UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA

ADSORÇÃO ATÔMICA E
MOLECULAR DE CLORO SOBRE A
SUPERFÍCIE LIVRE DE SILÍCIO

Douglas Casagrande

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

Orientador:

Prof. Dr. Armando Corbani Ferraz

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Alain Andre Quivy (USP)
Prof. Dr. Alex Antonelli (UNICAMP)
Prof. Dr. Armando Corbani Ferraz (USP)
Prof. Dr. Rodrigo B. Capaz (UFRJ)
Prof. Dr. Wagner Nunes Rodrigues (UFMG)

Sylvio Canuto
Prof. Sylvio Roberto Accioly Canuto
Presidente da Comissão de Pós-Graduação
Defesa 30/09

Instituto de Física
setembro de 1999

537.5

C334a

D
ex. 1

FICHA CATALOGRÁFICA

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

Casagrande, Douglas

Adsorção Atômica e Molecular de Cloro sobre a
Superfície Livre de Silício.
São Paulo. 1999

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 da Matéria Condensada

Unitermos: 1. Adsorção em Superfícies;
2. Semicondutores; 3. Estrutura Eletrônica;
4. Silício; 5. Cloro.

USP/IF/SBI-063/99

Aos meus pais com muita gratidão,
à Beatriz pelo incentivo e
ao Heltor como um incentivo.

Agradecimentos

Ao Prof. Armando Corbani Ferraz pela orientação e apoio durante todo o período de desenvolvimento deste trabalho.

Ao Prof. G.P. Srivastava do Depto. de Física da Universidade de Exeter pelo recebimento hospitaleiro e orientação durante o período de estudos na Inglaterra e sugestões posteriores.

A todos os professores, colegas e funcionários do Depto. de Física dos Materiais do IFUSP que contribuíram para a minha formação e desenvolvimento através da convivência sempre frutífera, em especial ao Prof. Kazunori Watari pelas conversas enriquecedoras e aos colegas J. Kintopp e F. Ribacionca (LCCA) pela troca de experiência computacional.

Aos colegas do Depto. de Física da Universidade de Exeter pela recepção amigável e pelas divertidas partidas de futebol nas quartas-feiras ao final do dia.

Ao amigo O.J. Oginni pelo incentivo na tarefa de realizar um estágio no exterior.

Aos meus pais o meu maior agradecimento pelo amor, dedicação e apoio total aos estudos desde o começo, na infância ...

À minha esposa Beatriz e ao meu filho Heitor pelo amor e carinho, presença e compreensão em todos os momentos.

À CAPES pelo apoio financeiro que tornou possível esta realização, inclusive durante o período de permanência no exterior.

Conteúdo

Abstract	1
Resumo	2
Introdução	4
1 O método de cálculo.	7
1.1 A teoria do funcional da densidade	8
1.1.1 Os teoremas de Hohenberg e Kohn	8
1.1.2 A Hamiltoniana de Kohn-Sham	10
1.1.3 A densidade de carga autoconsistente	11
1.1.4 A aproximação de densidade local	11
1.1.5 A energia total do cristal	13
1.2 A teoria do pseudopotencial	14
1.2.1 Pseudopotenciais com conservação da norma	16
1.2.2 Pseudopotenciais transferíveis	18
1.2.3 Pseudopotenciais separáveis	21
1.2.4 Pseudopotencial de Troullier-Martins	26
1.3 A energia total no espaço dos momentos	28
1.4 A otimização da geometria atômica	36
1.4.1 A dinâmica da equação de Kohn-Sham	37
1.4.2 O método <i>steepest descent</i>	39

1.4.3	A dinâmica da movimentação dos núcleos	40
1.4.4	O algoritmo de Verlet	42
1.4.5	As forças de Hellmann-Feynman	42
2	As superfícies livres de silício e com cloro adsorvido no plano (001).	44
2.1	A superfície do Si(001)-(2x1)	44
2.1.1	A geometria atômica da superfície.	44
2.1.2	A estrutura eletrônica do Si(001)-(2x1)	47
2.2	A superfície do Si(001)-(2x1)Cl	49
2.2.1	O estudo de átomos halogênios na superfície	50
2.2.2	A geometria da superfície Si(001)-(2x1)Cl	52
2.2.3	A estrutura eletrônica da superfície Si(001)-(2x1)Cl	54
2.2.4	A Densidade de Carga Planar (DCP) e a origem dos estados eletrônicos	62
2.3	A superfície do Si(001)-(2x1)Cl ₂	69
2.3.1	A geometria da superfície Si(001)-(2x1)Cl ₂	71
2.3.2	A densidade de carga das ligações do Si(001)-(2x1)Cl ₂	76
3	As superfícies livres de silício e com cloro adsorvido no plano (111)	80
3.1	A superfície do Si(111)-(1x1)	80
3.1.1	A geometria da superfície Si(111)-(1x1)	81
3.1.2	A estrutura eletrônica da superfície Si(111)-(1x1)	83
3.2	A superfície do Si(111)-(1x1)Cl	89
3.2.1	A geometria da superfície Si(111)-(1x1)Cl	90
3.2.2	A estrutura eletrônica da superfície Si(111)-(1x1)Cl	93
3.3	A superfície do Si(111)-(2x1)	102
3.3.1	A geometria da superfície Si(111)-(2x1)	103
3.3.2	A estrutura eletrônica da superfície Si(111)-(2x1)	105
3.4	A superfície do Si(111)-(2x1)Cl	106
3.4.1	A geometria da superfície Si(111)-(2x1)Cl	108

3.4.2	A estrutura eletrônica da superfície Si(111)-(2x1)Cl	111
	Conclusões	116
A	Determinação dos pseudopotenciais do Si e do Cl	121
A.1	Porque utilizar pseudopotenciais?	121
A.2	A construção de pseudopotenciais	122
A.3	A análise dos pseudopotenciais obtidos	123
A.3.1	A escolha do raio de corte	123
A.3.2	A derivada logarítmica das funções de onda	124
A.4	Testando a qualidade dos pseudopotenciais	125
A.4.1	O pseudopotencial no cálculo do cristal puro de silício	126
A.4.2	O cálculo das moléculas de Cl ₂ e SiCl ₄	126
B	As dimensões das super células	127
	Bibliografia	131

Abstract

We have done within the *ab-initio* density-functional formalism and norm-conserved pseudopotential, detailed studies for the atomic geometry and electronic structure of Si(001) covered with atomic chlorine on the (2x1) and (4x2) reconstructions, and molecular chlorine adsorption on the (2x1) reconstruction. The surface Si(111) with atomic chlorine adsorption on the (1x1), (2x1) and (4x2) reconstructions were performed as well. The Si(001)-(2x1) with molecular deposition have shown evidences of non-desorption of the SiCl₂ compound. The results for atomic deposition of Cl on Si(001)-(2x1) and Si(001)-(4x2) surfaces were the same for the atomic geometry and total energy per surface atom. The Cl atoms stay at 19.5° off normal and Si-Cl bond-length is 2.08 Å for the relaxed surface. The Si(111)-(2x1) and Si(111)-(4x2) surfaces with the π model chain have shown the same results for atomic geometry and total energy. The Cl atoms atop the Si atoms with 24.2° and 25.2° off normal each one and the bond-length is 2.09 Å for both.

We have found screening effects on the clean Si(111)-(1x1) surface. These effects are originated by π bonds of p_x orbitals between the first and the second atom layer that are more energetically bonded than the similar states observed between the third and the fourth atom layer. The screening is removed after Cl deposition observing the swap of energy levels between that states. For Si(111)-(1x1)Cl surface, the Cl atoms atop surface normally with bond-length 2.08 Å. The relaxed geometry for the Si atoms approaches to the ideal geometry.

The states that have been found in the gap region for all clean surfaces are completely removed after Cl deposition. Pure Cl states and resonant states were found specially in the intern stomach gaps.

We have introduced a technique to collect electronic states originated from one specific crystal region. This technique has shown to be very efficient for electronic state identification process, contributing as an important tool for rigorous analyses, concerning about electronic states of the same nature in the electronic structure.

Resumo

Realizamos dentro do formalismo *ab-initio* do funcional da densidade e pseudopotenciais com conservação da norma, estudos detalhados da geometria atômica e estrutura eletrônica das superfícies Si(001) com a deposição de Cl atômico sobre as reconstruções (2x1) e (4x2), e deposição de Cl molecular sobre a superfície (001) com reconstrução (2x1). Estudamos também a superfície Si(111) com reconstruções (1x1), (2x1) e (4x2) com a deposição de Cl atômico. A superfície Si(001)-(2x1) com deposição de Cl molecular mostrou evidências da não desorção do composto SiCl₂. Os resultados para a deposição de Cl atômico sobre as superfícies Si(001)-(2x1) e Si(001)-(4x2) foram os mesmos para a geometria atômica e energia total por átomo de superfície. Os átomos de Cl posicionam-se a 19,5° em relação à normal com um comprimento de ligação de 2,08 Å. As superfícies Si(111)-(2x1) e Si(111)-(4x2) utilizando o modelo de cadeias π forneceram os mesmos resultados para a geometria atômica e energia total. Os átomos de Cl posicionam-se com ângulos de 24,2° e 25,2° em relação à normal e comprimento de ligação de 2,09 Å.

Um efeito de blindagem é observado para a superfície livre Si(111)-(1x1) originado pela presença de ligações π entre orbitais p_x dos átomos das duas primeiras camadas. Estes estados são mais ligados do que os estados de mesma natureza para os átomos da terceira e da quarta camada. Esta blindagem é removida após a deposição de Cl ocorrendo uma troca em nível de energia entre estes estados. Para a superfície Si(111)-(1x1)Cl os átomos de Cl posicionam-se normalmente à superfície com comprimento de ligação de 2,08 Å. A geometria relaxada dos átomos de Si aproxima-se da geometria ideal.

Em todos os casos, os estados apresentados na região do gap fundamental são completamente removidos após a deposição de átomos de Cl. Estados puros de Cl e estados ressonantes apresentam-se especialmente nas regiões dos gaps estômago.

Uma técnica para a separação de estados eletrônicos originários de uma determinada região do cristal é introduzida. Esta técnica mostrou-se eficiente num processo

de identificação de estados eletrônicos, contribuindo como uma ferramenta importante na investigação rigorosa sobre a ocorrência de estados de mesma natureza na estrutura eletrônica do cristal.

Introdução

O estudo da superfície de materiais semicondutores é de grande importância na área de engenharia de dispositivos eletrônicos por se tratar de uma região de interface entre o dispositivo efetivamente em ação e o meio externo com o qual o dispositivo faz contato para se comunicar com outros dispositivos dentro de um sistema complexo.

Além de ser uma região de interface de comunicação, a superfície do cristal semicondutor é o local por onde se inicia a contaminação ou dopagem do material, processo desejável ou não, durante o crescimento e fabricação da pastilha semicondutora.

Átomos de materiais indesejáveis depositados sobre a superfície podem afetar o desempenho do dispositivo, alterando a estrutura eletrônica. Por outro lado, quando bem conhecidos os efeitos e controlados os processos, estes átomos podem atribuir ao dispositivo características eletrônicas interessantes.

Os estudos da deposição de átomos halogênicos sobre uma superfície semicondutora têm aumentado nos últimos anos, especialmente com o aparecimento de novas técnicas experimentais. Entretanto, muita controvérsia ainda existe sobre certos resultados.

Os átomos halogênicos, especialmente cloro e fluor, são átomos muito reativos. Porém, ao reagirem com a superfície de silício, não promovem a reconstrução da superfície como é observado com outros materiais. Podemos citar o exemplo da deposição de enxofre S sobre a superfície de silício (001) com reconstrução (2x1), Si(001)-(2x1). Com a deposição de S sobre esta superfície em temperatura ambiente, ocorre uma reconstrução para a terminação (1x1) e ainda, com a deposição de enxofre em índices acima de uma monocamada de cobertura, átomos de S migram para subcamadas como observado em um recente trabalho experimental [1]. A difusão de átomos de impurezas para camadas inferiores da superfície também foi observada em trabalhos teóricos anteriores para os átomos do grupo IV e do grupo VI como S e Se [2, 3]. Supõe-se que a energia de ligação Si-S seja maior do que a energia Si-Si [1], o que seria responsável pela reconstrução da superfície e migração de S para subcamadas. Para a deposição de Cl sobre a superfície de Si(001)-(2x1), não foi observada

experimentalmente nenhuma reconstrução da superfície [4] e a difusão de átomos de Cl para subcamadas não tem sido verificada.

A deposição de átomos do grupo VII, especialmente cloro, é suficientemente reativa para que estes átomos ocupem as ligações insaturadas da superfície, porém não tão fortemente, como no caso dos elementos do grupo VI onde há reconstrução e migração para as subcamadas. Por este motivo, o cloro e outros elementos do grupo VII são de fundamental interesse tecnológico na construção de dispositivos, pois podem ser utilizados para a *limpeza e corrosão* da superfície a nível atômico, onde após serem depositados na superfície, podem ser sublimados por um processo térmico em altas temperaturas, arrancando consigo átomos de silício da superfície através da formação de compostos voláteis como SiCl , SiCl_2 e SiCl_4 .

Experimentalmente, ainda existem contradições a respeito da geometria atômica da superfície de $\text{Si}(001)-(2 \times 1)\text{Cl}$ [5, 6, 7] e muito pouco estudo foi feito sobre esta estrutura.

Neste trabalho, dedicamo-nos ao estudo das superfícies de $\text{Si}(001)-(2 \times 1)$, $\text{Si}(001)-(4 \times 2)$, $\text{Si}(111)-(1 \times 1)$, $\text{Si}(111)-(2 \times 1)$ e $\text{Si}(111)-(4 \times 2)$ todas com cobertura de uma monocamada de átomos de cloro, e ainda, à deposição de cloro molecular sobre a superfície $\text{Si}(001)-(2 \times 1)$.

A sequência de estudos foi iniciada gerando-se pseudopotenciais para os átomos de Si e Cl no formalismo proposto por Troullier e Martins [8] com os quais realizamos testes de convergências conforme descrito no apêndice A. Posteriormente, iniciamos estudos sobre cada superfície livre sem a presença de átomos de cloro, determinando sua geometria e estrutura eletrônica. Em seguida foi feito o estudo das superfícies com a deposição de uma monocamada de átomos de cloro, determinando-se sua geometria atômica e sua estrutura eletrônica.

Posteriormente, estudamos a estrutura $\text{Si}(001)-(2 \times 1)\text{Cl}$ com a adsorção de uma molécula de Cl na superfície. Da mesma forma, realizamos cálculos para as superfícies de silício (111), comparando alguns estados eletrônicos entre as duas orientações.

Os cálculos envolvidos são de primeiros princípios, utilizando-se pseudopotenciais para as interações elétron-íon e aproximação local para o termo de troca e correlação da interação elétron-elétron. A relaxação das estruturas é realizada através da dinâmica molecular quântica em um esquema semelhante ao proposto por Car e Parrinello [9]. As estruturas eletrônicas são calculadas e alguns importantes estados eletrônicos são analisados em separado.

No capítulo 1 apresentamos detalhes sobre o método de cálculo envolvido, com a teoria do funcional da densidade, o cálculo da energia total no espaço dos momentos, o

formalismo do pseudopotencial, a aproximação local da densidade (LDA) e a relaxação das estruturas através do método de dinâmica molecular. O capítulo 2 refere-se aos resultados obtidos pela adsorção de Cl sobre Si na superfície (001) com reconstruções (2x1) e (4x2) determinando suas faixas de energia e estados eletrônicos. Uma seção do capítulo 2 introduz uma técnica de análise e separação de estados eletrônicos através da avaliação da densidade média de carga planar (DCP) em uma região do cristal. Esta técnica foi utilizada para a análise rigorosa da estrutura eletrônica de todas as superfícies estudadas e comportou-se como uma ferramenta eficiente na separação de estados eletrônicos de mesma natureza ou de ligações atômicas semelhantes originárias de uma mesma região do cristal. O capítulo 3 apresenta resultados para a superfície (111) referentes aos padrões (1x1), (2x1) e (4x2). Finalmente, apresentamos as conclusões sobre os resultados. O Apêndice A traz detalhes da construção e análise dos pseudopotenciais do Si e do Cl com resultados dos testes para as moléculas de Si_2 e SiCl_4 . O apêndice B fornece as vistas projetadas das super células.

Capítulo 1

O método de cálculo.

Neste primeiro capítulo, apresentamos o formalismo do método de cálculo utilizado para a obtenção dos resultados decorrentes da deposição de átomos de cloro sobre a superfície de silício. Trata-se de um método teórico que, partindo apenas do número atômico dos átomos envolvidos e apoiando-se sobre a Teoria do Funcional da Densidade (TFD), busca explicações para os fenômenos físicos e concordâncias para resultados experimentais existentes. É um método de cálculo denominado *ab-initio*.

A Teoria do Funcional da Densidade apresentada em detalhes na Sec. (1.1) direciona o problema à densidade de carga eletrônica $n(\mathbf{r})$ de um sistema formado por muitos elétrons interagentes. À luz desta teoria, a variável $n(\mathbf{r})$ tornou-se a variável fundamental para o cálculo de todas as propriedades físicas e estruturais do material estudado. Dentro deste formalismo, algumas aproximações e simplificações foram inseridas de forma a tornar o estudo de um sistema de muitos átomos possível de ser tratado computacionalmente. Uma das aproximações básicas deste modelo, denominada aproximação de densidade local ou LDA (*Local Density Approximation*), aproxima o cálculo da energia referente aos efeitos de troca e correlação para o valor que seria encontrado se tivéssemos um gás de elétrons de distribuição homogênea $n(\mathbf{r})$. Uma das simplificações foi o desenvolvimento do formalismo do pseudopotencial utilizado para descrever as interações entre os elétrons de valência e os núcleos atômicos. Neste formalismo, descrito na Sec. (1.2), o potencial fornecido pelos núcleos blindados com a presença dos elétrons mais internos é substituído por um potencial efetivo mais suave, simplificando o tratamento computacional para as interações elétron-carço. O problema todo reduziu-se à presença de íons imersos em um *mar de elétrons de valência*. Através destas aproximações e simplificações, temos que para uma dada posição fixa dos íons, a energia do sistema pode ser determinada e minimizada em

relação às coordenadas atômicas.

Em função da grande diferença de massa entre o elétron e o núcleo, uma outra aproximação é inscrita, assumindo-se que os elétrons possam responder instantaneamente à movimentação dos núcleos. Assim, o problema de movimentação de elétrons e núcleos se reduz à movimentação dos elétrons para uma dada configuração congelada dos núcleos. Esta separação entre as coordenadas das funções de ondas dos elétrons de valência e as coordenadas do caroço iônico para um sistema de muitos corpos é conhecida como aproximação adiabática ou de Born-Oppenheimer.

Todas as expressões apresentadas neste capítulo serão dadas em unidades atômicas, onde: $\hbar = m_e = e = 1$, $\epsilon_0 = \frac{1}{4\pi}$, 1 u.a. = 1 raio de Bohr = 0,529177 Å e a unidade de energia é o Hartree (1Hartree = 2Rydberg = 27,211652eV).

1.1 A teoria do funcional da densidade

Esta seção apresenta o formalismo utilizado na Teoria do Funcional da Densidade (TFD). A variável chave na TFD é a densidade de carga $n(\mathbf{r})$ dada pelos elétrons de valência. No formalismo apresentado neste trabalho, a utilização da TFD é o passo necessário para abordar as interações que ocorrem entre os elétrons e a interação entre estes mesmos elétrons e um potencial externo genérico V_{ext} . A intensidade destas interações ocorre em função da densidade de carga deste *mar de elétrons* e determina a energia total do sistema. Desta forma, a energia total de um sistema de muitos átomos, para uma dada posição dos núcleos, pode ser expressa como uma função dependente unicamente da densidade de carga do sistema no estado fundamental.

1.1.1 Os teoremas de Hohenberg e Kohn

A Teoria do Funcional da Densidade é fundamentada em dois teoremas propostos por Hohenberg e Kohn em 1964 [10].

O primeiro teorema estabelece:

O estado fundamental de um sistema quântico de muitos elétrons $\Psi^{(0)}$ é um funcional único da densidade de carga eletrônica do estado fundamental $n(\mathbf{r})$,

$$\Psi^{(0)}[n(\mathbf{r})] \quad (1.1)$$

Este primeiro teorema vincula todas as interações eletrônicas à densidade de carga do sistema $n(\mathbf{r})$, porém o funcional $\Psi^{(0)}[n(\mathbf{r})]$ não é conhecido. Podemos definir um

outro funcional $F[n]$,

$$F[n] = \langle \Psi^{(0)} | (\hat{T} + \hat{V}_{ee}) | \Psi^{(0)} \rangle \quad (1.2)$$

onde $\hat{T}$ e $\hat{V}_{ee}$ são respectivamente os operadores de energia cinética e interação elétron - elétron. Este funcional também deve ser um funcional único da densidade de carga e se o sistema estiver sujeito a um potencial externo $V_{ext}(\mathbf{r})$, como por exemplo, um potencial devido ao caroço formado pelo núcleo e os elétrons mais internos, então o funcional $F[n]$ pode fornecer um outro funcional,

$$E_{ee}[V_{ext}, n] = \int d\mathbf{r} V_{ext}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) + F[n] \quad (1.3)$$

o qual também deve ser um funcional único de $n(\mathbf{r})$ e fornece a energia total de um sistema de muitos elétrons na presença de um potencial externo V_{ext} , apesar do funcional $F[n]$ ainda ser desconhecido.

O segundo teorema estabelece que o funcional $E_{ee}[V_{ext}, n]$ da Eq. (1.3) obedece a um princípio variacional da densidade de carga, ou seja, o funcional $E_{ee}[V_{ext}, n]$ pode ser variado com n e se $n(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r})$ minimiza o funcional da Eq. (1.3), então $E_{ee}[V_{ext}, \rho]$ é a energia do estado fundamental do sistema de elétrons interagentes, sendo $\rho(\mathbf{r})$, a densidade de carga correta do estado fundamental.

O funcional $F[n]$ pode ser expresso como

$$F[n] = T[n] + \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + E_{XC}[n] \quad (1.4)$$

Os dois primeiros termos da Eq. (1.4) do lado direito representam, em um sistema de elétrons independentes, a energia cinética e a energia de Coulomb do campo médio clássico intereletrônico, ou seja, o termo de Hartree. O terceiro termo $E_{XC}[n]$ é um funcional universal de n e representa todas as correções para o modelo de elétrons independentes, ou seja, os efeitos não clássicos de troca e correlação para um sistema de muitos elétrons, sendo ainda um termo desconhecido.

Com este formalismo, podemos representar a equação para a energia do estado fundamental de um sistema de muitos elétrons em um potencial externo $E_{ee}[V_{ext}, n]$, utilizando o funcional $F[n]$ da Eq. (1.3) e para a densidade de carga do estado fundamental $\rho(\mathbf{r})$,

$$E_{ee}[V_{ext}, \rho] = T[\rho] + \int d\mathbf{r} V_{ext}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + E_{XC}[\rho], \quad (1.5)$$

lembrando que enquanto $n(\mathbf{r})$ é uma densidade de carga qualquer, $\rho(\mathbf{r})$ é uma densidade de carga autoconsistente do estado fundamental.

Existem três problemas maiores para calcular o valor da Eq. (1.5). Primeiro, precisamos de um método para determinar a densidade de carga autoconsistente $\rho(\mathbf{r})$, a qual minimiza E_{ee} . Em segundo lugar, possuindo somente $\rho(\mathbf{r})$, não conseguimos calcular o valor de $F[n]$ da Eq. (1.2) pois não temos nenhuma informação sobre a função de onda, e por último, temos o funcional $E_{XC}[\rho]$, o qual ainda é desconhecido, exceto para sistemas simplificados, e portanto, deve ser representado por uma aproximação.

As duas primeiras dificuldades são resolvidas seguindo a proposta de Kohn e Sham em 1965, conforme descrito na próxima seção, e a terceira dificuldade é resolvida pelo método de aproximação local para a densidade de carga ou LDA descrito na Sec. (1.1.4).

1.1.2 A Hamiltoniana de Kohn-Sham

Minimizando a energia total do sistema, Kohn e Sham obtiveram em 1965 [11] um conjunto de equações para partícula única em um sistema de elétrons independentes.

$$\boxed{\underbrace{\left(-\frac{1}{2}\hat{\nabla}^2 + \hat{V}_{KS}[\rho(\mathbf{r})]\right)}_{\hat{H}_{KS}}} \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \quad (1.6)$$

Esta equação é conhecida como a Hamiltoniana de Kohn-Sham e o potencial efetivo de Kohn-Sham $\hat{V}_{KS}$ inclui todas interações existentes em um sistema de partículas interagentes, onde ϕ_i e ϵ_i são respectivamente as autofunções e os autovalores para partícula única. O potencial de Kohn-Sham $\hat{V}_{KS}[\rho(\mathbf{r})]$ pode ser escrito como:

$$\begin{aligned} \hat{V}_{KS}[\rho(\mathbf{r})] &\equiv \hat{V}_{ext}(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{\partial E_{XC}[\rho]}{\partial \rho(\mathbf{r})} \\ &\equiv \hat{V}_{ext}(\mathbf{r}) + \hat{V}_H[\rho(\mathbf{r})] + \hat{V}_{XC}[\rho(\mathbf{r})] \end{aligned} \quad (1.7)$$

onde $\hat{V}_H$ e $\hat{V}_{XC}$ são respectivamente os potenciais de Hartree e de correlação e troca. Observando a Eq. (1.6) verificamos que esta representa um sistema de partículas independentes exatamente como a equação de Schrödinger para uma partícula única. Desta forma, a teoria do funcional densidade transporta um sistema de elétrons interagentes para um sistema de elétrons independentes onde o potencial efetivo de Kohn-Sham inclui também os efeitos de correlação e troca. A densidade de carga $\rho(\mathbf{r})$ deve ser obtida de forma autoconsistente conforme descrito na próxima seção.

1.1.3 A densidade de carga autoconsistente

O estado fundamental da densidade de carga é obtido resolvendo-se as equações de Kohn-Sham autoconsistentemente para os orbitais. Isto é equivalente a vincular a minimização do funcional de energia total $E[n]$ com respeito aos orbitais de Kohn-Sham.

$$E^{(0)} = \min_{\{\phi_i\}} E[n] \quad \text{com} \quad \langle \phi_i | \phi_j \rangle = \delta_{ij} \quad \text{e} \quad \int n(\mathbf{r}) d^3r = N_{el} \quad (1.8)$$

As funções de onda ϕ_i e ϕ_j são funções de onda para os orbitais de Kohn-Sham ortogonais e N_{el} é o número de elétrons do sistema.

Desta forma, a densidade eletrônica é expressa por um conjunto ortogonal e normalizado de orbitais de Kohn-Sham $\phi_i(\mathbf{r})$,

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i f_i |\phi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (1.9)$$

sendo f_i o número de ocupação do estado eletrônico.

Para resolver as equações de Kohn-Sham autoconsistentemente, iniciamos com uma densidade de carga de prova $n(\mathbf{r})$. Assumindo que o funcional E_{XC} é conhecido, como veremos a seguir, constroi-se o potencial efetivo de Kohn-Sham $\hat{V}_{KS}$ e substituindo-o na Eq. (1.6), calculamos os N autovalores e autovetores de Kohn-Sham (ϵ_i, ϕ_i) . A partir da Eq. (1.9) é obtida uma nova densidade de carga, e o potencial de Hartree, através da equação de Poisson, é comparado com o original e este ciclo é repetido até que a autoconsistência tenha sido obtida.

1.1.4 A aproximação de densidade local

Uma das dificuldades apresentadas para o cálculo da energia elétron-elétron E_{ee}

da Sec. (1.1.1) é a avaliação do termo de energia de troca e correlação $E_{XC}[\rho]$ da Eq. (1.5).

A aproximação denominada LDA, proposta por Kohn e Sham [11], é uma das aproximações mais simples e utilizadas para descrever o termo de troca e correlação. Nesta aproximação, a energia de troca e correlação de um gás de elétrons de densidade $\rho(\mathbf{r})$ no ponto $\mathbf{r}$ é assumida como sendo igual à energia de troca e correlação de um gás de elétrons homogêneo de mesma densidade. Se a densidade $\rho(\mathbf{r})$ variar suavemente nas proximidades do ponto $(\mathbf{r})$, o termo $E_{XC}[\rho]$ pode ser aproximado por,

$$E_{XC}[\rho] \approx \int d\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}') \epsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r}')] \quad (1.10)$$

onde ϵ_{xc} é a energia de troca e correlação por elétron em um gás de elétrons homogêneo de densidade $\rho(\mathbf{r})$.

O potencial de correlação e troca V_{XC} pode ser escrito como,

$$V_{XC}[\rho(\mathbf{r})] = \frac{\delta E_{XC}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho} \approx \frac{d}{d\rho(\mathbf{r})} (\rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})]) \quad (1.11)$$

Em um gás de elétrons homogêneo, a densidade de carga pode ser expressa em função da distância interatômica média r_s , também conhecida como raio de Wigner-Seitz:

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{3}{4\pi} \frac{1}{r_s^3} \quad (1.12)$$

Utilizando a Eq. (1.12) para o valor de $\rho(\mathbf{r})$ na Eq. (1.11), o potencial de troca e correlação pode ser escrito em função da energia de troca e correlação por elétron ϵ_{xc} e em função do raio de Wigner-Seitz como:

$$V_{XC} = \epsilon_{xc} - \frac{r_s}{3} \frac{d\epsilon_{xc}}{dr_s} \quad (1.13)$$

A energia de troca e correlação por elétron ϵ_{xc} pode ser estimada por vários métodos, dentre os quais, a aproximação realizada por Ceperley e Alder [12], a qual foi parametrizada por Perdew e Zunger [14] e é atualmente a mais utilizada e bem aceita nos cálculos de energia total. Os cálculos são baseados em uma simulação de Monte Carlo para um gás homogêneo de elétrons interagentes sem polarização de spin. O termo de energia de correlação é definido como sendo a energia total menos

a energia de Hartree-Fock. Esta é a aproximação utilizada neste trabalho e é dada por:

$$\begin{aligned} \epsilon_{xc} &= \epsilon_x + \epsilon_c \\ \epsilon_x &= -0,4582/r_s \\ \epsilon_c &= \begin{cases} -0,1423/(1 + 1,9529\sqrt{r_s} + 0,3334 r_s) & , \quad r_s \geq 1 \\ -0,0480 + 0,0311 \ln r_s - 0,0116 r_s + 0,0020 r_s \ln r_s & , \quad r_s < 1 \end{cases} \end{aligned} \quad (1.14)$$

1.1.5 A energia total do cristal

A energia total do cristal pode ser definida como uma soma da energia íon-íon da rede mais a energia eletrônica. Com a utilização da aproximação LDA, a energia total do cristal pode ser definida como:

$$\begin{aligned} E_{tot} &= E_{ion-ion} + E_{ee}[V_{ext}, \rho] \\ &= \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{I,J, I \neq J} \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|}}_{E_{ion-ion}} \\ &\quad + \underbrace{\int d\mathbf{r} V_{ext}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r})}_{E_{el-ion}[\rho]} \\ &\quad + \underbrace{\frac{1}{2} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}}_{E_H[\rho]} \\ &\quad + T[\rho] + \underbrace{\int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}_{E_{XC}[\rho]} \end{aligned} \quad (1.15)$$

A energia cinética $T[\rho]$ representa a contribuição de um sistema de *elétrons independentes* com densidade $\rho(\mathbf{r})$ e a energia $E_{XC}[\rho]$ representa todas as correções sem análogo clássico para o modelo de partículas independentes, isto é, os efeitos quânticos de troca e correlação.

