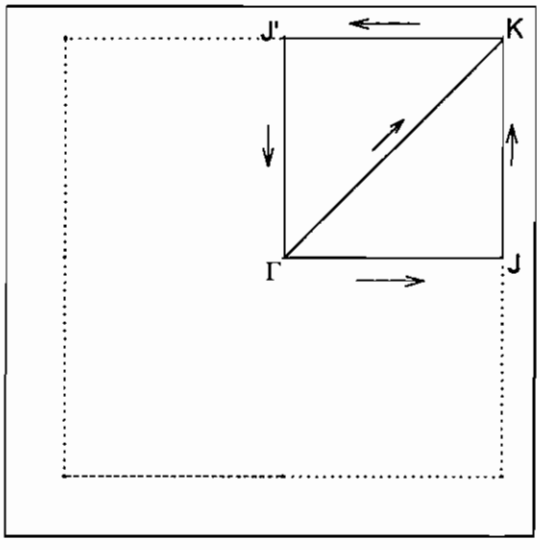

Figura 3.3.25 células 2x2 - 1ª zona de Brillouin

Nas seções a seguir apresentaremos os resultados obtidos em cada uma das superfícies estudadas, observando os estados localizados no gap fundamental. Verificamos tanto para superfícies com periodicidade planar 2x2 como nas superfícies de periodicidade 1x2 e 1x1 que os estados localizados no gap estômago e interno apresentavam níveis que relatavam estados associados aos átomos constituintes da superfícies. Desta forma agora enfocamos somente os níveis no gap fundamental por apresentarem níveis de energia associados à reconstrução (ou relaxação) da superfície.

Comparamos os resultados obtidos considerando inicialmente a superfície sem cobertura, terminada com um cátion (Ga ou In), e a seguir as superfícies reconstruídas com as coberturas terminadas em ânions (As e Te).

Superfícies GaAs(001):Te - 2x2

Para a superfície livre de cobertura (terminada em Ga), GaAs(001):Ga-2x2 apresentada na figura 3.3.1, observamos quatro níveis no gap fundamental: os níveis desocupados C1 e C2, e os níveis V1 e V2 ocupados ao longo da ZB oscilando em torno do nível de Fermi, vide figura 3.3.26.

Comparando com a mesma superfície de periodicidade 1x2, notamos que a reconstrução da superfície elevou o nível de Fermi em 0,53eV, passando para 0,93eV, e duplicando o número de estados no gap fundamental, como podemos verificar na figura 3.3.26.

Os níveis C2 e C1 distribuem-se ao longo da ZB, localizando-se a 0,14eV e 0,29eV abaixo do fundo da faixa de condução no ponto Γ, respectivamente. Os níveis V1 e V2 estão dispersos ao longo da zona de Brillouin localizando-se acima do topo da faixa de valência, deslocados de 0,47eV e 0,77eV, respectivamente, no ponto Γ como observamos na figura 3.3.26. Estes níveis ocupados salientam o caracter semi-metálico desta superfície.

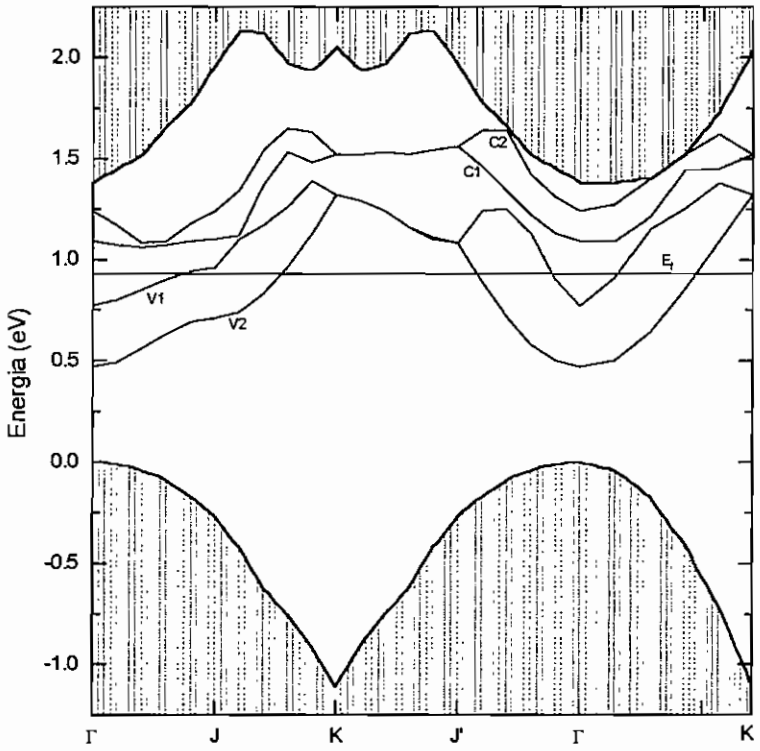

Figura 3.3.26 GaAs(001):Ga-2x2 curvas de dispersão

Verificando as densidades de carga eletrônica, no ponto K, em cada um dos níveis de superfície identificamos os estados associados a estes níveis. Nas figuras 3.3.27 e 3.3.28, apresentamos as densidades de carga eletrônica observando o dímero Ga-Ga em corte no plano (-110). As densidades são expressas em unidades de 0,1067 e/Ω.

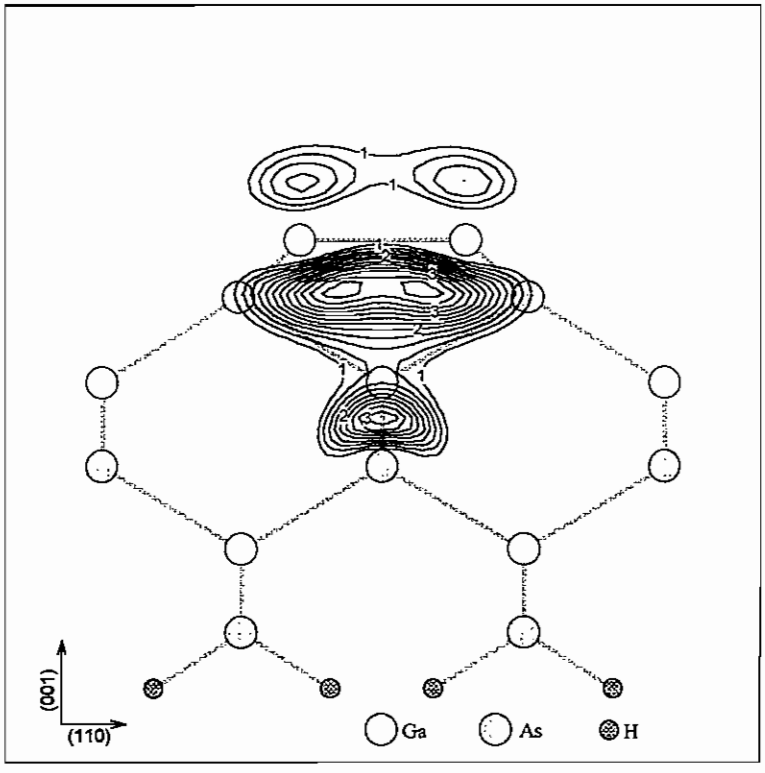

Figura 3.3.27 GaAs(001):Ga-2x2 estados C1 e C2

Observando a figura 3.3.27, identificamos os estados associados aos níveis C1 e C2. Para os dois níveis verificamos uma combinação de orbitais tipo p_x ao longo da direção (110) formando um estado π na região interna ao dímero além de uma combinação de orbitais p_z entre os átomos As e Ga, na 2ª e 3ªcamadas respectivamente, relaxados logo abaixo do dímero Ga-Ga formado.

Para os níveis V1 e V2 identificamos estados semelhantes aos apontados para os níveis C1 e C2 (vide figura 3.3.28), destacando-se um estado tipo π na região interna ao dímero formado pela combinação de orbitais p_x dos átomos da superfície e 2ª camada e um estado π^* verificado na interação dos lóbulos superiores dos orbitais p_z do átomos do

dímero Ga-Ga. Também verificamos um estado tipo σ na combinação de orbitais na ligação dos átomos As e Ga, na 2ª e 3ªcamadas respectivamente, relaxados logo abaixo do dímero.

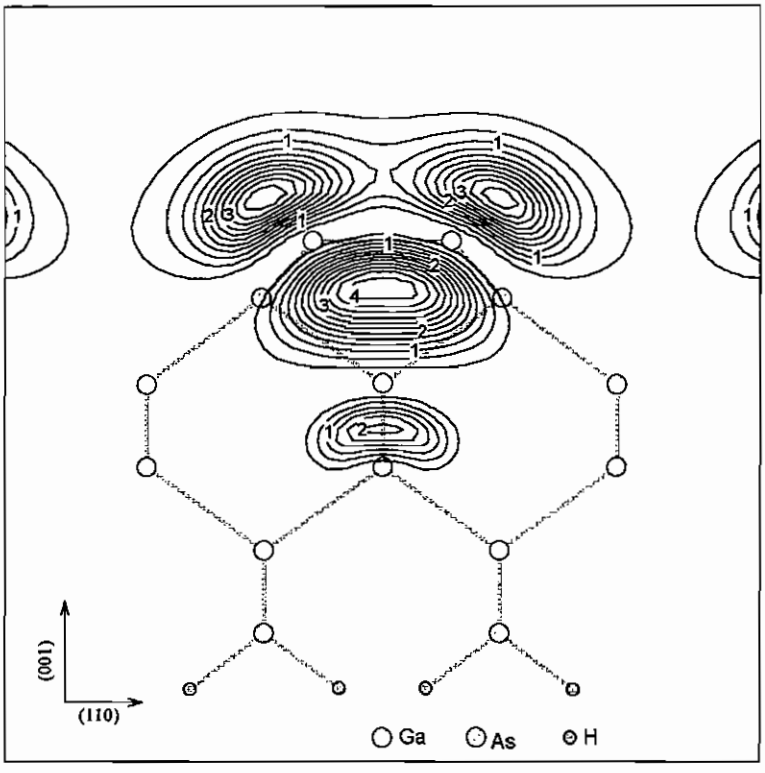

Figura 3.3.28 GaAs(001):Ga-2x2 estados V1 e V2

Analisamos em seguida as superfícies cobertas com ânions, As e Te, iniciamos com a cobertura de uma monocamada de As, superfície GaAs(001):As-2x2 (θ_{Te}= 0) que foi mostrada na figura 3.3.3. Apresentamos as curvas de dispersão na figura 3.3.29 e densidades de carga eletrônica, determinadas no ponto K, nas figuras 3.3.30 a 3.3.32 onde normalizamos a densidade em 0,1170 e/Ω.

Numa primeira observação da estrutura reconstruída temos uma redução do nível de Fermi para 0,03eV em relação à estrutura livre de cobertura (que apresentava um nível de Fermi de 0,93 eV), em função da reconstrução ocorrida.

Para a superfície com uma monocamada de As observamos além dos quatro níveis ocupados no gap fundamental um nível desocupado ao longo da direção formada pelos pontos K e J' . O estado C1, desocupado, localiza seu nível mais baixo em 1,3eV, ponto

J', cerca de 1,2eV abaixo do fundo da faixa de condução. Dos estados ocupados, os níveis V1 e V2, caracterizam uma superfície semimetálica estando distribuídos ao longo da ZB (vide figura 3.3.29).

Estes estados apresentam-se degenerados ao longo da direção J - K separando-se em seguida. O estado V1 eleva-se em 0,3eV acima nível de Fermi no ponto K enquanto o nível V2 é resonante em torno do ponto Γ, localizando-se abaixo do nível de Fermi entre K e J' e elevando-se com V1 no ponto K acima do nível de Fermi.

Os níveis abaixo V3 e V4 , aparecem no gap fundamental somente ao longo das direções J - K, sendo degenerados, e K - J' onde se separam. Nas demais regiões estes estados são resonantes com os níveis do cristal puro. Tomando como referência o nível do ponto K na faixa de valência temos uma elevação de 0.9eV para o nível V3 e 0,55eV para o nível V4.

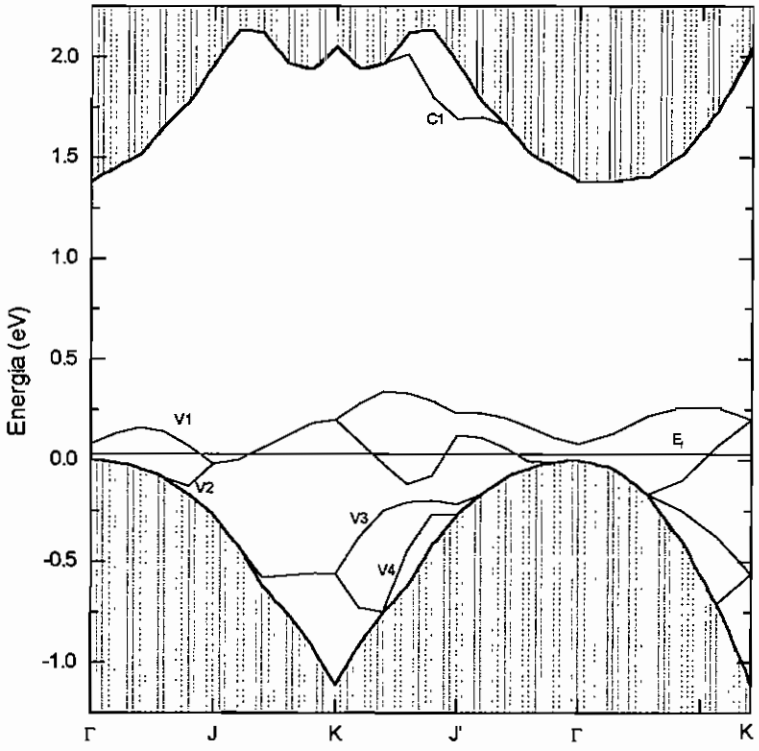

Figura 3.3.29 GaAs(001):As-2x2 curvas de dispersão

Identificando cada um dos níveis a partir da densidade eletrônica associada verificamos que o nível C1 é um estado antiligante tipo σ* com a combinação de orbitais s e

p_y dos átomos dos dímeros As-As na região externa do dímero como podemos observar na figura 3.3.30.

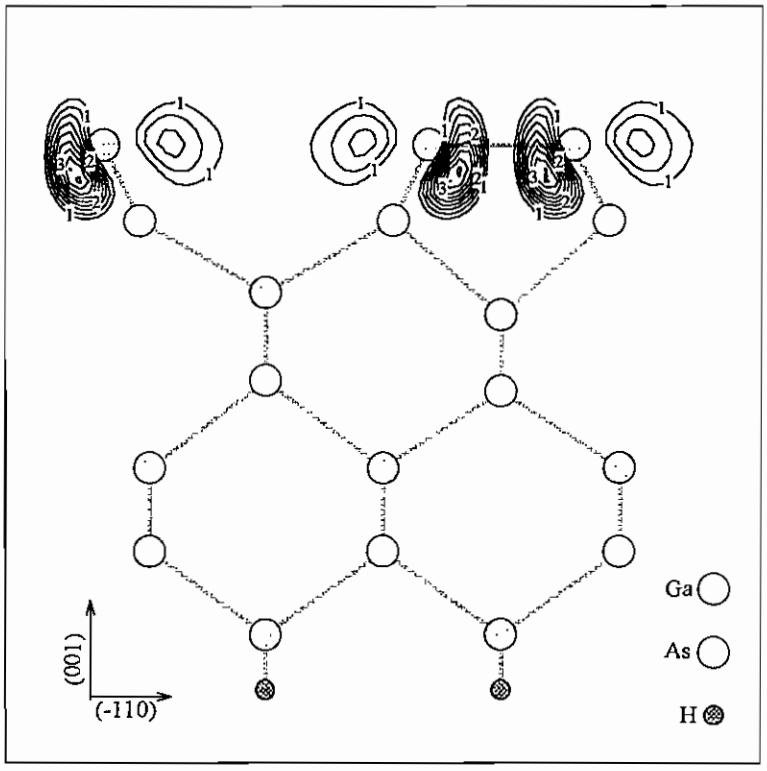

Figura 3.3.30 GaAs (001):As-2x2 estado C1

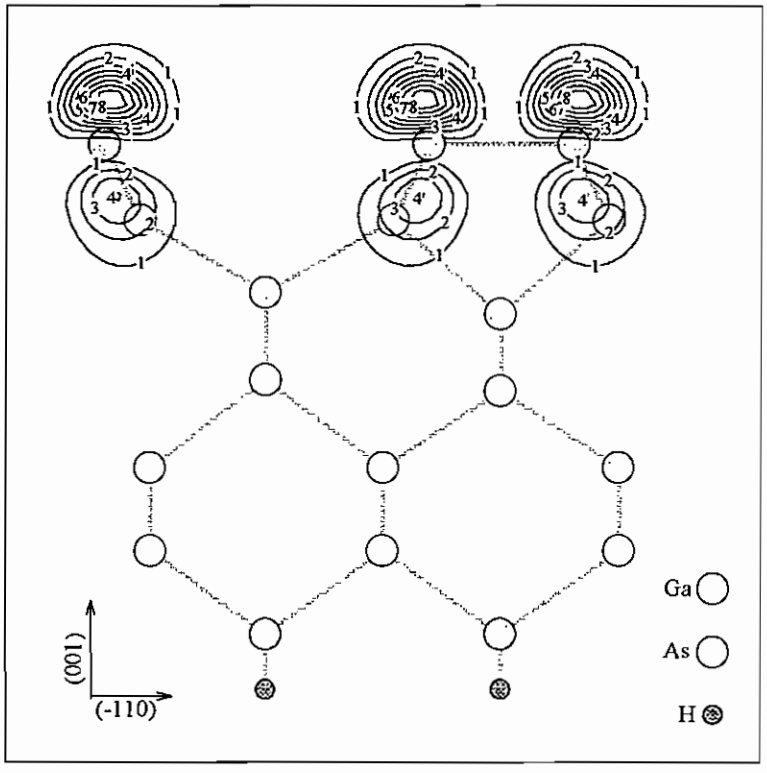

Figura 3.3.31 GaAs(001):As-2x2 estados V1 e V2

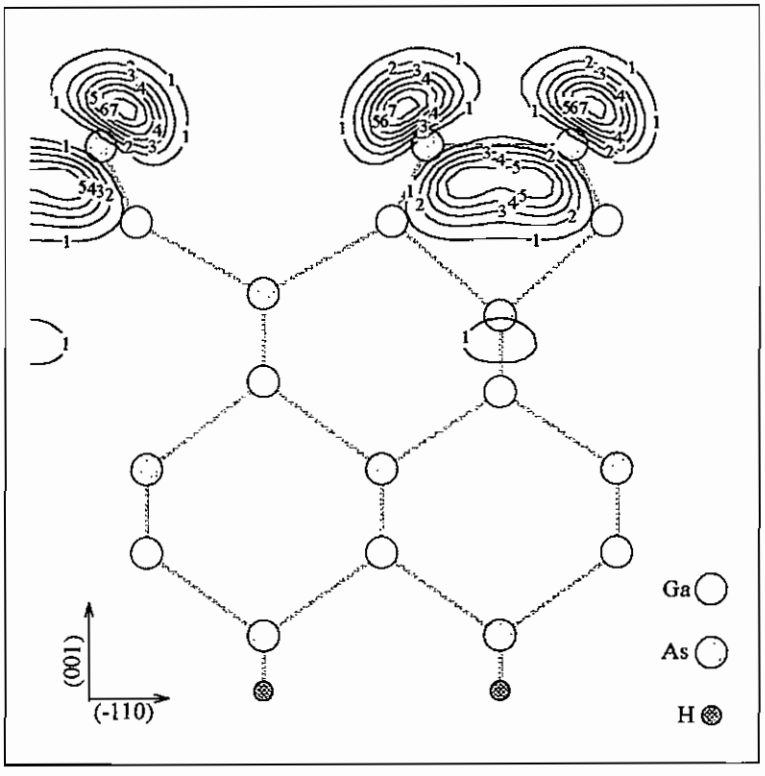

Figura 3.3.32 GaAs(001):As-2x2 estados V3 e V4

Nas densidades de carga associadas aos estados V1 e V2, identificamos estados anti-ligantes com orbitais tipo p_z , vide figura 3.3.31, com maior concentração no lóbulo superior. Os estados V3 e V4 apresentam uma combinação de orbitais p_y do átomos na região interna aos dímeros formando um estado tipo π, como ilustra a figura 3.3.32.

Considerando agora uma cobertura com concentração de 25% de Te, temos a superfície GaAs(001):Te-2x2 (θ_{Te}= 1/4) mostrada nas figuras 3.3.5 e 3.3.6, apresentamos as curvas de dispersão na figura 3.3.33 e respectivas densidades de carga eletrônica nas figuras 3.3.34 a 3.3.38.

Comparando com a superfície coberta com uma monocamada de As, ao efetuarmos a substituição de um As por um Te observamos algumas modificações na estrutura eletrônica em função da troca. Os níveis de superfície no gap fundamental são em número de quatro ocupados e próximos ao topo da faixa de valência e um de condução, como podemos ver na figura 3.3.33.