A energia $E_H[\rho]$ da Eq. (1.15) é a energia de Hartree que representa a contribuição Coulombiana clássica da interação puramente eletrônica e as energias $E_{el-ion}[\rho]$ e $E_{ion-ion}$ são energias das interações elétron-íon e íon-íon respectivamente.

A blindagem feita pelos elétrons mais internos sobre o núcleo reduz o potencial V_{ext} da Eq. (1.15) a um potencial iônico suave que leva à teoria do pseudopotencial descrita

em detalhes na seção (1.2). O pseudopotencial objetiva descrever as interações entre os íons e os elétrons de valência. Para as interações do tipo íon-íon, as cargas dos núcleos correspondentes são dadas por Z_I e Z_J . Da mesma forma, a blindagem dos elétrons mais internos sobre os núcleos deve ser considerada no cálculo da contribuição da energia devido às interações entre os íons. Esta tarefa é realizada por um método especial desenvolvido por Ewald [15, 16] que será descrito na Sec. (1.3) referente ao cálculo da energia total no espaço dos momentos.

1.2 A teoria do pseudopotencial

A teoria do pseudopotencial foi desenvolvida para simplificar o tratamento realizado para o cálculo da energia de interação entre os núcleos atômicos e os elétrons em um sistema periódico de muitos átomos. Atualmente, esta teoria é um dos métodos mais utilizados para representar a interação elétron-carço no cálculo de estrutura eletrônica de materiais.

Os elétrons em uma região próxima ao núcleo atômico estão sujeitos a um potencial fortemente atrativo e suas funções de onda sofrem fortes oscilações. As funções de onda ou orbitais de Kohn-Sham conforme a teoria do funcional da densidade, são representados por um conjunto de ondas planas expresso no espaço dos momentos pela Eq. (1.16) e ¹ expandido até uma energia de corte E_{cut} , que representa a maior energia cinética das ondas planas considerada na expansão.

$$\phi_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}, \frac{1}{2}|\mathbf{G}+\mathbf{k}|^2 \leq E_{\text{cut}}} c_{i,\mathbf{G}+\mathbf{k}} e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{k}) \cdot \mathbf{r}} \quad (1.16)$$

Devido às fortes oscilações das funções de onda dos elétrons mais internos, necessitaríamos de um grande número de ondas planas utilizando uma maior energia de corte E_{cut} para representar estes orbitais mais internos.

Por outro lado, os elétrons de valência estão sujeitos a um potencial fracamente atrativo da região interatômica e suas funções de onda oscilam mais suavemente, necessitando de um menor número de ondas planas.

Os elétrons de valência, por serem mais fracamente ligados aos núcleos, participam efetivamente nas ligações químicas dos átomos de onde surge a maioria das pro-

¹A utilização do formalismo do espaço dos momentos para a realização do cálculo da energia total modifica as expressões integrais no espaço real para expressões somatórias no espaço dos momentos, através de transformadas de Fourier, o que facilita tecnicamente a implementação computacional do cálculo como veremos na Sec. (1.3).

priedades físico-químicas dos materiais, enquanto os elétrons mais internos ² pouco participam, além de realizar uma blindagem nuclear e forçar uma ortogonalidade com as funções de onda de valência. Desta forma, a teoria do pseudopotencial tem a intenção de descrever somente as funções de onda dos elétrons de valência, considerando os elétrons mais internos, ligados fortemente ao núcleo e formando um sistema iônico que fornece um potencial fraco, ³ substituindo o potencial externo genérico V_{ext} da Eq. (1.3), por outro denominado de pseudopotencial V_{ps} . Dentre todos os modelos geradores de pseudopotenciais [17, 18, 19, 20, 21, 22], os esquemas propostos por Vanderbilt [20] e Troullier-Martins [8, 21] são considerados os mais eficazes na geração de pseudopotenciais ultra suaves. Descreveremos os detalhes do método de Troullier-Martins, o qual é utilizado neste trabalho na Sec. (1.2.4).

A função de onda de um elétron em um sólido pode ser escrita como uma combinação linear de ondas planas e de estados eletrônicos mais internos (não pertencentes aos orbitais de valência), desde que a ortogonalidade entre estes estados e a função de onda seja mantida. Esta combinação foi sugerida em 1940 por Herring [23] e leva o nome de OPW (*Orthogonalized Plane Waves*).

Desta forma, podemos escrever uma função de onda ψ como uma combinação de ondas planas ϕ e estados ortogonais pertencentes ao caroço ϕ_c . ⁴

$$|\psi\rangle = |\phi\rangle + \sum_c a_c |\phi_c\rangle \quad (1.17)$$

Sendo a função de onda ψ ortogonal aos estados do caroço podemos escrever,

$$\langle \phi'_c | \psi \rangle = 0 = \langle \phi'_c | \phi \rangle + \sum_c a_c \langle \phi'_c | \phi_c \rangle \quad (1.18)$$

definindo o valor das constantes a_c como, $a_c = -\langle \phi_c | \phi \rangle$, a função de onda ψ fica,

$$|\psi\rangle = |\phi\rangle - \sum_c \langle \phi_c | \phi \rangle |\phi_c\rangle \quad (1.19)$$

Substituindo o valor de ψ da Eq. (1.19) nos dois lados da equação de Schrödinger abaixo,

$$\hat{H}|\psi\rangle = \epsilon|\psi\rangle \quad \text{onde} \quad \hat{H} = \hat{T} + \hat{V} \quad (1.20)$$

² Aos elétrons mais internos e próximos ao núcleo, que não pertencem aos orbitais de valência, será utilizado o termo de expressão "elétrons do caroço", para realizar a distinção dos elétrons de valência.

³ Atualmente existem esquemas que buscam obter pseudopotenciais o mais suaves possíveis, os quais necessitam de uma menor energia de corte no espaço dos momentos.

⁴ Aqui os estados denominados *pertencentes ao caroço* ϕ_c , são estados dos elétrons mais internos não pertencendo aos orbitais de valência.

ficamos com a seguinte equação de autovalores Eq. (1.21):

$$\hat{H}|\phi\rangle + \sum_c (\epsilon - \epsilon_c) |\phi_c\rangle \langle \phi_c | \phi \rangle = \epsilon |\phi\rangle \quad (1.21)$$

Como a Hamiltoniana de Schrödinger $\hat{H}$ possui um operador potencial $\hat{V}$, podemos verificar a existência de um potencial efetivo $\hat{V}_{ps}$ observando a Eq. (1.21),

$$\left(\hat{T} + \hat{V} + \underbrace{\sum_c (\epsilon - \epsilon_c) |\phi_c\rangle \langle \phi_c |}_{\hat{V}_{ps}} \right) |\phi\rangle = \epsilon |\phi\rangle \quad (1.22)$$

Verifica-se assim a presença de um potencial repulsivo $\hat{V}_R$ dado pelo termo,

$$\hat{V}_R = \sum_c (\epsilon - \epsilon_c) |\phi_c\rangle \langle \phi_c| \quad (1.23)$$

sendo que os autovalores do caroço ϵ_c são menores (algebricamente) que os autovalores ϵ dando origem a um termo positivo e portanto repulsivo que atenua a ação atrativa do operador potencial $\hat{V}$, e fornecendo um potencial efetivo mais suave, fracamente atrativo, denominado pseudopotencial $\hat{V}_{ps}$ com as funções $|\phi\rangle$ sendo as pseudofunções de onda. Este resultado foi obtido em 1959 por Phillips e Kleinman [24] que mostraram que é possível obter funções de onda OPW como sendo soluções de um problema onde um potencial repulsivo $\hat{V}_R$ cancela a maior parte do potencial atrativo $\hat{V}$ devido aos núcleos. Este resultado é conhecido como teorema do cancelamento de Phillips e Kleinman. Mais tarde, em 1962 Austin, Heine e Sham [25] demonstraram que a pseudofunção de onda não obedece a unicidade, podendo ser construída de muitas formas diferentes, o que tem facilitado a procura de pseudopotenciais que sejam computacionalmente eficientes.

1.2.1 Pseudopotenciais com conservação da norma

Os pseudopotenciais *ab-initio* com conservação da norma [17, 18, 19, 26] possuem uma interessante propriedade de serem transferíveis para sistemas diferentes daqueles nos quais eles foram gerados e são utilizados no estudo de estruturas eletrônicas e propriedades do estado fundamental do sólido. Eles são construídos assumindo uma aproximação esférica para o átomo e resolvendo-se as equações de Kohn-Sham radiais (Eq. (1.24)) autoconsistentemente, dentro da teoria do funcional densidade para todos os elétrons do caroço e de valência, utilizando a aproximação LDA vista na Sec. (1.1.4)

para descrever o potencial de troca e correlação.

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\ell(\ell+1)}{2r^2} + V_{\text{ef}}[n(r), r] \right] r R_{n\ell}(r) = \epsilon_{n\ell} r R_{n\ell}(r) \quad (1.24)$$

A função de onda pode ser separada em partes radial e esférica, sendo $R_{n\ell}(r)$ a parte radial da função de onda no espaço real:

$$\phi_{\ell m}(r) = R_{n\ell} Y_{\ell m}(\vartheta, \varphi) \quad (1.25)$$

O potencial efetivo aplicado ao elétron, V_{ef} , é escrito como

$$V_{\text{ef}}[n(r), r] = -\frac{Z}{r} + V_{\text{H}}[n(r), r] + V_{\text{XC}}^{\text{LDA}}[n(r)] \quad (1.26)$$

onde o primeiro termo da Eq. (1.26) representa o potencial Coulombiano sentido pelo elétron devido ao núcleo de número atômico Z e o potencial V_{XC} é o potencial de troca e correlação utilizando a aproximação LDA. A densidade de carga $n(r)$ é a densidade de carga dos orbitais ocupados,

$$n(r) = \sum_{\text{occ}} |R_{n\ell}(r)|^2 \quad (1.27)$$

Após a obtenção dos autovalores e funções de onda para todos os elétrons, as funções de onda de valência são selecionadas e o pseudopotencial com conservação da norma é construído seguindo quatro regras básicas conforme proposto por Hamann Schluter e Chiang em 1979 [17]:

1ª) A construção do pseudopotencial deve esperar que as pseudofunções de onda de valência geradas por ele não possuam nós, procurando-se obter pseudofunções de onda as mais suaves possíveis.

2ª) A pseudofunção de onda atômica radial normalizada $R_{n\ell}^{\text{PS}}(r)$ com momento angular ℓ deve ser igual à função de onda radial normalizada calculada para o átomo com todos os elétrons $R_{n\ell}(r)$ e com mesmo momento angular ℓ , a partir de um certo raio de corte escolhido $r_{c\ell}$, o qual pode ser diferente para funções de onda com diferentes momentos angulares ℓ :

$$R_{n\ell}^{\text{PS}}(r) = R_{n\ell}(r) \quad \text{para } r > r_{c\ell} \quad (1.28)$$

3ª) A carga total contida na região esférica delimitada pelo raio de corte $r_{c\ell}$ calculada para as funções de onda de valência deve ser a mesma para as funções de

onda obtidas para o átomo com todos os elétrons $R_{n\ell}(r)$ e as pseudofunções de onda $R_{n\ell}^{\text{PS}}(r)$:

$$\int_0^{r_{\text{ct}}} |R_{n\ell}^{\text{PS}}(r)|^2 r^2 dr = \int_0^{r_{\text{ct}}} |R_{n\ell}(r)|^2 r^2 dr \quad (1.29)$$

4ª) Os pseudoautovalores $\epsilon_{n\ell}^{\text{PS}}$ obtidos para as pseudofunções de onda de valência de momento angular ℓ devem ser iguais aos autovalores $\epsilon_{n\ell}$ obtidos para as funções de onda de valência calculadas para o átomo com todos os elétrons:

$$\epsilon_{n\ell}^{\text{PS}} = \epsilon_{n\ell} \quad (1.30)$$

O pseudopotencial obtido observando-se estas quatro regras é denominado de pseudopotencial com conservação da norma.

1.2.2 Pseudopotenciais transferíveis

Uma vez que as pseudofunções de onda tenham sido obtidas observando-se as quatro regras da Sec. (1.2.1), o pseudopotencial é obtido invertendo-se a equação radial de Kohn-Sham (Eq. (1.24)):

$$V_{\ell}^{\text{PS}}(r) = \epsilon_{\ell} - \frac{\ell(\ell+1)}{2r^2} + \frac{1}{2r R_{\ell}^{\text{PS}}(r)} \frac{d^2}{dr^2} [r R_{\ell}^{\text{PS}}(r)] \quad (1.31)$$

Para evitar singularidades no pseudopotencial, a pseudofunção de onda deve ser isenta de zeros conforme a 1ª) regra para a construção do pseudopotencial. Para pseudopotenciais profundos na região do caroço ou para evitar singularidade na origem, a pseudofunção deve se comportar como r^{ℓ} na região próxima à origem e, observando a Eq. (1.31), podemos notar que para que o pseudopotencial seja uma função contínua, a pseudofunção de onda deve ter derivadas contínuas até a segunda ordem.

O pseudopotencial dado pela Eq. (1.31) é blindado pelos elétrons de valência pois inclui os efeitos do termo de Hartree e dos termos de troca e correlação das pseudofunções de onda de valência.

O pseudopotencial construído desta forma é fortemente dependente dos elétrons de valência e necessitamos de uma maior independência para o pseudopotencial para que ele possa ser utilizado em meios diferentes do meio atômico em que foi gerado. Assim, podemos remover a blindagem subtraindo da Eq. (1.31) o termo de Hartree V_{H}^{PS} e o termo de troca e correlação $V_{\text{XC}}^{\text{PS}}$ calculados a partir das pseudofunções de onda do pseudopotencial blindado da Eq. (1.31), obtendo portanto, um pseudopotencial

iônico $V_{\text{ion}}^{\text{PS}}$:

$$V_{\text{ion}}^{\text{PS}}(r) = V_{\ell}^{\text{PS}}(r) - V_{\text{H}}^{\text{PS}}(r) - V_{\text{XC}}^{\text{PS}}(r) \quad (1.32)$$

Uma das conseqüências deste procedimento para obter $V_{\text{ion}}^{\text{PS}}(r)$ é que cada componente angular da função de onda estará sujeita a um potencial diferente, sendo que os elétrons de valência de diferentes orbitais, s , p e d interagem com a região dos orbitais do caroço de diferentes formas. Além disso, estamos assumindo que os elétrons de valência e os elétrons do caroço possam ser desacoplados no cálculo do potencial de troca e correlação $V_{\text{XC}}^{\text{PS}}(r)$, o que é uma aproximação.

Para espécies atômicas onde existe um forte acoplamento entre as funções de onda dos elétrons do caroço e as funções de onda dos elétrons de valência, como por exemplo sódio, zinco e cobre, é essencial incluir uma descrição não-linear entre as energias de troca e correlação dos elétrons do caroço e elétrons de valência. (NLCV-XC - *Non-Linear Core Valence eXchange Correlation energy*) [27, 28].

Neste caso, o efeito da densidade eletrônica do caroço sobre a energia de troca e correlação é descrito pela densidade eletrônica de um pseudocaroço $\tilde{n}^{\text{pc}}(\mathbf{r})$, o qual é construído junto com o pseudopotencial. Assim, o funcional de energia $E_{\text{XC}}^{\text{PS}}[n(r)]$ e o potencial $V_{\text{XC}}^{\text{PS}}[n(r)]$ de troca e correlação são substituídos por $E_{\text{XC}}^{\text{PS}}[n(r) + \tilde{n}^{\text{pc}}(r)]$ e $V_{\text{XC}}^{\text{PS}}[n(r) + \tilde{n}^{\text{pc}}(r)]$.

A pseudodensidade do caroço $\tilde{n}^{\text{pc}}(\mathbf{r})$ é calculada por:

$$\tilde{n}^{\text{pc}}(\mathbf{r}) = \sum_{\tilde{\mathbf{G}}} e^{i\tilde{\mathbf{G}}\cdot\mathbf{r}} \sum_{I_s} S_{I_s}(\tilde{\mathbf{G}}) \phi_{I_s}^{\text{pc}}(\tilde{\mathbf{G}}) \quad (1.33)$$

com a função de onda dada por,

$$\phi_{I_s}^{\text{pc}}(\mathbf{G}) = \frac{4\pi}{\Omega} \int_0^\infty dr r^2 j_0(|\mathbf{G}|r) \tilde{n}_{I_s}^{\text{pc}}(r) \quad (1.34)$$

onde $\tilde{n}_{I_s}^{\text{pc}}(\mathbf{r})$ é o fator de forma da pseudodensidade na região do pseudocaroço, o qual descreve as funções de onda dos elétrons daquela região.

A soma na Eq. (1.33) é realizada somente para as espécies em que a pseudodensidade do pseudocaroço $\tilde{n}_{I_s}^{\text{pc}}(\mathbf{r})$ está incluída na criação do pseudopotencial.

Um outro critério importante de transferibilidade, o qual permite que os pseudopotenciais com conservação da norma possam ser transferidos para outros sistemas além daqueles em que foram gerados é a regra de soma de Friedel [29, 30]:

$$-\frac{1}{2} \left[r^2 R_{n\ell}^2(r, \epsilon) \frac{\partial}{\partial \epsilon} \frac{\partial}{\partial r} \ln [R_{n\ell}(r, \epsilon)] \right] \begin{pmatrix} \epsilon = \epsilon_\ell \\ r = r_{c\ell} \end{pmatrix} = \int_0^{r_{c\ell}} R_{n\ell}^2(r, \epsilon_\ell) r^2 dr \quad (1.35)$$

O pseudopotencial deve ser construído idealmente de forma que as propriedades de espalhamento ou deslocamento de fase para as pseudofunções de onda de valência sejam idênticas às propriedades de espalhamento do caroço, com todos os elétrons ligados ao núcleo, para as funções de onda de valência mas de forma que as pseudofunções de onda de valência não possuam nenhum nó na região do caroço. Do lado de fora da região do caroço, o potencial real e o pseudopotencial são iguais e o espalhamento provocado por ambos é indistinguível.

O pseudopotencial iônico é dito ser *transferível* se consegue reproduzir todas as propriedades de espalhamento em um meio diferente do qual foi gerado.

A Eq. (1.35) está em unidades atômicas e a função de onda $R_{n\ell}(r, \epsilon)$ é uma solução para a equação radial de Kohn-Sham (Eq. (1.24)) para a energia ϵ , não necessariamente um autovalor, e regular em $r = 0$. O lado esquerdo da Eq. (1.35) está relacionado com o espalhamento das funções de onda [31] provocado pela região iônica onde $r \leq r_{cl}$. Assim, se o potencial real obtido com todos os elétrons $V_{\text{real}}(r)$ e o pseudopotencial iônico $V_{\text{ion}}^{\text{PS}}(r)$ fornecem respectivamente as funções de onda $R_{n\ell}(r, \epsilon_\ell)$ e $R_{n\ell}^{\text{PS}}(r, \epsilon_\ell)$ como soluções da equação radial de Kohn-Sham (Eq. (1.24)), então o lado esquerdo da Eq. (1.35) nos diz que a função de onda real $R_{n\ell}(r, \epsilon_\ell)$ e a pseudofunção $R_{n\ell}^{\text{PS}}(r, \epsilon_\ell)$ sofrerão a mesma variação linear de energia em torno de ϵ_ℓ devido ao deslocamento de fase dado pelo espalhamento de cada função nos dois casos no ponto r_{cl} .

Vale lembrar que para pseudopotenciais com conservação da norma, os autovalores serão iguais $\epsilon_{n\ell}^{\text{PS}} = \epsilon_{n\ell}$ conforme a quarta regra básica de construção Eq. (1.30). Ainda, o lado direito da Eq. (1.35) será idêntico para a função de onda real e a pseudofunção de onda conforme a terceira regra básica de construção (Eq. (1.29)), o que se traduz em um mesmo espalhamento para a função de onda real e a pseudofunção de onda dado pelo potencial esfericamente simétrico devido à carga contida na região do caroço $0 < r \leq r_{cl}$.

Para a região $r > r_{cl}$, ou seja, fora da região do caroço, a segunda regra básica de construção (Eq. (1.28)) estabelece que a pseudofunção de onda e a função de onda real concordem identicamente na região $r > r_{cl}$ e, quando ambas são normalizadas, obtém-se que a carga integrada nesta região será a mesma nos dois casos, o que garante as propriedades de espalhamento do pseudopotencial, fornecendo a mesma variação de energia em primeira ordem que o potencial real quando transferido para outros sistemas [19].

A igualdade entre o termo do lado esquerdo da Eq. (1.35), quando aplicada para a pseudofunção de onda e a função de onda real, nos deixa uma importante condição de concordância entre elas para $r = r_{cl}$ de forma que haja uma boa transferibilidade,

ou seja, ela possa ser transferida com sucesso para meios diferentes daquele em que foi gerada.

A derivada logarítmica das duas funções de onda deve se igualar em um ponto $r \geq r_{cl}$, considerando um intervalo de energia compreendido pela faixa de valência e mínimo da faixa de condução, onde situam-se os autovalores ϵ_ℓ , o que nos fornece uma primeira aproximação da qualidade do pseudopotencial.

$$\frac{d}{dr} \ln [R_{n\ell}^{\text{PS}}(r, \epsilon)] = \frac{d}{dr} \ln [R_{n\ell}(r, \epsilon)] \quad (1.36)$$

ou seja,

$$\left[\frac{1}{R_{n\ell}^{\text{PS}}(r, \epsilon)} \frac{d}{dr} R_{n\ell}^{\text{PS}}(r, \epsilon) \right]_{r=r_{cl}} = \left[\frac{1}{R_{n\ell}(r, \epsilon)} \frac{d}{dr} R_{n\ell}(r, \epsilon) \right]_{r=r_{cl}} \quad (1.37)$$

A verificação da derivada logarítmica das pseudofunções de onda e funções de onda de valência é realizada no apêndice (A.3.2).

Uma maneira de aumentar a transferibilidade é diminuir o raio de corte utilizado para gerar o pseudopotencial e pseudofunções de onda, no sentido de reduzir as diferenças entre os resultados para o átomo com todos os elétrons e com o pseudopotencial sem incluir, todavia, nenhum nó da função de onda para além do raio r_{cl} [32].

1.2.3 Pseudopotenciais separáveis

O deslocamento de fase produzido pela região do caroço é diferente para cada componente de momento angular da função de onda de valência e, portanto, o espalhamento do pseudopotencial deve ser dependente do momento angular ℓ .

Um pseudopotencial que utiliza um único potencial para todas as componentes de momento angular da função de onda é denominado pseudopotencial *local* $\hat{V}_{\text{local}}(r)$, sendo uma função exclusiva da distância r ao núcleo. Um pseudopotencial que utiliza um potencial diferente para cada componente de momento angular da função de onda é denominado pseudopotencial *semi-local*⁵ $\hat{V}_{\text{SL},\ell}(r)$ e em geral pode descrever melhor as propriedades de espalhamento do caroço sobre as funções de onda.

⁵A denominação *semi-local*, é devido à dependência também em r para cada termo dependente do momento angular ℓ .

O operador para o pseudopotencial iônico pode ser escrito como:

$$\hat{V}_{\text{ion}}^{\text{PS}}(r) = \hat{V}_{\text{local}}(r) + \underbrace{\sum_{\ell, m} |Y_{\ell m}\rangle \hat{V}_{\text{semi-local}, \ell}(r) \langle Y_{\ell m}|}_{\hat{V}_{\text{SL}, \ell}} \quad (1.38)$$

O termo local $\hat{V}_{\text{local}}(r)$ pode ser composto por funções esféricas localizadas comportando-se como $-\frac{Z_v}{r}$ representando as interações de longo alcance do pseudopotencial, sendo Z_v a valência do átomo de número atômico Z . Este termo pode ser escolhido arbitrariamente desde que reproduza adequadamente as propriedades de espalhamento do pseudopotencial para valores mais elevados de ℓ incluídos no termo da barreira centrífuga da Eq. (1.24),

$$\frac{\ell(\ell+1)}{2r^2}$$

uma vez que a soma na Eq. (1.38) deve ser cortada para um determinado valor de ℓ .

O termo semi-local $\hat{V}_{\text{semi-local}, \ell}(r)$ se anula para $r > r_{c\ell}$, representando as interações de curto alcance entre os elétrons de momento angular ℓ e o caroço, uma vez que o termo da barreira centrífuga se anula para grandes valores de r .

Os cálculos de energia total são realizados no espaço dos momentos conforme será descrito na Sec. (1.3), onde o operador de energia cinética $\hat{T} = \frac{1}{2} \delta_{ij} |\mathbf{G}_i + \mathbf{k}|^2$ é diagonal e sua operação sobre o vetor de onda naquele espaço é trivial. Neste caso, é necessário um número de operações de ordem $O(N)$ ⁶ e uma mesma ordem para o armazenamento da matriz de energia cinética. Por outro lado, o termo local do pseudopotencial $\hat{V}_{\text{local}}(r)$ necessita $O(N^2)$ operações para obter a interação sobre a função de onda e esta mesma ordem para o seu armazenamento. Porém, se a interação $\hat{V}_{\text{local}}|\phi_{i, \mathbf{k}}^{\text{PS}}\rangle$ for realizada no espaço real utilizando uma transformada rápida de Fourier (FFT-*Fast Fourier Transform*), o número de operações cai para $O(N \log_2 N)$ e sendo da ordem $O(N)$ para o armazenamento. Portanto a operação do termo local do pseudopotencial sobre a função de onda é mais eficientemente realizada no espaço real utilizando uma FFT.

Para o termo semi-local do pseudopotencial, a operação de interação sobre a função de onda possui explícita dependência com a coordenada r e momento angular ℓ .

Para realizar a interação $\hat{V}_{\text{SL}}|\phi_{i, \mathbf{k}}^{\text{PS}}\rangle$, necessitamos da seguinte matriz no espaço dos momentos :

$$\hat{V}_{\text{SL}}|\phi_{i, \mathbf{k}}^{\text{PS}}(\mathbf{G}_j)\rangle = \sum_{\mathbf{G}} \left[\sum_{\ell} \hat{V}_{\text{semi-local}, \ell}(\mathbf{G} + \mathbf{k}, \mathbf{G}' + \mathbf{k}) \right] |\phi_{i, \mathbf{k}}^{\text{PS}}(\mathbf{G})\rangle \quad (1.39)$$

⁶Aqui, $N = n_{\text{at}} \cdot n_{\text{ondas/at}}$ onde, n_{at} corresponde ao número de átomos do sistema e $n_{\text{ondas/at}}$ corresponde ao número de ondas planas por átomo para descrever o conjunto de base de funções de onda.

Podemos substituir as somas de variáveis $\mathbf{G} + \mathbf{k}$ e $\mathbf{G}' + \mathbf{k}$ da Eq. (1.39) respectivamente por $\mathbf{q}$ e $\mathbf{q}'$. A matriz do termo semi-local $\hat{V}_{\text{semi-local},\ell}$, do potencial da Eq. (1.39) pode ser escrita como:

$$\hat{V}_{\text{semi-local},\ell}(\mathbf{q}, \mathbf{q}') = \frac{1}{\Omega} \int_0^\infty j_\ell(qr) \hat{V}_{\text{semi-local},\ell}(r) j_\ell(q'r) r^2 dr \sum_{m=-\ell}^{\ell} Y_{\ell m}(\hat{\mathbf{q}}) Y_{\ell m}^*(\hat{\mathbf{q}}'). \quad (1.40)$$

onde, Ω é o volume da célula, $j_\ell(qr)$ são as funções esféricas de Bessel e $Y_{\ell m}$ são os harmônicos esféricos.

O produto entre as funções esféricas de Bessel $j_\ell(qr)$ e $j_\ell(q'r)$ dentro da integral da Eq. (1.40) faz com que a ordem de operações necessárias para resolver a matriz seja $O(N^2)$ e a mesma ordem de área de armazenamento para calcular a interação da matriz de $\hat{V}_{\text{semi-local},\ell}(r)$ sobre a função de onda $\phi_{\ell,m}^{\text{PS}}(r)$, tornando proibitivo o cálculo para estruturas com grande número de átomos devido à dependência em N^2 .

Uma considerável economia de área de armazenamento e tempo computacional foi proposta por Kleinman e Bylander (KB) [33] construindo um pseudopotencial onde o produto das funções esféricas de Bessel $j_\ell(qr)$ e $j_\ell(q'r)$ dentro de uma única integral, foi separado⁷ em um produto de duas integrais, uma para cada função esférica de Bessel.

A transformação proposta por KB transforma o termo semi-local $\hat{V}_{\text{SL},\ell}$ da Eq. (1.38) em um termo semelhante ao da equação de Phillips e Kleinman $|\phi_c\rangle\langle\phi_c|$ Eq. (1.23), sendo que a integral de $|\phi_c\rangle\langle\phi_c|$ aparecendo na Eq. (1.23) entre um par de ondas planas é proporcional a:

$$\frac{1}{\Omega} \int_0^\infty j_\ell(qr) \phi_c(r) r^2 dr \int_0^\infty j_\ell(q'r) \phi_c(r) r^2 dr \sum_{m=-\ell}^{\ell} Y_{\ell m}(\hat{\mathbf{q}}) Y_{\ell m}^*(\hat{\mathbf{q}}'). \quad (1.41)$$

podendo ser escrita em um produto de duas integrais, separando uma para q e outra para q' .