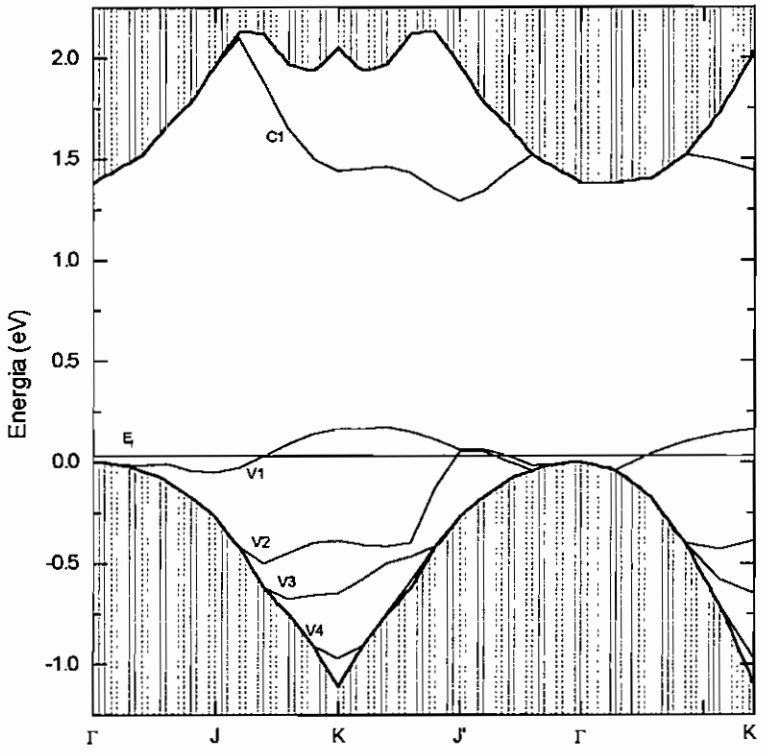

Figura 3.3.33 GaAs(001):Te - 2x2 (θ_{Te} = 1/4) curvas de dispersão

O nível C1, primeiro nível desocupado, está no interior do gap aparecendo ao longo das direções J - K e K - J', localizando-se cerca de 0,5eV abaixo do fundo da faixa de condução. Como na estrutura com uma monocamada de As, temos o nível de Fermi próximo do topo da faixa de valência com valor de 0,03eV . Dos estados ocupados apenas o estado V1 eleva-se 0,15eV acima do topo da faixa de valência em torno do ponto K, sendo resonante no ponto Γ e adjacências. Este estado caracteriza a estrutura como semi-metálica pela dispersão apresentada ao longo da ZB, variando sua posição em torno do nível de Fermi.

A identificação da natureza dos estados através das densidades de carga eletrônica localizadas na região dos dímeros, está representada nas figuras a seguir normalizadas em unidades de 0,1179e/Ω.

Para o estado desocupado C1, identificamos uma combinação de orbitais tipo π na combinação de orbitais p_y entre os átomos de Te e As na região externa ao hetero-dímero As-Te (figuras 3.3.6 e figura 3.3.34).

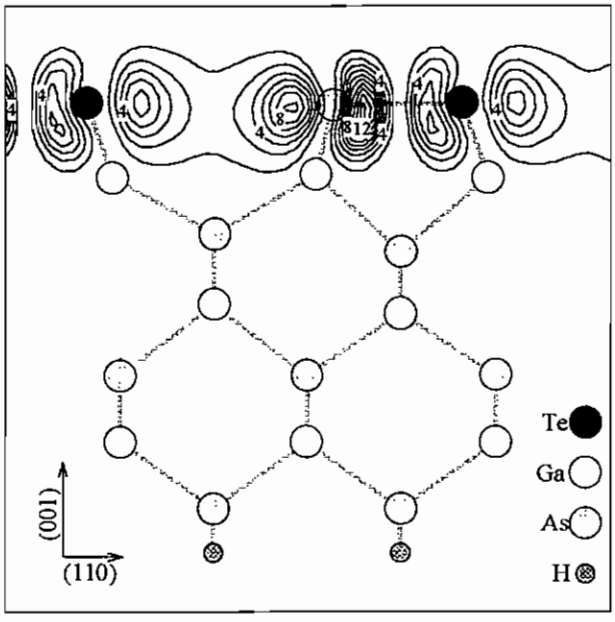

Figura 3.3.34 GaAs(001):Te - 2x2 (θ_{Te} = 1/4), estado C1

O nível V1 está localizado no dímero As-As (figura 3.3.5), sendo um estado anti-ligante dos seus orbitais p_z, como vemos na figura 3.3.35.

O estado V2, presente no gap apenas ao longo das direções J - K - J' , abaixo do topo da faixa de valência (aproximadamente de 0,4eV), localiza-se no hetero-dímero As-Te (figura 3.3.6), sobre o átomo de As, sendo também um estado anti-ligante, como mostra a figura 3.3.36.

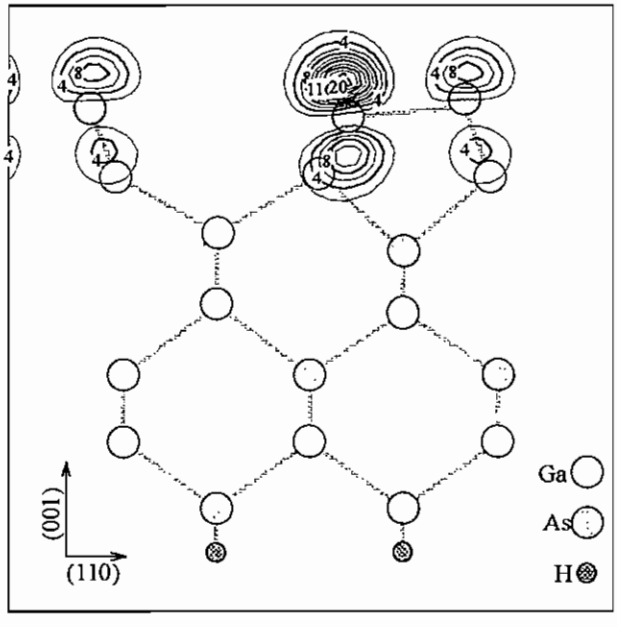

Figura 3.3.35 GaAs(001):Te-2x2 (θ_{Te} = 1/4), estado V1

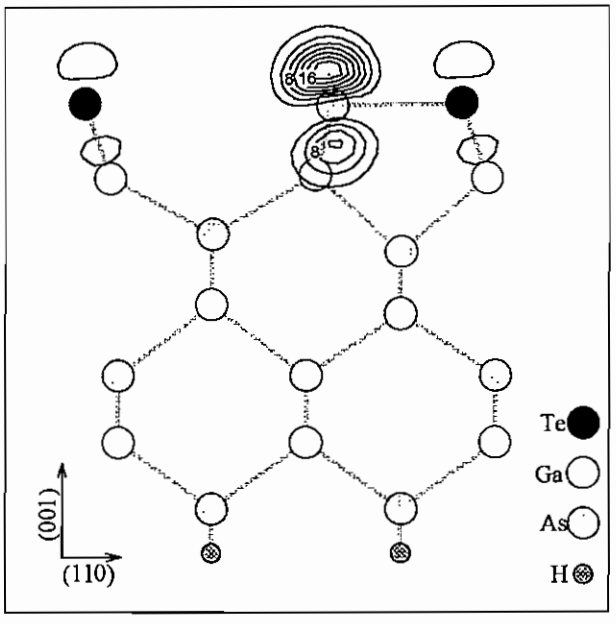

Figura 3.3.36 GaAs(001):Te - 2x2 (θ_{Te} = 1/4), estado V2

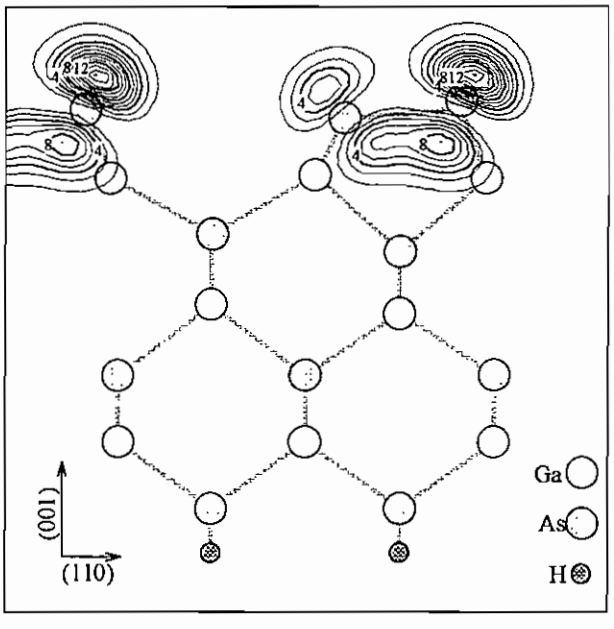

Figura 3.3.37 GaAs(001):Te - 2x2 (θ_{Te} = 1/4), estado V3

Para o estado V3, que localiza-se 0,44eV acima do ponto K, verificamos na figura 3.3.37 um estado tipo π no dímero As-As (figura 3.3.5).

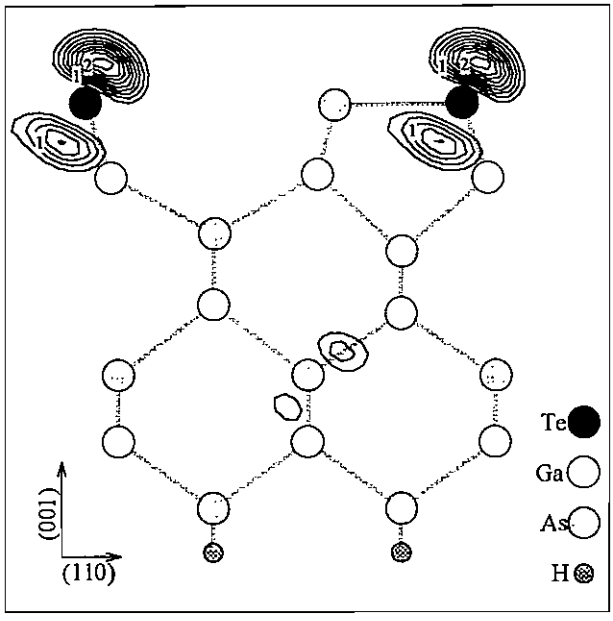

Figura 3.3.38 GaAs(001):Te - 2x2 (θ_{Te} = 1/4), estado V4

Finalmente observamos na figura 3.3.38 o estado V4 que está apenas 0,05eV acima do ponto K, também é formado por um estado tipo anti-ligante com orbitais p_z inclinados sobre o Te no hetero-dímero Te-As (figura 3.3.6).

Como verificamos, a presença do Te formando um hetero-dímero na superfície, quebrou as degenerescências dos níveis de superfície verificadas na estrutura anterior coberta com uma monocamada de As, GaAs(001):As - 2x2 (figura 3.3.29).

Continuando a análise, vamos verificar a estrutura eletrônica da superfície GaAs(001):Te-2x2 (θ_{Te} = 1/2) com cobertura de 50% de Te e 50% de As, onde os dímeros formados na reconstrução As-As (figura 3.3.9) e Te-Te (figura 3.3.10), ficam emparelhados lado a lado como discutido na seção 3.3.2.

Na figura 3.3.39 apresentamos as curvas de dispersão que nos apresentam uma estrutura com caracteristicas semicondutoras, como já verificamos nas superfícies com periodicidade planar 1x2 com hetero-dímeros As-Te na superfície (figura 3.2.31).

Podemos associar os níveis observados às configurações com uma monocamada completa de cada um dos ânions, e desta forma ao traçarmos as densidades de carga em planos com uma vistal lateral dos dímeros formados encontramos dois níveis associados a cada um deles.

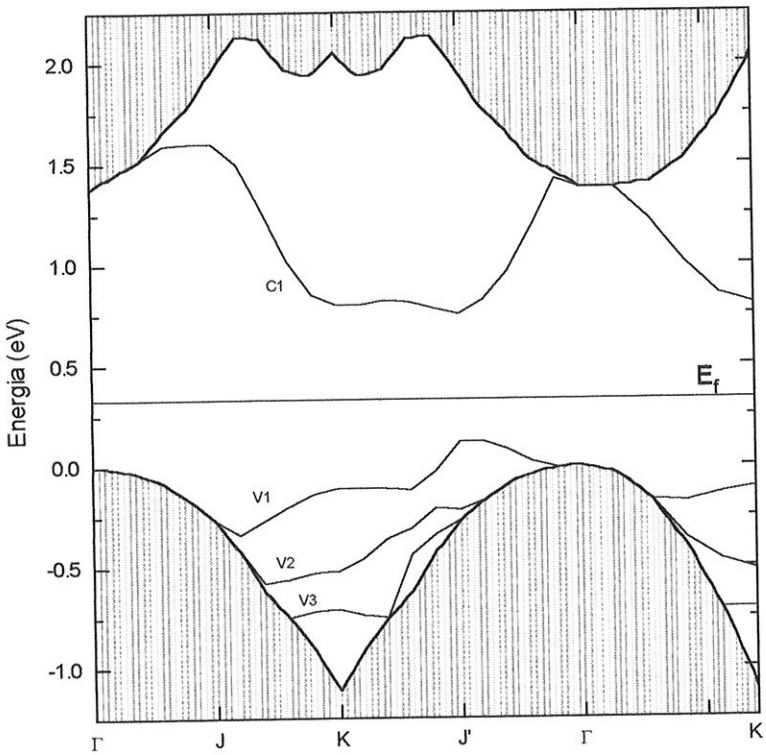

Figura 3.3.39 GaAs(001):Te - 2x2, θ_{Te} = 1/2, curvas de dipersão

O nível C1 encontra-se bem abaixo do fundo da faixa de condução apresentando um nível 0,75 eV no ponto mais próximo do nível de Fermi. O nível V1 apresenta-se ao longo das direções J - Γ e Γ - J', sendo resonante com o "bulk" nas demais direções. No gap fundamental eleva-se cerca de 0,2 eV acima do topo da faixa de valência apenas no ponto J', ficando abaixo nas demais regiões.

Verificando as densidades de cargas no extremo da ZB (ponto K) nas figuras 3.3.40 a 3.3.43, e expressas em unidades de 0,1189e/Ω, podemos identificar os estados que geraram os níveis de superfície.

Identificando os níveis C1, desocupado, e V1 primeiro ocupado têm origem nas combinações de orbitais no dímero Te-Te (figura 3.3.10), como vemos nas densidades de carga eletrônica nas figuras 3.3.48 e 3.3.49.

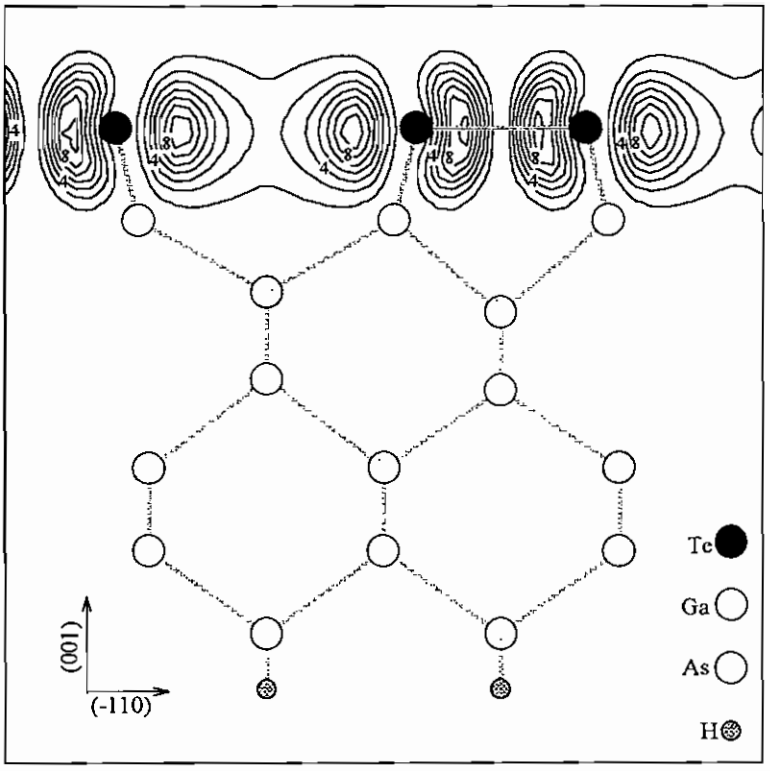

Figura 3.3.40 GaAs(001):Te - 2x2, θ_{Te} = 1/2, estado C1

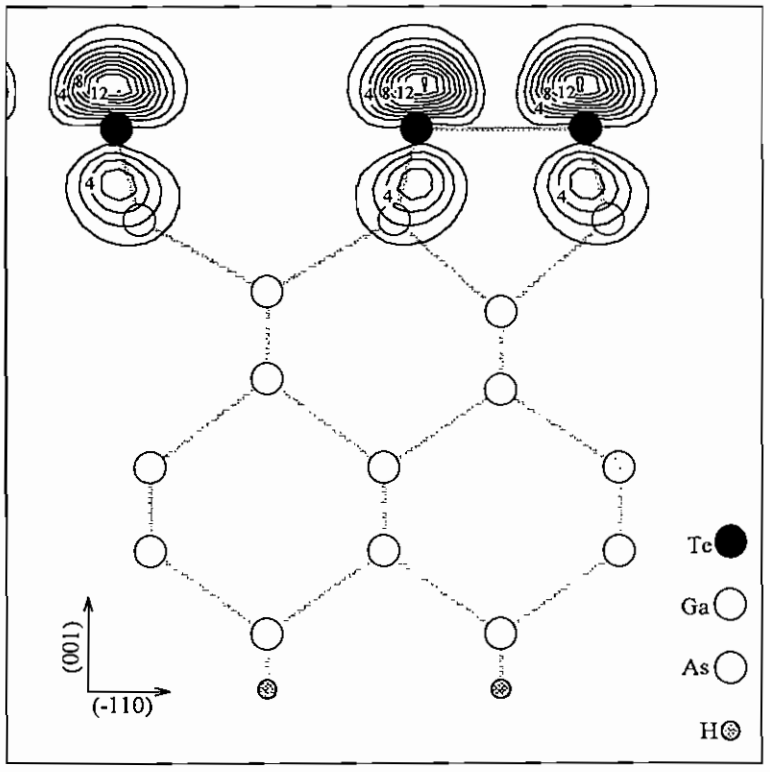

Figura 3.3.41 GaAs(001):Te - 2x2, θ_{Te} = 1/2, estado V1

O nível C1 é a combinação de orbitais p_y que formam um estado tipo π na região externa ao dímero Te-Te (vide figura 3.3.40). O estado V1 tem máxima elevação no ponto J' projetando-se em 0,2 eV no gap em direção ao nível de Fermi, aparecendo apenas entre os pontos J -K e K - J' e sendo ressonante em torno do ponto Γ. O nível V1 é formado pela combinação de orbitais p_z num estado anti-ligante sobre os Te da superfície, como mostra a figura 3.3.41.

Passando para os níveis associados ao dímero As-As (figura 3.3.9), verificamos na figura 3.3.39 que estes níveis estão abaixo do topo da faixa de valência cerca de 0,5 eV para o nível V2 e 0,75 eV para o nível V3. traçando as densidades de carga, no ponto K, observamos um estado tipo π associado ao dímero As-As (vide figura 3.3.42), enquanto o nível V3 é formado a partir os estados antiligantes que verificamos sobre os átomos de As (figura 3.3.43).

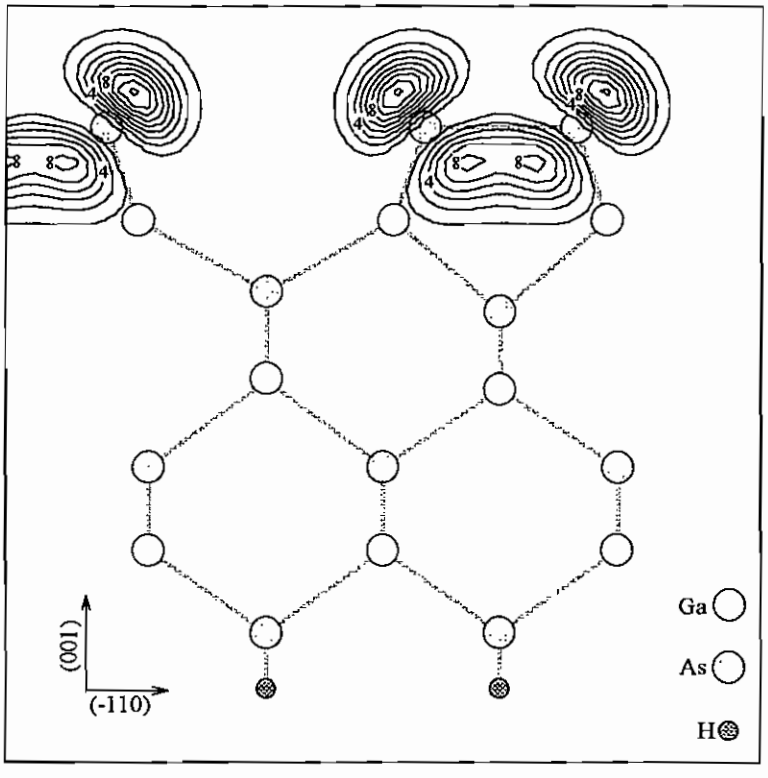

Figura 3.3.42 GaAs(001):Te - 2x2, θ_{Te} = 1/2, estado V2

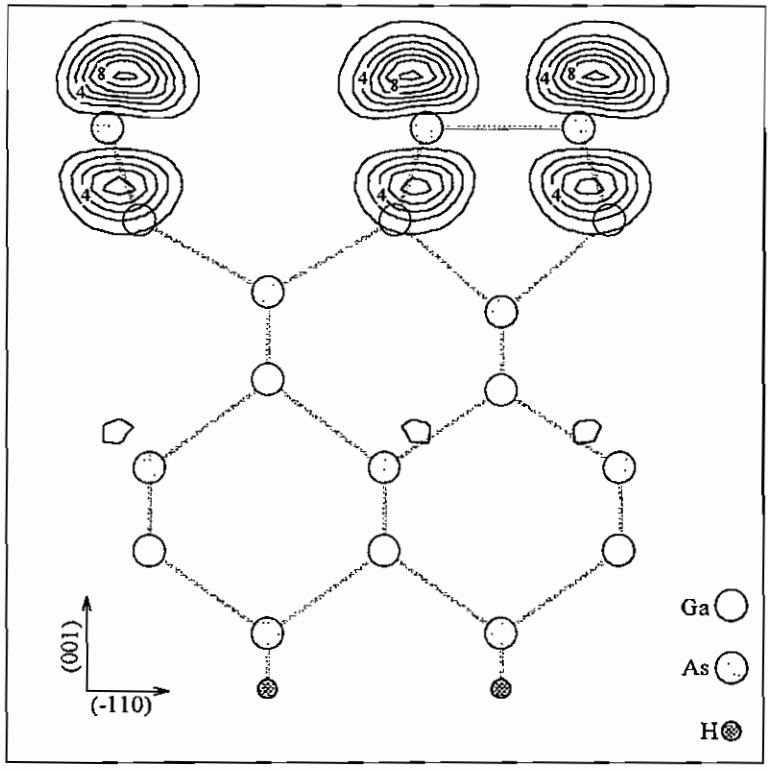

Figura 3.3.43 GaAs(001):Te - 2x2, θ_{Te} = 1/2, estado V3

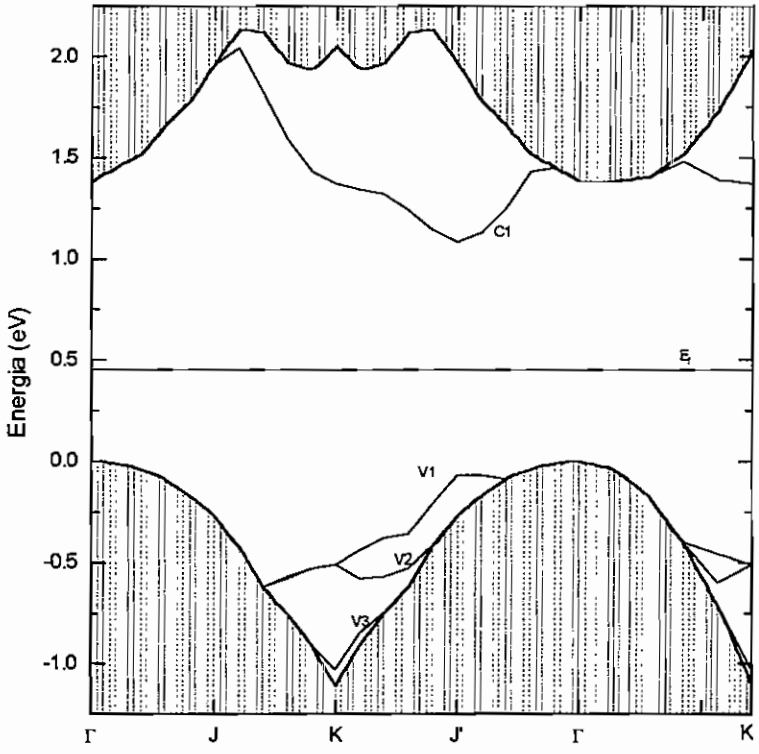

Figura 3.3.44 GaAs(001):Te - 2x2, θ_{Te} = 1/2, curvas de dispersão (dim alternados)

A próxima estrutura estudada, também GaAs(001):Te-2x2 (θ_{Te} = 1/2), manteve a concentração de Te e de As porém alternando a orientação dos hetero-dímeros: As-Te e Te-As (vide figura 3.3.11). Este arranjo resulta, em termos de estrutura eletrônica, em uma superfície semicondutora, como podemos verificar nas curvas de dispersão da figura 3.3.44, com o nível de Fermi subindo em relação à configuração anterior, que tinha a mesma concentração de Te e As (50%).

O nível de Fermi eleva-se atingindo 0,45eV, ficando o gap fundamental livre de qualquer estado, o nível de condução tem seu ponto mais baixo localizado cerca de 0,3 eV em relação ao fundo da banda de condução no ponto Γ.

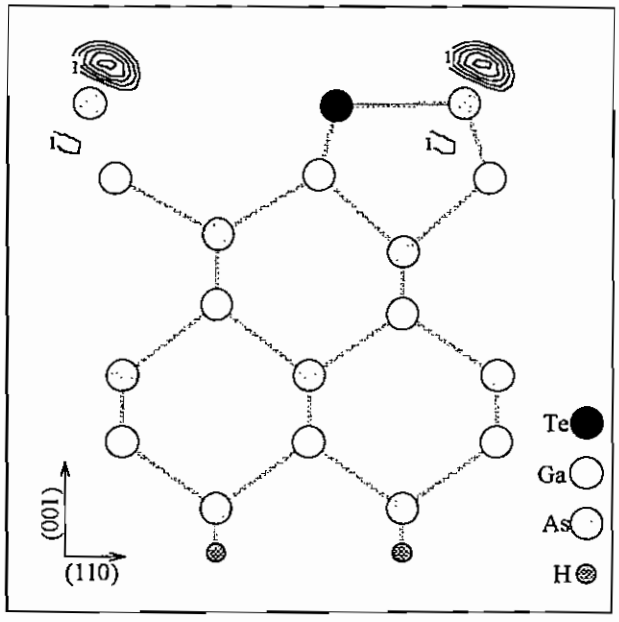

Figura 3.3.45 GaAs(001):Te - 2x2, θ_{Te} = 1/2, estado V1 (dim Te-As)

Identificando os estados que formam os níveis de energia, verificamos que o nível C1, é uma combinação de orbitais p_y na região "externa" ao dímero formando um estado tipo π semelhante ao apresentado na figura 3.3.40 no dímero As-As da estrutura anterior. Os estados V1, V2 e V3 foram identificados como anti-ligantes com orbitais p_z nos átomos de superfície, As e Te, como mostramos nas figuras 3.3.45 e 3.3.46, onde observamos em cada um desses níveis a contribuiçao das densidades dos dois hetero-dímeros para gerar o nível. Apresentamos o nível V1 observando o dímero Te-As na figura 3.3.45 que

apresenta os orbitais p_z sobre o As enquanto na figura 3.3.46 vemos o dímero As-Te com os orbitais p_z sobre o Te adjacente ao As da figura 3.3.45.

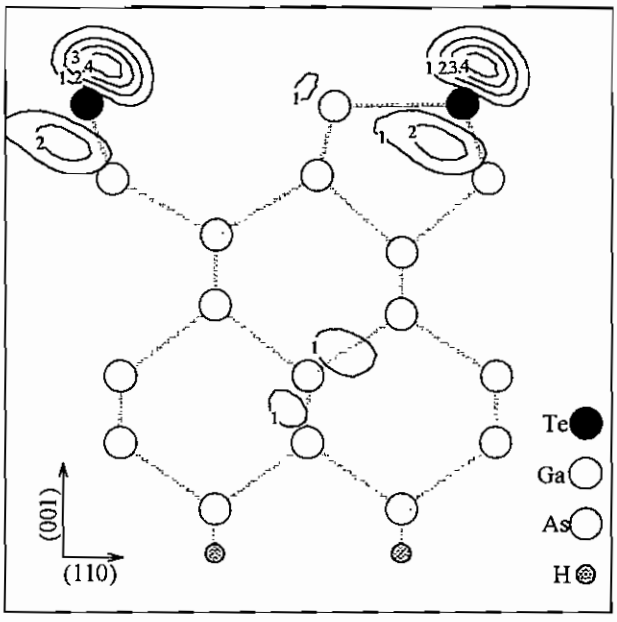

Figura 3.3.46 GaAs(001):Te - 2x2, θ_{Te} = 1/2, estado V1 (dim As-Te)

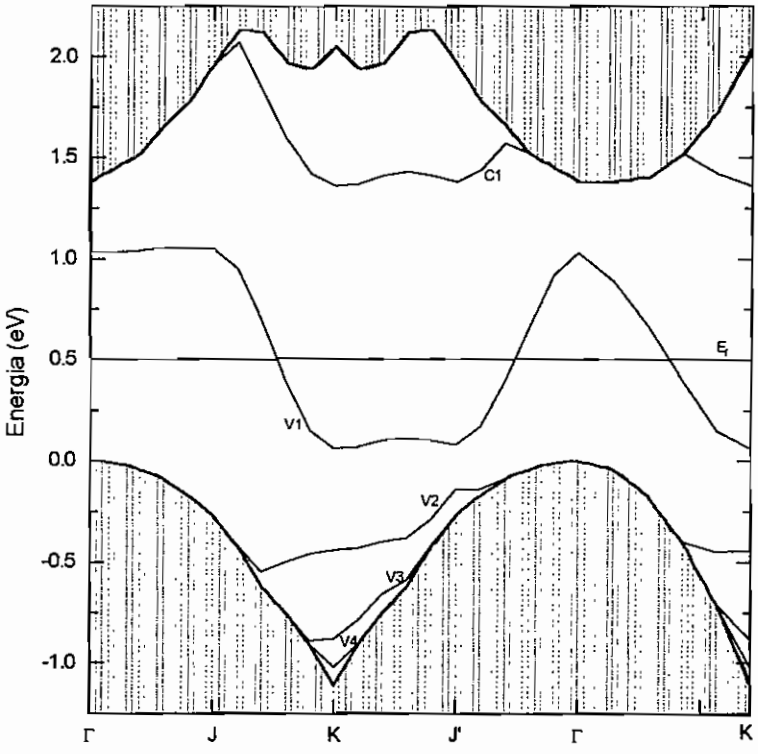

Figura 3.3.47 GaAs(001):Te - 2x2, θ_{Te} = 3/4, curvas de dispersão

Em prosseguimento vamos analisar os resultados para a cobertura com 75% de Te, superfície GaAs(001):Te-2x2 (θ_{Te}= 3/4), onde trocamos um Te por um As em relação à monocamada completa de Te como mostramos nas figuras 3.3.15 e 3.3.16.

O primeiro destaque que podemos fazer na estrutura de faixas apresentada na figura 3.3.47, é quanto ao nível de Fermi que se elevou em 0,05 eV em comparação à estrutura anterior , vide figura 3.3.44, com um nível de 0,50 eV acima do topo da faixa de valência. Com a presença do hetero dímero Te-As, temos um nível desocupado no gap fundamental, C1, ao longo das direções J - K - J' apresentando-se em torno do fundo da faixa de condução no ponto Γ ao longo da direção K - J'.

Passando para os niveis ocupados, temos no nível V1, o mais dispersivo ao longo da ZB, localizado praticamente no meio do gap variando de 0,5 eV em relação ao nível de Fermi. Observamos ainda, que todos ficam abaixo do topo da faixa de valência, em torno do ponto K. Estes níveis são formados a partir dos estados anti-ligantes dos átomos de superfície como veremos a seguir. As densidades de carga levantadas no ponto K, apresentadas a seguir nas figuras 3.3.48 a 3.3.51 foram normalizadas para 0,1199 e/Ω.

Iniciando pelo o nível C1, verificamos um nível derivado do hetero-dímero Te-As (figura 3.3.16) tal qual observado na configuração com concentração 25% (figura 3.3.34). Temos uma combinação de orbitais p_y resultando um estado tipo π , entre os átomos de Te e As na região externa ao hetero-dímero Te-As, vide figura 3.3.48.

Na figura 3.3.49 apresentamos o nível V1 gerado por um estado tipo π na combinação de orbitais p_y entre os átomos de Te na região "externa" ao dímero Te-Te (figura 3.3.15).

O nível V2 que é formado pela combinação de estados anti-ligantes dos orbitais p_z no As que está na superfície formando o hetero-dímero Te-As, vide figura 3.3.50.

Finalizando com os estados V3 e V4 são formados pela combinação de orbitais p_z sobre o átomos de Te na superfície, tanto no dímero Te-Te quanto no hetero-dímero Te-As, formam estados anti-ligantes como apresentamos na figura 3.3.51.

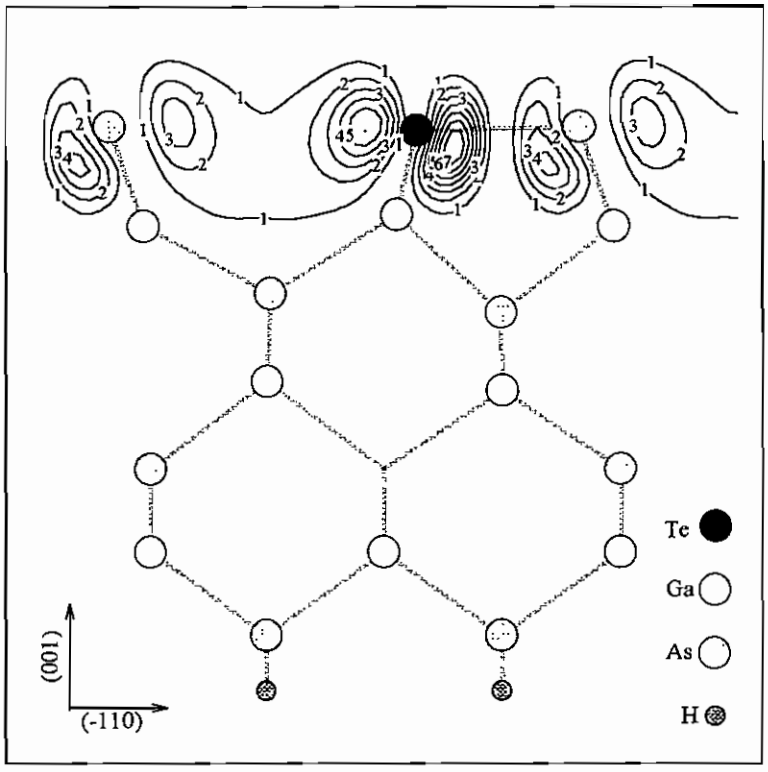

Figura 3.3.48 GaAs(001):Te - 2x2 , θ_{Te} = 3/4, estado C1

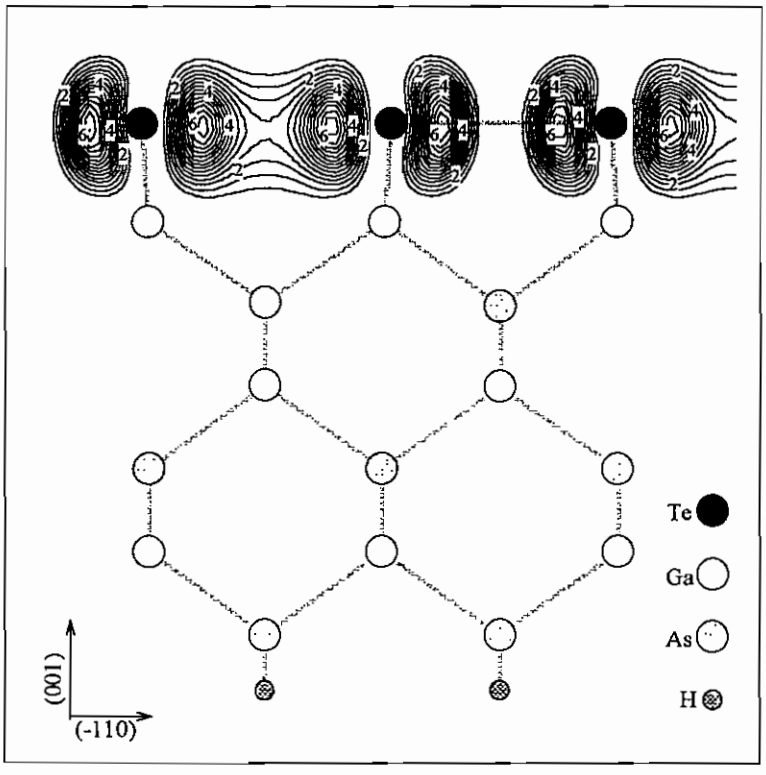

Figura 3.3.49 GaAs(001):Te - 2x2 , θ_{Te} = 3/4, estado V1

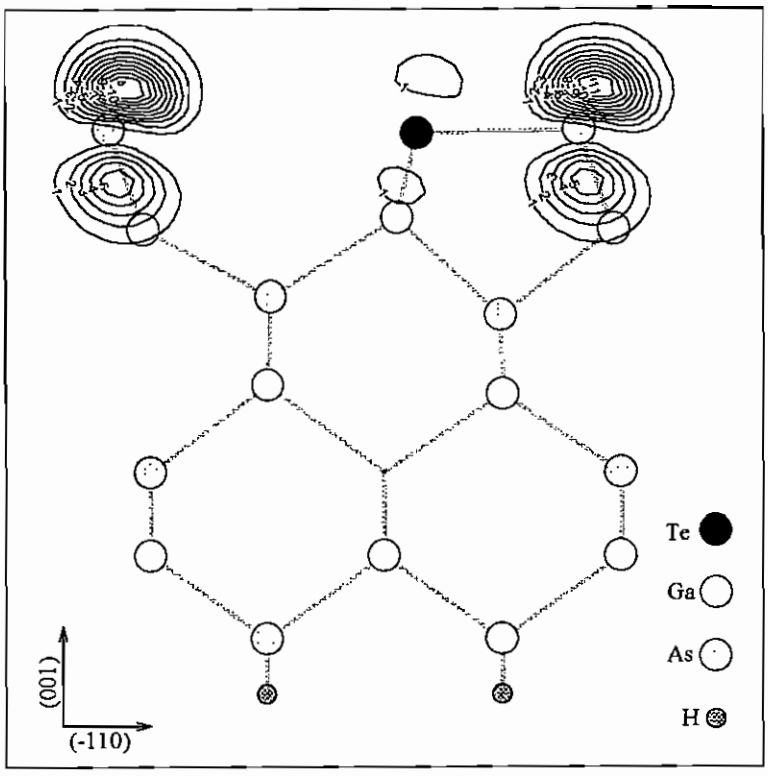

Figura 3.3.50 GaAs(001):Te - 2x2, $\theta_{Te} = 3/4$, estado V2

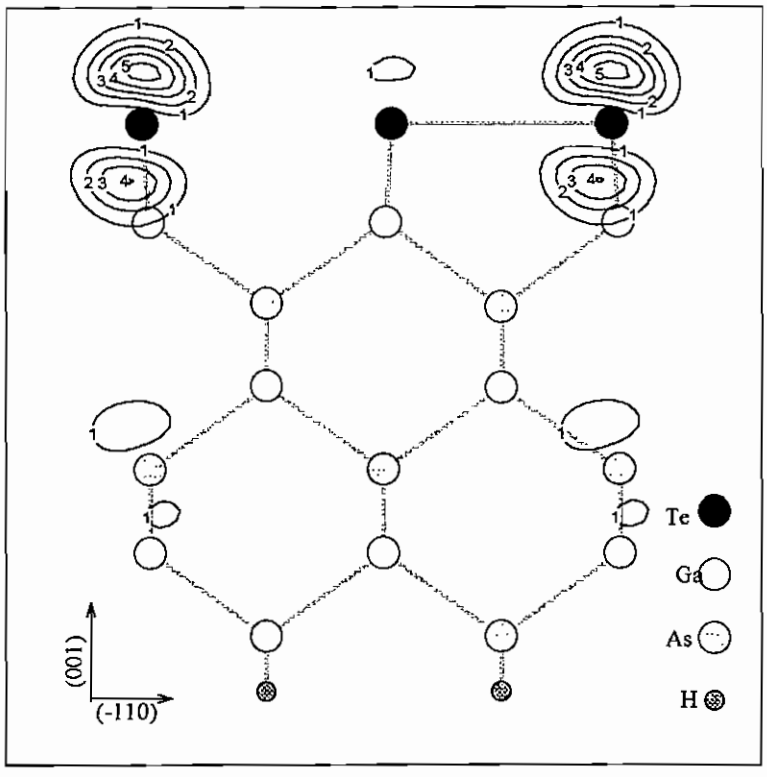

Figura 3.3.51 GaAs(001):Te - 2x2, $\theta_{Te} = 3/4$, estados V3 e V4

Encerrando a série de reconstruções sobre o susbstrato GaAs(001) temos na figura 3.3.52 as curvas de dispersão para a superfície GaAs(001):Te-2x2 (θ_{Te}= 1), coberta com uma monocamada de Te que apresenta dímeros maiores (uma dimerização menos intensa), como mostramos na figura 3.3.19.