Esta separação reduz o número de operações para a ordem de $O(n_{\text{at}}^2 \cdot n_{\text{ondas/at}})$, uma vez que $N = n_{\text{at}} \cdot n_{\text{ondas/at}}$, onde n_{at} corresponde ao número de átomos do sistema e $n_{\text{ondas/at}}$ corresponde ao número de ondas planas por átomo para descrever o conjunto de base de funções de onda. Com esta separação, diminui-se a dependência quadrática em $n_{\text{ondas/at}}$ para uma dependência linear pois como $n_{\text{ondas/at}}$ representa o número de ondas planas por átomo, ele depende do número de vetores $\mathbf{q}$, que por sua vez, depende da energia de corte E_{cut} . Agora porém, devido à separação,

⁷Em função da separação das variáveis q e q' em duas integrais, esta forma é denominada de pseudopotencial separável.

um único conjunto de integrais em q deve ser calculado e armazenado, diminuindo também a ordem de armazenamento para $O(n_{\text{at}}^2 \cdot n_{\text{ondas/at}})$, mas ainda permanece uma dependência quadrática em relação ao número de átomos n_{at} .

O operador semi-local do pseudopotencial pode ser separado em uma forma não-local, usando um procedimento sugerido por Kleinman e Bylander (KB) [33], da seguinte forma:

$$\hat{V}_{\text{nao-local},\ell}^{\text{KB}}(r) = \frac{|\delta\hat{V}_\ell(r)|\phi_{\ell,m}^{\text{PS}}(r)\langle\phi_{\ell,m}^{\text{PS}}(r)|\delta\hat{V}_\ell(r)|}{\langle\phi_{\ell,m}^{\text{PS}}(r)|\delta\hat{V}_\ell(r)|\phi_{\ell,m}^{\text{PS}}(r)\rangle}, \quad (1.42)$$

onde $\phi_{\ell,m}^{\text{PS}}$ são as pseudofunções de onda para as quais o pseudopotencial semi-local $\hat{V}_{\text{SL},\ell}(r)$ foi calculado.

Em ordem para transformar o termo semi-local $\hat{V}_{\text{SL},\ell}(r)$ em um termo completamente não-local $\hat{V}_{\text{nao-local},\ell}^{\text{KB}}$, primeiramente subtraímos e somamos um termo $\hat{V}_{\text{LOC}}(r)$ para a Eq. (1.38) conforme feito por Kleinman e Bylander [33]:

$$\hat{V}_{\text{ion}}^{\text{PS}}(r) = \hat{V}_{\text{local}}(r) + \hat{V}_{\text{LOC}}(r) + \underbrace{\sum_{\ell,m} |Y_{\ell m}\rangle \underbrace{\hat{V}_{\text{semi-local},\ell}(r) - \hat{V}_{\text{LOC}}(r)}_{\delta\hat{V}_\ell(r)} \langle Y_{\ell m}|}_{\hat{V}_{\text{SL},\ell}} \quad (1.43)$$

onde ficamos com:

$$\delta\hat{V}_\ell(r) = \hat{V}_{\text{semi-local},\ell}(r) - \hat{V}_{\text{LOC}}(r) \quad (1.44)$$

Assim, o operador $\hat{V}_{\text{nao-local},\ell}^{\text{KB}}$ deve fornecer o mesmo resultado que $\hat{V}_{\text{SL},\ell}$. De fato notamos através da Eq. (1.42) que,

$$\hat{V}_{\text{nao-local},\ell}^{\text{KB}}|\phi_{\ell'm'}^{\text{PS}}(r)\rangle = |\delta\hat{V}_\ell|\phi_{\ell'm'}^{\text{PS}}\rangle \quad (1.45)$$

e para o novo termo semi-local $\hat{V}_{\text{SL},\ell}$ da Eq. (1.43), temos,

$$\hat{V}_{\text{SL},\ell}|\phi_{\ell'm'}^{\text{PS}}(r)\rangle = |Y_{\ell'm'}\rangle\delta\hat{V}_\ell|R_{n\ell'}^{\text{PS}}(r)\rangle = |\delta\hat{V}_\ell|\phi_{\ell'm'}^{\text{PS}}\rangle \quad (1.46)$$

Comparando as Eq. (1.45) e Eq. (1.46), temos:

$$\hat{V}_{\text{nao-local},\ell}^{\text{KB}}|\phi_{\ell'm'}^{\text{PS}}(r)\rangle = \hat{V}_{\text{SL},\ell}|\phi_{\ell'm'}^{\text{PS}}(r)\rangle \quad (1.47)$$

Com isto, os pseudopotenciais são representados em uma forma completamente separável,

$$\boxed{\hat{V}_{\text{ion}}^{\text{PS}}(r) = \hat{V}_{\text{local}}(r) + \sum_{l=0}^{l_{\text{max}}} \sum_{m=-l}^l \frac{|\delta V_l(r)|\phi_{lm}^{\text{PS}}(r)\langle\phi_{lm}^{\text{PS}}(r)|\delta V_l(r)|}{\langle\phi_{lm}^{\text{PS}}(r)|\delta V_l(r)|\phi_{lm}^{\text{PS}}(r)\rangle}} \quad (1.48)$$

Desta forma, o termo não-local de KB $\hat{V}_{\text{nao-local},\ell}^{\text{KB}}(r)$ possui a mesma forma do termo de Phillips e Kleinman (PK) da Eq. (1.23) $|\phi_c\rangle\langle\phi_c|$ e a matriz de KB pode também agora ser escrita como um produto de duas integrais, uma para q e outra para q' ,

$$\begin{aligned} \hat{V}_{\text{nao-local},\ell}^{\text{KB}}(\mathbf{q}, \mathbf{q}') = & \frac{1}{\Omega \langle \phi_{\ell m}^{\text{PS}}(r) | \delta \hat{V}_{\ell}(r) | \phi_{\ell m}^{\text{PS}}(r) \rangle} \left[\int_0^{\infty} \phi_{\ell m}^{\text{PS}}(r) \delta \hat{V}_{\ell}(r) j_{\ell}(qr) r^2 dr \right] \times \\ & \times \left[\int_0^{\infty} \phi_{\ell m}^{\text{PS}}(r) \delta \hat{V}_{\ell}(r) j_{\ell}(q'r) r^2 dr \right] \sum_{m=-\ell}^{\ell} Y_{\ell m}(\hat{\mathbf{q}}) Y_{\ell m}^*(\hat{\mathbf{q}}') \end{aligned} \quad (1.49)$$

reduzindo o tempo computacional e a área de armazenamento.

A utilização de pseudopotenciais de Kleinman-Bylander na forma separável pode realizar significativa redução do tempo de cálculo e área de armazenamento⁸, porém este método de separação tem demonstrado introduzir estados espúrios [26] que aparecem como singularidades na derivada logarítmica da pseudofunção de onda, não existindo para a função de onda real, sendo denominados de estados fantasmas.

Existem algumas regras qualitativas dadas por Kleinman e Bylander [34] para evitar o aparecimento de estados fantasmas e Gonze e colaboradores [133, 132] têm fornecido um excelente teorema sobre estes estados o qual basicamente verifica que a equação diferencial para a função de onda $u_{\ell}(r, \epsilon) = R_{n\ell}^{\text{PS}}(r, \epsilon) \cdot r$, incluindo o termo de KB,

$$-\frac{1}{2} \frac{d^2 u_{\ell}(r, \epsilon)}{dr^2} + \hat{V}_{\text{local},\ell}(r) u_{\ell}(r, \epsilon) + \int \delta \hat{V}_{\ell}(r, r') u_{\ell}(r, \epsilon) dr - \epsilon u_{\ell}(r, \epsilon) = 0 \quad (1.50)$$

é uma equação *integrodiferencial* e não é uma equação diferencial linear como no caso do pseudopotencial semi-local onde temos a mesma forma para $\hat{V}_{\text{local}}$ e $\hat{V}_{\text{SL}}$,

$$-\frac{1}{2} \frac{d^2 u_{\ell}(r, \epsilon)}{dr^2} + \hat{V}_{\text{local},\ell}(r) u_{\ell}(r, \epsilon) + \hat{V}_{\text{SL},\ell}(r) u_{\ell}(r, \epsilon) - \epsilon u_{\ell}(r, \epsilon) = 0 \quad (1.51)$$

Portanto, a Eq. (1.50) não segue o colorário do teorema Wronskiano [35] que diz que as autofunções para autovalores em ordem crescente de energia correspondem a uma ordem crescente do número de nós. Como consequência, alguns estados podem aparecer como estados ligados com energia menor do que o estado fundamental.

As sugestões propostas por KB, Gonze e colaboradores foram seguidas neste trabalho e também verificamos a derivada logarítmica das funções de onda para o

⁸Este método reduz a dependência quadrática no número de ondas planas por átomo $n_{\text{onda/at}}$, para uma dependência linear, sendo a ordem de eficiência para cálculo da matriz e armazenamento dada por $O(n_{\text{at}}^2 \cdot n_{\text{ondas/at}})$ permanecendo porém uma dependência quadrática no número de átomos n_{at} [22].

átomo utilizando o pseudopotencial de Kleinman-Bylander evitando assim a presença de estados fantasmas para os pseudopotenciais gerados como é verificado no apêndice (A.3.2).

1.2.4 Pseudopotencial de Troullier-Martins

A tentativa de encontrar métodos que forneçam pseudopotenciais mais suaves e mesmo assim descrevam bem as propriedades dos materiais estudados com menor tempo de convergência nos cálculos, tem sido uma busca constante.

Em 1991 Troullier e Martins [21] sugeriram um método de geração de pseudopotenciais mais suaves baseados no procedimento proposto por Kerker [18], obtendo pseudopotenciais cuja convergência era mais rápida para uma menor energia de corte E_{cut} e fornecendo bons resultados para utilização com ondas planas, mesmo para metais de transição [36] e os elementos da primeira linha [37]. Os metais de transição possuem o orbital $d(\ell = 2)$ muito profundo necessitando de um grande número de ondas planas para sua descrição e o mesmo acontece com os orbitais $p(\ell = 1)$ dos elementos da primeira linha que não possuem elétrons de caroço.

O modelo de pseudopotencial proposto por Kerker define a pseudofunção de onda como sendo:

$$R_{n\ell}^{\text{PS}}(r) = \begin{cases} R_{n\ell}^{\text{real}}(r), & r \geq r_{c\ell} \\ r^\ell \exp[p(r)], & r \leq r_{c\ell} \end{cases} \quad (1.52)$$

onde o polinômio $p(r)$ é um polinômio de grau $n = 4$,

$$p(r) = c_0 + \sum_{i=2}^n c_i r^i \quad (1.53)$$

e o coeficiente c_1 foi suprimido para evitar uma singularidade do pseudopotencial blindado $V_\ell^{\text{PS}}(r)$ da Eq. (1.31) para $r = 0$.

Assim o pseudopotencial blindado da Eq. (1.31) pode ser escrito em função dos polinômios $p(r)$ como sendo:

$$V_\ell^{\text{PS}}(r) = \begin{cases} V_{\text{real}}(r), & r \geq r_{c\ell} \\ \epsilon_\ell + \frac{(\ell+1)}{r} \frac{p'(r)}{2} + \frac{p''(r) + [p'(r)]^2}{2}, & r \leq r_{c\ell} \end{cases} \quad (1.54)$$

Troullier e Martins [21] generalizaram o método de Kerker, aumentando a ordem do polinômio $p(r)$ para a ordem 6 em r^2 .

$$p(r) = c_0 + c_2 r^2 + c_4 r^4 + c_6 r^6 + c_8 r^8 + c_{10} r^{10} + c_{12} r^{12} \quad (1.55)$$

sendo que os sete coeficientes ($c_0, c_2, c_4, c_6, c_8, c_{10}, c_{12}$) são determinados pelas seguintes condições:

1^a): Conservação da norma para a carga na região do raio r_{cl} ,

$$2c_0 + \ln \left[\int_0^{r_{cl}} r^{2(\ell+1)} \exp[2p(r) - 2c_0] dr \right] = \ln \left[\int_0^{r_{cl}} |R_{n\ell}^{\text{real}}|^2 r^2 dr \right]. \quad (1.56)$$

2^a): A continuidade das pseudofunções de onda e suas primeiras quatro derivadas em r_{cl} , o que impõe a continuidade do potencial $V_\ell^{\text{PS}}(r)$ e suas duas primeiras derivadas em r_{cl} ,

$$\begin{aligned} p(r_{cl}) &= \ln \left[\frac{P(r_{cl})}{r_{cl}^{\ell+1}} \right], \\ p'(r_{cl}) &= \frac{P'(r_{cl})}{P(r_{cl})} - \frac{\ell+1}{r_{cl}}, \\ p''(r_{cl}) &= 2V_{\text{real}}(r_{cl}) - 2\epsilon_\ell - \frac{2(\ell+1)}{r_{cl}} p'(r_{cl}) - [p'(r_{cl})]^2, \\ p'''(r_{cl}) &= 2V'_{\text{real}}(r_{cl}) + \frac{2(\ell+1)}{r_{cl}^2} p'(r_{cl}) - \frac{2(\ell+1)}{r_{cl}} p''(r_{cl}) - 2p'(r_{cl})p''(r_{cl}), \\ p''''(r_{cl}) &= 2V''_{\text{real}}(r_{cl}) - \frac{4(\ell+1)}{r_{cl}^3} p'(r_{cl}) + \frac{4(\ell+1)}{r_{cl}^2} p''(r_{cl}) - \frac{2(\ell+1)}{r_{cl}} p'''(r_{cl}) \\ &\quad - 2[p''(r_{cl})]^2 - 2p'(r_{cl})p'''(r_{cl}), \end{aligned} \quad (1.57)$$

onde $V_{\text{real}}(r)$ é o potencial atômico blindado para todos os elétrons, $P(r) = r R_{n\ell}^{\text{real}}(r)$ e o símbolo $\{ '\}$ representa a derivada em relação a r .

3^a): A condição de suavidade do pseudopotencial está relacionada com a condição de curvatura zero na origem com $V_\ell^{\text{PS}}(0) = 0$, a qual é dada pela seguinte equação:

$$c_2^2 + c_4(2\ell + 5) = 0, \quad (1.58)$$

assegurando um bom comportamento na origem, sem singularidade.

Com estes pseudopotenciais, Troullier e Martins mostraram que a antiga restrição de aplicar-se métodos de pseudopotenciais com ondas planas somente para certas regiões da tabela periódica poderia ser esquecida, pois estes pseudopotenciais são tão eficientes e precisos como os melhores métodos incluindo todos os elétrons quando aplicados para elementos da primeira linha, metais de transição e terras raras.

1.3 A energia total no espaço dos momentos

O cálculo da energia total de um sólido pode ser realizado no espaço dos momentos e este formalismo foi introduzido inicialmente por Ihm, Zunger e Cohen [38] em 1979. Alguns termos da equação de energia total podem ser mais facilmente calculados no espaço dos momentos como é o caso do operador de energia cinética da equação de Kohn-Sham Eq. (1.6) que assume uma forma diagonal neste espaço. O operador para o termo local do pseudopotencial torna-se diagonal no espaço das configurações ou espaço real e a transformação destas componentes entre um espaço e outro pode ser facilmente realizada através da transformada de Fourier.

Os cálculos de integrais sobre o volume infinito do cristal para os termos da expressão de energia total no espaço real podem ser substituídos por somas discretas sobre os pontos $\mathbf{G}$ da rede do espaço de Fourier, e ainda, a soma sobre infinitos pontos da rede pode ser substituída por um número finito de pontos, trazidos à primeira Zona de Brillouin (ZB) devido às operações de simetria neste espaço e à periodicidade da supercélula.

A função de onda para uma partícula no espaço dos momentos para um sistema de potencial periódico é expandida em um conjunto de ondas planas de Bloch $\psi_i(\mathbf{r}) \rightarrow \phi_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ conforme a Eq. (1.16). Assim, podemos escrever a densidade de carga autoconsistente como sendo uma integral na 1ª ZB da densidade de carga para cada ponto $\mathbf{k}$ sobre todos os pontos $\mathbf{k}$ da 1ª ZB,

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{v}{(2\pi)^3} \int_{\text{ZB}} \rho(\mathbf{k}) d^3k = \frac{v}{(2\pi)^3} \int_{\text{ZB}} d^3k \underbrace{\sum_{n,\text{ocup}} f_{i,n} \sum_i |\phi_{i,\mathbf{k}}|^2}_{\rho(\mathbf{k})} \quad (1.59)$$

onde o fator de ocupação $f_{i,n}$ é dado pela distribuição de Fermi, e, substituindo a função de onda da Eq. (1.16), ficamos com:

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{v}{(2\pi)^3} \int_{\text{ZB}} d^3k \sum_{n,\text{ocup}} f_{i,n} \sum_i \sum_{\mathbf{G},\mathbf{G}'} c_{i,\mathbf{G}'+\mathbf{k}}^* c_{i,\mathbf{G}+\mathbf{k}} e^{i(\mathbf{G}-\mathbf{G}')\cdot\mathbf{r}} \quad (1.60)$$

A integral sobre todos os pontos $\mathbf{k}$ pode ser substituída por uma soma em um conjunto de pontos especiais com um fator de peso $w_{\mathbf{k}}$ para cada ponto $\mathbf{k}$,

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{v}{(2\pi)^3} \sum_{\mathbf{k}} w_{\mathbf{k}} \sum_{n,\text{ocup}} f_{i,n} \sum_i \sum_{\mathbf{G},\mathbf{G}'} c_{i,\mathbf{G}'+\mathbf{k}}^* c_{i,\mathbf{G}+\mathbf{k}} e^{i(\mathbf{G}-\mathbf{G}')\cdot\mathbf{r}} \quad (1.61)$$

Este conjunto de pontos $\mathbf{k}$ dados na região da 1ª ZB é denominado de conjunto

de *pontos especiais*⁹ conforme introduzido por Baldereschi [39] em 1973. Posteriormente, Chadi e Cohen [40] e Monkhorst e Pack [41] desenvolveram métodos para gerar conjuntos de pontos especiais representativos na 1ª ZB. Neste trabalho, um conjunto de pontos especiais foi gerado a partir do ponto $\mathbf{k} \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$ para a parte irredutível da 1ª ZB, de acordo com o esquema proposto por Monkhorst e Pack [41].

Sendo o sistema periódico, podemos escrever a densidade de carga como uma série de Fourier no espaço recíproco,

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} \rho(\mathbf{G}) e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}} \quad (1.62)$$

e para identificar as componentes de Fourier $\rho(\mathbf{G})$ da densidade total de carga no espaço recíproco, comparamos as equações Eq. (1.61) e Eq. (1.62) e temos que,

$$\rho(\mathbf{G}'') = \frac{v}{(2\pi)^3} \sum_{\mathbf{k}} w_{\mathbf{k}} \sum_{n, \text{ocup}} f_{i,n} \sum_i c_{i, \mathbf{G}'+\mathbf{k}}^* c_{i, \mathbf{G}+\mathbf{k}} \delta_{\mathbf{G}-\mathbf{G}', \mathbf{G}''} \quad (1.63)$$

ou,

$$\rho(\mathbf{G}' - \mathbf{G}) = \frac{v}{(2\pi)^3} \sum_{\mathbf{k}} w_{\mathbf{k}} \sum_{n, \text{ocup}} f_{i,n} \sum_i c_{i, \mathbf{G}'+\mathbf{k}}^* c_{i, \mathbf{G}+\mathbf{k}} \quad (1.64)$$

Estas são as componentes de Fourier da densidade de carga, uma variável fundamental do sistema para o cálculo de energia total conforme exposto na teoria do funcional da densidade da Sec. (1.1).

O cálculo da energia total pode ser dividido em três termos principais,

$$E_{\text{TOT}} = E_{\text{el-el}} + E_{\text{el-ion}} + E_{\text{ion-ion}} \quad (1.65)$$

sendo que os dois primeiros termos são obtidos através da Hamiltoniana de Kohn-Sham da Eq. (1.6).

O termo de energia $E_{\text{el-ion}}$ da Eq. (1.65) é obtido através do operador potencial $\hat{V}_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ da Eq. (1.7) para um potencial externo qualquer, o qual, através da teoria do pseudopotencial, torna-se o operador de pseudopotencial iônico $\hat{V}_{\text{ion}}^{\text{PS}}(r)$ da Eq. (1.38).

O último termo representa a interação entre os íons, que é uma interação de longo alcance dada pelo primeiro termo da Eq. (1.15).

$$\frac{1}{2} \sum_{I, J, I \neq J} \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|}$$

⁹Um conjunto de pontos $\mathbf{k}$ especiais dados no espaço de Fourier é considerado levando-se em conta que a densidade média de carga em uma região do espaço recíproco (1ª ZB) pode ser bem representada por uma combinação linear da densidade de carga calculada em alguns pontos (*pontos especiais*) desta região, atribuindo um determinado peso para cada ponto.

Para este termo, Ewald [15, 16] desenvolveu um método de rápida convergência baseado na seguinte identidade:

$$\sum_{\mathbf{R}} \frac{1}{|\mathbf{R}_1 + \mathbf{R} - \mathbf{R}_2|} = \frac{2\pi}{\Omega} \sum_{\mathbf{G}} \int_0^\xi e^{\left[-\frac{|\mathbf{G}|^2}{4\rho^2} + i(\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2) \cdot \mathbf{G}\right]} \frac{1}{\rho^3} d\rho + \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sum_{\mathbf{R}} \int_\xi^\infty e^{-|\mathbf{R}_1 + \mathbf{R} - \mathbf{R}_2|^2 \rho^2} d\rho \quad (1.66)$$

onde $\mathbf{R}$ representa os vetores da rede direta, $\mathbf{G}$ os vetores da rede recíproca e Ω o volume da célula unitária. Esta expressão é válida para todo valor positivo de ξ e fornece a energia Coulombiana entre um íon posicionado em $\mathbf{R}_1$ e uma rede de átomos posicionada em $\mathbf{R} - \mathbf{R}_2$. 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 de cada espaço.

O potencial eletrostático médio é nulo e a contribuição da energia Coulombiana da rede de íons, dada pelo sistema para $\mathbf{G} = \mathbf{G}'$, deve ser removida para fornecer a correta energia total da interação íon-íon. Assim temos,

$$\gamma_{\text{Ewald}} = \frac{1}{2} \sum_{I,J, I \neq J} \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} - \frac{1}{2\Omega} \lim_{\mathbf{G} \rightarrow \mathbf{G}'} \frac{4\pi Z_I Z_J}{|\mathbf{G} - \mathbf{G}'|^2} \quad (1.67)$$

sendo γ_{Ewald} a energia Coulombiana obtida pelo método de Ewald e o segundo termo da Eq. (1.67) corrige o valor da energia quando $\mathbf{G} \rightarrow \mathbf{G}'$. Este é um termo divergente e será tratado posteriormente.

Assim, o termo de γ_{Ewald} pode ser escrito sem o termo divergente, utilizando-se a identidade da Eq. (1.66) como

$$\gamma_{\text{Ewald}} = \frac{1}{2} \sum_{I,J, I \neq J} Z_I Z_J \left[\frac{4\pi}{\Omega} \sum_{\mathbf{G} \neq 0} \frac{1}{|\mathbf{G}|^2} \cos[\mathbf{G} \cdot (\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J)] e^{-\left(\frac{\xi^2}{4\xi^2}\right)} - \left(\frac{\pi}{\xi^2 \Omega}\right) + \sum_{\mathbf{R}} \frac{\text{erfc}(\xi |\mathbf{R} + \mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|)}{|\mathbf{R} + \mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} - \frac{2\xi}{\sqrt{\pi}} \delta_{I,J} \right] \quad (1.68)$$

sendo ξ um parâmetro que controla a convergência das somas em $\mathbf{G}$ e $\mathbf{R}$ e $\text{erfc}(x)$ é a função erro complementar.

Para calcular os termos $E_{\text{el-el}}$ e $E_{\text{el-ion}}$ da Eq. (1.65), utilizamos a Hamiltoniana de Kohn-Sham da Eq. (1.6) aplicado às pseudofunções de onda da Eq. (1.16),

$$\langle \phi_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) | \hat{H}_{\text{KS}} | \phi_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \rangle = \epsilon_{i,n}(\mathbf{k}) \quad (1.69)$$

Os termos de $\hat{H}_{\text{KS}}$ podem ser escritos explicitamente no espaço dos momentos,

$$\underbrace{\left(-\frac{1}{2} \hat{\nabla}^2 + \hat{V}_{\text{ion}}^{\text{PS}}(\mathbf{r}) + \hat{V}_{\text{H}}(\mathbf{r}) + \hat{V}_{\text{XC}}(\mathbf{r}) \right)}_{\hat{H}_{\text{KS}}} \phi_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \epsilon_{i,\mathbf{k}} \phi_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (1.70)$$

Podemos calcular separadamente o termo de energia cinética,

$$\langle \phi_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) | -\frac{1}{2} \hat{\nabla}^2 | \phi_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \rangle \quad (1.71)$$

e utilizando a expressão da Eq. (1.16) para a função de onda $\phi_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$, ficamos com,

$$\sum_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'} \int d^3r c_{i,\mathbf{G}'+\mathbf{k}}^* e^{-i(\mathbf{G}'+\mathbf{k})\cdot\mathbf{r}} \frac{(\mathbf{G}+\mathbf{k})^2}{2} c_{i,\mathbf{G}+\mathbf{k}} e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{k})\cdot\mathbf{r}} \quad (1.72)$$

e utilizando a identidade,

$$\int d^3r e^{-i\mathbf{G}'\cdot\mathbf{r}} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} = \delta_{\mathbf{G},\mathbf{G}'}$$

ficamos com,

$$\sum_{\mathbf{G}} \frac{(\mathbf{G}+\mathbf{k})^2}{2} |c_{i,\mathbf{G}+\mathbf{k}}|^2 \delta_{\mathbf{G},\mathbf{G}'} \quad (1.73)$$

Assim a matriz do operador de energia cinética é diagonal no espaço dos momentos e portando de fácil operação neste espaço.

Utilizando os termos potenciais do operador potencial de Kohn-Sham $\hat{V}_{\text{KS}}$ da Eq. (1.7), a matriz da Hamiltoniana de Kohn-Sham aplicada à função de onda $\phi_{i,\mathbf{k}}$, pode ser expressa no espaço dos momentos em termos das componentes de Fourier,

$$\sum_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'} \left[\frac{(\mathbf{G}+\mathbf{k})^2}{2} \delta_{\mathbf{G},\mathbf{G}'} + \underbrace{\hat{V}_{\text{local}}(\mathbf{G}' - \mathbf{G}) + \hat{V}_{\text{semi-local},\ell}(\mathbf{G}' + \mathbf{k}, \mathbf{G} + \mathbf{k})}_{\hat{V}_{\text{ion}}^{\text{PS}}(\mathbf{G}'+\mathbf{k}, \mathbf{G}+\mathbf{k})} + \hat{V}_{\text{H}}(\mathbf{G}' - \mathbf{G}) + \hat{V}_{\text{XC}}(\mathbf{G}' - \mathbf{G}) \right] c_{i,\mathbf{G}+\mathbf{k}} = \epsilon_{i,n}(\mathbf{k}) c_{i,\mathbf{G}+\mathbf{k}} \quad (1.74)$$

Assim, a Hamiltoniana de Kohn-Sham no espaço dos momentos reduz uma equação diferencial de segunda ordem em $\phi_{i,\mathbf{k}}$ no espaço das configurações para uma equação linear nos coeficientes de Fourier $c_{i,\mathbf{G}+\mathbf{k}}$ no espaço dos momentos.