Analisando a estrutura eletrônica, figura 3.3.52, observamos um deslocamenteo do nível de Fermi que é abaixado em 0,29 eV em relação à configuração anterior (vide figura 3.3.47). O nível de Fermi está localizando 0,21eV acima do topo da faixa de valência. Comparando com a mesma superfície de periodicidade 1x2 (figura 3.2.24), notamos que a reconstrução da superfície elevou o nível de Fermi em 0,02eV.

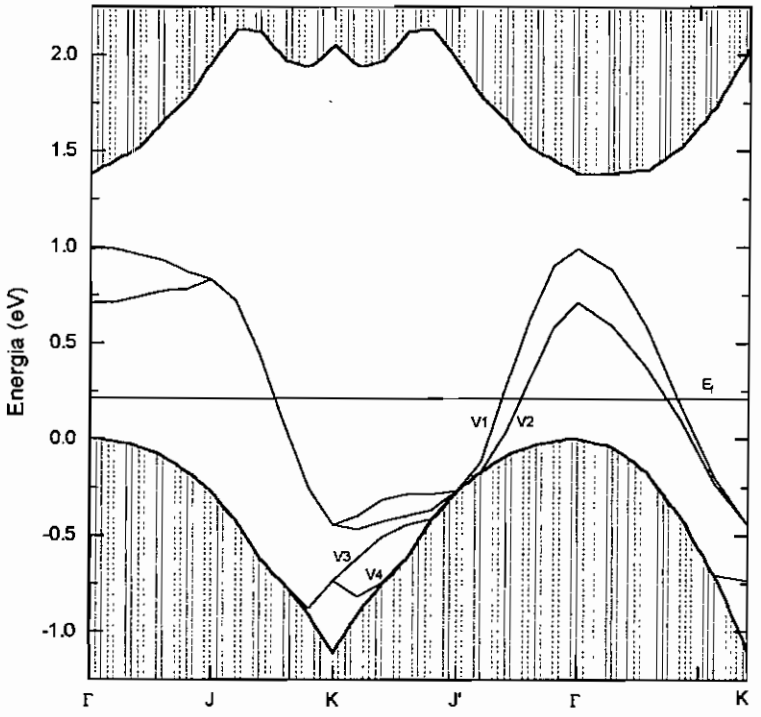

Figura 3.3.52 GaAs (001):Te - 2x2 curvas de dispersão

Para esta configuração temos no gap fundamental quatro níveis ocupados: V1 e V2, degenerados entre os pontos J e K, e ao longo da direção K - J' os níveis V3 e V4, degenerados em torno do ponto K e ressonantes com os níveis de bulk nas demais direções, como mostrado na figura 3.3.52.

Os níveis V1 e V2 estão dispersos ao longo da ZB localizando-se acima do topo da faixa de valência, com elevações máximas de 0,70eV e 0,98eV, respectivamente, no ponto Γ como observamos na figura 3.3.52, salientando o carater semi-metálico desta superfície.

Verificando as densidades de cargas eletrônicas, no ponto K, em cada um dos níveis relatados identificamos os estados associados. A apresentação nas figuras 3.3.53 e 3.3.54, tem uma normalização da densidade eletrônica em 0,1208 e/Ω.

Observando a figura 3.3.53, temos uma visão lateral do plano (110) que passa pelo dímero Te-Te. A densidade desenhada é idêntica para os níveis V1 e V2 onde identificamos um estado tipo π na combinação de orbitais p_y entre os átomos de Te na região externa ao dímero Te-Te formado.

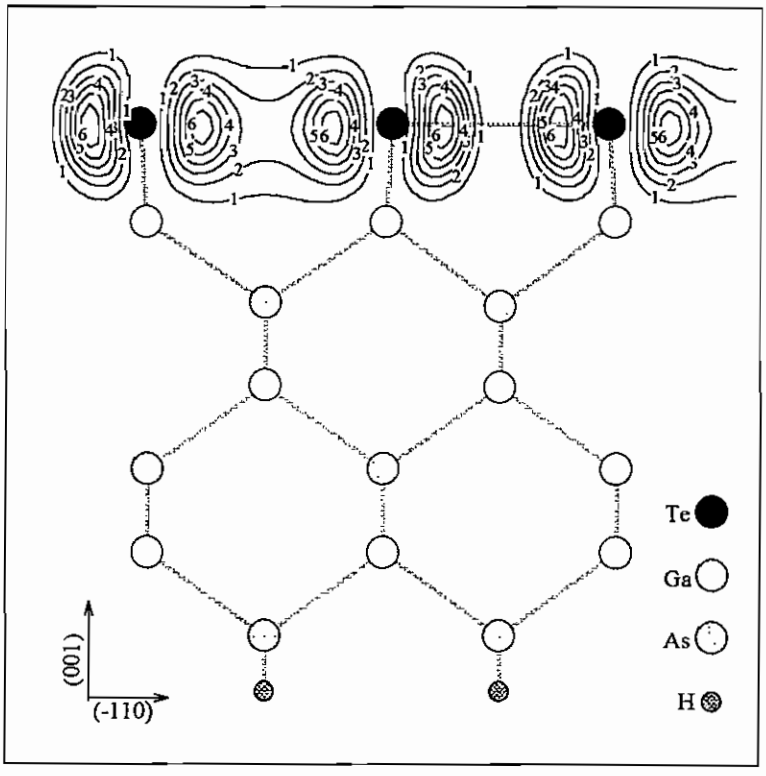

Figura 3.3.53 GaAs(001):Te- 2x2 estados V1 e V2

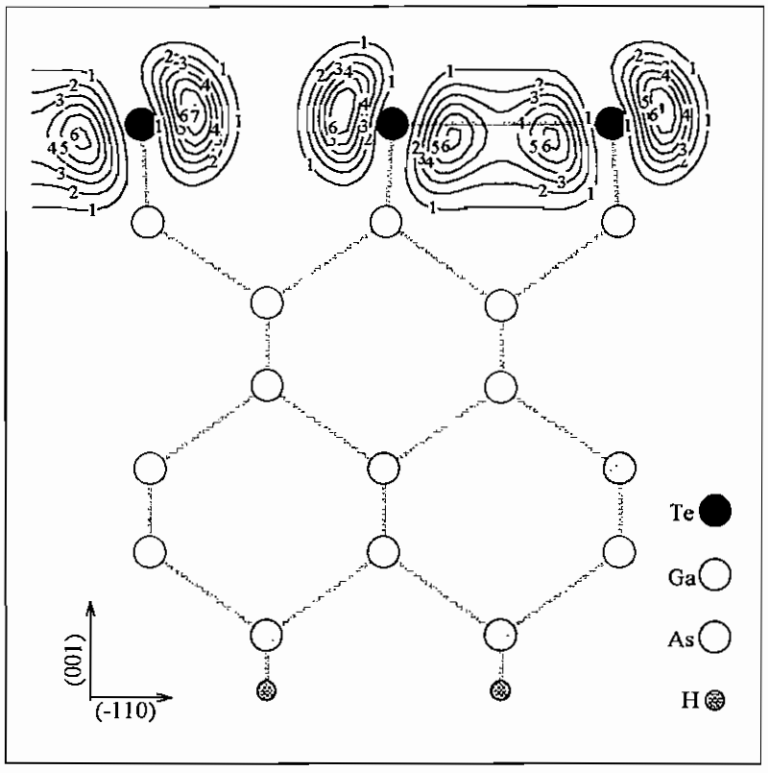

Figura 3.3.54 GaAs(001):Te- 2x2 estados V3 e V4

Os níveis V3 e V4 que aparecem apenas em torno do ponto K, com cerca de 0,4eV abaixo do topo da faixa de valência são formados pela combinação de orbitais p_y dos átomos que formam o dímero Te-Te caracterizando um estado de superfície tipo π. A densidade eletrônica representada na figura 3.3.54 foi verificada em cada um dos níveis na região onde é quebrada a degenerescência.

Passando agora para a superfície GaAs(001):Te-2x2 (θ_{Te} =1), que ao relaxar, reconstroe-se formando dois dímeros diferentes e alternados, dímeros longos e curtos como demonstrado na figuras 3.3.21 e 3.3.22, temos as curvas de dispersão apresentadas na figura 3.3.55.

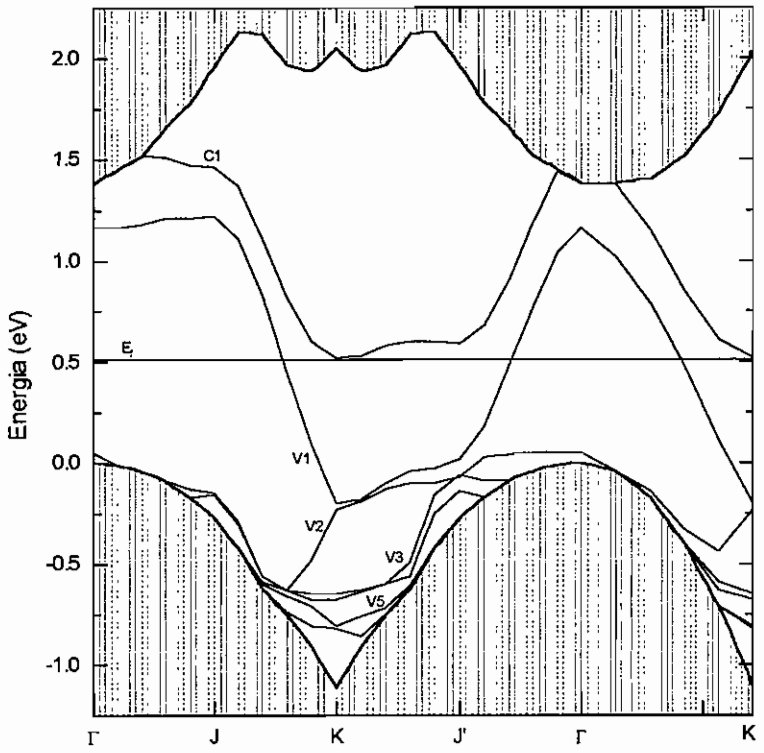

Figura 3.3.55 GaAs(001):Te-2x2 curvas de dispersão (dim diferentes)

Comparando com a superfície também coberta com uma monocamada de Te, figura 3.3.52, verificamos haver mais três níveis no gap fundamental. Iniciando com o primeiro estado desocupado C1, observamos um estado localizado bem próximo ao nível de Fermi, aproximando-se de até 0,02eV deste nível. E sobre o nível de Fermi, verificamos uma elevação de 0,3eV em relação à posição apresentada na outra superfície com uma monocamada de Te, ficando nesta estrutura próximo ao meio do gap em 0,51eV.

O primeiro nível ocupado V1, é disperso ao longo da ZB variando em torno do nível de Fermi em 0,6eV (acima e abaixo).

O nível V2, também é disperso ao longo da ZB porém apresenta-se abaixo do topo da faixa de valência, aprofundando em 0,6eV entre os pontos J e K da ZB, e em seguida elevando-se até 0,05eV acima do topo entre os pontos J'e Γ. Os níveis V3 a V6 apresentam-se abaixo do topo da faixa de valência (ponto Γ) aparecendo ao longo das direções formadas pelos pontos J - K e K - J'. Os níveis V3 e V4 estão cerca de 0,7 eV

acima do ponto K, enquanto os níveis V5 e V6 estão a 0,3eV e 0,25eV respectivamente acima do ponto K.

Identificando os estados associados a estes níveis anotamos os níveis C1, V3 e V4 associados ao dimero curto, e os níveis V1, V2, V5 e V6 ao dímero longo. Considerando os gráficos das densidades de carga reconhecemos para o níveis V1 o estado π com a combinação de orbitais na região externa ao dímero como relatamos na figura 3.3.34 e novamente um estado π para o nível V2 porém com a combinação de orbitais p_y na região interna ao dímero (vide figura 3.3.35).

Tanto os estados V5 e V6, sobre os Te do dímero longo quanto o estado V4 associado ao dímero curto, apresentam um estado anti-ligante com orbitais p_z sobre os átomos de Te, semelhante ao da figura 3.3.49.

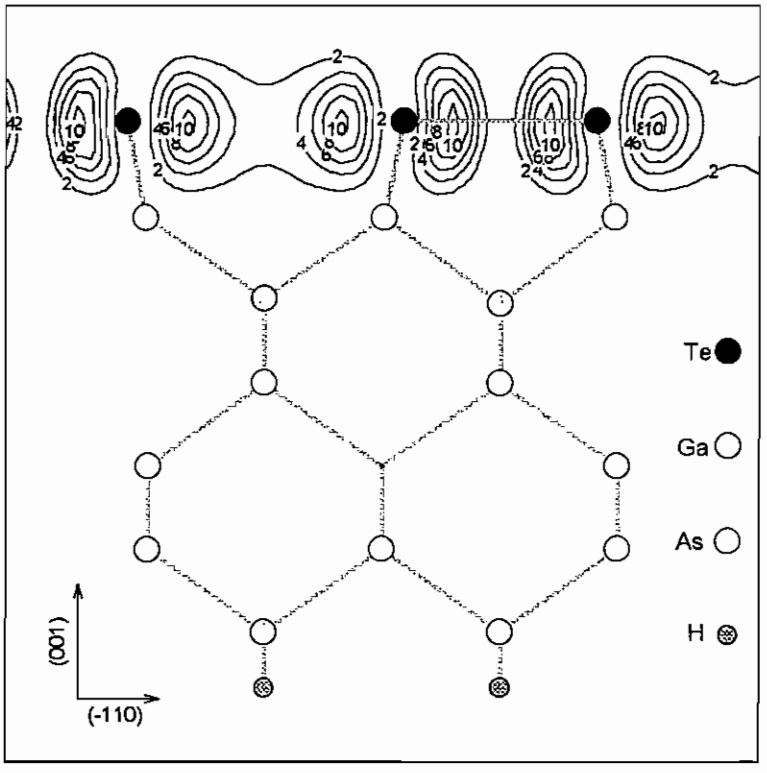

Figura 3.3.56 GaAs(001):Te - 2x2 estado C1 (dim diferentes - dim curto)

Nas figuras 3.3.56 e 3.3.57, apresentamos os estados C1 e V3 associados ao dímero curto cuja geometria modificou o rearranjo de níveis no gap fundamental.

O estado C1 equivale a um estado tipo π com a combinação de orbitais na região externa ao dímero, enquanto na figura 3.3.56 temos o estado V3, também um estado tipo π na região interna do gap.

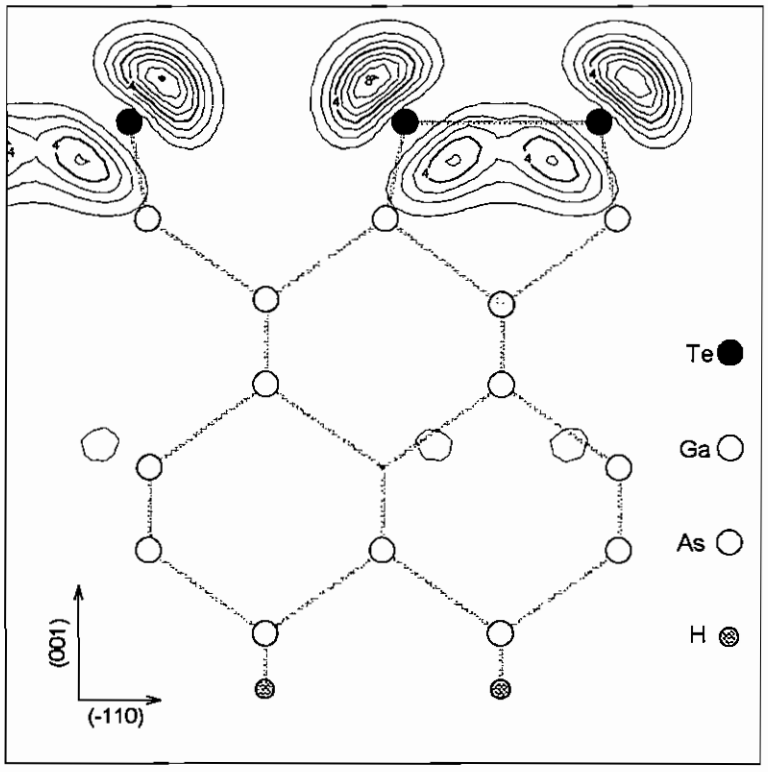

Figura 3.3.57 GaAs(001):Te - 2x2 estado V3 (dim diferentes - dim curto)

Superfícies InAs(001): Te - 2x2

Analisamos a estrutura eletrônica para as superfícies reconstruídas sobre o substrato InAs(001) considerando as mesmas concentrações relatadas na seção anterior. De forma genérica as estruturas de faixas de energia observadas para as superfícies sobre o InAs(001) são semelhantes às observadas nas superfícies sobre o GaAs(001), particularmente quanto aos estados eletrônicos associados aos níveis de energia que aparecem no gap fundamental das várias configurações estudadas.

Iniciando com a superfície livre de cobertura, InAs(001):In-2x2 mostrada na figura 3.3.2, observamos quatro níveis no gap fundamental: os níveis desocupados C1 e C2, e os níveis V1 e V2 ocupados com dois elétrons ao longo da ZB oscilando em torno do nível de Fermi.

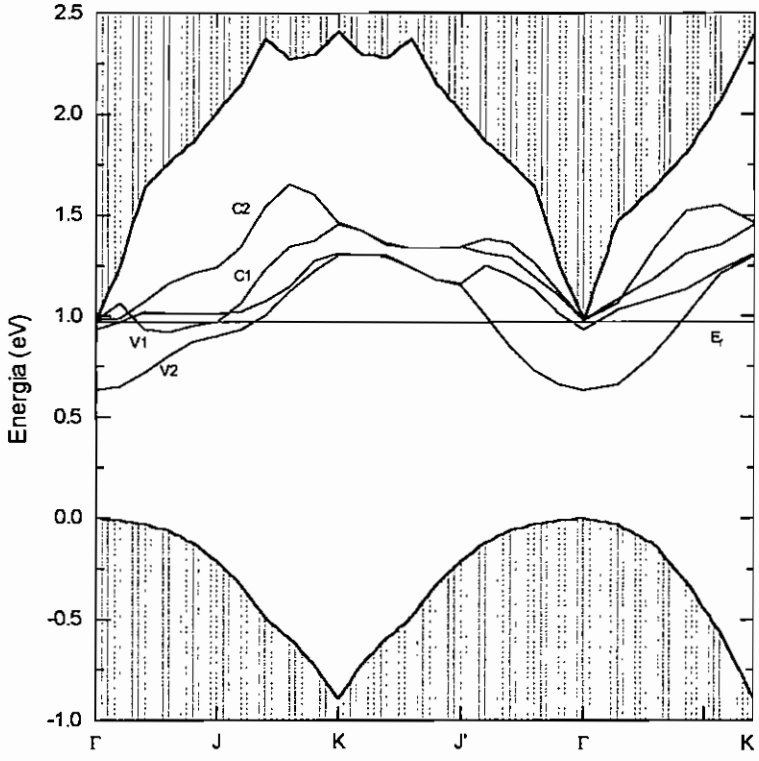

Figura 3.3.58 InAs(001):In - 2x2 curvas de dispersão

Também para esta superfície podemos observar uma elevação do nível de Fermi em 0,52eV em comparação com a mesma construção de periodicidade planar 1x2, passando

para 0,93eV após a reconstrução e também duplicando o número de estados no gap fundamental, como podemos verificar na figura 3.3.58.

Os níveis C2 e C1 distribuem-se ao longo da ZB, abaixo do fundo da faixa de condução, sendo ambos ressonantes no ponto Γ. Os níveis V1 e V2 apontam o caráter semi-metálico desta superfície, e estão dispersos ao longo da ZB localizando-se acima do topo da faixa de valência, com elevações de 0,93eV e 0,63eV, respectivamente, no ponto Γ como observamos na figura 3.3.58.