O termo de energia dado pelo pseudopotencial pode ser expresso como:

$$\begin{aligned} E_{\text{ps}} &= \sum_{t,\ell} \int d^3r \phi_{i,\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) \hat{V}_{\text{ion},\ell}^{\text{PS}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_t) \phi_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \\ &= \frac{1}{N_{\text{at}}} \sum_{t,\ell} \sum_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'} c_{i,\mathbf{G}'+\mathbf{k}}^* c_{i,\mathbf{G}+\mathbf{k}} \\ &\times \int d^3r e^{-i(\mathbf{G}'+\mathbf{k})\cdot\mathbf{r}} \hat{V}_{\text{ion},\ell}^{\text{PS}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_t) e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{k})\cdot\mathbf{r}} \end{aligned} \quad (1.75)$$

e fazendo a substituição de variável de $\mathbf{r} \rightarrow (\mathbf{r} + \mathbf{R}_t)$, ficamos com,

$$\begin{aligned}
 E_{\text{ps}} &= \sum_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'} \sum_{\ell} \underbrace{\sum_t \frac{1}{N_{\text{at}}} e^{-i(\mathbf{G}' - \mathbf{G}) \cdot \mathbf{R}_t}}_{S_t(\mathbf{G}' - \mathbf{G})} c_{i, \mathbf{G}' + \mathbf{k}}^* c_{i, \mathbf{G} + \mathbf{k}} \times \\
 &\quad \times \underbrace{\int d^3 r e^{-i(\mathbf{G}' + \mathbf{k}) \cdot \mathbf{r}} \hat{V}_{\text{ion}, \ell}^{\text{PS}}(\mathbf{r}) e^{i(\mathbf{G} + \mathbf{k}) \cdot \mathbf{r}}}_{\hat{V}_{\text{ion}, \ell}^{\text{PS}}(\mathbf{G}' + \mathbf{k}, \mathbf{G} + \mathbf{k})} \\
 &= \sum_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'} \sum_{\ell} S_t(\mathbf{G}' - \mathbf{G}) c_{i, \mathbf{G}' + \mathbf{k}}^* c_{i, \mathbf{G} + \mathbf{k}} \hat{V}_{\text{ion}, \ell}^{\text{PS}}(\mathbf{G}' + \mathbf{k}, \mathbf{G} + \mathbf{k})
 \end{aligned} \tag{1.76}$$

onde o termo $S_t(\mathbf{G}' - \mathbf{G})$ é o fator de estrutura e N_{at} é o número de átomos,

$$S_t(\mathbf{G}' - \mathbf{G}) = \sum_t \frac{1}{N_{\text{at}}} e^{-i(\mathbf{G}' - \mathbf{G}) \cdot \mathbf{R}_t} \tag{1.77}$$

Podemos expressar a energia do termo de pseudopotencial $\hat{V}_{\text{ion}}^{\text{PS}}(\mathbf{G}' + \mathbf{k}, \mathbf{G} + \mathbf{k})$, separadamente em parte local e semi-local,

$$E_{\text{ps}} = \sum_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'} \sum_{\ell} S_t(\mathbf{G}' - \mathbf{G}) c_{i, \mathbf{G}' + \mathbf{k}}^* c_{i, \mathbf{G} + \mathbf{k}} \left[\hat{V}_{\text{local}}(\mathbf{G}' - \mathbf{G}) + \hat{V}_{\text{semi-local}, \ell}(\mathbf{G}' + \mathbf{k}, \mathbf{G} + \mathbf{k}) \right] \tag{1.78}$$

A transformada de Fourier da parte local do pseudopotencial pode ser expressa por,

$$\hat{V}_{\text{local}}(\mathbf{G}' - \mathbf{G}) = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} e^{-i(\mathbf{G}' - \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}} \hat{V}_{\text{local}}(\mathbf{r}) d^3 r \tag{1.79}$$

Para a parte semi-local do pseudopotencial, temos:

$$\hat{V}_{\text{semi-local}, \ell}(\mathbf{G}' + \mathbf{k}, \mathbf{G} + \mathbf{k}) = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} e^{-i(\mathbf{G}' + \mathbf{k}) \cdot \mathbf{r}} \hat{V}_{\text{semi-local}, \ell}(\mathbf{r}) e^{i(\mathbf{G} + \mathbf{k}) \cdot \mathbf{r}} d^3 r \tag{1.80}$$

Substituindo $\mathbf{G} + \mathbf{k} = \mathbf{q}$ e $\mathbf{G}' + \mathbf{k} = \mathbf{q}'$ para simplificação, e utilizando a identidade:

$$e^{i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r})} = 4\pi \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m=-\ell}^{m=\ell} i^{\ell} j_{\ell}(qr) Y_{\ell m}(\hat{\mathbf{q}}) Y_{\ell m}(\hat{\mathbf{q}}') \tag{1.81}$$

onde j_{ℓ} são as funções esféricas de Bessel e $Y_{\ell m}$ os harmônicos esféricos, ficamos com:

$$\hat{V}_{\text{semi-local}, \ell}(\mathbf{q}', \mathbf{q}) = \frac{1}{\Omega} \int_0^{\infty} j_{\ell}(qr) \hat{V}_{\text{semi-local}, \ell}(r) j_{\ell}(q'r) r^2 dr \sum_{m=-\ell}^{\ell} Y_{\ell m}(\hat{\mathbf{q}}) Y_{\ell m}^*(\hat{\mathbf{q}}') \tag{1.82}$$

que é a Eq. (1.40) introduzida inicialmente na Sec. (1.2.3).

Podemos substituir a soma em harmônicos esféricos da Eq. (1.82) utilizando o seguinte teorema de adição dos harmônicos esféricos:

$$\sum_{m=-\ell}^{\ell} Y_{\ell m}(\hat{\mathbf{q}}) Y_{\ell m}^*(\hat{\mathbf{q}}') = \frac{(2\ell+1)}{4\pi} P_{\ell}(\hat{\mathbf{q}} \cdot \hat{\mathbf{q}}') \quad (1.83)$$

sendo P_{ℓ} os polinômios de Legendre para o ângulo formado entre os versores $\hat{\mathbf{q}}$ e $\hat{\mathbf{q}}'$.

Assim, a Eq. (1.82) pode ser expressa como:

$$\hat{V}_{\text{semi-local},\ell}(\mathbf{q}', \mathbf{q}) = \frac{1}{\Omega} \frac{(2\ell+1)}{4\pi} P_{\ell}(\hat{\mathbf{q}} \cdot \hat{\mathbf{q}}') \int_0^{\infty} j_{\ell}(qr) \hat{V}_{\text{semi-local},\ell}(r) j_{\ell}(q'r) r^2 dr \quad (1.84)$$

Realizando a separação do pseudopotencial semi-local proposta por Kleinman e Bylander, conforme descrito na Sec. (1.2.3), o potencial semi-local da Eq. (1.84) pode ser escrito como:

$$\begin{aligned} \hat{V}_{\text{nao-local},\ell}^{\text{KB}}(\mathbf{q}, \mathbf{q}') &= \frac{1}{4\pi\Omega} \frac{(2\ell+1)P_{\ell}(\hat{\mathbf{q}} \cdot \hat{\mathbf{q}}')}{\langle \phi_{\ell m}^{\text{PS}}(r) | \delta \hat{V}_{\ell}(r) | \phi_{\ell m}^{\text{PS}}(r) \rangle} \left[\int_0^{\infty} \phi_{\ell m}^{\text{PS}}(r) \delta \hat{V}_{\ell}(r) j_{\ell}(qr) r^2 dr \right] \times \\ &\times \left[\int_0^{\infty} \phi_{\ell m}^{\text{PS}}(r) \delta \hat{V}_{\ell}(r) j_{\ell}(q'r) r^2 dr \right] \end{aligned} \quad (1.85)$$

que é o mesmo potencial da Eq. (1.49) introduzido na Sec. (1.2.3) mas com a aplicação da identidade da Eq. (1.83) substituindo os harmônicos esféricos pelos polinômios de Legendre.

Podemos encontrar as componentes do espaço de Fourier para os três operadores potenciais restantes na Hamiltoniana da Eq. (1.74).

O potencial de troca e correlação $V_{\text{XC}}(\mathbf{G}' - \mathbf{G})$ pode ser dado por,

$$\hat{V}_{\text{XC}}(\mathbf{G}' - \mathbf{G}) = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d^3r e^{-i(\mathbf{G}' - \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}} \hat{V}_{\text{XC}}(n(\mathbf{r}) + \tilde{n}_{\text{pc}}(\mathbf{r})) \quad , \quad (1.86)$$

onde $\tilde{n}_{\text{pc}}(\mathbf{r})$ é a pseudodensidade do caroço dada pela Eq. (1.33) para a correção do acoplamento entre os elétrons do caroço e de valência como mencionado na Sec. (1.2.2).

A energia de troca e correlação no espaço dos momentos pode ser escrita como:

$$E_{\text{XC}} = \sum_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'} \rho(\mathbf{G}' - \mathbf{G}) \epsilon_{\text{xc}}(\mathbf{G}' - \mathbf{G}) \quad (1.87)$$

Para o potencial de Hartree, utilizaremos a solução da equação de Poisson,

$$\nabla^2 V_{\text{H}}(\mathbf{r}) = -4\pi\rho(\mathbf{r}) \quad (1.88)$$

e com a transformada de Fourier, obtemos,

$$\hat{V}_H(\mathbf{G}' - \mathbf{G}) = \frac{4\pi\rho(\mathbf{G}' - \mathbf{G})}{(\mathbf{G}' - \mathbf{G})^2} \quad (1.89)$$

sendo a densidade de carga $\rho(\mathbf{G}' - \mathbf{G})$ definida pela Eq. (1.64).

A energia fornecida pelo potencial de Hartree pode ser obtida pela expressão,

$$E_H = \frac{\Omega}{2} \sum_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'} \hat{V}_H(\mathbf{G}' - \mathbf{G}) \rho(\mathbf{G}' - \mathbf{G}) = \frac{\Omega}{2} \sum_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'} \frac{4\pi[\rho(\mathbf{G}' - \mathbf{G})]^2}{(\mathbf{G}' - \mathbf{G})^2} \quad (1.90)$$

Assim como a soma de Ewald para a energia íon-íon, a energia de Hartree também diverge quando $\mathbf{G} \rightarrow \mathbf{G}'$ e este termo pode ser eliminado da soma da Eq. (1.90) para ser tratado posteriormente,

$$E_H = \frac{\Omega}{2} \sum_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'} \frac{4\pi[\rho(\mathbf{G}' - \mathbf{G})]^2}{(\mathbf{G}' - \mathbf{G})^2} - \lim_{\mathbf{G} \rightarrow \mathbf{G}'} \left[\frac{\Omega}{2} \frac{4\pi[\rho(\mathbf{G}' - \mathbf{G})]^2}{(\mathbf{G}' - \mathbf{G})^2} \right] \quad (1.91)$$

Para o termo local $\hat{V}_{\text{local}}(r)$ do pseudopotencial, existe uma dependência somente em r , representando a parte de longo alcance do pseudopotencial que a grandes distâncias pode ser aproximada como sendo inversamente proporcional a r ,

$$V_{\text{local}}(r) \approx \frac{Z_v}{r}$$

sendo Z_v a valência do átomo.

As componentes de Fourier do pseudopotencial local são dadas por,

$$\hat{V}_{\text{local}}(\mathbf{G}' - \mathbf{G}) = -\frac{1}{\Omega} \frac{4\pi Z_v}{(\mathbf{G}' - \mathbf{G})^2} \quad (1.92)$$

e a energia para este termo é dada por:

$$E_{\text{local}}^{\text{ps}} = \Omega \sum_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'} \hat{V}_{\text{local}}(\mathbf{G}' - \mathbf{G}) \rho(\mathbf{G}' - \mathbf{G}) = - \sum_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'} \frac{4\pi Z_v}{(\mathbf{G}' - \mathbf{G})^2} \rho(\mathbf{G}' - \mathbf{G}) \quad (1.93)$$

Esta energia também diverge quando $\mathbf{G} \rightarrow \mathbf{G}'$ da mesma forma que a energia de Hartree e o termo de Ewald.

Para evitar a divergência deste termo, podemos expandir o potencial $\hat{V}_{\text{local}}(\mathbf{G}' - \mathbf{G})$ para pequenos valores de $|\mathbf{G}' - \mathbf{G}|$ ou seja, quando $\mathbf{G} \rightarrow \mathbf{G}'$.

$$\hat{V}_{\text{local}}(\mathbf{G}' - \mathbf{G}) = -\frac{1}{\Omega} \frac{4\pi Z_v}{(\mathbf{G}' - \mathbf{G})^2} + \alpha + \text{termos de maior ordem em } \mathbf{G} \quad (1.94)$$

Podemos definir o valor de α , invertendo a Eq. (1.94) o qual representa uma medida da repulsividade do potencial.

$$\alpha \equiv \lim_{\mathbf{G} \rightarrow \mathbf{G}'} \left[\hat{V}_{\text{local}}(\mathbf{G}' - \mathbf{G}) + \frac{1}{\Omega} \frac{4\pi Z_v}{(\mathbf{G}' - \mathbf{G})^2} \right] \frac{1}{\Omega} \quad (1.95)$$

Para calcular a energia fornecida pelos três termos divergentes, $\hat{V}_{\text{H}}$, $\hat{V}_{\text{local}}$ e o termo da soma de Ewald, que divergem quando $\mathbf{G} \rightarrow \mathbf{G}'$, podemos expandir a densidade de carga $\rho(\mathbf{G}' - \mathbf{G})$ para pequenos valores de $|\mathbf{G}' - \mathbf{G}|$:

$$\rho(\mathbf{G}' - \mathbf{G}) = \frac{Z_v}{\Omega} + \beta (\mathbf{G}' - \mathbf{G})^2 + \text{termos de maior ordem em } \mathbf{G} \quad (1.96)$$

Assim, somando todos os três termos divergentes ficamos com:

$$\begin{aligned} & \lim_{\mathbf{G} \rightarrow \mathbf{G}'} \Omega \left[\frac{1}{2} \hat{V}_{\text{H}}(\mathbf{G}' - \mathbf{G}) \rho(\mathbf{G}' - \mathbf{G}) + \hat{V}_{\text{local}}(\mathbf{G}' - \mathbf{G}) \rho(\mathbf{G}' - \mathbf{G}) + \frac{1}{2} \frac{4\pi Z_v^2}{(\mathbf{G}' - \mathbf{G})^2} \left(\frac{1}{\Omega} \right)^2 \right] = \\ & = \lim_{\mathbf{G} \rightarrow \mathbf{G}'} \left[\frac{\Omega}{2} \frac{4\pi}{(\mathbf{G}' - \mathbf{G})^2} \left(\frac{Z_v}{\Omega} + \beta (\mathbf{G}' - \mathbf{G})^2 \right)^2 + \right. \\ & \quad \left. + \Omega \left(-\frac{1}{\Omega} \frac{4\pi Z_v}{(\mathbf{G}' - \mathbf{G})^2} + \alpha \right) \left(\frac{Z_v}{\Omega} + \beta (\mathbf{G}' - \mathbf{G})^2 \right) + \frac{1}{2} \frac{4\pi Z_v^2}{(\mathbf{G}' - \mathbf{G})^2} \frac{1}{\Omega} \right] = \alpha Z_v \end{aligned} \quad (1.97)$$

Os termos no numerador com $\beta(\mathbf{G}' - \mathbf{G})^2$ vão a zero quando o limite é aplicado e os termos com $(\mathbf{G}' - \mathbf{G})^2$ no denominador cancelam-se mutuamente, restando apenas αZ_v para a soma dos termos divergentes quando $\mathbf{G} \rightarrow \mathbf{G}'$.

Com este resultado para os termos divergentes, podemos retirar estes termos da equação de energia total fazendo a somatória para $\mathbf{G} \neq \mathbf{G}'$ e escolhendo $\mathbf{G}' = 0$. Assim, acrescentamos ao final da equação de energia total, além do termo γ_{Ewald} da Eq. (1.68), o resultado αZ_v que é o valor resultante para a soma dos três termos divergentes:

$$\begin{aligned} E_{\text{total}} = & \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{G}} (\mathbf{G} + \mathbf{k})^2 |c_{i, \mathbf{G} + \mathbf{k}}|^2}_{E_{\text{cin}}^0} + \underbrace{\frac{1}{\Omega} \sum_{\mathbf{G} \neq 0} \frac{4\pi Z_v}{|\mathbf{G}|^2} \rho(\mathbf{G})}_{E_{\text{local}}^{\text{PS}}} \\ & + \underbrace{\sum_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'} S_t(\mathbf{G}' - \mathbf{G}) c_{i, \mathbf{G}' + \mathbf{k}}^* c_{i, \mathbf{G} + \mathbf{k}} \hat{V}_{\text{semi-local}, \ell}(\mathbf{G}' + \mathbf{k}, \mathbf{G} + \mathbf{k})}_{E_{\text{semi-local}}^{\text{PS}}} \\ & + \underbrace{\frac{\Omega}{2} \sum_{\mathbf{G} \neq 0} \frac{4\pi (\rho(\mathbf{G}))^2}{|\mathbf{G}|^2}}_{E_{\text{H}}} + \underbrace{\sum_{\mathbf{G}} \rho(\mathbf{G}) \epsilon_{\text{xc}}(\mathbf{G})}_{E_{\text{XC}}} + \gamma_{\text{Ewald}} + \alpha Z_v \end{aligned} \quad (1.98)$$

sendo o termo γ_{Ewald} , dado pela Eq. (1.68).

A Hamiltoniana de Kohn-Sham é o operador de energia para partícula única que inclui no potencial efetivo de Kohn-Sham $\hat{V}_{\text{KS}}$ todos os efeitos da energia de Hartree, efeitos de troca e correlação e do pseudopotencial. A soma de todos os autovalores de Kohn-Sham não representa a energia total exata do sistema referente a estes termos porque ela inclui mais de uma vez os efeitos de energia de Hartree $E_{\text{H}}[n(\mathbf{r})]$ e energia de troca e correlação $E_{\text{XC}}[n(\mathbf{r})]$. Estes autovalores não são as energias para cada estado eletrônico como partícula única, porém esta soma pode ser utilizada para simplificar a obtenção da equação de energia total como realizado por Ihm, Zunger e Cohen [38].

$$E_{\text{total}} = \sum_{n,\mathbf{k}}^{\text{ocup}} \epsilon_n(\mathbf{k}) - \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{G} \neq 0} \frac{4\pi}{|\mathbf{G}|^2} |\rho(\mathbf{G})|^2 + \sum_{\mathbf{G}} \rho(\mathbf{G}) [\epsilon_{xc}(\mathbf{G}) - V_{\text{XC}}(\mathbf{G})] + \gamma_{\text{Ewald}} + Z_v \alpha \quad (1.99)$$

O segundo termo representa a correção para a energia de Hartree devido à sobrecontagem deste potencial incluído na soma dos autovalores de energia $\epsilon_n(\mathbf{k})$ e o termo envolvendo $\epsilon_{xc}(\mathbf{G})$ representa a correção devido ao mesmo efeito de sobrecontagem para a energia de troca e correlação. A contribuição do pseudopotencial não aparece explicitamente na Eq. (1.99) pois ela está incluída na soma dos autovalores $\epsilon_n(\mathbf{k})$ e da densidade de carga $\rho(\mathbf{G})$. O termo γ_{Ewald} é dado pela Eq. (1.68) e fornece a energia íon-íon excluindo-se a divergência, e o termo $Z_v \alpha$ é o termo resultante para a soma dos termos divergentes do potencial de Hartree, termo local do pseudopotencial e termo da soma de Ewald.

1.4 A otimização da geometria atômica

O método de otimização da geometria atômica busca encontrar uma posição ótima para os núcleos de forma a minimizar as forças interatômicas e a energia total do sistema. Em geral, estes métodos utilizam uma aproximação onde os elétrons respondem instantaneamente ao movimento dos núcleos, reduzindo o problema à busca de funções de onda que minimizem a energia do sistema para uma dada configuração congelada dos núcleos. Esta aproximação é denominada adiabática ou de Born-Oppenheimer.

As forças agindo sobre o núcleo atômico são calculadas utilizando o teorema de Hellmann-Feynman que será descrito na Sec. (1.4.5) e, a partir das forças, integra-se as equações de movimento do núcleo utilizando o algoritmo de Verlet que será descrito na Sec. (1.4.4). Otimiza-se a geometria do sistema movendo-se os átomos

por um método iterativo, baseado nas forças sobre eles, conforme será descrito na Sec. (1.4.3). Os núcleos são movidos na direção das forças e, a partir de uma nova posição congelada dos núcleos, uma nova densidade de carga autoconsistente que minimize o funcional energia deve ser obtida através do método *steepest descent*, que será descrito na Sec. (1.4.2).

1.4.1 A dinâmica da equação de Kohn-Sham

Alguns esquemas de minimização das forças interatômicas e energia total realizam a diagonalização da Hamiltoniana de Kohn-Sham para obter as autofunções de onda e autovalores do sistema de forma autoconsistente para cada geometria atômica. A densidade de carga é obtida através das autofunções e utilizada para construir um novo potencial efetivo de Kohn-Sham $\hat{V}_{KS}$ que é inserido na Hamiltoniana e o ciclo é repetido com futuras diagonalizações. Este método pode tornar-se impraticável computacionalmente para sistemas com um grande número de ondas planas na expansão da função de onda, onde as técnicas computacionais de diagonalização de matrizes podem consumir muito tempo e área de armazenamento.

Uma nova técnica surgiu, substituindo as sucessivas diagonalizações da Hamiltoniana de Kohn-Sham por uma dinâmica fictícia para os elétrons, mais especificamente, para os coeficientes das funções de onda que obedecem a uma equação de movimento fictícia. Esta equação de movimento é então resolvida iterativamente para a obtenção dos futuros coeficientes das novas função de onda que devem ser orto-normalizadas. Esta sequência é repetida até que a minimização da energia tenha sido alcançada.

Considere a derivada no tempo das pseudofunções de onda da Eq. (1.16) como uma velocidade fictícia para as pseudofunções de onda:

$$\frac{d}{d\tau}\phi_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}, \frac{1}{2}|\mathbf{G}+\mathbf{k}|^2 \leq E_{cut}} \frac{d}{d\tau}c_{i,\mathbf{G}+\mathbf{k}} e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{k})\cdot\mathbf{r}} \quad (1.100)$$

ou seja,

$$\dot{\phi}_{i,\mathbf{k}}^{(\tau)}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}, \frac{1}{2}|\mathbf{G}+\mathbf{k}|^2 \leq E_{cut}} \dot{c}_{i,\mathbf{G}+\mathbf{k}}^{(\tau)} e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{k})\cdot\mathbf{r}} \quad (1.101)$$

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

Podemos também definir uma Lagrangeana para o sistema eletrônico como sendo,

$$L = \sum_i \mu \langle \dot{\phi}_{i,\mathbf{k}} | \dot{\phi}_{i,\mathbf{k}} \rangle - E[n] \quad (1.102)$$

sendo $\dot{\phi}_{i,\mathbf{k}}$ a derivada da pseudofunção de onda no tempo fictício τ , μ a massa fictícia do elétron e $E[n]$ o funcional energia de Kohn-Sham.

Os números de ocupação dos estados, f_i , são determinados pela distribuição de Fermi,

$$f_i = 2 \frac{1}{e^{\frac{\epsilon_i - \mu_f}{k_B T_{el}}} + 1}, \quad (1.103)$$

e a energia de Fermi μ_f é definida pelo número de elétrons $N_{el} = \sum_{\alpha} f_{\alpha}$, sendo T_{el} , a temperatura.

É conveniente utilizar uma temperatura artificialmente alta (ex. $k_B T_{el} = 0.1$ eV), desde que uma larga ocupação melhora a estabilidade e a velocidade de convergência do cálculo. Entretanto, como mencionado na Ref. [42], isto corresponde a uma minimização do funcional de energia livre $F[n] = E[n] - T_{el} S_{el}$ com a entropia,

$$S_{el} = \sum_{\alpha} (f_{\alpha} \ln f_{\alpha} + (1 - f_{\alpha}) \ln(1 - f_{\alpha}))$$

em vez da energia total $E[n]$. Para obter a energia total a $T_{el} = 0$ K, pode-se utilizar que $E_0 = E[n] - \frac{1}{2} T_{el} S_{el}$ fornece a energia total a $T_{el} = 0$ K até $O(T_{el}^3)$ [43, 44]. Entretanto para valores típicos de $k_B T_{el}$ os desvios são pequenos e as forças sobre os núcleos permanecem precisas [45].

Assim, o termo de energia cinética de uma Lagrangeana clássica será dado pelo primeiro termo do lado direito da Eq. (1.102) e o funcional energia de Kohn-Sham representa o termo potencial de uma Lagrangeana clássica.

Os vínculos de ortogonalidade das funções de onda devem ser estabelecidos por:

$$\sigma_{ij} = \int \phi_{i,\mathbf{k}}^*(r) \phi_{j,\mathbf{k}}(r) d^3r - \delta_{ij} = \sum_{\mathbf{G}} c_{i,\mathbf{G}+\mathbf{k}}^* c_{j,\mathbf{G}+\mathbf{k}} - \delta_{ij} = 0 \quad (1.104)$$

Através do método dos multiplicadores de Lagrange, estes vínculos podem ser incorporados à Lagrangeana do movimento da Eq. (1.102) ficando como,

$$L = \sum_i \mu \langle \dot{\phi}_{i,\mathbf{k}} | \dot{\phi}_{i,\mathbf{k}} \rangle - E[n] + \sum_{i,j} \Lambda_{i,j} \underbrace{\left[\int \phi_{i,\mathbf{k}}^*(r) \phi_{j,\mathbf{k}}(r) d^3r - \delta_{ij} \right]}_{\sigma_{ij}} \quad (1.105)$$

Os multiplicadores de Lagrange asseguram que a função de onda permaneça normalizada e que para $i \neq j$ ela permaneça orto-normal. Estes vínculos estabelecem forças sobre os coeficientes das funções de onda e as equações de movimento para

que os estados eletrônicos possam ser obtidos através das equações de movimento de Lagrange,

$$\frac{d}{d\tau} \left[\frac{\partial L}{\partial \dot{\phi}_{i,\mathbf{k}}^*} \right] = \frac{\partial L}{\partial \phi_{i,\mathbf{k}}^*} \quad (1.106)$$

que, em conjunto com a Lagrangeana da Eq. (1.105), fornecem as equações de movimento do sistema:

$$\mu \ddot{\phi}_{i,\mathbf{k}} = -\frac{\partial E}{\partial \phi_{i,\mathbf{k}}^*} + \sum_j \Lambda_{i,j} \phi_{j,\mathbf{k}} = -\hat{H}_{\text{KS}} \phi_{i,\mathbf{k}} + \sum_j \Lambda_{i,j} \phi_{j,\mathbf{k}} \quad (1.107)$$

Podemos observar que o operador Hamiltoniano da Eq. (1.107) aplicado à função de onda $\phi_{i,\mathbf{k}}$ é o operador gradiente do funcional energia de Kohn-Sham com respeito à função de onda $\phi_{i,\mathbf{k}}^*$.

1.4.2 O método *steepest descent*

Quando a Hamiltoniana do sistema muda de iteração para iteração em função da mudança do potencial, algumas instabilidades poderão ocorrer para minimizar o funcional energia de Kohn-Sham devido à procura indireta da Hamiltoniana de Kohn-Sham autoconsistente. Como, normalmente, o funcional da 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 de energia como por exemplo o método *steepest descent* [46].

O método *steepest descent* pode localizar o mínimo de uma função $f(\mathbf{r})$, sendo $\mathbf{r}$ um vetor no espaço multidimensional e assumindo-se que $f(\mathbf{r})$ possua um único mínimo. Se a função $f(\mathbf{r})$ possui vários mínimos, este método permite apenas localizar o mínimo local em uma superfície de potencial onde resida o ponto inicial da amostragem.

Na ausência de qualquer informação sobre a função $f(\mathbf{r})$, a direção ótima para mover, a qual minimiza a função partindo de um ponto $\mathbf{r}_i$, pode ser dada pelo negativo de um operador gradiente $\mathbf{G}$ agindo sobre o vetor $\mathbf{r}_i$.

$$\mathbf{d} = -\mathbf{G} \mathbf{r}_i \quad (1.108)$$

Assim, como visto pela Eq. (1.107), o operador gradiente do funcional energia de Kohn-Sham é dado pelo operador Hamiltoniano de Kohn-Sham aplicado à função de

onda. Com isto, a direção do esquema *steepest descent* que aponta para o mínimo de energia total é dada por:

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{G} + \mathbf{k} | \hat{H}_{\text{KS}} | \phi_{i,\mathbf{k}} \rangle &= \langle \mathbf{G} + \mathbf{k} | -\frac{1}{2} \hat{\nabla}^2 | \phi_{i,\mathbf{k}} \rangle \\ &+ \langle \mathbf{G} + \mathbf{k} | \underbrace{\hat{V}_{\text{H}} + \hat{V}_{\text{local}} + \hat{V}_{\text{XC}}}_{\hat{V}_{\text{LOC}}} | \phi_{i,\mathbf{k}} \rangle \\ &+ \langle \mathbf{G} + \mathbf{k} | \hat{V}_{\text{nao-local}} | \phi_{i,\mathbf{k}} \rangle . \end{aligned} \quad (1.109)$$

A direção *steepest descent* é calculada muito eficientemente, evitando produtos de matrizes, calculando $\langle \mathbf{G} + \mathbf{k} | -\frac{1}{2} \hat{\nabla}^2 | \phi_{i,\mathbf{k}} \rangle$ na representação do espaço dos momentos e $\langle \mathbf{G} + \mathbf{k} | \hat{V}_{\text{LOC}} | \phi_{i,\mathbf{k}} \rangle$ no espaço das configurações onde $\frac{1}{2} \hat{\nabla}^2$ e $\hat{V}_{\text{local}}$ são diagonais, fornecendo um custo para estas duas expressões da ordem de $O(N \log_2 N)$ operações por estado e ponto $\mathbf{k}$ da Zona de Brillouin [9].

Após cada passo de iteração, a função de onda $\{|\phi_{i,\mathbf{k}}\rangle\}$ deve ser orto-normalizada pelo esquema de orto-normalização de Gram-Schmidt, o qual projeta a soma de Bloch sobre a base de ondas planas para obter a função $\{|\tilde{\phi}_{i,\mathbf{k}}\rangle\}$ orto-normalizada.

$$|\tilde{\phi}_{i,\mathbf{k}}\rangle = \sum_{\substack{\mathbf{G} \\ E_{\text{cut}}^{\text{init}} \leq \frac{1}{2} |\mathbf{G} + \mathbf{k}|^2 \leq E_{\text{cut}}}} \langle \mathbf{G} + \mathbf{k} | \phi_{i,\mathbf{k}} \rangle | \mathbf{G} + \mathbf{k} \rangle \quad (1.110)$$

1.4.3 A dinâmica da movimentação dos núcleos

Considera-se que o movimento dos núcleos seja governado pelas equações de movimento de Newton, obtendo com isto um desacoplamento entre as coordenadas dos coeficientes das funções de onda e as coordenadas dos núcleos,

$$M_J \frac{d^2}{dt^2} \mathbf{R}_J = - \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_J} E_0(\{\mathbf{R}_J\}) \quad (1.111)$$

a qual relaciona a posição dos íons e as forças agindo sobre eles, sendo M_J e $\mathbf{R}_J$ as massas e coordenadas dos núcleos atômicos respectivamente.

O cristal infinito é representado pela repetição de uma super célula periódica que contém a posição geométrica dos núcleos. Assim, as coordenadas $\mathbf{R}_J$ de um núcleo ou de sua imagem periódica são dadas por,

$$\mathbf{R}_J = \tau_{I_s, I_a} + \mathbf{R} \quad \text{com} \quad J = \{I_s, I_a, \mathbf{R}\} , \quad (1.112)$$

onde o índice I_s é para a espécie de um núcleo, o índice I_a é para um determinado

átomo, ¹⁰ e o vetor $\mathbf{R}$ aponta para a origem da célula ou sua imagem.

A soma dos vetores τ_{I_s, I_a} ao vetor $\mathbf{R}$ determina portanto a posição de cada átomo em todo o cristal.

Para a otimização da geometria atômica, um método eficiente e numericamente estável utiliza a dinâmica de Newton para os núcleos que, começando de uma configuração inicial, são movidos segundo o seguinte esquema iterativo:

$$\tau^{(n_{it}+1)} = (1 + \lambda)\tau^{(n_{it})} - \lambda\tau^{(n_{it}-1)} + \mu \mathbf{F}(\{\tau^{(n_{it})}\}) \quad (1.113)$$

sendo λ um parâmetro de mistura entre o vetor atual $\tau^{(n_{it})}$ com o vetor da iteração anterior $\tau^{(n_{it}-1)}$ e μ é um parâmetro de massa que utiliza a força $\mathbf{F}$ sobre o núcleo ¹¹ para encontrar o vetor $\tau^{(n_{it}+1)}$ para a próxima posição do núcleo.

Os parâmetros λ e μ determinam se o núcleo perde a sua energia potencial inicial vagarosamente em um movimento oscilatório ou se ele se move direto para uma posição próxima a um mínimo local.¹² Se o núcleo está longe da posição onde a energia é mínima e a força resultante agindo sobre ele é grande, o parâmetro μ deve ser pequeno de forma a permitir que o núcleo se mova diretamente para uma posição próxima ao ponto de mínimo. À medida que o núcleo se aproxima da posição de energia mínima, a força sobre ele diminui e o parâmetro μ deve ser aumentado para que ainda exista uma contribuição da força na movimentação do núcleo em direção ao mínimo. Nesta situação, o parâmetro λ deve aumentar a contribuição da posição anterior para a obtenção da nova posição fazendo com que o núcleo siga uma trajetória oscilatória amortecida em torno do ponto de mínimo.

Após a movimentação dos átomos que estão livres para a movimentação, as funções de onda devem ser iteradas até a autoconsistência que minimize o funcional energia de Kohn-Sham como visto na Sec. (1.4.1) e na Sec. (1.4.2).

Em uma aproximação diferente, uma outra Lagrangeana pode ser definida para o sistema, incluindo além do grau de liberdade eletrônico juntamente com o grau de liberdade dos núcleos, um termo que fornece um grau de liberdade para a variação

¹⁰Neste caso, o índice I_a representa o próprio núcleo. Os índices I_s e I_a serão omitidos durante as próximas referências aos vetores τ_{I_s, I_a} e às variáveis λ , μ e forças $\mathbf{F}$ por efeito de simplificação de notação.

¹¹As forças sobre o núcleo são calculadas com base no teorema proposto por Hellmann-Feynman exposto na Sec. (1.4.5).

¹²Podemos manter alguns átomos do sistema fixos como por exemplo átomos que estão em uma região estável do cristal, longe de defeitos ou superfície, permitindo a relaxação somente de átomos que estejam próximos a regiões de interesse como por exemplo átomos adsorvidos na superfície do cristal e algumas camadas abaixo da superfície, evitando o cálculo desnecessário da força $\mathbf{F}$ sobre átomos que pertencem a uma região não perturbada.

do volume da célula periódica.

$$L = \sum_i \mu \langle \dot{\phi}_{i,k} | \dot{\phi}_{i,k} \rangle + \sum_J M_J \dot{\mathbf{R}}_J^2 + \sum_v \frac{1}{2} \beta \dot{\alpha}_v^2 - E[\phi_{i,k}, \mathbf{R}_J, \alpha_v] \quad (1.114)$$

A Lagrangeana da Eq. (1.114) é usualmente referida como Lagrangeana de Car-Parrinello [9] sendo β a massa fictícia associada à dinâmica das coordenadas que definem o volume da célula unitária permitindo uma maior minimização do sistema devido à possibilidade da variação do volume da célula simultaneamente.

1.4.4 O algoritmo de Verlet

Um método para integrar as equações de movimento dos núcleos pode também ser realizado utilizando o algoritmo de Verlet [47] dado por,

$$\tau(t + \Delta t_{\text{nuc}}) = 2\tau(t) - \tau(t - \Delta t_{\text{nuc}}) + (\Delta t_{\text{nuc}})^2 \frac{\mathbf{F}(\{\tau(t)\})}{M} \quad (1.115)$$

onde M é a massa do núcleo e Δt_{nuc} é o passo de tempo para integração.

1.4.5 As forças de Hellmann-Feynman

A força $\mathbf{F}_J$ sobre o íon J é dada pelo gradiente negativo da energia total do sistema com relação à posição do íon:

$$\mathbf{F}_J = - \frac{dE}{d\mathbf{R}_J} \quad (1.116)$$

O estado fundamental dos elétrons deve ser calculado iterativamente antes que as forças possam ser calculadas, pois a mudança nas funções de onda contribui claramente para a força sobre o íon, conforme visto na expansão da Eq. (1.116):

$$\mathbf{F}_J = - \frac{\partial E}{\partial \mathbf{R}_J} - \sum_i \frac{\partial E}{\partial \phi_{i,k}} \frac{d\phi_{i,k}}{d\mathbf{R}_J} - \sum_i \frac{\partial E}{\partial \phi_{i,k}^*} \frac{d\phi_{i,k}^*}{d\mathbf{R}_J} \quad (1.117)$$

Desde que $\frac{\partial E}{\partial \phi_{i,k}^*}$ seja exatamente $\hat{H}_{\text{KS}} \phi_{i,k}$, os dois últimos termos da Eq. (1.117) podem ser escritos como:

$$\sum_i \left\langle \frac{d\phi_{i,k}}{d\mathbf{R}_J} \middle| \hat{H}_{\text{KS}} \phi_{i,k} \right\rangle + \left\langle \phi_{i,k} \hat{H}_{\text{KS}} \middle| \frac{d\phi_{i,k}}{d\mathbf{R}_J} \right\rangle \quad (1.118)$$

Assim, se $\phi_{i,k}$ for um autoestado da Hamiltoniana, $\hat{H}_{KS} \phi_{i,k} = \epsilon_i \phi_{i,k}$, a Eq. (1.118) torna-se:

$$\sum_i \left\langle \frac{d\phi_{i,k}}{d\mathbf{R}_J} \middle| \epsilon_i \phi_{i,k} \right\rangle + \sum_i \left\langle \phi_{i,k} \middle| \epsilon_i \frac{d\phi_{i,k}}{d\mathbf{R}_J} \right\rangle = \sum_i \epsilon_i \frac{d}{d\mathbf{R}_J} \langle \phi_{i,k} | \phi_{i,k} \rangle = 0 \quad (1.119)$$

desde que $\langle \phi_{i,k} | \phi_{i,k} \rangle$ seja uma constante por normalização.

O que mostra que a real força física dada sobre o núcleo será obtida pelo gradiente da energia total, somente quando as funções de onda forem um autoestado exato da Hamiltoniana, e este resultado é comumente referido como teorema de Hellmann-Feynman.

Pode-se conseguir uma grande diminuição do esforço computacional de todo o cálculo, calculando-se as forças somente quando as funções de onda estiverem próximas à superfície de Born-Oppenheimer.

Uma vez que as funções de onda atingiram a superfície de Born-Oppenheimer e tornaram-se autoestados exatos da Hamiltoniana, as forças sobre os núcleos podem ser obtidas pelo gradiente da energia em relação unicamente às posições atômicas conforme a Eq. (1.116).

A força F_J possui duas componentes conforme mostrado por Hellmann [48] e Feynman [49]. Uma é devido à contribuição das posições dos núcleos dada pelo gradiente da energia $E_{ion-ion}$ e a outra é devido ao pseudopotencial onde o fator de forma possui uma dependência em R_J . Assim, o cálculo da força pode ser obtido por:

$$F_J = -\nabla_{R_J} E_{ion-ion} - \nabla_{R_J} E_{ps} = F_{J,ion} - F_{J,ps} \quad (1.120)$$

e, utilizando a Eq. (1.66) e a Eq. (1.68), a força $F_{J,ion}$ é dada por:

$$F_{J,ion} = \frac{1}{2} \sum_{I,J,I \neq J} Z_I Z_J \left[\frac{4\pi}{\Omega} \sum_{\mathbf{G} \neq 0} \frac{\mathbf{G}}{|\mathbf{G}|^2} \sin[\mathbf{G} \cdot (\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J)] e^{-\left(\frac{G^2}{4\xi^2}\right)} + \sum_{\mathbf{R}} \frac{(\mathbf{R} + \mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J) \operatorname{erfc}(\xi |\mathbf{R} + \mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|)}{|\mathbf{R} + \mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|^3} \right] \quad (1.121)$$

e utilizando a Eq. (1.78) a força $F_{J,ps}$ pode ser dada por:

$$F_{J,ps} = \sum_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'} \sum_{\ell} i (\mathbf{G}' - \mathbf{G}) S_J(\mathbf{G}' - \mathbf{G}) c_{i, \mathbf{G}'+\mathbf{k}}^* c_{i, \mathbf{G}+\mathbf{k}} \times \left[\hat{V}_{local}(\mathbf{G}' - \mathbf{G}) + \hat{V}_{semi-local, \ell}(\mathbf{G}' + \mathbf{k}, \mathbf{G} + \mathbf{k}) \right] \quad (1.122)$$

uma vez que somente o fator de forma $S_J(\mathbf{G}' - \mathbf{G})$ possui uma dependência em R_J .

Capítulo 2

As superfícies livres de silício e com cloro adsorvido no plano (001).

Neste capítulo apresentamos os resultados referentes às superfícies estudadas no plano (001), sempre partindo de uma superfície livre de cristal de silício puro sobre a qual é adsorvida uma camada de átomos de cloro.

Os cálculos foram realizados para o plano (001) com reconstruções (2x1) e (4x2), e adsorção de cloro atômico e molecular sobre as superfícies. Para as superfícies estudadas, foram obtidas as configurações atômicas finais de menor energia, as estruturas eletrônicas, e foram analisados alguns estados eletrônicos originários da adsorção de átomos de cloro na superfície.

2.1 A superfície do Si(001)-(2x1)

Nesta seção, apresentaremos resultados para o cálculo da superfície livre do silício construída normalmente à direção [001] e com reconstrução (2x1), Si(001)-(2x1). A geometria atômica da superfície e a estrutura eletrônica com estados de superfície são apresentados.

2.1.1 A geometria atômica da superfície.

Devido à facilidade de clivagem do cristal de Si em planos paralelos ao plano

(111), a superfície Si(111) foi inicialmente muito estudada e utilizada na fabricação de dispositivos semicondutores. Depois da superfície Si(111), talvez a superfície Si(001) tenha sido a mais largamente estudada de todas as superfícies semicondutoras, pois com o aparecimento de novas técnicas e processos experimentais de obtenção do cristal de Si, a superfície Si(001)-(2x1), podendo ser obtida por processo térmico (*annealing*), tem sido cada vez mais utilizada para a construção de dispositivos eletrônicos.

Muito trabalho tem sido dedicado ao estudo da superfície com reconstrução (2x1) e à investigação dos dímeros de superfície que reduzem as ligações insaturadas da superfície de quatro para duas fornecendo uma redução da energia livre da ordem de 1 eV [51]. A sua distância de ligação tem sido experimentalmente determinada em um intervalo entre 2,54 Å e 2,35 Å. A estrutura eletrônica da superfície é encontrada como sendo semicondutora em cálculos LDA para modelos teóricos onde os dímeros de superfície são inclinados entre 16° e 19° em relação ao plano (001) da superfície. Para estes mesmos cálculos, utilizando-se modelos onde os dímeros são mantidos horizontais à superfície, observa-se uma característica metálica para a estrutura eletrônica, resultado este, contrário ao observado experimentalmente. A diferença de energia entre os dois modelos é cerca de 0,14 eV por dímero e mais alta para a geometria envolvendo dímeros simétricos orientados horizontalmente à superfície [3, 53].

A inclinação dos dímeros em relação à superfície tem sido encontrada por alguns trabalhos experimentais envolvendo diferentes métodos de pesquisa como fotoemissão [54], espalhamento de íons [55, 56], espectroscopia eletrônica [57] e experiências de LEED [58, 59] (*Low-Energy Electron Diffraction*), enquanto outros trabalhos envolvendo também experiências com LEED [60], e medidas de ARPES (*angle-resolved photoelectron spectroscopy*) [61], indicaram a presença de dímeros simétricos. O mais recente resultado LEED [62] aponta dímeros inclinados.

A Fig. (2.1-a) fornece uma vista superior da superfície livre com detalhe da reconstrução (2x1) e a Fig. (2.1-b) fornece uma vista lateral desta superfície com destaque para o dímero com distância de ligação D e ângulo de inclinação θ .

A Tab. (2.1) apresenta uma comparação de nossos resultados com outros dois resultados teóricos. O cálculo da Ref. [53] é um cálculo de aproximação LDA no esquema de Ceperley-Alder [12] e pseudopotenciais *ab-initio* de Gonze, Stumpf e Scheffler [13] e método de funções de Green com orbitais Gaussianos localizados [64] para resolver as equações de Kohn-Sham. O segundo cálculo apresentado na Tab. (2.1) também utiliza aproximação LDA no esquema de Ceperley-Alder e pseudopotenciais *ab-initio* no esquema de Bachelet-Hamann-Schlüter [19] com um conjunto de ondas planas com técnica de gradiente conjugado [65] para resolver as equações de Kohn-Sham. A Ref. [62] mencionada na Tab. (2.1) é um recente trabalho experimental

Figura 2.1: A superfície livre para Si(001)-(2x1). a) Vista superior. b) Vista lateral.

Figura 2.2: A superfície livre para Si(001)-(4x2). a) Vista superior. b) Vista lateral. c) Um dímero isolado com o detalhe dos parâmetros D e θ .

	D (Å)	$\theta(^{\circ})$
Este trabalho	2,26	16,7
Ref. [53] LDA	2,25	19,0
Ref. [66] LDA	2,25	16,1
Ref. [62] LEED	$2,24 \pm 0,8$	19 ± 2

Tabela 2.1: Resultados teóricos e experimentais para a geometria da superfície do Si(001)-(2x1). A distância de ligação entre os átomos que formam o dímero é D e o ângulo θ é a inclinação entre esta ligação e a superfície horizontal.

de LEED. Ainda na Tab. 2.1, a distância D refere-se à distância de ligação entre os átomos que formam o dímero e o ângulo θ refere-se à inclinação entre a direção de ligação do dímero e a superfície horizontal. A constante de rede teórica para o silício é de 5,42 Å e nota-se que a distância de ligação D é menor do que duas vezes o raio covalente (2,35 Å). A geometria atômica de equilíbrio por nós encontrada para a superfície Si(001)-(2x1) fornece, desta forma, uma concordância muito boa com os recentes resultados experimentais LEED [62].

Uma vista superior e uma vista lateral para a superfície livre com padrão (4x2) podem ser observadas nas Fig. (2.2-a) e Fig. (2.2-b) respectivamente. Este padrão fornece um modelo de dímeros adjacentes inversamente inclinados, como pode ser melhor verificado através da Fig. (2.2-b) onde os dois dímeros anteriores são inversamente inclinados em relação um ao outro e também são inversamente inclinados em relação aos seus vizinhos adjacentes do plano posterior. A Fig. (2.2-c) fornece um detalhe do dímero isolado com os parâmetros de comprimento de ligação D e ângulo de inclinação θ com a superfície (001). Experimentalmente, a fase (4x2) foi observada por um experimento LEED que indicou uma transformação reversível do padrão (2x1) para a estrutura (4x2) através de resfriamento abaixo de 200 K [136]. O cálculo para o padrão (4x2) forneceu um valor de 2,35 Å para o comprimento D e ângulo θ com a superfície (001) de 18,3° para os quatro dímeros da super célula. A diferença de energia total por unidade de célula (1x1) foi de 0,15 eV mais favorável à estrutura Si(001)-(4x2).

2.1.2 A estrutura eletrônica do Si(001)-(2x1)

Os trabalhos abordando a estrutura eletrônica do Si(001)-(2x1), tanto teóricos quanto experimentais, estão em menor quantidade na literatura do que os resultados para a geometria da superfície. Durante algum tempo (e mesmo hoje em dia) existiram algumas controvérsias a respeito da geometria da superfície, e esforços foram e

Figura 2.3: Estrutura eletrônica para a superfície livre do Si(001)-(2x1), mostrando estados verdadeiros de superfície nas linhas contínuas e estados ressonantes de superfície nas linhas pontilhadas da região do gap fundamental. Os pontos A e B representam estados eletrônicos antiligante e ligante sobre o ponto $\bar{K}$ na região do gap fundamental.

ainda são potencialmente concentrados no refinamento destes resultados.

Realizamos um cálculo para a estrutura eletrônica desta superfície e obtivemos uma superfície semicondutora com gap indireto de 0,13 eV, em concordância com os trabalhos teóricos de Krüger e Pollmann [3, 53].

Foi verificado que a largura do gap é muito sensível à inclinação do dímero na superfície e, para um modelo de dímero simétrico, encontrou-se uma superfície metálica, contrário ao que é observado experimentalmente. A diferença em energia para as duas geometrias foi da ordem de 0,1 eV por dímero.

A Fig. (2.3) mostra a estrutura eletrônica calculada. A área hachurada é a projeção do cristal de silício puro na célula unitária (2x1) considerada. Para os estados de superfície observados em destaque próximos ao gap fundamental, temos as linhas contínuas indicando verdadeiros estados de superfície e as linhas pontilhadas, estados ressonantes com o cristal puro porém de pouca dispersão.

Outros estados ressonantes aparecem em regiões hachuradas, especialmente na

Figura 2.4: Mapas de densidade de carga. Densidade de carga total à esquerda. Ao centro, estado eletrônico de superfície para o ponto A da Fig. (2.3) à energia de -0,5 eV, referente à ligação insaturada do átomo superior do dímero. À direita, estado eletrônico de superfície para o ponto B da Fig. (2.3) à energia de 0,7 eV, referente à ligação insaturada do átomo inferior do dímero.

direção $\bar{J} - \bar{\Gamma}$, em grande concentração porém não serão mostrados neste trabalho.

Ainda utilizando a Fig. (2.3) como referência, no ponto $\bar{K}$ calculamos as densidades de carga para a energia de -0,5 eV (letra A) e 0,7 eV (letra B) conforme mostrado pela Figura 2.4. A densidade de carga obtida para o ponto A é dada pela ligação insaturada do átomo superior do dímero, enquanto que a densidade para o ponto B é devido à ligação insaturada do átomo inferior do dímero conforme também encontrado pela Ref. [53].

Podemos observar ainda, através da Figura 2.4, a hibridização do orbital p_z do átomo de silício superior do dímero com o orbital p_z do átomo de silício inferior.

Na próxima seção descreveremos os resultados do recobrimento desta superfície com átomos de cloro.

2.2 A superfície do Si(001)-(2x1)Cl

Nesta seção apresentaremos cálculos realizados para a superfície de silício construída na direção [001], com periodicidade (2x1) e recoberta com uma monocamada de cloro. Apresentaremos cálculos para a geometria atômica da superfície, estrutura eletrônica e análise de estados eletrônicos da superfície.

2.2.1 O estudo de átomos halogênicos na superfície

O estudo das interações entre átomos halogênicos e a superfície dos semicondutores tem despertado inúmeras investigações envolvendo a análise da configuração de equilíbrio da superfície e sua reconstrução, sendo de fundamental interesse para aplicações tecnológicas.

O gás de cloro tem sido usado como um agente catalítico em processos a seco de litogravura em escala atômica sobre a superfície de silício, sendo muito útil na fabricação de dispositivos semicondutores, o que tem encorajado um aumento sobre as pesquisas realizadas nos últimos anos envolvendo a adsorção química de átomos de cloro sobre a superfície de silício.

A adsorção de Cl sobre Si(111) tem se tornado um modelo para estudo de adsorção química deste tipo. Para este sistema, foi mostrado por estudos de fotoemissão, [4, 67] que átomos de Cl formam ligações covalentes com átomos de silício da superfície. Em contraste, muito menos é conhecido sobre Si(001)-Cl.

A geometria da estrutura da superfície do Si(001)-(2x1) tem sido estudada utilizando diferentes métodos teóricos [3, 68, 69] e experimentais [5, 61, 6, 72] e este sistema é interessante pois a periodicidade (2x1) é mantida após a saturação com uma monocamada de cloro [4], sugerindo que átomos de Cl ligam-se aos átomos do dímero de Si sem quebrar a ligação do dímero.

A geometria esperada para a superfície deveria ser muito similar àquela extensivamente estudada para o Si(001)-(2x1)H [73, 74] e assim um modelo de dímero simétrico poderia ser sugerido para a cobertura com uma monocamada de cloro sobre a superfície Si(001)-(2x1) [4, 5, 75] baseado no modelo de dímero simétrico proposto por Levine [76]. Este modelo também é apoiado por experimentos de SEXAFS (*surface-extended-x-ray-adsorption-fine-structure*) [7] mas naqueles estudos, a ligação de Si-Cl não pôde ser determinada.

Em contraste com estes trabalhos, um experimento mais recente de NEXAFS (*near-edge-x-ray-absorption-fine-structure*) encontrou que a ligação Si-Cl seria perpendicular ao plano (100) com 10° de precisão experimental [6] e foi sugerido que os átomos de Cl posicionam-se no topo de um dímero não simétrico, em contradição com o modelo previamente proposto onde a ligação Si-Cl é inclinada em relação à normal, posicionando-se sobre um dímero simétrico de silício.

O modelo proposto para o dímero simétrico de silício, também é confirmado por recente medida ESDIAD (*electron-stimulated-desorption ion-angular-distribution*) [77] onde uma inclinação acima de 20° em relação à normal foi observada para a ligação

Si-Cl à temperatura ambiente. Sendo este valor maior do que o valor previsto para uma base tetraédrica ($19,47^\circ$), poderia refletir a relaxação das ligações dos átomos de cloro em ambos os lados de um dímero simétrico ou grupos de dicloros adsorvidos sobre um único átomo de silício.

À temperatura ambiente, também foram observados grupos orientados normalmente à superfície, coexistindo com os grupos inclinados em relação à superfície normal. Neste mesmo experimento [77] porém, as camadas de cloro adsorvidas nesta superfície são instáveis durante aquecimento de 300K até 1000K observando-se resultados mais consistentes com o modelo anterior observado por Purdie [6]. Neste modelo, as ligações Si-Cl são normais à superfície, estabelecendo-se sobre dímeros assimétricos, demonstrando uma irreversível conversão térmica das espécies de dicloros para espécies de monocloros normalmente orientadas à superfície.

Um outro experimento de ESDIAD [72] fornece a evidência da coexistência destas duas estruturas e similar irreversível conversão térmica (278K-600K), onde o ângulo da ligação Si-Cl foi encontrado em 25° da posição normal.

A energia para a ligação Si-Cl é esperada ser maior quando um átomo de cloro está ligado sobre um átomo de silício do que quando um átomo de cloro se liga a dois átomos de silício, quebrando a ligação do dímero e formando uma configuração em ponte [78]. Experimentalmente foi encontrado que um átomo de cloro adsorvido em uma configuração ponte pode ser termicamente convertido (300K-650K) [72, 77] da configuração ponte para uma posição sobre um único átomo de silício, podendo esta ligação assumir uma posição normal à superfície, coexistindo com dois cloros ligados sobre outro dímero em posição fora da normal.

Este modelo poderia explicar alguma controvérsia entre diferentes trabalhos experimentais sobre o ângulo de ligação Si-Cl e explicaria a taxa de adsorção de 0,7Cl/Si a 100K antes do processo de conversão térmica observado por Goa [79].

A existência de muitos resultados experimentais conflitantes tem induzido recentemente um aumento no número de pesquisas teóricas sobre esta superfície.

Nosso trabalho sugere que a adsorção de monocloro muda a configuração de dímeros não simétricos sobre a superfície de Si(001)-(2x1) para dímeros simétricos na superfície Si(001)-(2x1)Cl. A ligação Si-Cl foi calculada sendo inclinada com relação à normal. Uma análise da estrutura eletrônica envolvendo estados eletrônicos de superfície também é realizada.

	D (Å)	$\theta(^{\circ})$	BB1 (Å)	BB2 (Å)	B (Å)	$\phi(^{\circ})$
Si(001)-(2x1)	2,25	16,1	2,28	2,32	-	-
Si(001)-(2x1)Cl	2,43	0,0	2,34	2,34	2,08	19,5

Tabela 2.2: Parâmetros estruturais para a superfície livre Si(001)-(2x1) e recoberta com uma monocamada de cloro Si(001)-(2x1)Cl. O parâmetro **D** é a distância de ligação entre os átomos do dímero, θ é o ângulo entre **D** e o plano da superfície, **BB1** e **BB2** são os comprimentos das ligações entre os átomos do dímero e os átomos da camada inferior, **B** é o comprimento de ligação entre cada átomo de Si do dímero e o átomo de Cl adsorvido na superfície no mesmo sítio e o ângulo ϕ é o ângulo entre a ligação **B** e um vetor normal à superfície.

2.2.2 A geometria da superfície Si(001)-(2x1)Cl

A relaxação da superfície foi realizada com duas configurações iniciais diferentes. Em uma primeira configuração, os átomos de cloro foram posicionados sobre as ligações insaturadas dos átomos de silício em um dímero simétrico. Para a segunda configuração, os átomos de cloro foram posicionados com diferentes ângulos em relação à direção [001] sobre um dímero assimétrico com ângulo de aproximadamente 6° em relação ao plano horizontal. Em ambos os casos, a geometria relaxada final foi a mesma, compatível com o modelo de dímero simétrico conforme sugerido por Levine [76] e encontrado por Johansson [5] em uma medida de ARPES (*angle-resolved photoemission spectroscopy*).

Uma vista superior para a superfície Si(001)-(2x1)Cl é encontrada na Fig. (2.5-a). A superfície é coberta com uma monocamada de Cl, permanecendo as ligações dos dímeros. Isto pode ser melhor observado pela vista lateral da Fig. (2.5-b) que contém referência a alguns parâmetros estruturais onde o parâmetro **D** significa o comprimento da ligação entre os dois átomos de silício que formam o dímero, o ângulo θ é o ângulo de inclinação entre a ligação do dímero e o plano horizontal da superfície, os parâmetros **BB1** e **BB2** são os comprimentos das ligações entre os átomos do dímero e os átomos da camada inferior, o parâmetro **B** é o comprimento da ligação entre cada átomo de Si do dímero e os átomos de Cl adsorvidos na superfície e o parâmetro ϕ é o ângulo entre a ligação **B** e um vetor normal à superfície.

A geometria de equilíbrio calculada para a superfície Si(001)-(2x1)Cl é dada na Tab. (2.2) onde temos também os resultados para a superfície livre de silício, Si(001)-(2x1) para comparação. A Fig. (2.6) nos dá uma visão esquemática das duas superfícies, relacionando os parâmetros encontrados na Tab. (2.2).

Nós encontramos que o comprimento da ligação do dímero de silício foi expandido

Figura 2.5: A superfície $\text{Si}(001)-(2 \times 1)\text{Cl}$. a) Vista superior com a reconstrução (2×1) . b) Vista lateral com os parâmetros estruturais.

Figura 2.6: Uma visão esquemática das superfícies. a) Superfície livre de $\text{Si}(001)-(2 \times 1)$. b) Superfície recoberta com uma monocamada de Cl, $\text{Si}(001)-(2 \times 1)\text{Cl}$, onde a ligação D torna-se paralela à superfície (001).

de 2,25 Å, sobre a superfície livre, para 2,43 Å com a adsorção de cloro. Esta expansão do comprimento de ligação do dímero indica um enfraquecimento desta ligação em relação à superfície livre. As ligações para os átomos de silício da segunda camada têm igual comprimento de ligação do cristal puro, lembrando que o parâmetro de rede calculado é de 5,42 Å. As ligações Si-Cl estão inclinadas com um ângulo de 19,5° em relação ao eixo normal à superfície, e têm comprimento 2,08 Å, o qual é menor do que a soma direta dos raios covalentes (2,17 Å) do Si e do Cl mas é o valor exato após a correção proposta por Pauling [104] para espécies diferentes.

Nossos resultados estruturais [80] estão em concordância com os resultados teóricos obtidos por Krüger e Pollmann [3] e por Lee e Cao [78], mas variam um pouco dos resultados experimentais obtidos por Purdie (NEXAFS) [6], que indicaram um ângulo de inclinação de 10° para a ligação Si-Cl sobre um dímero assimétrico. Nossos resultados porém, concordam com as investigações experimentais de SEXAFS e NEXAFS realizadas por Thornton [7] e colaboradores, os quais estimaram a ligação Si-Cl inclinada de aproximadamente 25° em relação à normal.

Um novo cálculo foi realizado para uma estrutura Si(001)-(4x2)Cl que possui uma reconstrução (4x2) com recobrimento de uma monocamada de cloro. Este cálculo foi realizado para investigar a possibilidade de interação entre as fileiras de dímeros da superfície (001). Os parâmetros para a geometria atômica final da célula (4x2) foram os mesmos obtidos para a superfície com reconstrução menor (2x1) indicando a inexistência de interação entre os dímeros para uma superfície recoberta com uma monocamada de cloro, reduzindo a estrutura com reconstrução (4x2) ao caso estudado da estrutura com reconstrução (2x1). A Fig. (2.7) mostra uma célula com reconstrução (4x2) onde o detalhe da Fig. (2.7-c) indica o conjunto de dois átomos de cloro ocupando simetricamente as posições sobre um dímero de silício. Os parâmetros geométricos para a configuração atômica deste conjunto são os mesmos para os outros três conjuntos da célula (4x2) e iguais ao obtido para a superfície com reconstrução (2x1). Convém salientar que o valor encontrado para a energia total por superfície (1x1) na estrutura (4x2) é o mesmo que o da reconstrução (2x1).

2.2.3 A estrutura eletrônica da superfície Si(001)-(2x1)Cl

A estrutura eletrônica calculada para esta superfície pode ser vista na Fig. (2.8) e está em geral concordância com aquela obtida por Krüger e Pollmann [3]. A densidade de carga total em um plano contendo o dímero de silício e os átomos de cloro adsorvidos pode ser vista na Fig. (2.9-a). Nós encontramos um estado de superfície sem dispersão em aproximadamente -14,8 eV originado das combinações entre estados

Figura 2.7: A superfície $\text{Si}(001)-(4 \times 2)\text{Cl}$ foi reduzida ao padrão (2×1) após a adsorção de Cl. a) Vista superior com a dimensão (4×2) da célula. A reconstrução (4×2) da superfície livre vista na Fig. (2.2) foi reduzida ao padrão (2×1) após a adsorção de Cl. b) Vista lateral. c) Detalhe dos parâmetros estruturais também obtidos para a superfície (2×1) .