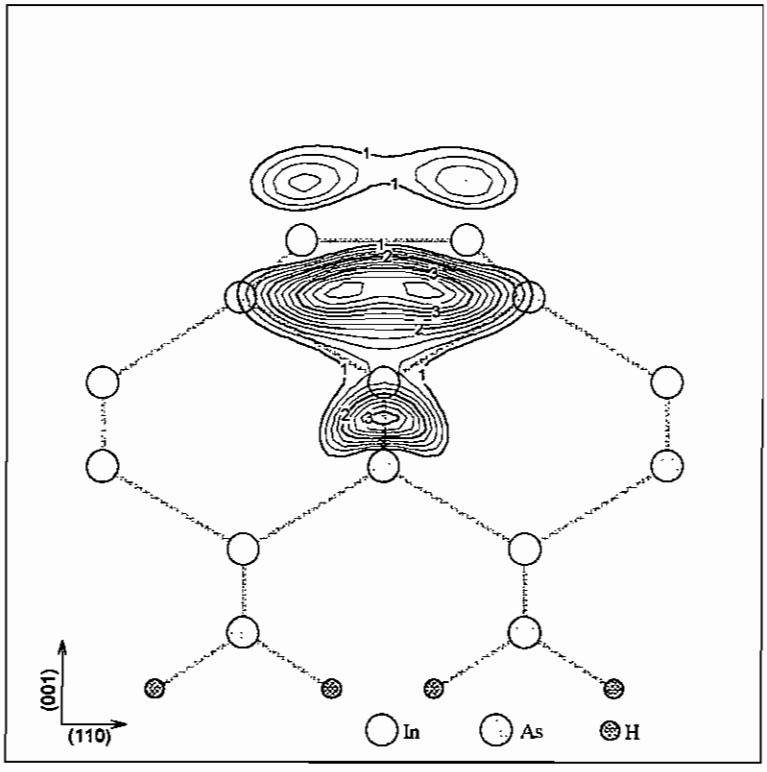

Figura 3.3.59 InAs(001):In - 2x2 estados C1, C2, V1 e V2

Identificando os estados associados a cada nível relatado, encontramos uma mesma configuração de cargas para todos os níveis relatados acima, ilustrada na figura 3.3.59 que apresenta as densidades em unidades de 0,0928e/Ω. Observamos um estado π na região interna ao dímero formado pela combinação de orbitais tipo p_x ao longo da direção (110), um estado formado pela combinação de orbitais p_z entre os átomos As_2ªcam e In_3ªcam relaxados logo abaixo do dímero In-In formado e um estado π* verificado na interação dos lóbulos superiores dos orbitais p_z dos átomos que formam o dímero. Observamos a mesma

interação, vide figuras 3.3.27 e 3.3.28, entre lóbulos para os níveis verificados na superfície livre do GaAs(001):Ga-2x2.

Analisando em seguida as superfícies cobertas com uma monocamada de As, InAs(001):As-2x2 (θ_{Te}= 0) mostrada na figura 3.3.4, destacamos inicialmente o nível de Fermi, na figura 3.3.60, que comparado com a superfície livre teve um abaixamento de 0,88eV atingindo o nível de 0,05eV. Já haviamos observado este comportamento para a reconstrução do As sobre o GaAs(001) com um abaixamento de 0,90eV.

Para a superfície com uma monocamada de As observamos além dos quatro níveis ocupados no gap funcamental um nível desocupado ao longo da direção formada pelos pontos J - K e K - J'. O estado C1, desocupado, tem valor mais baixo em 1,5eV, ponto J', cerca de 1eV abaixo do fundo da faixa de condução. Dos estados ocupados, os níveis V1 e V2, caracterizam uma superfície semi-metálica estando distribuidos ao longo da ZB (figura 3.3.60).

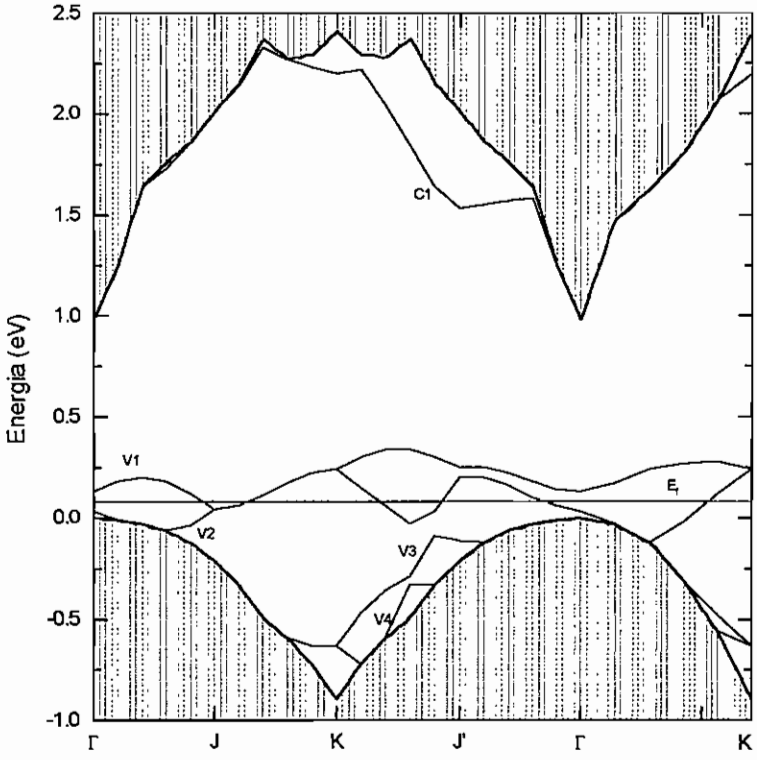

Figura 3.3.60 InAs(001):As - 2x2 curvas de dispersão

Estes estados apresentam-se degenerados ao longo da direção J - K separando-se em seguida. O estado V1 apresenta-se acima do nível de Fermi, em quase toda a ZB, elevando-se até 0,35eV na direção K-J'. O nível V2 é resonante em torno do ponto Γ, localizando-se acima do nível de Fermi apenas ao longo da direção J - K, onde coincide com o nível V1.

Os níveis abaixo V3 e V4 , aparecem no gap fundamental somente ao longo das direções J - K, sendo degenerados próximo do ponto K. Nas demais regiões estes estados são ressonantes com os níveis do cristal puro. Tomando como referência o nível do ponto K na faixa de valência temos uma elevação de 0.5eV para o mínimo destes níveis, onde se separam.

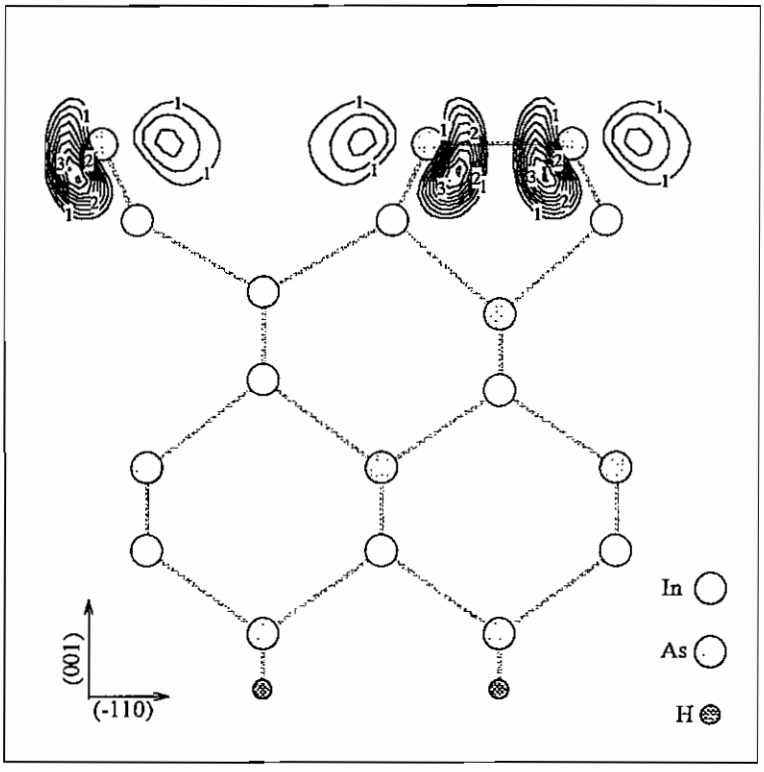

Figura 3.3.61 InAs(001):As - 2x2 estado C1

Identificando cada um dos níveis a partir da densidade eletrônica associada verificamos que o nível C1 é um estado antiligante tipo π^* com a combinação de orbitais p_y (direção -110) dos átomos dos dímeros As-As na região externa do dímero como podemos observar na figura 3.3.61 (densidade expressa em unidades de 0,1007e/Ω).

Nas densidades de carga associadas aos estados V1 e V2, identificamos estados anti-ligantes com orbitais tipo p_z , vide figura 3.3.62.

Os estados V3 e V4 apresentam uma combinação de orbitais p_y dos átomos na região interna aos dímeros formando um estado tipo π, como ilustra a figura 3.3.63.

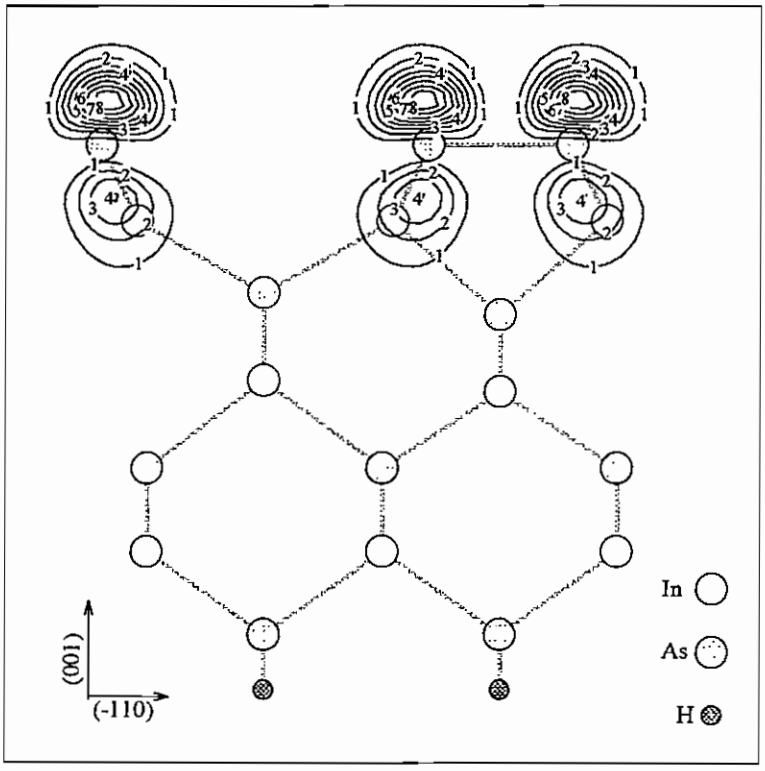

Figura 3.3.62 InAs(001):As - 2x2 estados V1 e V2

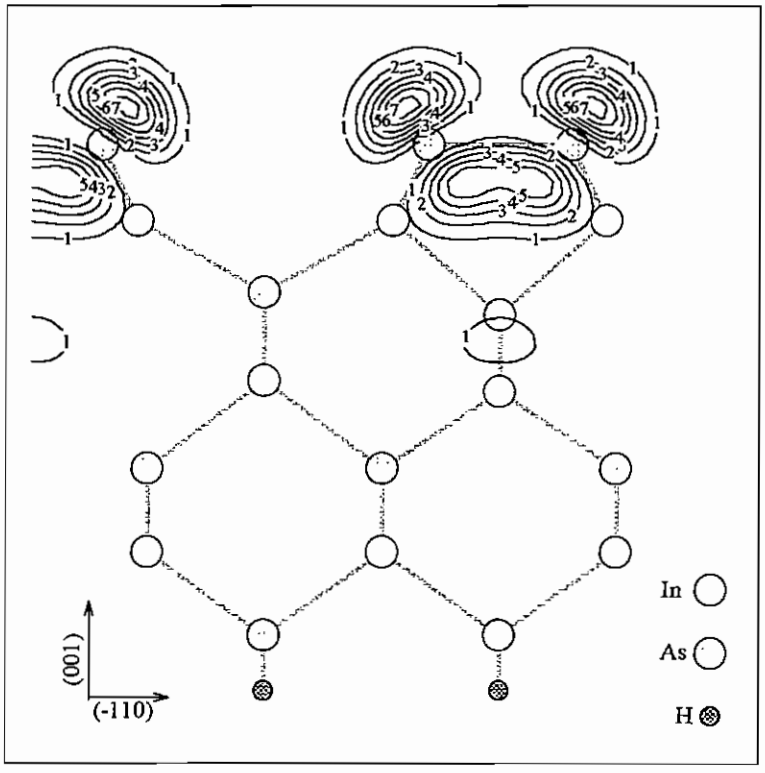

Figura 3.3.63 InAs(001):As - 2x2 estados V3 e V4

Prosseguindo a análise vamos reportar as coberturas intermediárias entre uma monocamada de As e Te, principiando pela concentração de 25% de Te, ou um Te e três As na superfície do InAs com periodicidade planar 2x2, InAs(001):Te-2x2 (θ_{Te}= 1/4) mostrada nas figuras 3.3.7 e 3.3.8.

Comparando com a superfície analisada para o GaAs, observamos uma redução no número de níveis no gap: três ocupados e próximos ao topo da faixa de valência e um de condução, como podemos ver na figura 3.3.64.

O nível C1 que é o primeiro desocupado está no interor do gap, aparecendo ao longo das direções J - K e K - J', localizando-se cerca de 0,5eV abaixo do fundo da faixa de condução. Comparando com a estrutura com uma monocamada de As, temos o nível de Fermi deslocado um pouco acima em 0,14eV . Dos estados ocupados apenas o estado V1 eleva-se 0,25eV acima do topo da faixa de valência em torno do ponto K. Este estado caracteriza a estrutura como semi-metálica pela dispersão apresentada ao longo da ZB, variando sua posição em torno do nível de Fermi. Os níveis V2 e V3 apresentam-se abaixo do topo da faixa de valência elevando-se de 0,2ev e 0,5eV acima do ponto K, sendo resonantes nas demais regiões.

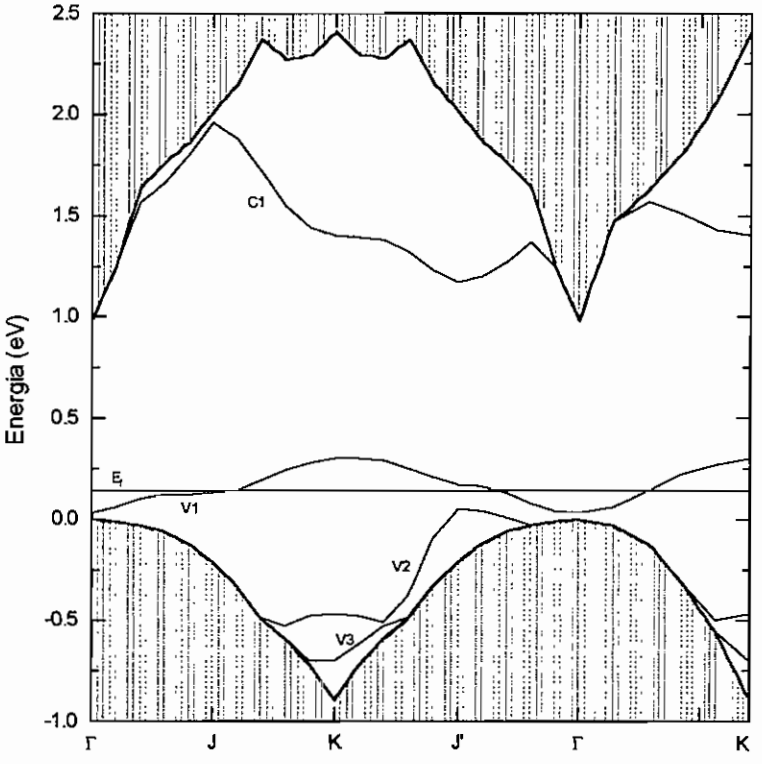

Figura 3.3.64 InAs(001):Te-2x2, θ_{Te} = 1/4, curvas de dispersão

A identificação da natureza dos estados através das densidades de carga eletrônica localizadas na região dos dímeros, está representada nas figuras a seguir normalizadas em 0,1015 e/Ω.

Retomando o estado desocupado C1, identificamos uma combinação de orbitais tipo π na combinação de orbitais p_y entre os átomos de Te e As na região externa ao hetero-dímero As-Te (figura 3.3.8), vide figura 3.3.65.

O nível V1 está localizado no dímero As-As (figura 3.3.7), sendo um estado anti-ligante como vemos em seus orbitais p_z, figura 3.3.66.

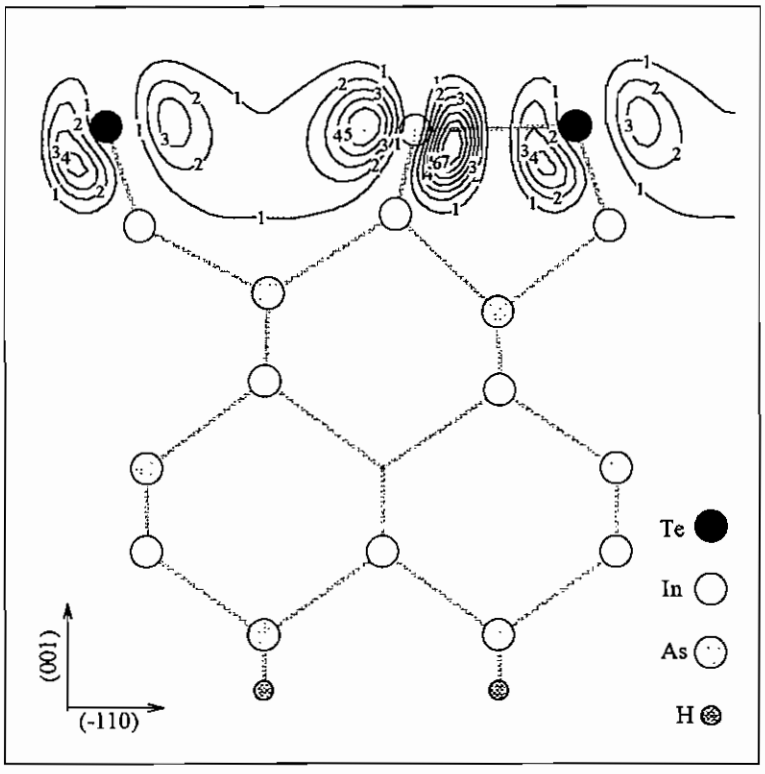

Figura 3.3.65 InAs(001):Te-2x2, θ_{Te} = 1/4, estado C1

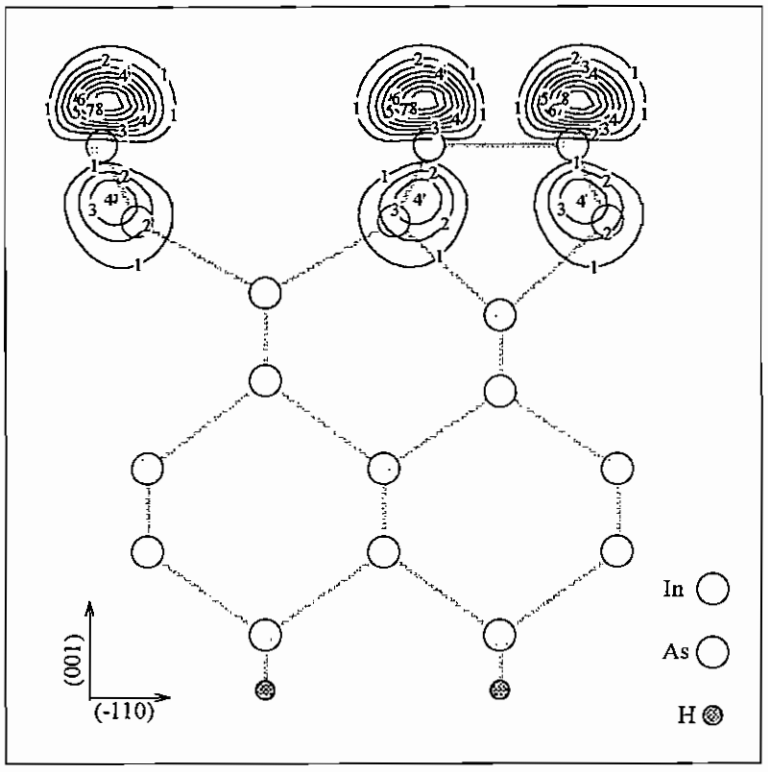

Figura 3.3.66 InAs(001):Te-2x2, $\theta_{Te} = 1/4$, estado V1

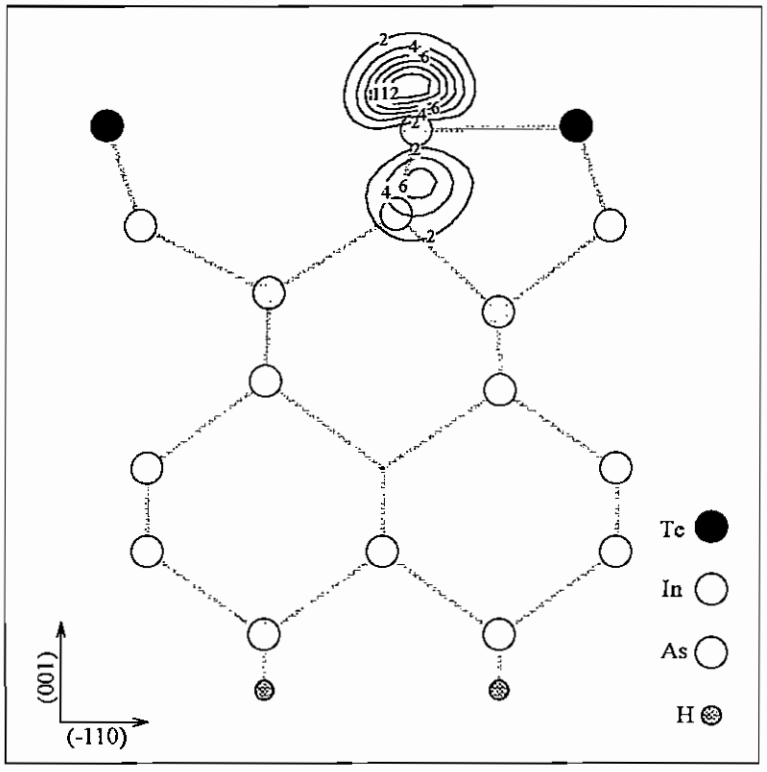

Figura 3.3.67 InAs(001):Te - 2x2, $\theta_{Te} = 1/4$, estado V2

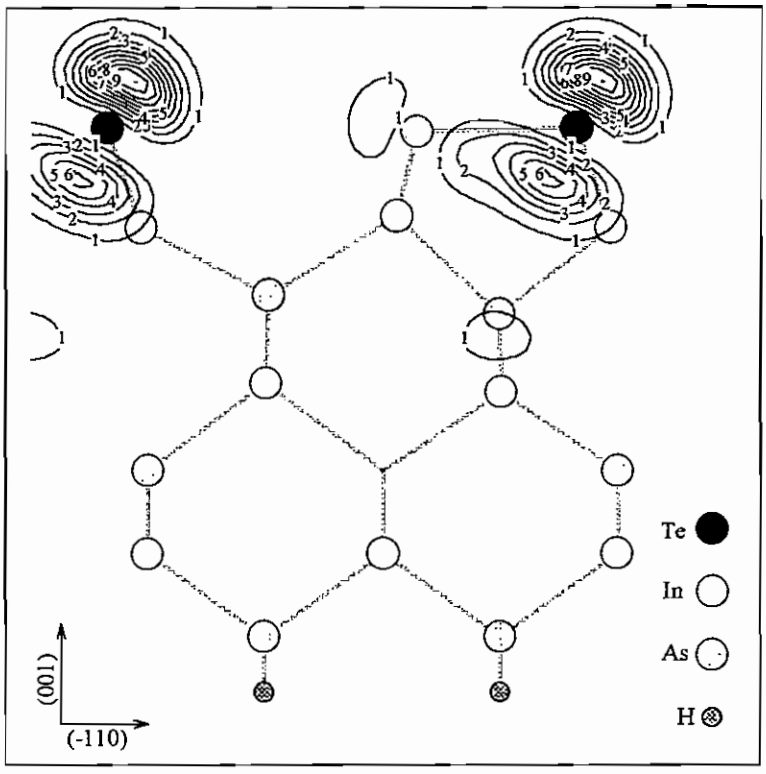

Figura 3.3.68 InAs(001):Te-2x2, θ_{Te} = 1/4, estado V3

O estado V2, presente no gap apenas ao longo das direções J - K - J' , e localizado abaixo do topo da faixa de valencia localiza-se no hetero dímero As-Te, sobre o átomo de As, sendo também um estado anti-ligante (figura 3.3.67).

Finalmente para o estado V3, verificamos na figura 3.3.68 um estado tipo π no hetero dímero As-Te (figura 3.3.8).

Continuando a análise, vamos verificar a estrutura eletrônica da superfície com cobertura de 50% de Te e 50% de As, InAs(001):Te-2x2 (θ_{Te}= 1/2) onde os dímeros formados na reconstrução As-As e Te-Te, ficam emparelhados lado a lado como discutido na seção 3.3.1 (figuras 3.3.11 e 3.3.12).

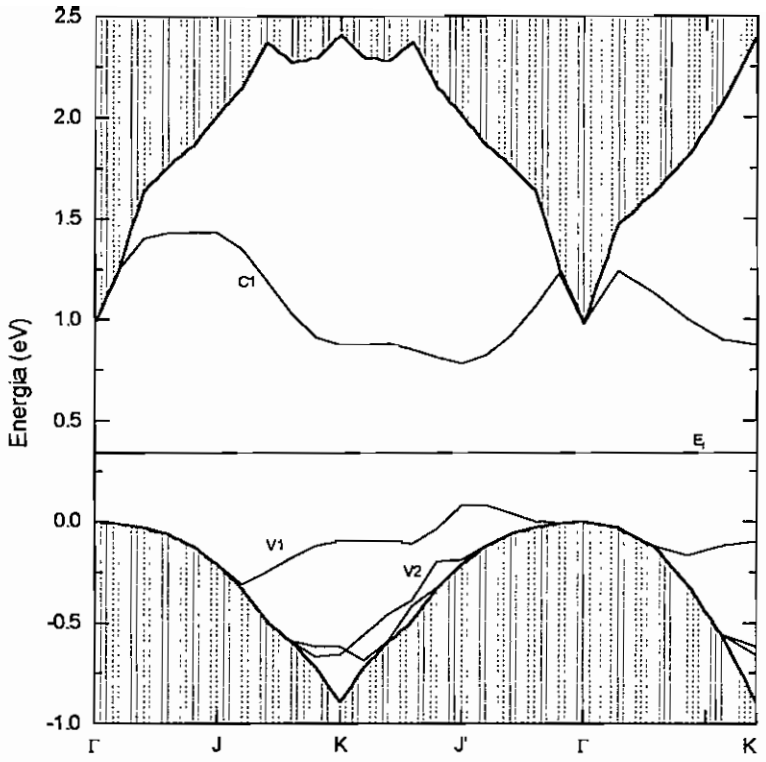

Figura 3.3.69 InAs(001):Te-2x2, θ_{Te} = 1/2, curvas de dispersão

Na figura 3.3.69 observamos as curvas de dispersão que nos apresentam uma estrutura com característics semicondutoras, como já verificamos nas superfícies com periodicidade planar 1x2 com hetero-dímeros na superfície.

Podemos associar os níveis observados às configurações com uma monocamada completa de cada um dos ânions, e desta forma ao colocarmos num gráfico as densidades de carga em planos com uma vistal lateral dos dímeros formados encontramos dois níveis associados a cada um dos dímeros formados.

As densidades foram expressas em unidades de 0,1023e/Ω. Identificando os níveis C1, desocupado, e V1, primeiro ocupado, estes são derivados das combinações de orbitais no dímero Te-Te (figura 3.3.12), como vemos nas densidades de carga eletrônica mostradas nas nas figuras 3.3.70 e 3.3.71.

O nível C1 encontra-se bem abaixo do fundo da faixa de condução apresentando um nível 0,75 eV no ponto mais próximo do nível de Fermi. Este nível é formado pela combinação de orbitais p_y que formam um estado tipo π na região externa ao dímero Te-Te (vide figura 3.3.70).

O estado V1 tem máxima elevação no ponto J' projetando-se em 0,13eV no gap em direção ao nível de Fermi, aparecendo apenas entre os pontos J -K e K - J' e sendo ressonante em torno do ponto Γ. O nível V1 é formado pela combinação de orbitais p_z num estado anti-ligante sobre os Te da superfície (figura 3.3.71).

Observando os níveis associados ao dímero As-As (figura 3.3.11), verificamos na figura 3.3.69 que estes níveis estão abaixo do topo da faixa de valência cerca de 0,4 eV para o nível V2 e 0,6 eV para o nível V3. Determinando as densidades de carga, no ponto K, observamos para o nível V2 um estado tipo π associado ao dímero As-As, enquanto o nível V3 é formado a partir os estados anti-ligantes que verificamos sobre os átomos de As (vide figuras 3.3.72 e 3.3.73).

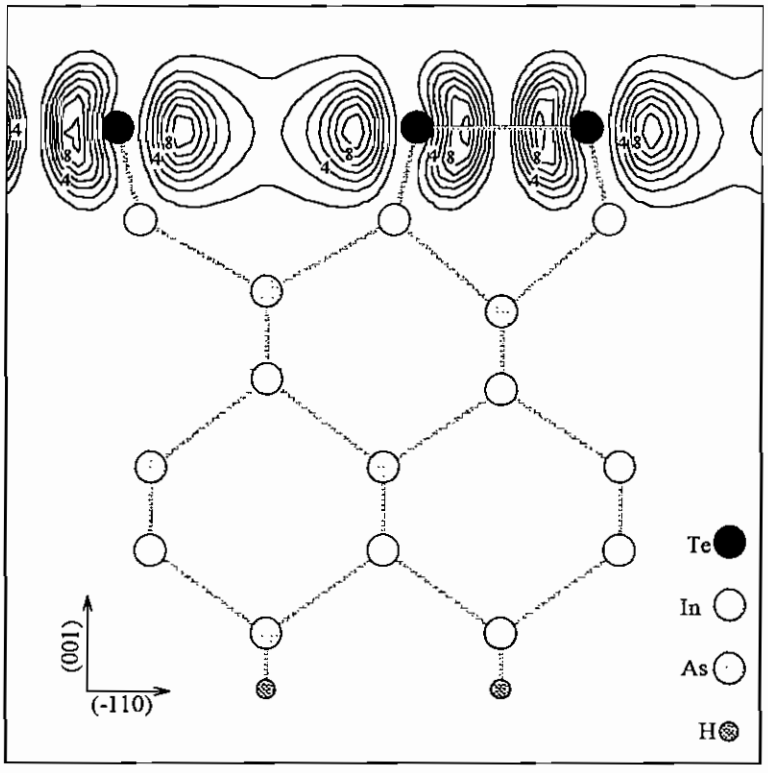

Figura 3.3.70 InAs(001):Te-2x2, θ_{Te} = 1/2, estado C1

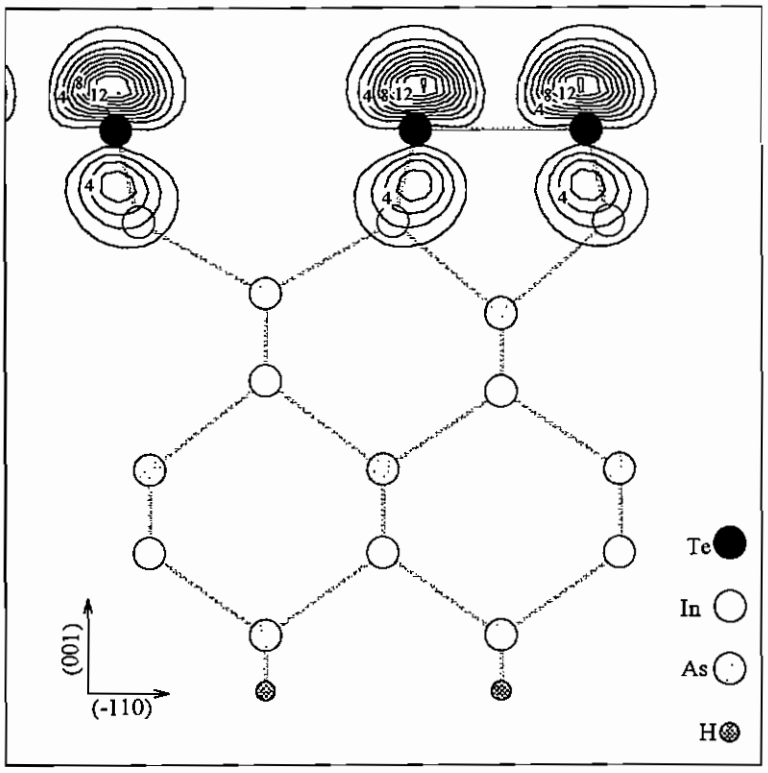

Figura 3.3.71 InAs(001):Te-2x2, θ_{Te} = 1/2, estado V1

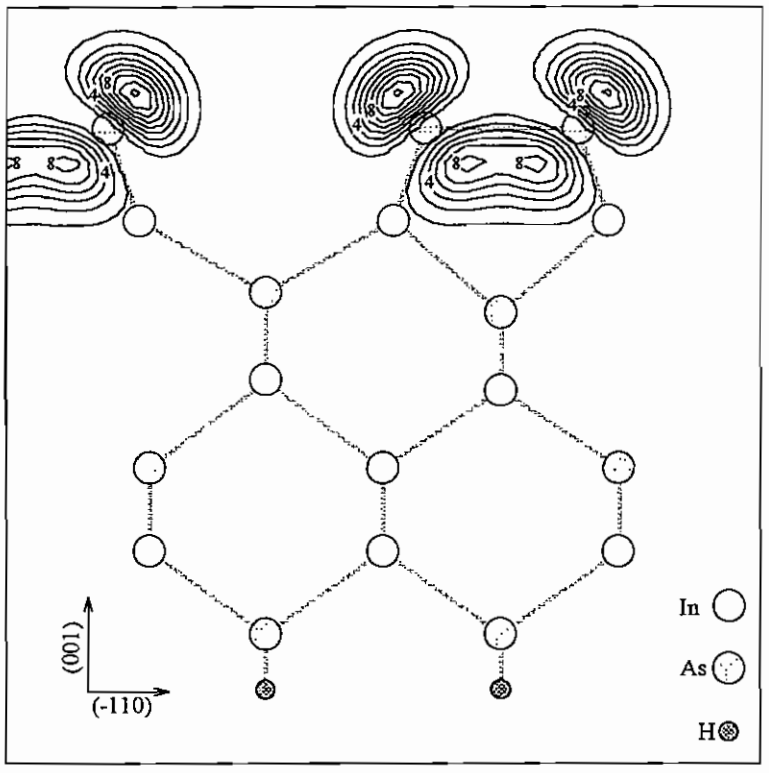

Figura 3.3.72 InAs(001):Te-2x2, θ_{Te} = 1/2, estado V2

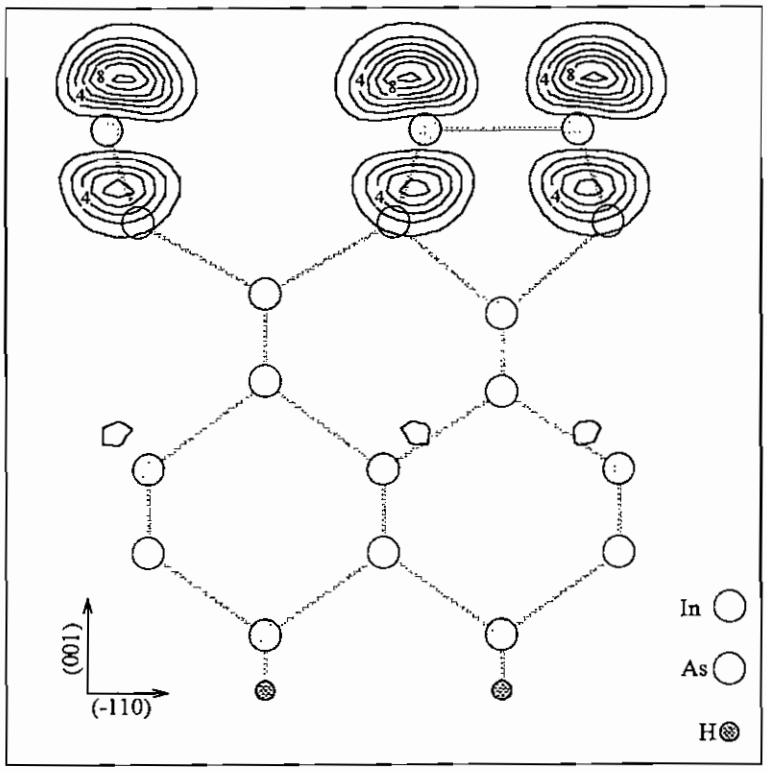

Figura 3.3.73 InAs(001):Te-2x2, θ_{Te} = 1/2, estado V3

Seguindo a análise passamos para outra estrutura onde alternamos a orientação dos hetero-dímeros As-Te, superfície InAs(001):Te-2x2 (θ_{Te}= 1/2) vide figura 3.3.14. Em termos de estrutura eletrônica observamos uma superfície semicondutora, como podemos verificar nas curvas de dispersão da figura 3.3.74, com o nível de Fermi elevando-se em relação à configuração anterior, atingindo 0,47eV.

Esta configuração apresenta características de um semicondutor tendo dois níveis desocupados, C1 e C2. O nível C1 apresenta seu ponto mais baixo nivelado com o fundo da banda de condução no ponto Γ. Identificando os estados que formam os níveis de energia, verificamos que os níveis C1e C2, são formados por uma combinação de orbitais p_y na região "externa" ao dímero formando um estado tipo π como mostra a figura 3.3.75 para o hetero dímero As-Te. Os estados V1 e V2 foram identificados como anti-ligantes pelos orbitais p_z nos átomos de superfície, As e Te, como mostramos nas figuras 3.3.76 e 3.3.77 (todas as densidades estão expressas em unidades de 0,1040 e/Ω).

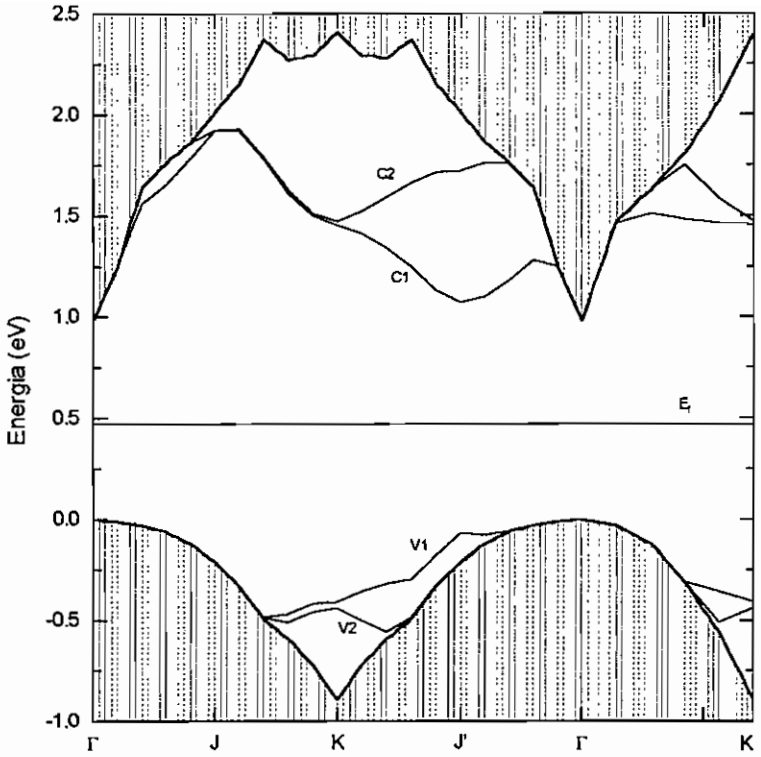

Figura 3.3.74 InAs(001):Te-2x2, θ_{Te} = 1/2, curvas de dispersão, dim. alternados