Figura 2.8: Estados eletrônicos de superfície calculados para $\text{Si}(001)-(2 \times 1)\text{Cl}$. Na região hachurada temos as faixas de energia do cristal puro projetadas. As curvas em cor preta representam verdadeiros estados de superfície e estados ressonantes de superfície.

D. Casagrande - Exeter(UK) - 1997.

Figura 2.9: Densidade de carga para o sistema $\text{Si}(001)-(2 \times 1)\text{Cl}$ no plano (110) contendo o dímero de silício e as ligações Si-Cl: (a) densidade de carga total e densidades de carga parciais na região dos gaps estômagos, sobre o ponto $\bar{K}$ para os estados (b) em -6,5 eV, (c) em -4,25 eV e (d) em -4,0 eV.

simétricos e anti-simétricos dos orbitais s dos átomos de cloro. Estes estados foram encontrados em aproximadamente -16,0 eV no trabalho de Krüger e Pollmann [3]. No menor gap interno para o ponto $\bar{K}$, nós encontramos um verdadeiro estado de superfície em aproximadamente -6,5 eV mostrado na Fig. (2.9-b), o qual está em acordo com este trabalho [3] devido à hibridização do orbital p_z do Cl com o orbital σ^* da ligação Si-Si. Ainda no trabalho de Krüger e Pollmann [3] foi observado um segundo estado verdadeiro de superfície em -9,0 eV para o ponto $\bar{K}$. Nós não observamos este estado. Para uma faixa de energia entre -3,0 eV e -5,0 eV, nós observamos um total de quatro estados de superfície ao longo da direção $\bar{J}' - \bar{K}$. Os dois mais baixos destes estados ficam em -4,0 eV e -4,25 eV, sendo que o estado a -4,0 eV é devido à hibridização do orbital π^* do dímero de silício com o orbital p_z do cloro mostrado na Fig. (2.9-d). O estado em -4,25 eV é originado da hibridização do orbital π do dímero de silício com o orbital p_z do Cl, mostrado na Fig. (2.9-c). Além dos verdadeiros estados de superfície discutidos acima, nós ainda encontramos alguns outros estados ressonantes na região hachurada da estrutura de faixas de energia.

Uma discussão mais interessante seria analisar em algum detalhe a natureza dos estados de superfície a -4,25 eV e -4,0 eV para o ponto $\bar{K}$. Como discutido acima, a adsorção de Cl remove a assimetria do dímero de Si. Para o modelo do dímero simétrico sobre a superfície livre, a natureza dos estados de superfície no cristal pode ser descrita em termos dos orbitais π e π^* das ligações insaturadas dos átomos do dímero. Com a adsorção de Cl, os orbitais π e π^* do dímero hibridizam com os orbitais p_z do Cl dando origem aos estados de -4,25 eV e -4,0 eV, respectivamente.

Um experimento de ARPES realizado por Johansson [5] observou pelo menos cinco estados de superfície com pouca dispersão nas direções $\bar{\Gamma} - \bar{J}'$ e $\bar{\Gamma} - \bar{J}$. Os verdadeiros estados de superfície obtidos em nosso trabalho para as energias -4,0 eV e -4,5 eV para o ponto $\bar{J}'$ podem ser comparados razoavelmente bem com os dados apresentados por Johansson. Outros estados calculados para -6,5 eV no ponto $\bar{J}'$ também estão em boa concordância com os dados de fotoemissão. Além disso, os dados de fotoemissão em torno de -5,75 eV, ao longo da direção $\bar{\Gamma} - \bar{J}$, podem ser comparados com os estados ressonantes obtidos por nosso cálculo. Entretanto não existe nenhum dado de fotoemissão para a comparação de nossos estados ressonantes entre -3,0 eV e -4,0 eV ao longo da direção $\bar{\Gamma} - \bar{J}$.

Uma análise dos estados eletrônicos de superfície pode ser realizada mais eficientemente procurando-se filtrar estados eletrônicos que possuam a mesma Densidade de Carga Planar média (DCP) em planos (x, y) da célula ao longo da direção z .¹

¹A Densidade de Carga Planar média (DCP) pode ser muito útil na separação de estados que são originados por átomos de uma região de interesse como a região da superfície, por exemplo. Após esta primeira análise, pode-se veri-

Figura 2.10: Densidade de carga planar média (DCP) para planos perpendiculares ao longo do eixo z da célula (direção $[001]$). A linha contínua representa estados cuja DCP média está mais concentrada sobre os átomos de cloro. A linha tracejada apresentando dois picos para a DCP média o que sugere uma ressonância entre os átomos de cloro da superfície e os átomos de silício da primeira camada para estes estados.

Com isso, pode-se escolher um plano próximo a uma região de interesse, como sobre os átomos de cloro por exemplo, e encontrar estados eletrônicos que forneçam mais concentração de carga nesta região. Um exemplo pode ser observado na Fig. (2.10) onde um perfil da super célula está ao lado do gráfico da densidade de carga planar (DCP) ao longo da direção z que no caso de estudo da estrutura $\text{Si}(001)-(2 \times 1)\text{Cl}$, corresponde à direção $[001]$ da super célula, enquanto que as direções x e y correspondem às direções $[110]$ e $[\bar{1}10]$ respectivamente.

Os estados eletrônicos obtidos com semelhante DCP média dada pelas curvas contínua e tracejada da Fig. (2.10) podem ser vistos na Fig. (2.11) representados pela linha vermelha contínua em uma faixa com pouca dispersão para a energia de $-2,5$ eV na direção $\bar{\Gamma} - \bar{J}' - \bar{K}$ e na direção $\bar{J} - \bar{\Gamma}$. Estes estados possuem a mesma DCP que os estados observados sem dispersão representados pela dupla linha ver-

ficar o mapa de densidade de carga em um determinado plano da super célula, para os estados eletrônicos importantes e com semelhante densidade de carga planar DCP como será melhor descrito na próxima seção, Sec. (2.2.4).

Figura 2.11: Estrutura eletrônica mostrando estados eletrônicos com semelhante densidade planar média de carga.

melha contínua à energia de -14,8 eV ao longo de todo o caminho na Fig. (2.11). A DCP fornecida pela curva preta tracejada da Fig. (2.10) é referente aos estados do ponto A em -3,0 eV e do ponto D em -3,5 eV visualizados na Fig. (2.11).

Observando os estados para a energia de -2,5 eV e -14,8 eV, verifica-se que estes estados possuem a mesma DCP conforme mostrado pela linha contínua da Fig. (2.10) e apresentam pouca dispersão ao longo do caminho conforme visto pela Fig. (2.11), sendo porém, estados de origem diferente.

Os estados em -14,8 eV são originários dos orbitais s simétrico e anti-simétrico dos átomos de cloro. Estes estados são estados puros de Cl e esfericamente simétricos, fornecendo uma DCP como sendo uma curva do tipo Gaussiana centrada sobre o átomo de cloro conforme mostrado pela linha contínua da Fig. (2.10) enquanto os estados em -2,5 eV com mesma DCP são originários dos orbitais p_x do cloro e sendo orbitais puros de cloro, fornecem a mesma DCP que os orbitais s em -14,8 eV.

Figura 2.12: Estados puros de cloro de orbitais p_x para a energia de $-2,5\text{ eV}$. a) para o ponto $\bar{\Gamma}$ visto no plano (110) , b) para o ponto $\bar{\Gamma}$ visto no plano $(\bar{1}10)$, c) para o ponto $\bar{J}$ visto no plano (110) e d) para o ponto $\bar{J}$ visto no plano $(\bar{1}10)$.

Figura 2.13: Estados ressonantes de cloro e silício. a) Um orbital p_z do cloro ressonante com um orbital π^* do silício em um ponto próximo ao $\bar{\Gamma}$ (Ponto A da Fig. (2.11) para a energia de -3,0 eV, b) Um orbital p_y do cloro ressonante a um orbital π do silício no ponto D da Fig. (2.11) para a energia de -3,5 eV, c) e d) orbitais p_y puro do cloro nos pontos B e C respectivamente às energias de -2,5 eV e -2,3 eV da Fig. (2.11).

A Fig. (2.12) pode esclarecer esta análise mostrando estados eletrônicos calculados para o ponto $\bar{\Gamma}$ em -2,5 eV e para o ponto $\bar{J}$ em -2,5 eV.

A princípio, as figuras Fig. (2.12-a) e Fig. (2.12-c) projetadas para estes estados sobre o plano (110) sugerem estados semelhantes aos orbitais s . Porém estes mesmos estados observados no plano ($\bar{1}10$) identificam-se como estados puros de cloro para os orbitais p_x conforme mostram as figuras Fig. (2.12-b) e Fig. (2.12-d) ou ainda estados puros fornecidos pelos orbitais p_y que apenas ligeiramente inclinados em relação ao plano (001) da super célula, podem fornecer esta mesma densidade de carga planar como é o caso dos estados dos pontos B e C da Fig. (2.11) e com suas densidades de carga mostradas na Fig. (2.13-c) e Fig. (2.13-d) respectivamente.

Para os estados com DCP semelhante à linha tracejada da Fig. (2.10), observa-se uma curva do tipo Gaussiana com um pico principal centrado sobre o átomo de cloro e um pico secundário centrado sobre o átomo de silício da primeira camada da superfície, sugerindo a presença de estados ressonantes entre cloro e silício, não sendo portanto estados puros de cloro. A densidade de carga para estes estados pode ser observada na Fig. (2.13) onde, na Fig. (2.13-a), temos um estado próximo ao ponto $\bar{\Gamma}$ (ponto A na Fig. (2.11)) para a energia de -3,0 eV e na Fig. (2.13-b), um estado no ponto $\bar{K}$ em -3,5 eV (ponto D na Fig. (2.11)). Para o estado da Fig. (2.13-a), observamos uma ressonância do orbital π^* do silício com o orbital p_z do cloro semelhante ao observado na Fig. (2.9-d), enquanto que para o estado da Fig. (2.13-b) observamos uma ressonância do orbital π do Si com o orbital p_y do cloro.

2.2.4 A Densidade de Carga Planar (DCP) e a origem dos estados eletrônicos

Uma técnica para separação de estados eletrônicos de interesse foi utilizada na seção anterior para investigar a estrutura eletrônica da superfície Si(001)-(2x1)Cl. Esta mesma técnica será utilizada nas próximas seções para o estudo da estrutura eletrônica de outras superfícies. Nesta seção, fornecemos uma visão mais clara da técnica utilizada, baseada essencialmente nas curvas de densidade de carga média computada sobre planos perpendiculares ao longo da direção z da super-célula, denominada na seção anterior de densidade de carga planar média ou DCP.

Uma estrutura eletrônica como a apresentada pela Fig. (2.11) foi calculada utilizando-se 37 pontos k ao longo de todo o caminho $\bar{\Gamma} \rightarrow \bar{J}' \rightarrow \bar{K} \rightarrow \bar{J} \rightarrow \bar{\Gamma}$. Para cada ponto k temos um total de 37 estados², o que resulta para toda a estrutura da Fig. (2.11),

²Uma vez que nossa super célula possui 12 átomos de silício (valência 4) mais 2 átomos de cloro (valência 7) mais 4 átomos de hidrogênio (valência 1) o que resulta em um total de $(4 \times 12) + (7 \times 2) + (1 \times 4) = 66$ elétrons ou 33 estados eletrônicos com ocupação de 2 elétrons cada um e ainda a inclusão de mais quatro estados eletrônicos vazios

Figura 2.14: Todos os 1369 estados eletrônicos calculados para a superfície Si(001)-(2x1)Cl. A área preenchida representa os estados do cristal puro de Si projetados sobre um caminho em duas dimensões.

um total de 1369 estados eletrônicos.

A Fig. (2.14) apresenta a estrutura eletrônica calculada para a superfície Si(001)-(2x1)Cl com a presença de todos os estados calculados para cada ponto k antes da análise realizada na seção anterior, incluindo portanto todos os 1369 estados calculados. Esta figura pode dar uma idéia da dificuldade e quantidade de análise necessária para poder separar apenas os estados eletrônicos de interesse ao estudo da superfície. A análise de todos os estados eletrônicos através da verificação do mapa de densidade de carga para cada estado, observando-se um plano conveniente da super célula no espaço real como os mostrados pela Fig. (2.13) pode, além de consumir excessiva quantidade de tempo devido ao grande número de estados, facilitar a ocorrência de erros e esquecimento de estados importantes devido ao grande número de operações e análises requisitadas.

para a faixa de condução perfazendo um total de 37 estados por ponto k .

Um método computacional de análise seria de grande utilidade para escolher estes estados automaticamente utilizando um algoritmo que encontrasse estados eletrônicos fornecendo uma concentração de carga sobre uma dada região de interesse, perpendicular à direção z da super célula.

O método de análise utilizando a densidade de carga planar (DCP), aqui desenvolvido, pode ajudar a encontrar estes estados de interesse de uma forma geral, para uma posterior análise mais rigorosa, como os estados puros de cloro para os orbitais p_x encontrados ao longo da direção $\bar{\Gamma} - \bar{J}' - \bar{K}$ e $\bar{J} - \bar{\Gamma}$ e mostrados pela linha vermelha e com pouca dispersão para a energia de -2,5 eV na Fig. (2.11). Alguns estados foram esquecidos em uma primeira análise da estrutura eletrônica como notado na Fig. (2.8).

Além dos estados à -2,5 eV, encontramos os estados em -14,8 eV sendo fornecidos como estados de mesma DCP. Sabemos, porém, que estes estados são originados por orbitais de mais profunda energia, sugerindo orbitais do tipo s .

O algoritmo para encontrar estados eletrônicos com mesma DCP utiliza como entrada de dados todos os gráficos de DCP, ou seja, todos os gráficos de densidade de carga média nos planos (x,y) em função da coordenada z da célula, calculados para todos os estados eletrônicos da estrutura, ou seja, para esta estrutura temos 1369 gráficos de DCP como dados de entrada.

O algoritmo também utiliza um parâmetro $\pm\Delta_z$ em torno de uma coordenada z definindo assim uma faixa $z \pm \Delta_z$ onde será computada a densidade de carga. Um outro parâmetro fornecido determina a porcentagem de carga em relação à carga total do estado. Este parâmetro para a porcentagem varia entre 0 e 1. Assim, o estado é escolhido se possuir uma quantidade de carga maior ou igual à porcentagem requerida dentro da faixa de análise fornecida. É possível ainda, fornecer mais do que uma coordenada z para que a densidade de carga seja computada em mais do que uma faixa de análise.

No caso do resultado da Fig. (2.11), utilizando um valor de $\pm\Delta_z$ igual a ± 3 u.a., o que equivale aproximadamente a uma faixa de $\pm 1,5$ raios de Bohr centrada em torno da posição atômica z fornecida, teremos uma região suficiente para abrigar uma esfera de carga dada pelo orbital s do cloro. Os estados eletrônicos para o orbital s serão escolhidos se requisitarmos uma porcentagem alta de carga nesta região. Assim, utilizando um valor de 0,7 para o parâmetro de porcentagem, procuramos estados que possuam pelo menos 70 % do total da carga do estado localizados nesta faixa o que é o caso dos orbitais s .

Por outro lado, os orbitais puros de cloro do tipo p_x são orbitais com eixo de

simetria paralelo ao plano (x,y) da super célula e centrados na posição z do átomo de cloro. Isto possibilita com que uma alta porcentagem da densidade de carga destes orbitais seja acomodada dentro da mesma faixa de análise anterior e fornecendo portanto, estes estados com uma mesma DCP que a dos orbitais do tipo s . Também, alguns orbitais p_y puros de cloro podem acomodar esta porcentagem de carga dentro da mesma faixa observada, devido à pequena inclinação deste orbital em relação ao plano (x,y), o que é resultado da inclinação da ligação Si-Cl em relação à normal.

Fica claro portanto, que como método de análise, a avaliação da DCP de cada estado em uma determinada faixa, não fornece estados obrigatoriamente de mesma natureza, especialmente se os estados possuírem energias muito diferentes. Por outro lado, estados com mesma DCP e com pouca dispersão em energia possuem grande chance de pertencerem a orbitais de mesma natureza.

Uma nova análise para esta estrutura eletrônica ilustra este fato, utilizando agora um valor de Δ_z igual a ± 4 u.a., aumentando a largura da faixa em torno do átomo de cloro e utilizando uma porcentagem de 0,4 ou 40% do total da carga do estado localizada dentro desta faixa.

A Fig. (2.15) mostra uma grande quantidade de estados com mesma DCP para esta condição. Este gráfico para a estrutura eletrônica é semelhante ao gráfico obtido por uma primeira análise mostrado pela Fig. (2.8), porém agora, foram incluídos também os orbitais p_x à energia de -2,5 eV anteriormente esquecidos.

A Fig. (2.16) mostra três padrões de DCP para esta seleção de estados ao lado da super célula da estrutura. As linhas de cor preta, vermelha e verde são DCPs referentes aos estados eletrônicos nos pontos A, B e C com as mesmas respectivas cores às energias de -6,5 eV, -4,25 eV e -4,0 eV no gráfico da estrutura eletrônica da Fig. (2.15). Estes estados eletrônicos foram selecionados pois possuem pelo menos 40% da carga total dentro da faixa de análise considerada. Porém, como é possível notar pela Fig. (2.16), possuem diferentes padrões para a DCP ao longo da direção z da super célula, o que pode ser constatado pela diferença em energia pois são estados de diferente natureza.

As densidades de carga para estes estados às energias de -6,5 eV (ponto A), -4,25 eV (ponto B) e -4,0 eV (ponto C), podem ser visualizadas na Fig. (2.17) e são estados eletrônicos de mesma natureza que os analisados anteriormente e mostrados pela Fig. (2.9) para o ponto $\bar{K}$ às energias de -6,5 eV, -4,25 eV e -4,0 eV, ou seja, ao mesmo nível de energia como poderia ser esperado para estados com pouca dispersão em energia ao longo do caminho. Além disso, o fato destes estados terem aparecido em uma região de energia proibida para o cristal puro como é o caso dos gaps do tipo

Figura 2.15: Estrutura eletrônica para Si(001)-(2x1)Cl apresentando estados ressonantes de cloro e silício com mesma DCP filtrados à uma porcentagem de pelo menos 40% da carga do estado presente em uma faixa de ± 4 u.a. em torno da coordenada z do átomo de cloro.

Figura 2.16: Estados com a mesma DCP filtrados a uma porcentagem de 40% da carga do estado concentrada em uma faixa de ± 4 u.a. ao redor dos átomos de cloro. As linhas preta, vermelha e verde correspondem a estados eletrônicos nas energias de -6,5 eV, -4,25 eV e -4,0 eV na região do gap estômago antes do ponto $\bar{K}$ indicadas pelas letras A, B e C do gráfico da Fig. (2.15).

D. Casagrande - IFUSP - 1999.

Figura 2.17: Estados eletrônicos de mesma natureza com pouca dispersão em energia. Densidade de carga para os estados às energias de: a) -6,5 eV no ponto A, b) -4,25 eV no ponto B, c) -4,0 eV no ponto C e d) -6,5 eV, e) -4,25 eV e f) -4,0 eV no ponto $\bar{K}$ observados no gráfico da Fig. (2.15).

Figura 2.18: Estados eletrônicos de mesma natureza e diferente energia. Densidade de carga para os estados às energias de: a) -3,0 eV (ponto A da Fig. (2.11)) e b) -4,0 eV (ponto C da Fig. (2.15)).

estômago, não conclui que sejam estados puros de cloro, mas sim estados ressonantes como é mostrado pelos gráficos de densidade de carga.

Estados de mesma natureza podem aparecer em diferentes níveis de energia representando estados mais ou menos ligados em função da profundidade da energia do estado. Um exemplo é o caso dos estados citados anteriormente ao final da Sec. (2.2.3) onde na Fig. (2.13-a) temos um estado próximo ao ponto $\bar{\Gamma}$ (ponto A da Fig. (2.11)) para a energia de -3,0 eV devido à ressonância do orbital π^* do silício com o orbital p_z do cloro o que é semelhante ao observado para os estados citados na Fig. (2.17-f) à energia de -4,0 eV no ponto $\bar{K}$ da Fig. (2.15).

A Fig. (2.18) mostra as densidades de carga para estes dois estados com as respectivas escalas de carga em u.a. Podemos notar que o estado à energia de -4,0 eV possui um maior valor máximo de carga do que o estado à energia de -3,0 eV, o qual é um estado menos ligado apresentando portanto, menor concentração de carga, muito embora sejam estados de mesma natureza.

2.3 A superfície do $\text{Si}(001)-(2 \times 1)\text{Cl}_2$

Nesta seção, apresentaremos cálculos para uma superfície de $\text{Si}(001)-(2 \times 1)$ com recobrimento de cloro molecular, procurando investigar a existência de uma configuração local de energia mínima com a adsorção de uma molécula de cloro sobre um único sítio de silício, deixando na superfície o segundo sítio de silício livre.

Alguns trabalhos experimentais [6, 77] citados na Sec. (2.2.1) relatam a possibil-

idade da existência de configurações onde átomos de cloro ocupariam uma posição normal à superfície. Os resultados desta seção também visam investigar uma possível configuração onde algum átomo de cloro possa estar posicionado normalmente à superfície após a relaxação.

Alguns trabalhos teóricos realizados por Wijs, Seloni e De Vita [69, 70, 71] têm investigado a superfície de silício (001) com recobrimento de cloro. Em um dos trabalhos, tem sido investigada a presença de pontes de cloro quebrando a ligação do dímero de Si e pontes de cloro sem a quebra da ligação do dímero, em comparação com a existência de átomos de cloro ligando-se terminalmente às ligações insaturadas de Si. Esta configuração terminal foi encontrada sendo mais favorável em relação às ligações em ponte, apresentando uma energia de 1,1 eV menor em relação à ponte com quebra da ligação do dímero e cerca de 0,6 eV menor em relação à ponte sem a quebra da ligação do dímero [69].

Em um outro trabalho deste mesmo grupo [70], investigou-se um possível mecanismo de desorção de compostos SiCl_2 após a adsorção de Cl na superfície de $\text{Si}(001)$. Neste trabalho, foram encontrados dois pontos de mínimo local para um átomo livre de Si, deslocando-se ao longo da direção da ligação do dímero (1º mínimo local). Posteriormente, deslocando-se na direção [110] ao longo da fila de dímeros (2º mínimo local), enquanto que o outro átomo de Si mantém-se ligado a dois átomos de Cl. Nenhuma informação a respeito da densidade de carga e tipo das ligações do composto SiCl_2 com a superfície foi apresentada naquele trabalho [70] sendo de fundamental importância para o estudo de uma possível desorção do composto SiCl_2 .³

Neste trabalho, pôde-se reproduzir os cálculos de energia obtidos por Wijs e colaboradores [70] confirmando a presença do 1º ponto de mínimo local, onde o átomo livre de Si é movido para fora do sítio ao longo da direção de ligação do dímero, porém o 2º ponto de mínimo ao longo da direção [110] não foi observado. Foi realizado ainda um estudo sobre a natureza das ligações envolvidas na formação do composto SiCl_2 objetivando verificar uma possível desorção.

Com estes resultados, esperamos somar alguma contribuição a quase duas décadas de pesquisa em direção ao entendimento dos processos de desorção de compostos de Cl onde átomos de Si são removidos da superfície e poucas respostas definitivas têm sido encontradas.

³Vale a pena lembrar que o conhecimento de processos que levem à desorção de compostos voláteis do tipo SiCl_n para $n \leq 4$ são de fundamental interesse pois o controle da remoção de átomos de Si da superfície pode ser bem utilizado na construção de dispositivos eletrônicos.

Figura 2.19: A configuração da geometria da superfície $\text{Si}(001)-(2 \times 1)\text{Cl}_2$. a1) Vista superior da configuração inicial. a2) Vista lateral da configuração inicial. b1) Vista superior da configuração final. b2) Vista lateral da configuração final.

2.3.1 A geometria da superfície $\text{Si}(001)-(2 \times 1)\text{Cl}_2$

Iniciamos os cálculos de relaxação para esta superfície partindo da configuração sugerida por Selloni e colaboradores [69, 70, 71] onde um átomo de silício do dímero é deixado sozinho e o outro faz uma ligação com cada um dos dois átomos de cloro. Nesta configuração foi encontrado que o átomo de silício que está sozinho pode difundir-se na direção oposta aos átomos de cloro devido à existência de um ponto de mínimo local e possibilitando uma desorção do composto SiCl_2 antes da ocorrência da reação de isomerização inversa saindo da metaestabilidade. A Fig. (2.19) apresenta uma vista superior e lateral das configurações inicial e final após a relaxação.

O gráfico da Fig. (2.20) mostra uma variação da energia total versus o deslocamento do átomo livre de silício para longe de seu sítio. O eixo x representa a distância δ em Å entre os dois átomos de silício que compõem o dímero. O ponto A é a referência de energia para o sistema sendo considerado a energia para a configuração final da Fig. (2.19-b1) e Fig. (2.19-b2). Os pontos B, C, D e E são as energias obtidas para a configuração inicial do sistema da Fig. (2.19-a1) e Fig. (2.19-a2) com a variação da distância entre os átomos de silício que compõem o dímero sendo esta distância igual

Figura 2.20: Energia por átomo da superfície, para a configuração di-Cl em função do movimento do átomo livre de silício para longe do sítio ao longo da direção $[\bar{1}10]$. O eixo x representa a distância δ em Å entre os dois átomos que compõem o dímero. O ponto A é a energia de referência do sistema, sendo a energia para a configuração com cloros simétricos sobre cada átomo de silício referente à configuração vista na Fig. (2.19-b1) e Fig. (2.19-b2) e o ponto D refere-se à configuração vista na Fig. (2.19-a1) e Fig. (2.19-a2).

a 2,92 Å, 3,20 Å, 3,70 Å e de 4,20 Å para os pontos B, C, D e E respectivamente.⁴

Um mínimo de energia foi encontrado para o ponto D do gráfico da Fig. (2.20) onde temos uma distância de 3,70 Å entre os dois átomos do dímero de silício em concordância com o observado na Ref. [70]. Esta configuração foi adotada como sendo a configuração inicial relaxada em relação ao grau de liberdade eletrônico do sistema buscando-se obter uma configuração estável.

A estrutura final obtida após a relaxação do grau de liberdade iônico foi idêntica àquela obtida na Sec. (2.2.2) a qual pode ser novamente vista pela Fig. (2.19-b1) e Fig. (2.19-b2) fornecendo a referência em energia mostrada pelo ponto A do gráfico da Fig. (2.20).

A diferença de energia entre a configuração inicial mostrada na Fig. (2.19-a1) e Fig. (2.19-a2), referente ao ponto D do gráfico da Fig. (2.20) e a configuração final mostrada na Fig. (2.19-b1) e Fig. (2.19-b2) cuja energia é a referência do sistema mostrada pelo ponto A do gráfico da Fig. (2.20) após a relaxação é de 0,63 eV maior para a situação inicial e por átomo que compõe o sistema do dímero. Mais especificamente, cerca de 2,54 eV por célula, maior para a configuração di-Cl inicial.⁵

Este resultado indica que mesmo existindo uma configuração com um mínimo de energia local, o sistema encontra uma configuração mais estável, demonstrando haver uma instabilidade para a configuração di-Cl. A questão é saber a natureza das ligações do composto SiCl_2 com os átomos de Si da superfície e a possibilidade de desorção deste composto, enquanto o sistema estiver ocupando esta configuração instável.

Uma primeira análise sobre o tipo das ligações envolvidas no composto SiCl_2 pode ser realizada, observando-se a variação do comprimento destas ligações em relação à configuração terminalmente simétrica, mais estável, e obtida após a relaxação iônica conforme a geometria apresentada pela Fig. (2.21-b1) e Fig. (2.21-b2).

A Tab.(2.3) mostra uma comparação entre os resultados para a configuração de dois Cl ocupando um único sítio de Si e a configuração com dois átomos de Cl simétricos ocupando uma posição terminal sobre cada sítio de silício. Os parâmetros estruturais da geometria podem ser vistos na Fig. (2.21) e são descritos na Tab. (2.3).

Podemos observar que o composto SiCl_2 está ligado à superfície através de duas

⁴Esta distância foi obtida deslocando-se o átomo livre na direção oposta ao sítio dos átomos de Cl.

⁵Temos aqui uma diferença de 2,54 eV por célula e temos a formação de um dímero por célula. Esta diferença de energia sendo maior do que 1 eV, é alta para considerar esta geometria tão aceitável quando a do capítulo anterior, lembrando que para a superfície livre, uma diferença de 0,1 eV foi encontrada como diferença entre as configurações de dímeros simétricos e assimétricos na superfície. Por outro lado, sabemos que cerca de 1 eV é a energia que a formação de dímeros na superfície pode reduzir, diminuindo o número de ligações insaturadas na superfície de quatro para duas [51].

	D (Å)	BB1 (Å)	BB2 (Å)	B1 (Å)	B2 (Å)	$\phi_1(^{\circ})$	$\phi_2(^{\circ})$	B3 (Å)
Si(001)-(2x1)Cl ₂	3,70	2,34	2,42	2,22	2,25	33,4	55,5	2,16
Si(001)-(2x1)Cl	2,43	2,34	2,34	2,08	2,08	19,5	19,5	-

Tabela 2.3: Parâmetros estruturais para a superfície com uma molécula de Cl ocupando um único sítio Si(001)-(2x1)Cl₂ e com um átomo de cloro distribuído terminalmente sobre cada sítio de silício na estrutura Si(001)-(2x1)Cl. O parâmetro **D** representa a distância entre os átomos que compõem o dímero. Os parâmetros **BB1** e **BB2** representam as distâncias entre cada átomo do dímero e um átomo de Si da camada inferior. Os parâmetros **B1** e **B2** representam cada distância de ligação Si-Cl entre um átomo de silício do dímero e um átomo de Cl adsorvido na superfície. Para a estrutura Si(001)-(2x1)Cl₂, com adsorção de cloro molecular Cl₂ sobre o mesmo sítio de Si, as distâncias Si-Cl representadas por **B1** e **B2** são referentes ao mesmo átomo de Si que adsorveu a molécula de Cl₂. Os parâmetros ϕ_1 e ϕ_2 representam os ângulos entre as ligações Si-Cl com um vetor normal à superfície (001). O parâmetro **B3** é o comprimento de ligação entre o átomo de Si livre do dímero, que foi deslocado para fora do sítio ao longo da direção $[\bar{1}10]$, e o átomo de cloro mais próximo dele.

Figura 2.21: a) Vista lateral do sistema Si(001)-(2x1)Cl₂ com os parâmetros da geometria. b) Vista lateral do sistema Si(001)-(2x1)Cl com os parâmetros da geometria.

ligações do tipo BB1 que representam a distância de ligação entre o átomo de Si do dímero que adsorveu a molécula de Cl_2 e cada um dos dois átomos de Si da camada inferior. Esta distância de ligação BB1 possui o valor de 2,34 Å (o que é próximo ao valor de 2,35 Å observado no cristal puro de Si cuja ligação possui um caráter exclusivamente covalente) e mesmo no sistema com cloros em terminação simétrica temos este mesmo valor de 2,34 Å.

Para uma configuração onde o átomo de Si fora do sítio foi afastado a uma distância de 4,20 Å em relação ao átomo de Si ligado aos dois cloros, temos a situação correspondente ao ponto E do gráfico da Fig. (2.20). Neste caso, a ligação do Si fora do sítio com os átomos de Si da camada inferior aumentou para 2,59 Å, o que representa um aumento de 10,2% em relação ao comprimento de ligação do cristal puro. Ainda para esta situação, a distância B3, que representa a distância entre o átomo de silício deslocado fora do sítio e o átomo de Cl mais próximo a ele, aumentou de 2,16 Å para um valor de 2,60 Å, representando um aumento de 25 % em relação ao valor de 2,08 Å observado para a ligação Si-Cl na configuração terminal simétrica. Para esta situação, podemos observar que a variação de energia entre o ponto de mínimo D e o ponto E do gráfico da Fig. (2.20) é de 0,13 eV o que representa uma pequena variação em torno do mínimo encontrado. Entretanto, o afastamento do Si isolado para longe do composto SiCl_2 , diminui a interação entre um dos átomos de Cl do composto SiCl_2 e o átomo de Si fora de seu sítio, o que pode favorecer o processo de desorção do composto SiCl_2 uma vez que a configuração ainda está localmente próxima do ponto D de mínima energia.

Por outro lado, para poder observar uma tendência de comportamento dos átomos do composto SiCl_2 , o cálculo referente à configuração inicial da Fig. (2.19-a1) e Fig. (2.19-a2), representando o mínimo de energia do ponto D do gráfico da Fig. (2.20), foi prosseguido relaxando-se o sistema somente em relação ao grau de liberdade iônico dos átomos do composto SiCl_2 . Foi obtida uma diminuição da energia total de 0,74 eV em relação à configuração antes da relaxação (ponto D do gráfico da Fig. (2.20)), sendo porém, 1,80 eV ainda mais alta que a configuração totalmente relaxada de cloros terminalmente simétricos (ponto A do gráfico da Fig. (2.20)). Com este cálculo podemos verificar apenas a movimentação dos átomos pertencentes ao composto SiCl_2 , o que pode ser comparado com a configuração anterior antes da relaxação do sistema SiCl_2 .

A Tab. (2.4) mostra uma comparação entre estas duas configurações onde os parâmetros da geometria podem ser visualizados na Fig. (2.21) e descritos na Tab. (2.4). Podemos observar que a distância de ligação Si-Cl, fornecida pelo parâmetro B1, bem como o ângulo ϕ_1 que esta ligação forma com a normal, aproximaram-se dos valores

	D (Å)	BB1 (Å)	BB2 (Å)	B1 (Å)	B2 (Å)	ϕ_1 (°)	ϕ_2 (°)	B3 (Å)	ϕ_3 (°)
inicial SiCl ₂	3,70	2,34	2,42	2,22	2,25	33,4	55,5	2,16	58,5
relaxado SiCl ₂	4,23	2,37	2,42	2,08	2,37	21,1	63,2	2,40	62,0
Si(001)-(2x1)Cl	2,43	2,34	2,34	2,08	2,08	19,5	19,5	-	-

Tabela 2.4: Parâmetros estruturais para a superfície Si(001)-(2x1)Cl₂ onde uma molécula de Cl ocupa um único sítio de Si do dímero. A primeira linha contém os parâmetros da configuração inicial do composto SiCl₂, a segunda linha mostra os resultados após a relaxação apenas dos átomos do composto SiCl₂ e a terceira linha mostra os parâmetros da configuração final simétrica Si(001)-(2x1)Cl após a relaxação de todos os átomos. O parâmetro **D** representa a distância entre os átomos de Si que compõem o dímero. Os parâmetros **BB1** e **BB2** representam as distâncias entre cada átomo do dímero e um átomo de Si da camada inferior. Os parâmetros **B1** e **B2** representam cada distância de ligação Si-Cl entre o átomo de silício do dímero que adsorveu a molécula de Cl₂ e cada átomo de Cl adsorvido na superfície sobre ele. Os parâmetros ϕ_1 e ϕ_2 representam os ângulos entre as ligações Si-Cl com um vetor normal à superfície (001). O parâmetro **B3** é o comprimento de ligação entre o átomo de Si do dímero, que foi deslocado para fora do sítio ao longo da direção $[\bar{1}10]$, e o átomo de cloro mais próximo a ele, sendo o parâmetro ϕ_3 o ângulo formado entre esta ligação (**B3**) e um vetor normal à superfície (001).

obtidos para a terminação simétrica Si(001)-(2x1)Cl. O átomo de silício afastou-se ligeiramente da segunda camada com aumento do comprimento de ligação de 2,34 Å para 2,37 Å, e afastou-se ainda mais do átomo de silício fora do sítio, permitindo que o segundo átomo de cloro estabelecesse uma ligação quase simétrica em ponte entre os dois átomos de silício do dímero, com alongamento da ligação Si-Cl (**B2**) para 2,37 Å e da distância Si-Cl (**B3**) para 2,40 Å. Este comportamento sugere um fortalecimento da ligação Si-Cl (**B1**), restaurando o comprimento covalente e um enfraquecimento da ligação Si-Si (**BB1**), aumentando de 0,8 % em relação ao comprimento natural e 1,2 % maior que o comprimento inicial. Deve-se neste ponto, procurar comprovar a evidência destes resultados através da investigação dos gráficos de densidade de carga para os dois sistemas.

2.3.2 A densidade de carga das ligações do Si(001)-(2x1)Cl₂

A verificação da densidade de carga pertencente às ligações do composto SiCl₂ com os átomos da superfície fornece uma base fundamental para análise do processo de desorção do composto, sobre tudo, fornecendo fundamento incontestável ao que pode ser sugerido através de uma primeira análise dos comprimentos de ligação, com conseqüente aumento do caráter iônico [52].

Pode-se realizar uma comparação entre os máximos da densidade total de carga

Figura 2.22: Densidade de carga total para o sistema $\text{Si}(001)-(2 \times 1)\text{Cl}_2$ a) antes da relaxação dos átomos do conjunto SiCl_2 e b) após a relaxação. Plano de carga contendo as ligações Si-Cl.

Figura 2.23: Densidade de carga total para o sistema $\text{Si}(001)-(2 \times 1)\text{Cl}_2$ a) antes da relaxação dos átomos do conjunto SiCl_2 e b) após a relaxação. Plano de carga contendo as ligações Si-Si.

para o sistema $\text{Si}(001)-(2 \times 1)\text{Cl}_2$, antes da relaxação do grau de liberdade iônico para os átomos do conjunto SiCl_2 , e após a relaxação conforme a Fig. (2.22-a) e Fig. (2.22-b) respectivamente.

Nota-se que as ligações Si-Cl do sistema da Fig. (2.22-b) apresentam uma maior densidade de carga na região da ligação Si-Cl, uma vez que este sistema também possui um comprimento menor desta ligação (2,08 Å contra 2,22 Å no sistema da Fig. (2.22-a)). Com isso, há um aumento da densidade de carga relativa entre os dois sistemas em favor do segundo,⁶ demonstrando um caráter mais covalente do segundo sistema para a ligação Si-Cl, com uma diminuição do comprimento da ligação de 2,22 Å para 2,08 Å após a relaxação do conjunto SiCl_2 , e um ligeiro aumento da densidade de carga na região da ligação deste sistema. Isto pode ser notado pelo mapa de densidade de carga da Fig. (2.22-b), caracterizando portanto um fortalecimento com aumento do caráter covalente da ligação Si-Cl após a relaxação, como poderia ser esperado.

Da mesma maneira, a ligação Si-Si entre a primeira e a segunda camada mostra uma diferença mais significativa de carga entre o primeiro e o segundo sistema, com um notável acréscimo da quantidade de carga na região central da ligação Si-Si em favor do segundo sistema, ou seja, após a relaxação. A comparação para este resultado pode ser observada nos mapas de densidade de carga das figuras Fig. (2.23-a) e Fig. (2.23-b), para os sistemas não relaxado e relaxado, respectivamente, em relação aos átomos do composto SiCl_2 . Apesar de um pequeno aumento do comprimento de ligação Si-Si de 2,34 Å para 2,37 Å após a relaxação. Os mapas de densidade de carga da Fig. (2.23) demonstram um não enfraquecimento ou diminuição do caráter covalente da ligação, como poderia ser esperado devido ao pequeno aumento do comprimento da ligação Si-Si.

Esta análise demonstra que o sistema estudado, durante a relaxação, procura manter o caráter covalente, tanto da ligação Si-Cl como da ligação Si-Si da segunda camada, o que indica que este é um difícil caminho de desorção para o composto SiCl_2 . Este fato é contrário ao proposto por Selloni [70] que sugere este como um possível caminho de desorção, porém é concordante com a sequência destes cálculos onde após a relaxação total do sistema a partir deste ponto, obtemos a mesma configuração de terminação Si-Cl simétrica com a restauração do dímero da superfície.

Estes resultados, embora não totalmente conclusivos a respeito do caminho de desorção do composto SiCl_2 , demonstram uma preferência em restabelecer a co-

⁶Devemos lembrar que quanto maior a distância de ligação entre os átomos, maior a quantidade de carga permitida na região da ligação sem que ocorra uma sobreposição das funções de onda eletrônicas obedecendo o princípio de exclusão de Pauli.

valência da ligação Si-Cl na presença de um segundo átomo de Cl, posicionando-se em uma configuração ponte, mantendo a quebra da ligação do dímero e preservando a covalência da ligação Si-Si dos átomos da segunda camada com sensível aumento da densidade de carga naquela região.

O caminho por onde esta configuração pode ser favorável à desorção, bem como o controle sobre o processo de desorção do composto SiCl_2 , podem ainda necessitar muita investigação, uma vez que a diferença de energia entre as configurações estudadas é pequena e a configuração di-Cl que pode possibilitar a desorção do composto SiCl_2 foi encontrada como sendo metaestável. Sabemos ainda, que as temperaturas experimentais envolvidas nestes processos podem ultrapassar facilmente a ordem de energia $K_B T$ necessária para a obtenção de uma configuração mais estável ou remover o composto SiCl_2 . Além disso, mecanismos auxiliares que ajudem a enfraquecer ainda mais o caráter das ligações Si-SiCl₂, após a adsorção do Cl_2 , podem fazer parte de fases intermediárias no controle do processo de desorção.

Estes resultados dão uma nova contribuição ao entendimento do complexo processo de desorção de compostos voláteis, com conseqüente remoção de átomos do cristal semiconductor (*etching*) após a adsorção de átomos halogênios, especialmente Cl, sobre a superfície $\text{Si}(001)-(2 \times 1)$.

Capítulo 3

As superfícies livres de silício e com cloro adsorvido no plano (111)

Neste capítulo apresentamos os resultados referentes às superfícies Si(111), sempre partindo de uma superfície livre de cristal de silício puro sobre a qual é adsorvida uma camada de átomos de cloro. Os cálculos foram realizados para os padrões (1x1), (2x1) e (4x2). Para todas as superfícies estudadas, foram obtidas as configurações atômicas finais de menor energia, a estrutura eletrônica referente a esta configuração e analisados alguns estados eletrônicos originários da adsorção de átomos de cloro na superfície.

3.1 A superfície do Si(111)-(1x1)

As superfícies de baixo índice para o silício, denominadas (111), (100) e (110), têm recebido maior atenção sobretudo as superfícies (100) e (111). Isto poderia ser atribuído especialmente ao fato de que o silício cliva facilmente ao longo do plano (111), tendo sido inicialmente muito utilizado na fabricação de dispositivos. e atualmente as pastilhas com superfície (100) são extensivamente utilizadas em circuitos integrados.

Nesta seção, apresentaremos cálculos realizados para a superfície livre de silício com periodicidade (1x1) no plano (111) da superfície. Foi construída uma super célula com eixo z paralelo à direção [111], com seis camadas de átomos de silício e uma camada de átomos de hidrogênio saturando as ligações insaturadas da superfície inferior. Uma distância de 20,747 u.a. de vácuo foi utilizada, o que é equivalente a

7 camadas de átomos de silício ausentes ou 10,979 Å de vácuo. As figuras das super células utilizadas podem ser vistas no apêndice B.

Os cálculos realizados para a periodicidade (1x1) iniciam a base de estudos para a superfície (111) e sendo o padrão (1x1) o de menor periodicidade possível, estes cálculos precedem o estudo de superfícies (111) com periodicidades maiores. Além disso, trabalhos anteriores indicam a reconstrução de superfícies com periodicidades (7x7) para a superfície com periodicidade (1x1), através de processo térmico para temperaturas em torno de 1100 K [81, 82, 83, 84] ou através da adsorção de átomos como Cl [85, 86, 84] e Te [87, 88], o que torna o estudo de Si(111)-(1x1)Cl de grande importância.

3.1.1 A geometria da superfície Si(111)-(1x1)

O estudo da superfície Si(111)-(1x1) foi realizado iniciando-se a estrutura da super célula com todos os átomos ocupando suas posições ideais e relaxando-se as três primeiras camadas da superfície.

Esta superfície possui simetria hexagonal como pode ser observado pela vista superior da Fig. (3.1-a). Após a relaxação, os parâmetros estruturais para a superfície são observados pela vista lateral da Fig. (3.1-b), onde a distância "a" que representa a ligação entre os átomos de Si da primeira camada e os átomos de Si da segunda camada é de 2,29 Å. A distância "b" que representa a ligação entre os átomos de Si da segunda camada e os átomos de Si da terceira camada é de 2,37 Å. O ângulo α que representa a inclinação entre a ligação "a" e um vetor normal à superfície (111) é de 75,3° e o ângulo β que representa o ângulo entre a ligação "b" e o plano da superfície (111) é de 90,0°. ¹

Em relação à estrutura ideal, houve um pequeno aumento do ângulo α com compressão do comprimento de ligação "a" de 2,6 %, o que representa um leve achatamento da primeira camada de átomos para o interior da superfície. Por outro lado, uma leve expansão de 0,85 % do comprimento de ligação "b", sem nenhuma alteração do ângulo $\beta = 90,0^\circ$, representa um distanciamento do conjunto da primeira e segunda camadas para longe da terceira camada. Este resultado está em concordância com o modelo proposto por Jones e Holland [89], que consiste basicamente em uma camada na superfície, do tipo grafite, separada da camada inferior por um alongamento da ligação perpendicular. Os valores obtidos por eles foram de 2,22 Å para "a" e 2,95 Å para "b", o que embora representem a mesma tendência de deslocamento,

¹ O comprimento de ligação para a estrutura ideal é de 2,35 Å e os ângulos $\alpha = 70,5^\circ$ e $\beta = 90,0^\circ$.

diferem todavia dos resultados aqui obtidos.

Como este resultado para a geometria, após a relaxação, poderia ser associado aos efeitos físicos obtidos através da ocorrência de reconstruções, e generalizado para outras superfícies (como no caso do Si(111)-(2x1) estudado em seções posteriores)? Esta questão conduz a uma reflexão sobre a natureza e o importante papel das ligações da superfície em relação à preservação do carácter sólido do cristal.

O fenómeno de reconstrução da superfície dos cristais semicondutores tem sido um dos assuntos mais interessantes e intrigantes estudados na área da física da matéria condensada. Temos uma questão de fundamental reflexão: "Porque ocorre a reconstrução da superfície?"

Verifica-se nos casos de reconstrução da superfície, a ocorrência de diferentes mecanismos, como por exemplo, a diminuição do número de ligações insaturadas através da formação de dímeros como no caso do Si(001)-(2x1), estudado nas Sec. (2.1) e Sec. (2.2). Pode-se constatar ainda, a diferente disposição geométrica de cada dímero como no caso da estrutura Si(001)-(4x2), onde os dímeros de Si da superfície dispõem-se inclinados em cadeias para cima e para baixo alternadamente ao longo da fila de dímeros. Outro comportamento intrigante é a reconstrução da estrutura Si(111)-(2x1) onde ocorre uma troca de localização entre os átomos da primeira e da segunda camada em relação à coordenada do eixo z dando origem à formação de cadeias π como será visto mais adiante. Neste último caso, não há redução do número de ligações insaturadas na superfície, mas o efeito é o mesmo que em todos os outros casos, incluindo a formação de dímeros. O efeito global procurado é uma otimização da carga localizada nas ligações da superfície² para que a energia do sistema possa ser minimizada, conferindo à estrutura uma maior estabilidade, como é observado através dos cálculos, mas sobretudo, procurando conferir às ligações químicas dos átomos da superfície uma maior coesão, atribuindo aos átomos das duas primeiras camadas um papel de capa protetora que evite uma desorção espontânea como no caso da oxidação de alguns metais.³

Durante muito tempo a superfície Si(111)-(1x1) tem sido investigada. Várias configurações foram tentadas teoricamente buscando-se uma configuração de menor energia através de cálculos que não possuíam o implemento das técnicas de dinâmica molecular. Para o resultado da geometria da superfície do Si(111)-(1x1) após a relaxação, pode-se associar este mesmo papel ao deslocamento dos átomos da primeira e segunda camada, os quais aproximam-se entre si e afastam-se da terceira camada.

²A formação de dímeros procura otimizar a falta de carga reduzindo o número de ligações insaturadas.

³Podemos citar a oxidação do alumínio como um contra exemplo onde a grande estabilidade do óxido de alumínio realiza este papel protetor evitando a desorção de átomos da superfície.

Figura 3.1: A superfície Si(111)-(1x1). a) Vista superior da superfície mostrando a periodicidade hexagonal. b) Vista lateral da superfície com os parâmetros estruturais onde $a=2,29 \text{ \AA}$ representa o comprimento de ligação entre os átomos de Si da primeira camada da superfície e o átomo de Si da segunda camada da superfície. O parâmetro $b=2,37 \text{ \AA}$ representa o comprimento de ligação entre o átomo de Si da segunda camada e o átomo de Si da terceira camada. O ângulo $\alpha = 75,3^\circ$ representa a inclinação entre a ligação a e um vetor normal à superfície (111) e o ângulo $\beta = 90,0^\circ$ representa o ângulo entre a ligação b e o plano da superfície (111).

Neste mecanismo, pode estar envolvida a busca pelo aumento da coesão nas ligações químicas dos átomos das duas primeiras camadas e, afastando-se da terceira camada, busca-se conservar a natureza do sólido, protegendo o cristal de uma desorção natural dos átomos da superfície, mantendo o sistema coeso em um estado de menor energia.

3.1.2 A estrutura eletrônica da superfície Si(111)-(1x1)

O cálculo da estrutura eletrônica para esta superfície forneceu um resultado fartamente concordante com trabalhos teóricos realizados anteriormente [90, 91, 92, 93], observando-se um estado ocupado no meio do gap fundamental, conforme visto na Fig. (3.2). Um trabalho experimental de fotoespectroscopia eletrônica [95] sobre a superfície Si(111)-(1x1) obtida por vários métodos diferentes, incluindo processo térmico e estabilização por Te, não observou a presença de nenhum estado ocupado acima do nível de Fermi ou seja nenhum estado metálico das ligações insaturadas da superfície.

Figura 3.2: Estrutura eletrônica para o sistema Si(111)-(1x1) observada na região do gap fundamental entre as energias de -3,0 eV e 3,0 eV. Os pontos A e B nas energias de 0,9 eV e 1,8 eV abaixo do nível de Fermi representam estados com pouca dispersão em relação ao topo da faixa de valência, observados experimentalmente para esta estrutura [95].

Um modelo proposto por Duke e Ford [97, 98] sugere que possa haver uma forte correlação eletrônica envolvendo os estados de superfície, sendo que quando uma forte interação Coulombiana inter-atômica é considerada [97], ou seja, uma forte correlação, os resultados obtidos através do espectro de autovalores para uma Hamiltoniana de Hubbard, tornam-se compatíveis com os resultados obtidos experimentalmente [96] porém este modelo ainda não tem sido muito bem estudado.

O experimento de fotoespectroscopia eletrônica [95] para a estrutura Si(111)-(1x1) também observou dois estados de superfície às energias de 0,9 eV e 1,8 eV abaixo do nível de Fermi. Estes mesmos estados foram observados em um experimento semelhante para a estrutura Si(111)-(7x7) [94]. Desta forma, sugere-se que as superfícies (1x1) e (7x7) do Si(111) possuam uma mesma geometria local de ligações, diferindo primariamente em ordem de longo alcance, a qual está ausente para a fase (1x1). Esta conclusão é apoiada por um experimento de LEED [99] que estuda a transição de fase de $(7 \times 7) \longleftrightarrow (1 \times 1)$ à temperatura de 1140K onde foi verificado que esta é uma transição ordem-desordem, com a fase (1x1) provavelmente incluindo unidades desordenadas da fase (7x7).

O cálculo da estrutura eletrônica apresentou estados eletrônicos ao longo da direção $\bar{\Gamma} - \bar{M}$ iniciando nas energias de 0,9 eV e 1,8 eV abaixo da energia de Fermi (EF), sendo apoiado pelos resultados obtidos no experimento de espectroscopia eletrônica de Eastman e colaboradores [95] que são mostrados através da Fig. (3.2). Temos uma

ótima concordância entre este cálculo e o experimento de espectroscopia, a menos dos estados obtidos no meio do gap fundamental.

Por outro lado, pode-se verificar que o cálculo desta estrutura eletrônica fornece uma superfície metálica pois os estados localizados no meio do gap, entrelaçam com o nível de Fermi ao longo da direção $\bar{\Gamma} - \bar{M}$. Estes estados são parcialmente ocupados devido à existência de ligações insaturadas nos átomos da primeira camada e não foram observados pelo experimento de espectroscopia, podendo ser necessário algum ajuste ao modelo para estudo de superfícies onde exista uma forte correlação eletrônica envolvendo os estados da superfície.

Uma análise mais detalhada sobre os estados eletrônicos observados nas energias de 0,9 eV e 1,8 eV abaixo da energia de Fermi (EF) é de suma importância pois estes estados foram observados experimentalmente por espectroscopia eletrônica nas superfícies Si-(111)-(7x7) [94] e Si(111)-(1x1) [95], onde a conversão entre as reconstruções (7x7) $\rightarrow$ (1x1) do Si(111) pode ser obtida por meio da adsorção de átomos de cloro (além de processo térmico), o que torna esta análise uma parte importante neste trabalho.

Pode-se verificar que os estados eletrônicos iniciados pelo ponto B e seguindo ao longo da direção $\bar{\Gamma} - \bar{M}$, observados iniciando à energia de 0,9 eV abaixo da energia de Fermi, e mostrados pelos pontos azuis da Fig. (3.2), são originados pela ligação entre os átomos de silício da terceira e quarta camada a partir da superfície. É uma ligação com extensão inclinada em relação ao plano (111) que pode ser observada pela vista lateral da estrutura na Fig. (3.1-b), a qual apresenta uma ligação semelhante entre a primeira e a segunda camada de Si a partir da superfície.

Os estados eletrônicos observados a partir do ponto A e ao longo da direção $\bar{\Gamma} - \bar{M}$ são estados pertencentes à ligação entre os átomos da primeira e segunda camada, cuja extensão da ligação também é inclinada em relação ao plano (111) e são representados pelos pontos vermelhos na Fig. (3.2). Tanto os estados do ponto A como do ponto B, foram selecionados como sendo estados que possuem a mesma DCP (cujo conceito foi visto em seções anteriores) e possuem pouca dispersão em energia, o que fortemente indica que sejam estados de mesma natureza e o grande número de ocorrências permite uma melhor observação pelo experimento de espectroscopia.

Podemos observar que os estados eletrônicos originários da ligação entre os átomos da primeira e segunda camada são estados mais ligados do que os estados originários da ligação entre os átomos da terceira e quarta camada, o que é observado diretamente pela diferença de energia de cerca de 0,9 eV mais negativa para os estados originados das ligações entre os átomos mais próximos da superfície.

Figura 3.3: Mapas de densidade de carga para os estados eletrônicos dos pontos A e B (0,9 eV e 1,8 eV abaixo da EF respectivamente) da estrutura eletrônica da Fig. (3.2).

D. Cassagrande - IFUSP - 1999.

Figura 3.4: Estrutura eletrônica para a superfície Si(111)-(1x1). A área preenchida representa estados projetados do cristal puro de Si. Estados apresentados com mesma cor são estados que apresentam o mesmo padrão para a Densidade de Carga Planar (DCP) filtrados com a mesma porcentagem de carga em uma mesma faixa horizontal da super célula. Os estados A e B são estados advindos das ligações Si-Si da primeira e segunda camada e ligações Si-Si da terceira e quarta camada respectivamente. Os estados C, D, E e F são estados eletrônicos observados sobre o ponto $\bar{K}$ para energias de -7,3 eV, -6,6 eV, -4,3 eV e -0,1 eV respectivamente.

Esta afirmação pode ser confirmada observando o mapa da densidade de carga destes estados na Fig. (3.3), onde os estados pertencentes às ligações mais próximas da superfície (primeira e segunda camada), encontram-se a uma energia mais profunda do que os estados eletrônicos pertencentes às ligações mais internas (terceira e quarta camada). Este fato sugere uma maior correlação para os estados da superfície, estados mais ligados, como visto pelo gráfico de faixas de energia da Fig. (3.2). Ambos os estados são referentes a ligações do tipo π entre orbitais p_x dos átomos da camada superior e orbitais p_x dos átomos da camada inferior.

A desorção de átomos da superfície é um ponto de muito interesse na tecnologia de dispositivos eletrônicos, e o enfraquecimento das ligações mais próximas à superfície é um mecanismo importante no entendimento do processo de desorção, como foi estudado para o modelo Si(001)-(2x1)Cl₂ da Sec. (2.3.2).

Figura 3.5: Mapas de densidade de carga para os estados indicados pelos pontos C, D, E e F em diferentes energias sobre o ponto $\bar{K}$, observados na estrutura eletrônica da Fig. (3.4) às energias de -7,3 eV, -6,6 eV, -4,3 eV e -0,1 eV respectivamente.

A Fig. (3.4) apresenta um gráfico da estrutura eletrônica para os estados eletrônicos entre as energias de -16,0 eV e 6,0 eV, incluindo outros estados eletrônicos da superfície sendo alguns mais profundos em energia. Podemos mencionar com destaque os estados à energia de -7,3 eV dentro do gap estômago sobre o ponto $\bar{K}$ (sendo este estado denominado com a letra C) e seus vizinhos adjacentes como estados de mesma natureza. Os estados indicados com letras maiúsculas de C até F são mostrados nas densidades de carga da Fig. (3.5).

Os estados no ponto C são originados exclusivamente pela quebra de simetria na direção [111] ocasionada pela superfície. Estes estados são oriundos dos átomos da superfície e ocupam uma posição em energia no meio de um gap estômago a -7,3 eV sobre o ponto $\bar{K}$, sendo portanto estados inexistentes para o cristal puro onde as energias permitidas são representadas pela região preenchida da Fig. (3.4). Os estados do ponto D a -6,6 eV são estados obtidos com mesma DCP que os estados do ponto B e portanto, com densidade de carga predominante na região da ligação entre a terceira e a quarta camada a partir da superfície. Os estados observados no ponto E a -4,3 eV são estados originados pela hibridização do orbital p_x do átomo da primeira camada com o orbital p_x do átomo da segunda camada da fileira adjacente. O estado no ponto F é um orbital p_z puro para o átomo da primeira camada da

superfície, tendo portanto sua origem na ligação insaturada deste átomo mas não é um estado observado experimentalmente, aparecendo no meio do gap fundamental.

Os estados mais interessantes encontrados são os estados observados com início nos pontos A e B pois são grupos de estados encontrados com mesma DCP e com pouca dispersão em energia ao longo do caminho. São estados observados experimentalmente através de espectroscopia eletrônica para as estruturas (1x1) e (7x7) o que pode vincular alguma semelhança entre estas duas reconstruções.

Na próxima seção apresentaremos os resultados para a configuração aqui estudada recoberta com uma monocamada de átomos de cloro e com particular atenção às modificações da estrutura eletrônica em relação especialmente à estes estados devido a presença de átomos de cloro.

3.2 A superfície do Si(111)-(1x1)Cl

Nesta seção apresentamos o estudo do recobrimento da superfície de Si(111)-(1x1) com uma monocamada de cloro. Alguns trabalhos sobre este recobrimento datam de 20 anos atrás [100], onde iniciou-se o estudo destes sistemas de menor periodicidade, cuja atenção refletia inicialmente o interesse em obter uma técnica de limpeza da superfície semicondutora através da utilização de átomos muito reativos como os halogênios, objetivando uma forte ligação destes átomos com os átomos da superfície, especialmente átomos de possíveis impurezas, ocupando os orbitais desocupados e posteriormente removendo estes átomos através de um mecanismo de desorção. Com este mesmo intuito, encontram-se estudos sobre o recobrimento da superfície com hidrogênio, que embora mais leve, fornece uma ótima condição para a ocupação de ligações insaturadas da superfície, transformando este modelo, em um protótipo para este tipo de estudo. Na década de 90 tem ocorrido um grande aumento no número de trabalhos realizados para estes sistemas com o aprimoramento de técnicas experimentais, incluindo o modelo protótipo Si(111)-(1x1)H [101] pois muitas questões ainda permanecem em aberto, especialmente em relação à recuperação do padrão (1x1) através do recobrimento da superfície por átomos reativos seguido de processo térmico.