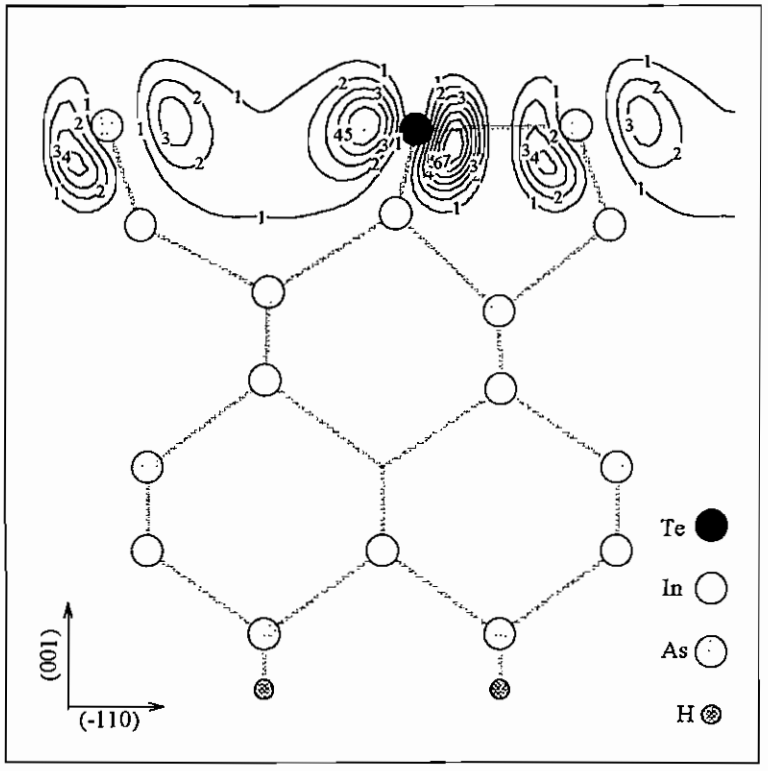

Figura 3.3.75 InAs(001):Te-2x2, θ_{Te} = 1/2, dim alternados, estados C1 e C2

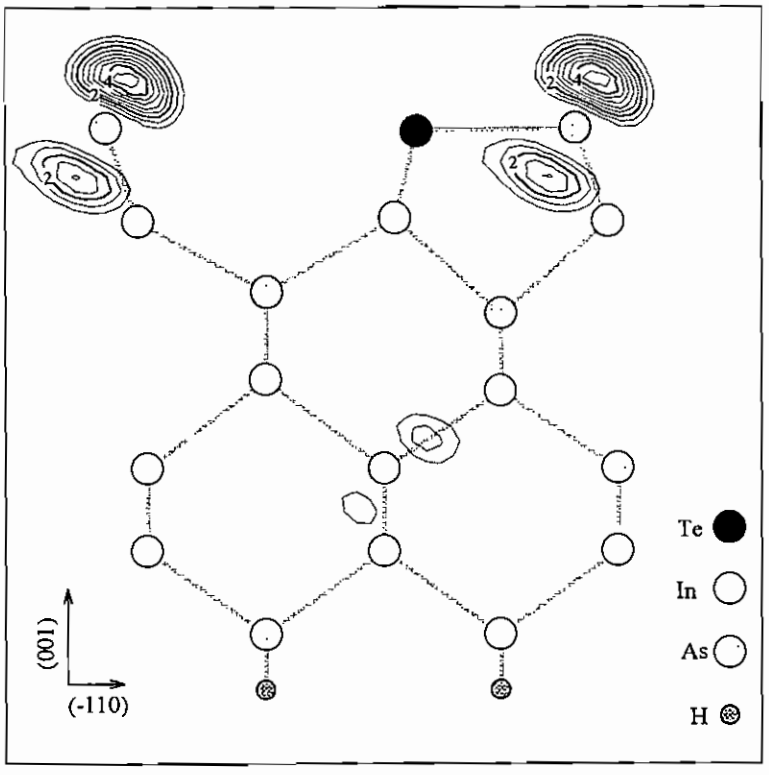

Figura 3.3.76 InAs(001):Te - 2x2, θ_{Te} = 1/2, dim alternados, estados V1 e V2

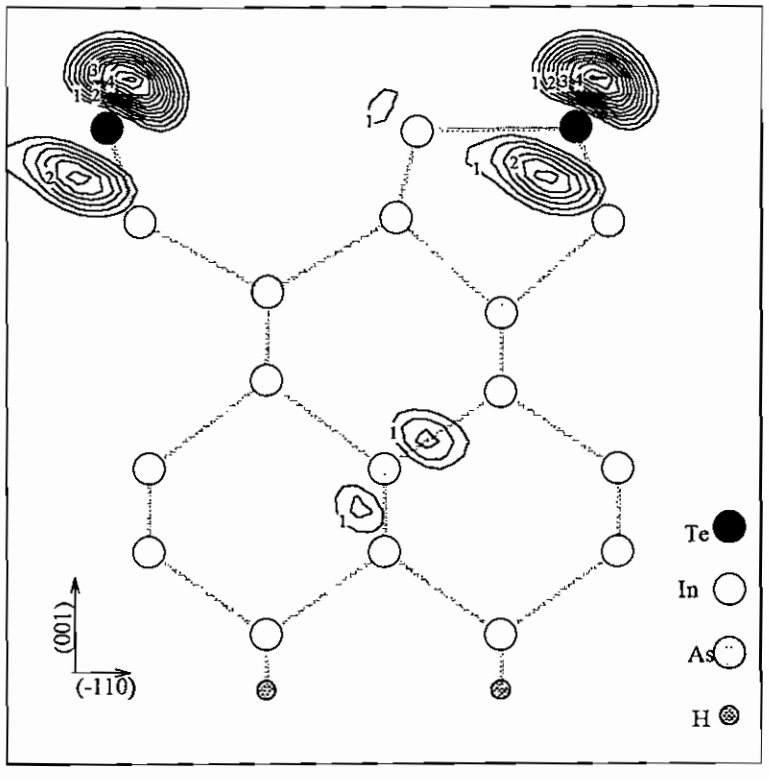

Figura 3.3.77 InAs(001):Te - 2x2, θ_{Te} = 1/2, dim alternados, estados V1 e V2

Seguindo a análise vamos verificar os resultados para acobertura com 75% de Te, ou seja, trocamos um Te por um As em relação à monocamada completa de Te. Mostramos a superfície InAs(001):Te-2x2 (θ_{Te} = 3/4) relaxada nas figuras 3.3.17 e 3.3.18.

O primeiro destaque que podemos fazer na estrutura eletrônica apresentada na figura 3.3.78, é quanto ao nível de Fermi que se elevou de 0,04 eV em relação à estrutura anterior, atingindo o nível de 0,51 eV acima do topo da faixa de valência. Observamos três níveis no gap fundamental. O nível C1, primeiro desocupado, atinge 1,3 eV ao longo direção K - J' apresentado-se resonante em torno do ponto Γ. O nível V1 dispersa-se ao longo da ZB, localizando-se praticamente no meio do gap fundamental variando de 0,7 eV em torno no nível de Fermi. O estado ocupado, nível V2, aparece em torno de 0,5 eV acima do ponto K na faixa de valência, sendo resonante nas demais regiões.

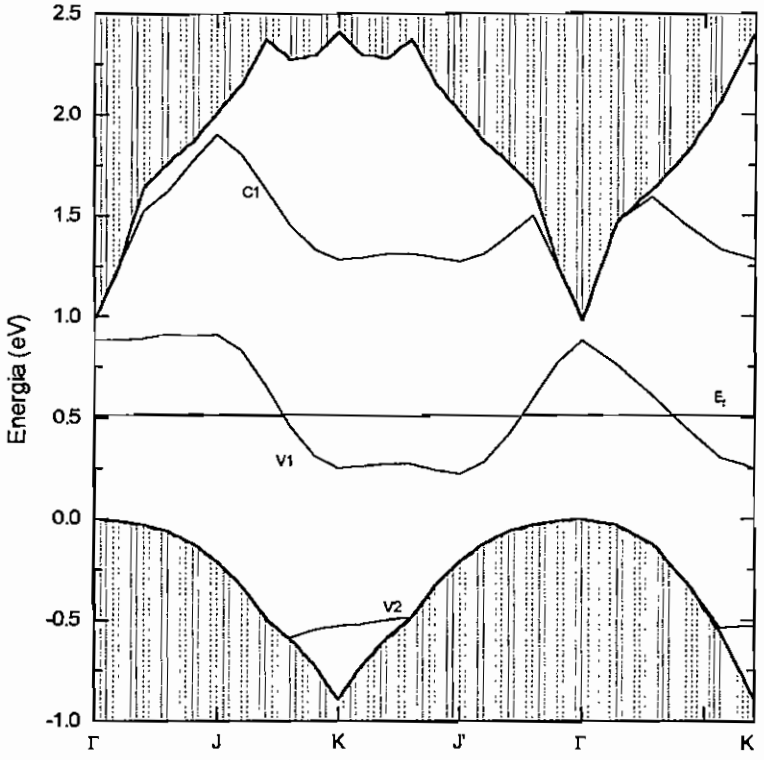

Figura 3.3.78 InAs(001):Te-2x2, θ_{Te} = 3/4, curvas de dispersão

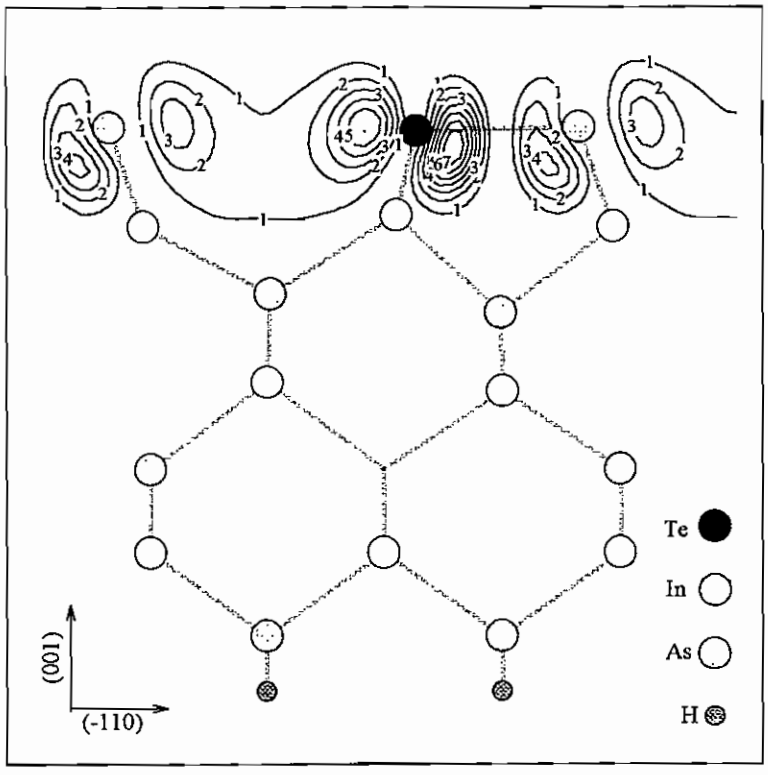

Figura 3.3.79 InAs(001):Te-2x2, θ_{Te} = 3/4, estado C1

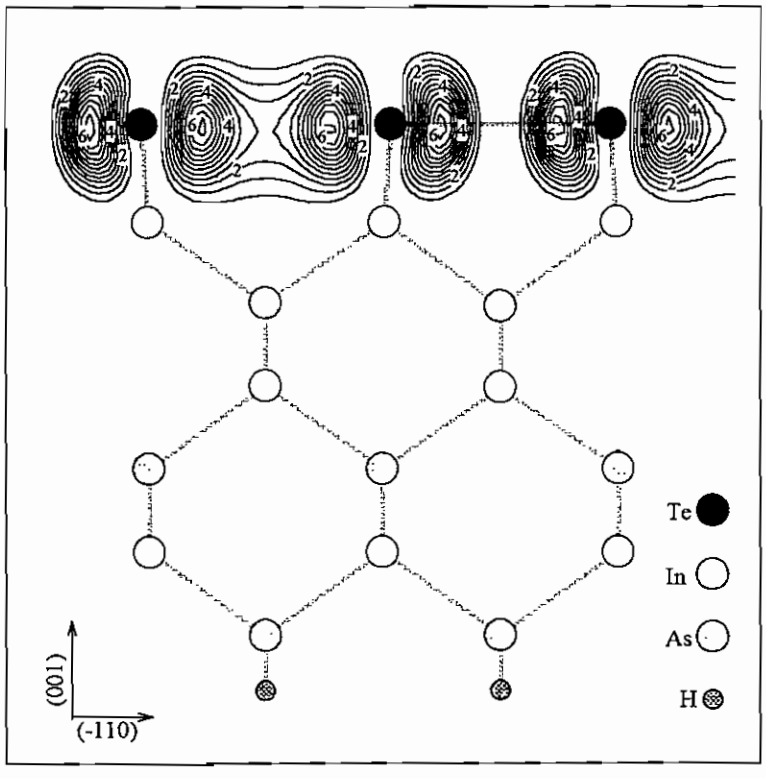

Figura 3.3.80 InAs(001):Te - 2x2 , θ_{Te} = 3/4, estado V1

Nas figuras 3.3.79 a 3.3.81 apresentamos as densidades de carga obtidas no ponto K para cada um dos níveis apresentados. As densidades de carga foram normalizadas para 0,1189 elétrons por volume.

Para o nível C1, verificamos uma combinação de estados provenientes do hetero-dímero qual observado na configuração com concentração 25% (figura 3.3.65). Temos uma combinação de orbitais p_y resultando um estado tipo π , entre os átomos de Te e As na região "externa" ao hetero dímero Te-As (figura 3.3.18) , vide figura 3.3.79.

Na figura 3.3.80, identificamos um estado tipo π para o nível V1 na combinação de orbitais p_y entre os átomos de Te na região "externa" ao dímero Te-Te (figura 3.3.17).

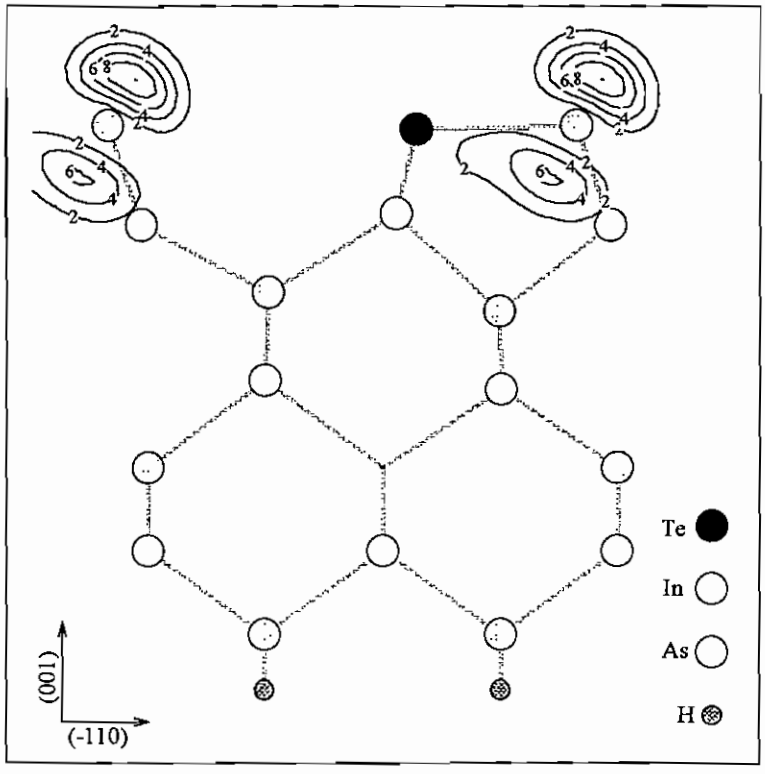

Figura 3.3.81 InAs(001):Te 2x2, θ_{Te} = 3/4, estado V2

Finalmente na figura 3.3.81, o nível V2 é formado pela combinação de estados anti-ligantes dos orbitais p_z do As que está na superfície.

Concluindo a análise, vamos verificar a estrutura eletrônica da cobertura com uma monocamada completa de Te sobre a superfície InAs(001):Te-2x2 (θ_{Te} = 1) mostrada na figura 3.3.82. Inicialmente, observamos um deslocamento menos acentuado do nível de Fermi em comparação à configuração com cobertura de uma monocamada de As (figura 3.3.60). Tendo uma reconstrução que apresenta dímeros maiores (uma dimerização menos intensa) anotamos um deslocamento de 0,59eV em relação à superfície (figura 3.3.58), localizando o nível de Fermi em 0,32eV. Comparando com a superfície GaAs(001):Te-2x2, tivemos um deslocamento menor sobre o InAs(001) pois naquele substrato ocorreu um deslocamento de 0,72eV possivelmente em função do parâmetro de rede menor.

Para esta configuração obtemos dois níveis ocupados no gap fundamental: V1 e V2, degenerados entre os pontos J e K, vide figura 3.3.82. Comparativamente, ao que observamos na configuração sobre o GaAs(001), na figura 3.3.52, reduzimos a dois os estados no gap fundamental.

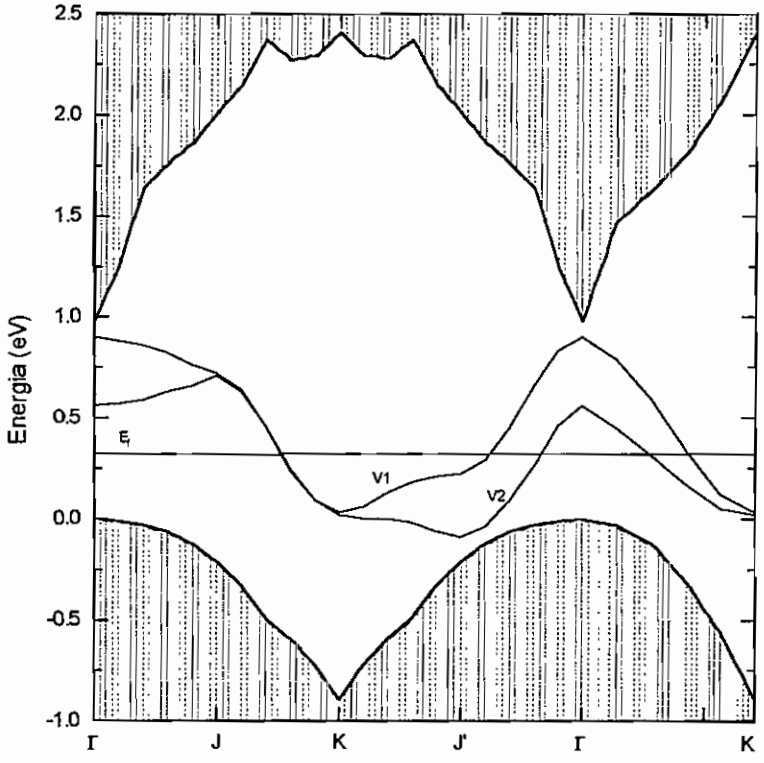

Figura 3.3.82 InAs(001):Te:2x2 curvas de dispersão

Os níveis V1 e V2 estão dispersos ao longo da ZB oscilando em torno do nível de Fermi, com elevações máximas de 0,5eV e 0,24eV, respectivamente, no ponto Γ, e como observamos na figura 3.3.64, salienta o carater metálico desta superfície. Identificando os estados V1 e V2, podemos ver na figura 3.3.83 estão associados a um estado tipo π com a associação de orbitais p_y na região "externa" aos dímeros Te-Te formados(figura 3.3.20). As densidades foram expressas em unidades 0,1040 e/Ω.

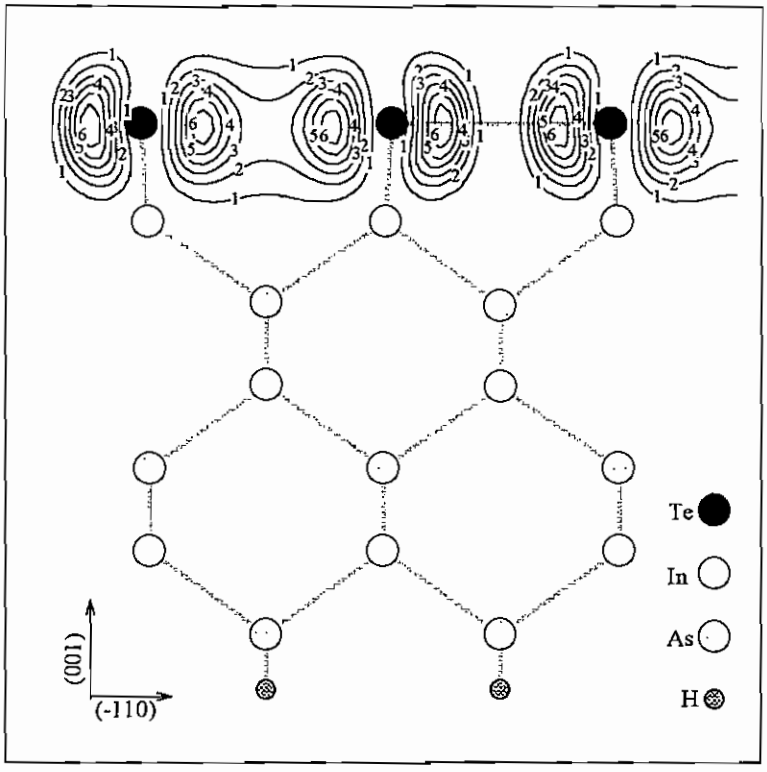

Figura 3.3.83 InAs(001):Te - 2x2 estados V1 e V2

Encerrando a série de reconstruções sobre o susbstrato InAs(001) temos na figura 3.3.84 as curvas de dispersão para a superfície com uma monocamada de Te onde pesquisamos uma nova geometria com dímeros alternados e iguais, como relatamos na seção 3.3.1 (figura 3.3.23).

Comparando com a superfície também coberta com uma monocamada de Te, figura 3.3.82, verificamos haver mais três níveis no gap fundamental: os níveis V1 e V2 são degenerados ao longo da direção J - K , assim como os níveis V3 e V4 que estão 0,6 eV

abaixo do topo da faixa de valência e só aparecem nesta região. Abaixo destes níveis observamos o nível V5 , cerca de 0,8 eV abaixo do topo da faixa de valência.

Identificando os estados associados a estes níveis observamos, que os níveis V1 e V2 são idênticos aos relatados para uma monocamada de Te, vide figura 3.3.83, ou seja um estado tipo π com a combinação de orbitais p_y na região "externa" do dímero Te-Te.

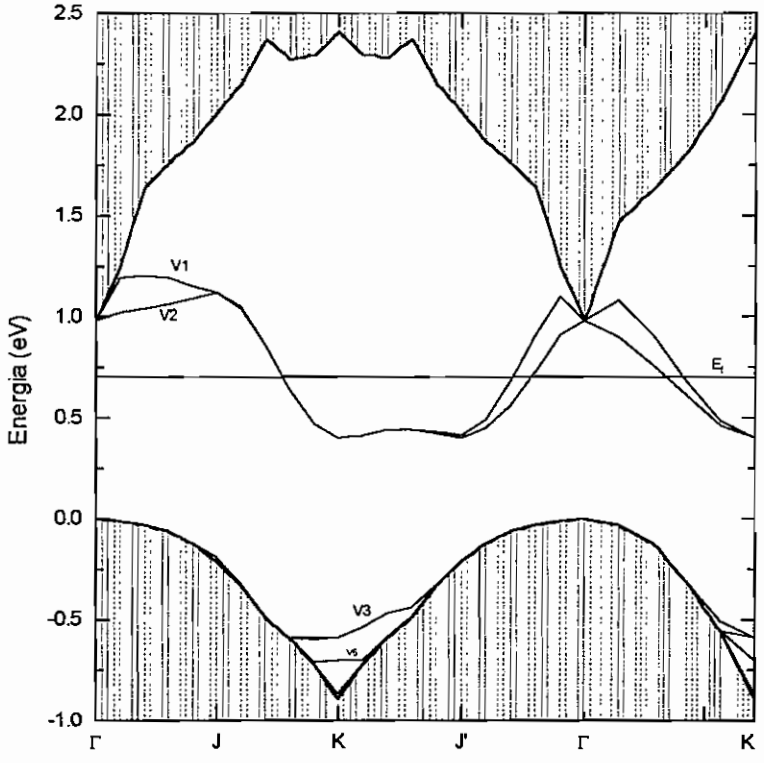

Figura 3.3.84 InAs(001):Te - 2x2, curvas de dispersão , dim.alternados

Para os níveis V3 e V4, temos também um estado tipo π, porém com a combinação de orbitais p_y na região "interna" do dímero Te-Te, vide figura 3.3.85. Finalmente para o nível V5 observamos estados anti-ligantes com os orbitais p_z sobre os átomos de Te do dímero, como ilustramos no nível V1 da superfície InAs(001):Te-2x2 (θ_{Te}= 1/2), vide figura 3.3.71.

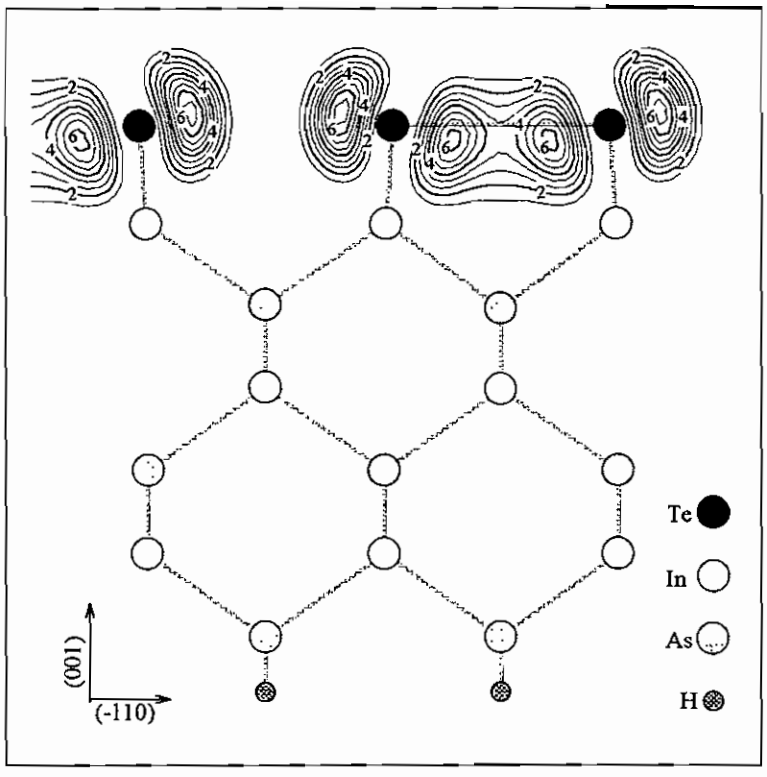

Figura 3.3.85 InAs(001):Te - 2x2, dim.alternados, estados V3 e V4

Um último dado a ser observado na análise da estrutura eletrônica é o nível de Fermi como referência ao processo de relaxação com as várias coberturas. Partindo de estruturas 1x1, verificamos que ao recobrir a superficie terminada em cátion (Ga ou In) com As obtemos uma superficie reconstruída de carater semi-metálico onde o nível de Fermi é abaixado em direção ao topo da faixa de valência. A adsorcão de Te, apresenta um padrão quanto ao nível de Fermi para a superficie relaxada: em uma estrutura 1x1 temos um nível de 0,17eV, abaixando 0,2eV o nível registrado para a superficie livre. Nas reconstruções 1x2 e 2x2 verificamos o mesmo nível ficando o nível em torno dos 0,2eV. Quando associamos o As na cobertura e são formados os hetero-dímeros temos a modificação da estrutura para um semicondutor com o nível de Fermi localizando-se quase no meio do gap fundamental. Isto nos reforça o favorecimento energético das reconstruções com o padrão 1x2 para as células como relatado em medidas com STM.

Conclusões

Investigamos a adsorção do Te em superfícies de GaAs(001) e InAs(001) onde caracterizamos a adsorção do Te verificando a geometria e propriedades eletrônicas com diferentes concentrações de Te (θ_{Te}) na superfície, considerando uma atmosfera rica em As, ou seja, tendo sempre uma monocamada adsorvida com átomos de As e Te. Variando a periodicidade planar, estudamos as superfícies:

- GaAs(001) : Te - 1x1 e InAs(001) : Te - 1x1, com θ_{Te} = 0 e 1;
- GaAs(001) : Te - 1x2 e InAs(001) : Te - 1x2, com θ_{Te} = 0, 1/2 e 1;
- GaAs(001) : Te - 2x1 e InAs(001) : Te - 2x1, com θ_{Te} = 0, 1/2 e 1;
- GaAs(001) : Te - 2x2 e InAs(001) : Te - 2x2, com θ_{Te} = 0, 1/4, 1/2, 3/4 e 1.

As superfícies com periodicidade 1x1 apenas relaxam ao longo da direção de crescimento mantendo o padrão da célula unitária 1x1. As superfícies de periodicidade 2x1 ((110) x (-110)), também não apresentam padrões de reconstrução, relaxando seus átomos sempre nos sítios "zinc-blende", modificando apenas as posições ao longo da direção de crescimento (001). Estruturalmente, estas superfícies correspondem às células 1x1 duplicadas na direção (110). Verificamos haver reconstruções nas superfícies com periodicidade planar 1x2((110) x (-110)) e 2x2 com a formação de dímeros As-As, Te-Te e hetero-dímeros As-Te ao longo da direção (-110).

Observou-se ainda que nas superfícies com $\theta_{Te} = 0$ e $\theta_{Te} = 1$, os átomos de As dimerizam da ordem de 30% a mais que os de Te. Comparando as dimerizações do Te, sobre o GaAs(001) e sobre o InAas(001) em concentrações $\theta_{Te} \geq 1/2$, vemos que ela é cerca de 40% maior sobre a InAs(001) (célula terminada em In) que sobre o GaAs(001) (terminada em Ga).

Outra tendência verificada, é a flutuação do Te sobre as superfícies, elevado-se sobre o GaAs(001) de 0,13Å, na concentração $\theta_{Te} = 1/4$, até 0,26Å na $\theta_{Te} = 1$, e sobre o InAs(001) de de 0,17Å, na concentração $\theta_{Te} = 1/4$, até 0,24Å na $\theta_{Te} = 1$.

As ligações As-Ga nas superfícies GaAs(001) tendem a ser do tipo s^2p^2 (mais planar) enquanto as ligações Te-Ga favorecem o tipo sp^3 (mais piramidal). De forma semelhante as ligações As-In nas superfícies InAs(001) também são mais planares (tipo s^2p^2) que as ligações Te-In que são do tipo sp^3 em sua maioria (mais piramidais).

A cobertura de As ($\theta_{Te} = 0$) é energeticamente mais favorável que as recobertas com qualquer concentração de Te, tanto na superfície GaAs(001) quanto na superfície InAs(001), para todas as células estudadas. Nossos resultados apontam para uma redução na estabilidade das superfícies na proporção em que aumenta a concentração de Te na superfície.

Comparando as energias de adsorção de todas as superfícies estudadas com as energias de coesão do Te e As em sua fase mais estável (o "bulk") verificamos que a adsorção destes elementos é energéticamente mais favorável que a formação de "clusters" de As ou Te na superfície.

Analisando as energias de adsorção, verificamos que a concentração $\theta_{Te} = 1/2$, para as superfícies GaAs(001) - 1x2 e InAs(001) - 1x2 é mais favorável energéticamente que as demais concentrações e periodicidades.

Comparando as energias de adorção vemos que em cada superfície estudada (com periodicidade 1x1, 1x2 e 2x2) a adsorção sobre o InAs(001) é energéticamente mais favorável que sobre o GaAs(001).

Analisando a estrutura eletrônica verificamos uma indicação do caráter semicondutor das superfícies com concentração $\theta_{Te} = 1/2$, tanto para o GaAs(001) quanto para o InAs(001) em comparação com as demais concentrações que apresentam um caráter semi-metálico.

Os níveis presentes no gap fundamental das superfícies reconstruídas, GaAs(001) e InAs(001), tanto são devidos a estados anti-ligantes tipo π^* dos átomos da superfície,

quanto a estados tipo π da interação entre estes átomos. Para a concentração $\theta_{Te} = 1/2$, nos dois substratos verificamos um nível abaixo do fundo da faixa de valência devido a um estado tipo σ, da interação entre os átomos do hetero-dímero As-Te.

Observamos ainda o nível de Fermi como referência ao processo de relaxação com as várias coberturas. Partindo de estruturas 1x1, verificamos que ao recobrir a superfície terminada em cátion (Ga ou In) com As ou Te obtemos uma superfície reconstruída de carater metálico onde o nível de Fermi é deslocado em direção ao topo da faixa de valência. Pa ra a cobertura de uma monocamada de Te em uma estrutura 1x1 temos um nível de 0,17eV para o nível de Fermi em relação ao o nível registrado para a superfície livre (baixando 0,2eV). Nas reconstruções 1x2 e 2x2 verificamos o mesmo nível ficando em torno dos 0,2eV. Passando a concentração na superfície para 50% de Te e 50% de As, verificamos a formação de hetero-dímeros As-Te modificando o caráter da superfície para um semicondutor . O nível de Fermi nesta estrutura localiza-se quase no meio do gap fundamental. Isto nos reforça a favorabilidade energética das reconstruções com o padrão 1x2 para as células como relatado em medidas com STM.

Pesquisando geometrias diferentes para a concentração $\theta_{Te} = 1/2$, nos dois substratos, verificamos a preferência de adsorção do Te em sítios fora da cadeia de dímeros indicando uma adsorção monoatômica.

Para concentração $\theta_{Te} = 1$ na superfície GaAs(001):Te-2x2 observamos duas geometrias possíveis: uma com cadeias de dímeros seguindo o modelo *"dimer-row-missing"* e outra com dímeros 20% mais longos em posições alternadas ao longo da direção (-110). Por outro lado, na superfície InAs(001):Te - 2x2, na mesma geometria, os dímeros não se apresentaram diferentes.

Podemos explicar este fato observando que a interação entre dímeros de Te-Te é mais intensa no substrato GaAs(001) que tem parâmetro de rede menor que o InAs(001). Portanto, para um parâmetro de rede maior verificamos dímeros com menor comprimento (mais intensos) e uma menor interação entre eles, não favorecendo o aparecimento de dímeros com comprimentos diferentes como observados sobre o GaAs(001).

Bibliografia

[1] Andrew Zangwill; "Physics at Surfaces" ; Cambridge Univ Press (1992).

[2] G. P. Srivastava; Rep. Prog. Phys 60,561(1997).

[3] C. B. Duke; "Surface properties of electronic materials", The chemical physis of Solid Surfaces and Heterogeneous Catalysis 5, D. A. King and D. P. Woodruff (Elsevier, Amsterdan); pg 69.

[4] C. B. Duke; Scanning Microscopy 8,753 (1994).

[5] C. B. Duke; Chem Rev, 96, 1237 (1996).

[6] C. B. Duke; J. Vac. Sci. Technol A10,2032 (1992).

[7] C. B. Duke; Appl Surf Sci 65/66,543 (1993).

[8] C. B. Duke and Y. R. Wang; J. Vac Sci Technol B6 1440 (1988).

[9] C. B. Duke and Y. R. Wang; J. Vac Sci Tecnhol A7 2035 (1989).

[10] M.D.Pashley; Phys Rev B40,1048 (1989).

[11] A. Kahn; Surf Sci rep 3,193 (1983).

[12] A. Kahn; Surf Sci 299/300, 469 (1994).

[13] A. Y. Cho; Surf Sci 43,449 (1974).

[14] A. Y. Cho and J. R. Arthur; Prog Sol State Chem; 10,157 (1975).

[15] A. Y. Cho; Appl Phys; 41,2780 (1970).

[16] K. Jacobi, G. Steinhert and W. Ranke; Surf Sci 57,571 (1976).

[17] B. I. Sysoev, V. F, Antyushin, V. D. Strygin, and V. N. Morgunov; Sov Phys Tech Phys 31,554(1986).

[18] E. Yablanovitch, B.J.Skromme, R.Bhat, J.P.Harbison and T.J. Gmitter; Appl Phys 54,555(1989).

[19]C.J.Sandroff, M.S.Hegde, L.A.Farrow, R. Bhat, J. P. Harbison and C.C.Chang; J. Appl Phys, 67,586(1990).

[20] D.Li, Y. Nakamura, N.Otsuka, J.Qiu, M. Kobayashi and R. L. Gunshor; J. Cryst Growth 111,1038 (1991).

[21] J.Qiu, Q. -D Qian, R. L. Gunshor, M. Kobayashi, D. R. Menke, D. Li and N. Otsuka Appl Phys Lett, 56 1272 (1990).

[22] N.Grandjean, J.Massies, V.H.Etgens; Phys Rev Lett 69,796(1992).

[23] D. Li and M. D. Pashley; J Vac Sci Technol B12,2547 (1994).

[24] J. W Cairns, D. A. Woolf, M. R. Bennett, R. H. Willians and R A. Ballingall; J. Vac Sci Technol; B12,2587 (1994).

[25] Yveline Gobil; "Epitaxie par jets moleculaires de CdTe sur GaAs" (tese de doutorado: jan/1990).

[26] Victor Etgens; "Etapes de la croissance epitaxiale par jets moleculaires de ZnTe sur GaAs" (tese de doutorado: mai/1991).

[27] J.Cibert, K.Saminadayar, S.Tatarenko, Y.Gobil; Phys Rev B39,12047(1989).

[28] V.H.Etgens,R.Pinchaux, M.Sauvage-Simkin,J.Massies,N.Jedrecy, N.Greiser,S.Tatarenko; Surf Sci 251,478(1992).

[29] R.H.Miwa, R.Claudino da Silva,A.C.Ferraz; Brazilian J.Phys 24,264(1994).

[30] O.Brandt, K.Ploog, L.Tapfer, M.Hohenstein, GF.Phillip; J.Crystal Growth 115,99(1991).

[31] W.R.Rodrigues,V.H.Etgens,M.Sauvage-Simkin, G.Rossi, R.Pinchaux and F.Rochet; Sol State Comm 95,873 (1995).

[32] R.H.Miwa, A.C.Ferraz, W.R.Rodrigues and H.Chacham; Proceed 23th Int. Conf. on the Physics of Semicondustors - edited by M. Scheffler and R. Zimmermann (Word Scientific, Singapure), 1107 (1996).

[33] D.K. Biegelsen, R.D.Bringans,J.E.Northrup and L.E.Swartz, Phys Rev B41,5701(1990).

[34] M.D.Pashley, K.W.Haberern,W.Friday,J.M.Woodel, P.D.Kirchner; Phys Rev Lett 60,2176(1988).

[35] D.K.Bielsegen, R. D. Bringmans, J.E.Northrup end L.E.Swartz; Phys Rev B49,5424 (1994).

[36] P. Hohenberg, W. Kohn; Phys Rev 136, B864 (1964).

[37] W. Kohn, L. J. Sham; Phys Rev 140,A1133 (1965).

[38] H. Wendel, R. P. Martin Festköperprobleme XIX,21 (1979);

[39] J. F. Janak; Phys Rev B18,7165 (1978).

[40] E. P. Wigner, Trans Faraday Soc. 34,678 (1938).

[41] L. Hedin and B. Lundqvist, J. Phys C4,2064 (1971).

[42] S. H. Vosko, L. Wilk and M. Nusair, Can J. Phys 58,1200 (1980).

[43] P.M.Ceperlay and B.J.Alder, Phys Rev Lett 45,566 (1980).

[44] J.P.Perdew and A. Zunger, Phys Rev B23,5048 (1981).

[45] X.Gonze, R.Stumpf and M.Scheffler, Phys Rev B44, 8503 (1991).

[46] D. J. Chadi and M. L.Cohen; Phys Rev B 8,5747 (1973)

[47] R.Car, M.Parrinello; Phys Rev Lett 55,2471 (1985).

[48] J.Neugebauer and M. Scheffler, Phys Rev B46,16067 (1992).

[49] M.Schlüter, J.R.Chelikowsky, S.G.Louie, Phys Rev B12,4200(1975).

[50] L. Spiess, A.J.Freeman, P.Soukiassian; Phys Rev B50, 2249 (1994).

[51] G.Qian, R.M.Martin, D.J.Chadi; Phys Rev B38,7649 (1988).

[52] T. Ohno; Surf Sci, 255,229 (1991).

[53] A. C. Ferraz, R. Claudino da Silva; Surf Sci, 352-354, 379(1996).

[54] J. M Jin, M. W. C. Dharma-Wardama, D.J.Lockwood, G.C. Aers, Z. H. Lu and L.J. Lewis; Phys Rev Lett 75,878 (1995).

[55] R. O. Jones and O. Gunnarsson, Rev of Mod Phys 61,3 (1989).

[56] G. B. Bachelet, D. R. Hamann and M Schlüter; Phys Rev B26,4199 (1982).

[57] J. Ihm, A. Zunger and M. L. Cohen; J Phys C 12,4409 (1979)

[58] J. D. Joannopoulos and M. L. Cohen ; J. Phys. C 6,1572 (1973).

[59] A. Baldereschi; Phys Rev B7,5215 (1973).

[60] H.J.Monkhorst, J.D.Pack; Phys Rev B 13,5188 (1976).

[61] R. A. Evarestov and V. P. Smirnov; Phys Status Solidii, 119,9 (1983).

[62] G. P. Srivastava and D. Weaire, Adv in Physics 36,473 (1987).

[63] J.E.Bernard, S.Froyen, A.Zunger; Phys Rev B 44,11178 (1991).

[64] P. P. Ewald Ann. Phys. 54, 557 (1917).

[65] M.C.Payne, M.P.Teter, D.C.Allan, T.A.Arias, J.D.Joannopoulos, Rev of Mod Phys 64,1045(1992).

[66] R. A. Coldwell-Horsfall and A.A.Maradudin, J. Math Phys 1,395 (1960).

[67] R. P. Feynman; Phys Rev 56,340 (1939).

[68] D.R.Hamann, M. Schlüler, C. Chiang; Phys Rev Lett 43,1494 (1979).

[69] G. P. Kerker; J Phys C 13,1189 (1980).

[70] M.T. Yin and M. L. Cohen; Phys Rev B24,6121 (1981);

[71] D. Vanderbilt; Phys Rev B32,8412 (1985).

[72] D. R. Hamann Phys Rev B40,2980 (1989).

[73] W. C. Topp and J.J.Hopfield Phys Rev B 7,1295 (1974)

[74] N. Troulier and J. L. Martins Phys Rev B43,1993 (1991).

[75] L. Kleinman and D. M. Bylander; Phys Rev Lett, 48,1425 (1982).

[76] X.Gonze, P.Kaeckell and M.Scheffler, Phys Rev B41, 12264 (1990).

[77] L. Verlet; Phys Rev 159,98 (1967).

[78] J. Mathews and R. L. Walker, Mathematical Methods of Physics, Benjamin, New York, pg 355 (1970).

[79] P. E. Gill, W. Murray and M. H. Wrigth, Pratical Optimization, Academic, London (1981).

[80] R. W. G. Wyckoff, Crystal Structures 2th ed, vol 1, John Wiley New York (1965).

[81] R. H. Miwa; "Adsorção de moléculas de As_2 sobre as superfícies de GaAs(001):{Te, Se e S} e a formação das interfaces GaAs/Te/InAs e GaAs/Si(Ge)/AlAs", (tese de doutorado: jun/1997).

[82] A.C.Ferraz and G. P. Srivastava; Surf. Sci 377-179,121 (1997).