É verificado experimentalmente que a adsorção de átomos de cloro [86] sobre a superfície Si(111)-(7x7) pode diminuir a temperatura de conversão térmica da fase (7x7)→(1x1) de 1100K com a superfície livre para uma faixa entre 650K e 900K. A periodicidade (7x7) é preservada se a interação com átomos de cloro ocorrer à temperatura ambiente [75, 102, 103]. Somente após aquecimento das amostras cobertas

	a (Å)	$\alpha(^{\circ})$	b (Å)	$\beta(^{\circ})$	c (Å)	$\chi(^{\circ})$
Cristal Si(111)	2,35	70,5	2,35	90,0	-	-
Si(111)-(1x1)	2,29	75,3	2,37	90,0	-	-
Si(111)-(1x1)Cl	2,33	71,4	2,34	89,6	2,08	89,4
Si(001)-(2x1)Cl	-	-	2,34	-	2,08	-

Tabela 3.1: Parâmetros estruturais para o cristal puro de Si e superfícies Si(111)-(1x1), Si(111)-(1x1)Cl e Si(001)-(2x1)Cl. Nesta última encontra-se presente apenas a ligação **b** (Si-Si entre os átomos da primeira e segunda camada do cristal) e a ligação **c** (Si-Cl entre o átomo de Cl adsorvido e o átomo de Si da primeira camada do cristal). O parâmetro **a** representa o comprimento de ligação entre o átomo de Si da primeira camada do cristal e o átomo de Si da camada inferior. O parâmetro **b** representa o comprimento de ligação entre o átomo de Si da segunda camada do cristal e o átomo de Si da terceira camada. O parâmetro **c** representa o comprimento de ligação entre o átomo de Cl adsorvido no topo e o átomo de Si da primeira camada do cristal. O ângulo α representa o ângulo de inclinação entre a ligação **a** e um vetor normal à superfície (111). O ângulo β representa o ângulo entre a ligação **b** e o plano da superfície (111) e o ângulo χ representa o ângulo entre a ligação Si-Cl (**c**) e o plano da superfície (111).

com Cl à uma temperatura entre 650K e 900K ou realizando o recobrimento da superfície livre a esta temperatura é que observa-se a conversão para a fase (1x1) [84]. O processo é reversível e a reconstrução (7x7) pode ser restaurada retornando-se para temperaturas menores ou por completa remoção dos átomos de Cl da superfície em temperaturas suficientemente altas. Experimentos de LEED [103] e STM [84] demonstraram a influência da adsorção de cloro sobre a mudança de reconstrução (7x7)→(1x1) a 700K.

Torna-se interessante neste ponto, verificar as modificações causadas na estrutura eletrônica da superfície livre (1x1) quando recoberta com átomos de cloro bem como alterações ocorridas na geometria atômica após a deposição de cloro.

3.2.1 A geometria da superfície Si(111)-(1x1)Cl

A superfície Si(111)-(1x1) em sua configuração final, obtida na Sec. (3.1.1), é aqui recoberta com uma camada de cloro onde cada átomo de cloro ocupou uma ligação insaturada da superfície. A célula unitária para esta estrutura possui as mesmas dimensões da célula unitária da superfície livre Si(111)-(1x1) da Sec. (3.1.1). A vista de topo desta estrutura pode ser observada na Fig. (3.6-a) e a vista lateral até a terceira camada de silício, partindo da superfície do cristal, pode ser observada na Fig. (3.6-b).

D. Casagrande - IFUSP - 1999.

Figura 3.6: A superfície relaxada de Si(111)-(1x1)Cl. a) Vista superior com a reconstrução (1x1). b) Vista lateral do plano (110) com os parâmetros estruturais. A camada de átomos mais ao topo representam os átomos de Cl. O parâmetro $a=2,33$ Å representa o comprimento de ligação entre o átomo de Si da primeira camada do cristal e o átomo de Si da camada inferior. O parâmetro $b=2,34$ Å representa o comprimento de ligação entre o átomo de Si da segunda camada do cristal e o átomo de Si da terceira camada. O parâmetro $c=2,08$ Å representa o comprimento de ligação entre o átomo de Cl adsorvido no topo e o átomo de Si da primeira camada do cristal. O ângulo $\alpha = 71,4^\circ$ representa o ângulo de inclinação entre a ligação a e um vetor normal à superfície (111). O ângulo $\beta = 89,6^\circ$ representa o ângulo entre a ligação b e o plano da superfície (111) e o ângulo $\chi = 89,4^\circ$ representa o ângulo entre a ligação Si-Cl (c) e o plano da superfície (111).

Os resultados para os parâmetros estruturais observados na Fig. (3.6-b) estão relacionados e descritos na Tab. (3.1) juntamente com os resultados para alguns parâmetros obtidos para o cálculo Si(001)-(2x1)Cl da Sec. (2.2.2) e Si(111)-(1x1).

As ligações Si-Si entre a primeira e a segunda camada do cristal de Si, para as estruturas Si(111)-(1x1)Cl e Si(001)-(2x1)Cl (parâmetro *b* da Tab. (3.1)), assumiram o valor 2,34 Å, o que é muito próximo do resultado de 2,35 Å para o cristal puro de Si, demonstrando que o recobrimento com cloro em ambas as superfícies (001) e (111) permite que as ligações insaturadas de silício da primeira camada sejam ocupadas pela ligação aos átomos de cloro, o que permite restaurar as deformações ocorridas na segunda camada devido aos efeitos da superfície antes do recobrimento por cloro. Também as ligações Si-Cl em ambos os casos assumiram o valor de 2,08 Å o que é um valor consideravelmente menor do que o valor de 2,17 Å que é a soma dos raios covalentes, mas é o mesmo valor após a correção proposta por Pauling [104] para átomos de diferentes espécies. O valor obtido experimentalmente [105] para a ligação Si-Cl é 2,03 Å. Entende-se este fato pelo forte caráter iônico da ligação Si-Cl além da presença de uma ligação do tipo π conforme mencionado por Pauling [104]. O valor de 2,03 Å para a ligação Si-Cl obtido experimentalmente também equivale-se ao mesmo resultado obtido para o cálculo da molécula de SiCl₄ em um teste inicial para os pseudopotenciais conforme mencionado no Apêndice A. Somente o ângulo da ligação Si-Cl com a normal foi diferente em ambas as superfícies (001) e (111) por uma razão óbvia relacionada com a geometria das ligações tetraédricas.

Os átomos de cloro, apesar de muito reativos, permitem que as deformações da segunda camada sejam restauradas com a ocupação das ligações insaturadas, independentemente das superfícies (001) ou (111) estudadas.

Além disso, pela observação dos valores da Tab. (3.1), pode-se constatar que a tendência de um modelo do tipo grafite para a superfície ⁴ é inibida e os parâmetros *a*, α , *b* e β , aproximam-se dos valores encontrados para o cristal puro após o recobrimento com átomos de cloro. Isto indica que os átomos de cloro apenas ocupam as ligações insaturadas, facilitando a restauração das distorções ocasionadas pelo efeito da superfície no sentido de restaurar os valores observados para o cristal, sem todavia interagir tão fortemente com o substrato a ponto de ocasionar outros tipos de distorções.

⁴As duas primeiras camadas aproximam-se uma da outra e afastam-se para longe da terceira camada conforme sugerido por Holland [89] e observado para a superfície livre da seção anterior.

3.2.2 A estrutura eletrônica da superfície Si(111)-(1x1)Cl

Os resultados para a estrutura eletrônica desta superfície, tanto teóricos como experimentais, não estão muito presentes na literatura atual.

Podemos porém analisar os estados encontrados para as energias de 0,9 eV e 1,8 eV abaixo do nível de Fermi pois estes estados foram encontrados para a superfície livre (1x1) da Sec. (3.1.2) e também podem caracterizar em parte a geometria da estrutura (7x7) pois foram encontrados experimentalmente [94] para ambas estruturas. Podemos ainda, verificar as alterações ocorridas após o recobrimento de cloro ou ainda pesquisar a ocorrência de estados advindos daquela mesma região do cristal após o recobrimento com átomos de cloro, utilizando para isto o mesmo método de separação de estados citado nas seções anteriores, baseado na densidade de carga planar DCP ao longo da direção z da super célula.

A estrutura eletrônica para o sistema Si(111)-(1x1)Cl ampliada para a região de energias entre 3,0 eV e -3,0 eV pode ser vista na Fig. (3.7). Esta figura destaca alguns conjuntos interessantes de estados eletrônicos ocorridos próximo ao topo da faixa de valência. Os estados eletrônicos que aparecem na figura com mesma cor são estados que apresentam uma porcentagem de carga acima de um valor limite e computados para uma mesma região Δ_z da super célula. Em primeiro lugar pode-se notar um grupo de estados em vermelho, iniciando no ponto $\bar{\Gamma}$ à energia de zero eV, e em paralelo a este grupo observa-se, iniciando à energia de -1,0 eV, um grupo de estados desenhados em azul. Estes estados percorrem o caminho $\bar{\Gamma} - \bar{M}$ onde os estados designados com as letras A e B serão analisados em detalhe da mesma forma que os estados C e D pertencentes aos mesmos grupos e ocorrendo no caminho $\bar{\Gamma} - \bar{K}$.

Estes são estados de mesma natureza que os observados para a superfície livre da Sec. (3.1.2), sendo os estados representados na cor vermelha (Pontos A e C) originados pela combinação dos orbitais p_x dos átomos da primeira e segunda camada e os orbitais representados pela cor azul (Pontos B e D) uma combinação dos orbitais p_x dos átomos da terceira e quarta camada a partir da superfície conforme é mostrado nos mapas de densidade de cargas da Fig. (3.8) para estes respectivos pontos.

Observando atentamente, pode-se notar que estes estados sofreram uma inversão em nível de energia em relação aos mesmos estados observados para a superfície livre da Sec. (3.1.2) conforme mostrado na Fig. (3.3) daquela seção. Isto significa que antes do recobrimento com cloro, os estados mais próximos à superfície eram estados mais ligados do que os estados de mesma natureza da camada inferior, representando uma tendência natural do cristal em manter seu estado sólido, aumentando a energia de

Figura 3.7: Estrutura eletrônica para o sistema Si(111)-(1x1)Cl observada na região do gap fundamental entre -3,0 eV até 3,0 eV. Os estados eletrônicos representados pelos pontos em cor verde são estados com maior concentração de carga sobre os átomos de cloro. Os estados devidos aos pontos em cores vermelho e azul são estados com maior concentração de carga localizada no meio da ligação entre os átomos da primeira e segunda camada do cristal de Si (pontos vermelhos) e no meio da ligação entre a terceira e quarta camada (pontos azuis) do cristal de Si após a adsorção de uma monocamada de átomos de Cl sobre a superfície.

ligação dos átomos da superfície através do processo de relaxação (e em outros casos, reconstrução) devido às ligações insaturadas da superfície livre.

Com o recobrimento de cloro, além da restauração dos comprimentos de ligação em direção aos observados para o cristal puro, os estados das ligações mais profundas entre os átomos da terceira e quarta camada tornaram-se mais ligados do que os estados das ligações mais próximas da superfície, devido a ocupação das ligações insaturadas por átomos de cloro e removendo os estados observados no meio do gap fundamental da superfície livre.

Os estados eletrônicos para os pontos **A**, **B**, **C** e **D** anotados na estrutura eletrônica da Fig. (3.7) podem ser comparados entre si em relação à natureza e localização de cada estado, ao nível de energia em que aparecem e ao valor máximo da densidade de carga na região central da ligação que mais representam. Esta comparação pode ser realizada através dos mapas de densidade de carga eletrônica da Fig. (3.8). Pode-se observar que os estados **A** e **C** são de mesma natureza e com maior concentração de carga devido à combinação dos orbitais p_x dos átomos da primeira e segunda camada. Além disso, o estado do ponto **A** localizado a uma energia de -0,8 eV possui um nível de carga mais elevado (diferença de 10^3 nas escalas) do que o estado do ponto **C** que está a uma energia de -0,05 eV. Os estados eletrônicos nos pontos **B** e **D** são de mesma natureza e encontram-se a energias de -1,9 eV e -1,0 eV respectivamente e são estados mais ligados do que os anteriores **A** e **C**, o que está em acordo com o maior nível de carga observado na região central da ligação principal dos orbitais p_x - p_x entre os átomos de Si da terceira e quarta camada.

A mesma análise realizada para os estados eletrônicos nos pontos de **A** até **D** pode ser realizada para os estados representados em cor verde no gráfico da estrutura eletrônica da Fig. (3.7) os quais são estados com maior concentração de carga sobre o átomo de cloro. Assim, os estados observados sobre os pontos **E** e **F**, às energias de -2,7 eV e -2,6 eV respectivamente, são orbitais p_x puros de átomos de cloro, com maior evidência ao representado pelo ponto **E**, o que pode ser visualizado nos mapas de densidade de carga da Fig. (3.8). Também os pontos **G1** e **G2**, que representam estados de orbitais p_x de cloro porém não puros ocorrendo leves concentrações de carga sobre outras ligações, representam um grupo de estados de mesma natureza com maior densidade de carga localizada sobre o átomo de cloro. Observa-se ainda, através das escalas da Fig. (3.8), que o estado no ponto **G1**, por ser mais ligado, possui uma leve concentração maior de carga do que o estado **G2**.

Outros estados eletrônicos com predominância de orbitais dos átomos de cloro foram observados em regiões de energias mais baixas, especialmente em algumas regiões proibidas de gap estômago. A estrutura eletrônica apresentando todos os

Figura 3.8: Mapas de densidade de carga para os estados anotados no gráfico de estrutura eletrônica do sistema Si(111)-(1x1)Cl da Fig. (3.7) onde os estados são representados por letras maiúsculas de A até F, G1 e G2.

D. Casagrande - IFUSP - 1999.

Figura 3.9: Estrutura eletrônica para o sistema Si(111)-(1x1)Cl observada na região de energia entre -16,0 eV até 6,0 eV. Os estados eletrônicos representados pelos pontos em cor verde são estados com maior concentração de carga sobre os átomos de cloro adsorvidos no topo da superfície do cristal de Si. Os estados devidos aos pontos em cores vermelho e azul são estados com maior concentração de carga localizada no meio da ligação entre os átomos da primeira e segunda camada (pontos vermelhos) do cristal de Si e no meio da ligação entre a terceira e quarta camada (pontos azuis) do cristal de Si.

D. Casagrande - IFUSP - 1999.

Figura 3.10: Mapas de densidade de carga para os estados anotados no gráfico de estrutura eletrônica do sistema Si(111)-(1x1)Cl da Fig. (3.9) onde os estados de interesse são representados por letras maiúsculas sobre os pontos $\bar{M}$ e $\bar{K}$.

estados encontrados na região de energia entre 6,0 eV e -16,0 eV pode ser vista na Fig. (3.9). Nesta figura, estados de mesma cor e pouca dispersão em energia ao longo do caminho podem ser esperados como estados de mesma natureza. Vários estados com pouca dispersão em energia podem ser encontrados ao longo dos gaps estômagos e alguns estados eletrônicos de interesse sobre os pontos de simetria $\bar{M}$ e $\bar{K}$ podem ser vistos na Fig. (3.10).

Os estados ao longo do gap estômago central à energia de -4,5 eV são bem representados pelo mapa de densidade de carga para o ponto M_4 visto na Fig. (3.10). Estes são estados puros dos átomos de cloro para os orbitais p_z , assim como o estado no ponto K_4 , porém apresentando este uma leve densidade de carga devido aos orbitais p_x dos átomos da terceira e quarta camada. Os pontos K_4 e K_5 possuem aproximadamente o mesmo valor em energia, porém o estado sobre o ponto K_5 possui diferente natureza sendo originado pela forte combinação dos orbitais p_x dos átomos de Si da primeira e segunda camada juntamente com o orbital p_x do átomo de Cl. Pode-se observar que o estado M_5 representa um orbital p_x do Cl quase puro, tendo uma leve ressonância com os orbitais p_x dos átomos de Si da primeira e segunda camada. Uma forte ressonância entre os três orbitais pode ser observada no ponto K_5 o qual pode ser comparado com o estado do ponto E da estrutura eletrônica para esta superfície livre.

Os pontos K_2 e K_6 representam orbitais predominantes do átomo de cloro dentro das regiões dos gaps estômagos inferiores e superiores à energia de -7,6 eV e -3,6 eV respectivamente. Os estados do ponto K_6 têm um caráter de orbital p_x puro de Cl e o estado do ponto K_2 , um caráter ressonante entre o orbital p_z do Cl e o átomo de Si da primeira camada.

Os estados representados em cor verde iniciando na energia de -2,6 eV no ponto $\bar{\Gamma}$ ao longo da direção $\bar{\Gamma} - \bar{M}$, bem como os estados iniciados no mesmo ponto ao longo da direção $\bar{\Gamma} - \bar{K}$, são estados de mesma natureza dos observados para os pontos M_5 e K_6 da Fig. (3.10), ou seja, orbitais p_x de cloro presentes ao longo de quase todo o caminho. Os orbitais observados ao longo de todo o caminho à energia de -15,0 eV são orbitais puros de cloro do tipo s .

Torna-se interessante neste ponto, analisar alguns estados eletrônicos utilizando o método de densidade de carga planar DCP para a separação de estados, também utilizados em outras seções e melhor descrita na Sec. (2.2.4). Este método mostra-se eficiente para separar estados eletrônicos que possuam a mesma natureza e com grande porcentagem de ocorrência, o que muitas vezes pode significar estados eletrônicos com pouca dispersão em energia ao longo do caminho.

As técnicas experimentais na investigação da estrutura eletrônica dos materiais, muitas vezes são capazes de encontrar mais facilmente estados eletrônicos com grande porcentagem estatística de ocorrência para uma certa energia. Embora os estados analisados a seguir possam não representar um grande interesse imediato no estudo da superfície, ou na interação com os estados de cloro, eles ilustram bem a eficiência do método em separar automaticamente estados eletrônicos originários da mesma região do cristal, com grande porcentagem de ocorrência, o que muitas vezes poderá estar relacionado com propriedades interessantes do material estudado.

Para a estrutura eletrônica vista na Fig. (3.9), temos a ocorrência de estados eletrônicos iniciando no ponto $\bar{\Gamma}$ à energia de -11,5 eV representados em cor azul ao longo de todo o caminho no fundo da faixa de valência. Estes estados anunciados em cor azul representam uma grande densidade de carga no meio da ligação entre a terceira e a quarta camada de átomos de Si a partir da superfície, porém são estados eletrônicos de diferente natureza dos representados pelos pontos B e D das figuras Fig. (3.7) e Fig. (3.8), que foram estados possivelmente observados experimentalmente em razão da concordância com o nível de energia ocorrido [95] como mencionado na Sec. (3.1.2). Outro estado em cor azul inicia no ponto M3 à energia de -6,9 eV e segue ao longo do caminho $\bar{M} - \bar{K} - \bar{\Gamma}$, contornando o fundo do maior gap estômago delimitado pelo área hachurada dada pelos autoestados do cristal puro projetados. Estes estados apresentam a mesma natureza ao longo de todo o caminho exceto sobre o ponto $\bar{K}$ da Fig. (3.9). Neste ponto, observamos os estados K3-A e K3-B degenerados em energia, os quais são combinados e fornecem os estados de mesma natureza observados ao longo do resto do caminho.

Os mapas de densidade de carga para estes estados são vistos na Fig. (3.11) onde as densidades nos pontos M6 e M7 possuem a mesma natureza dos estados analisados anteriormente para os pontos B e A respectivamente das figuras Fig. (3.7) e Fig. (3.8). O estado do ponto M2 apresenta-se exatamente o mesmo ao longo de todo o caminho no fundo da faixa de valência, sendo uma combinação dos estados K1-A e K1-B que ocorrem uma única vez, simultaneamente à mesma energia sobre o ponto $\bar{K}$. Os estados K1-A e K1-B são uma combinação dos orbitais p_y dos átomos de Si da segunda e terceira camada (estado K1-A) e orbitais p_y dos átomos de Si da quarta e quinta camada (estado K1-B), dando origem a orbitais do tipo π que se fundem ao longo de todo o caminho, originando estados do tipo M2 que possuem a maior concentração de carga localizada no centro da ligação entre a terceira e quarta camada.

A mesma análise pode ser realizada para os estados M3, K3-A e K3-B observados na Fig. (3.11) onde os estados K3-A e K3-B ocorrem uma única vez sobre o ponto $\bar{K}$ e são orbitais do tipo π^* para as ligações da segunda e terceira camada (estado

D. Casagrande - IFUSP - 1999.

Figura 3.11: Mapas de densidade de carga para os estados anotados no gráfico da estrutura eletrônica do sistema Si(111)-(1x1)Cl da Fig. (3.9) onde os estados em cor azul selecionados ao longo do caminho para os pontos M2, M3 e M6, embora tendo sido selecionados com mesma DCP, possuem diferente natureza.

K3-A) e quarta e quinta camada (estado **K3-B**), fundindo-se ao longo do caminho e dando origem aos estados do tipo **M3** que possuem uma grande densidade de carga localizada no meio da ligação entre a terceira e quarta camada.

Esta descrição ilustra a eficiência deste método de análise em encontrar estados eletrônicos de mesma natureza com grande porcentagem de ocorrência, o que pode facilitar a investigação de propriedades eletrônicas do cristal.

3.3 A superfície do Si(111)-(2x1)

A superfície livre de Si(111) pode mostrar diferentes geometrias dependendo do método de preparação e obtenção. A superfície Si(111)-(2x1) pode ser obtida geralmente através de clivagem da amostra em UHV (*Ultra-High-Vacuum*) e à temperatura de nitrogênio líquido e um pouco acima. Esta é uma estrutura metaestável. Sobre o processo térmico (*annealing*) para temperatura de aproximadamente 500K, ela transforma-se irreversivelmente em uma estrutura (7x7) [106, 107] e, com progressivo aquecimento até uma temperatura de 1170K, a estrutura (7x7) transforma-se reversivelmente para uma estrutura (1x1) [85]. Se a superfície é resfriada rapidamente (*quench-cooled*), o padrão (1x1) é observado à temperatura ambiente [108, 109].

Evidências de uma reconstrução (2x1) para a superfície livre clivada de Si(111), foram observadas experimentalmente pela primeira vez por Lander, Gobel e Morrison [110] em 1963 através de um padrão LEED. A partir de então, vários modelos foram propostos para a reconstrução (2x1) por Morrison [111], Seiwatz [112] e Haneman [113]. No modelo proposto por Haneman, os dois átomos da superfície são movidos inversamente, um para cima e outro para baixo da posição ideal, de forma a manter aproximadamente constante os comprimentos das ligações destes átomos com os átomos vizinhos e próximo ao comprimento de ligação natural. Este modelo foi aceito durante um período de 20 anos entre 1961 até 1981 sendo todos os experimentos explicados com base neste modelo e sendo esta superfície considerada como a mais bem estudada e compreendida até aquela data. Um experimento de fotoemissão feito por Himpsel [114, 115], mostrou que este modelo é incompatível para a dispersão de estados de superfície e subseqüente cálculos de energia total [116, 118] mostraram que este modelo é instável.

Um novo modelo proposto por Pandey [117, 118] sugere uma reconstrução diferente onde a topologia da superfície é totalmente alterada. Este modelo é conhecido pela presença de cadeias de ligações do tipo π modificando a topologia da superfície, que normalmente apresenta anéis de seis lados quando vista através dos planos (1 $\bar{1}$ 0)

ou $(\bar{1}10)$, para uma configuração apresentando anéis de cinco e sete lados consecutivos. Outro modelo proposto por Chadi [119], também apresenta esta configuração de cinco e sete anéis na superfície e ligações π isoladas o qual é conhecido por ligações π molecular ou modelo de dímeros. Neste modelo, as ligações em π aparecem na superfície como uma fila de dímeros paralelos ao invés de uma cadeia interligada como no modelo de Pandey.

O modelo de cadeias π interligadas proposto por Pandey, ligeiramente modificado, incluindo-se uma leve inclinação para a ligação π em relação ao plano (111) da superfície (*buckling*) [120, 121] é o único modelo que atualmente fornece resultados para a estrutura eletrônica mais concordantes com experimentos de ARUPS [122] realizado por Martensson e colaboradores em 1985. Contrariamente ao resultado de Pandey [117, 118], onde qualquer inclinação da ligação π (*buckling*) em relação ao plano da superfície (111) promoveria o aumento da energia total para semicondutores covalentes, ambos experimentos LEED [123, 124] e um experimento de espalhamento de íons [125], verificaram uma inclinação da ligação π da ordem de 0,3 Å acima do plano (111). Investigações teóricas de polarização dependente de propriedades ópticas para estados de superfície na região de transição [126] estão em concordância com medidas de refletividade dependente da polarização [127] e espectroscopia de deslocamento fototérmico [128], permanecendo este modelo de cadeias π com uma leve inclinação da ligação π em relação ao plano (111) da superfície, como sendo o único modelo que está em concordância com estas investigações experimentais atuais.

3.3.1 A geometria da superfície Si(111)-(2x1)

Para a reconstrução (2x1), Pandey [117, 118] propôs um modelo denominado de cadeias π ligadas, como mencionado anteriormente, o qual é o modelo mais aceito atualmente. Neste modelo, a geometria da superfície é completamente modificada transformando os anéis de seis lados existentes na superfície ideal, em sequências de anéis de sete e cinco lados. Esta configuração é facilmente aproximada trocando-se apenas a coordenada Z de um átomo da superfície com a coordenada Z do átomo da camada inferior em apenas uma das duas cadeias de átomos existentes na reconstrução (2x1). Seguindo este modelo, calculamos a geometria de equilíbrio desta estrutura relaxando a superfície até a terceira camada. A topologia desta superfície pode ser vista na Fig. (3.12-a) e na Fig. (3.12-b) temos uma vista lateral do plano $(\bar{1}10)$ onde estão presentes os parâmetros estruturais descritos abaixo. O primeiro parâmetro estrutural é $a=2,35$ Å onde "a" representa a distância de ligação entre o átomo mais alto da cadeia π , ou seja, o átomo da superfície pertencente à primeira fileira em uma

Figura 3.12: A superfície Si(111)-(2x1). a) Vista superior com a reconstrução (2x1). b) Vista lateral com os parâmetros estruturais. Pode-se observar uma cadeia de ligações mais altas, cadeia π formada por um anel de 7 lados e uma cadeia de ligações mais baixas formada por um anel de 5 lados.

reconstrução (2x1), e o átomo da segunda camada, pertencente à cadeia baixa. O parâmetro $\alpha = 32,9^\circ$ representa o ângulo de inclinação entre esta ligação "a" e o plano da superfície (111). O parâmetro $b = 2,38 \text{ \AA}$ representa o comprimento de ligação entre o átomo da cadeia baixa na segunda camada (pertencente à ligação "a") e o átomo da terceira camada com o ângulo de inclinação entre esta ligação "b" e o plano da superfície (111) dado pelo parâmetro $\beta = 68,0^\circ$. O parâmetro $c = 2,30 \text{ \AA}$ representa a distância de ligação entre o átomo mais baixo da cadeia π (o qual, na superfície ideal, estaria na segunda camada e neste modelo, sofreu uma troca de coordenada Z com o átomo da primeira camada, na segunda fileira de átomos presentes em uma reconstrução (2x1)) e o átomo da segunda camada (que na superfície ideal estaria na primeira camada da superfície). O ângulo $\chi = 19,9^\circ$ é o ângulo de inclinação entre esta ligação "c" e o plano da superfície (111). O parâmetro $d = 2,42 \text{ \AA}$ é o comprimento de ligação entre o átomo da segunda camada pertencente à ligação "c" e o átomo da terceira camada com ângulo $\delta = 66,9^\circ$ sendo o ângulo entre a ligação "d" e o plano da superfície (111). O parâmetro $e = 2,26 \text{ \AA}$ representa o comprimento da ligação π entre os dois átomos da cadeia mais alta. Esta ligação foi encontrada apresentando um ângulo de inclinação $\epsilon = 11,8^\circ$ em relação à superfície (111) o que fornece um valor de $0,48 \text{ \AA}$ para a distância vertical entre o átomo mais alto e o

Figura 3.13: Estrutura eletrônica para o sistema Si(111)-(2x1) observada na região de baixa energia entre -2,0 eV e 2,0 eV. Os pontos em cor vermelha representam estados com alta porcentagem de carga originada dos átomos de Si da superfície. Os pontos J1 e J2 indicam estados de superfície antiligante e ligante respectivamente. As linhas em cor preta indicam uma geral concordância com resultados experimentais ARUPS de Himpsel e colaboradores [115], Uhrberg, Hansson e colaboradores [129, 130, 131] e mais recentes medidas ARUPS de Martensson e colaboradores [122], as quais também fornecem resultados para os estados antiligantes do ponto J1.

átomo mais baixo da cadeia π . Este valor está em concordância com resultados de experimentos LEED [123, 124] e um experimento de espalhamento de íons [125] que verificaram uma inclinação da ligação π da ordem de 0,3 Å acima do plano (111).

Nesta geometria bem como na estrutura Si(001)-(2x1), a estrutura eletrônica é muito sensível à inclinação do ângulo $\epsilon = 11,8^\circ$, sendo que com este valor observa-se um valor para o gap fundamental de 0,3 eV, direto sobre o ponto $\bar{J}$. Este valor é um pouco pequeno quando comparado com o valor de 0,45 eV obtido experimentalmente [127, 128], porém é um valor típico para cálculos com aproximação LDA. Para um valor do ângulo ϵ próximo a zero grau, a estrutura torna-se metálica.

3.3.2 A estrutura eletrônica da superfície Si(111)-(2x1)

A estrutura eletrônica para este modelo de reconstrução fornece um resultado para as faixas de energia na região do gap fundamental bastante concordante com experimento ARUPS [122] e com resultados teóricos para o modelo [121, 117, 118]. O valor do gap direto encontrado para o ponto $\bar{J}$ é de 0,3 eV.

A estrutura eletrônica para esta superfície em uma região de baixa energia entre

Figura 3.14: Mapas de densidade de carga para o sistema Si(111)-(2x1). Densidade de carga total, estado eletrônico antiligante e ligante respectivamente observados para os pontos J1 e J2 da Fig. (3.13).

-2,0 eV e 2,0 eV pode ser vista na Fig. (3.13) onde os pontos em cor vermelha são estados que possuem alta densidade de carga originada de átomos de Si da superfície. As linhas em cor preta indicam uma geral concordância com resultados experimentais ARUPS de Himpsel e colaboradores [115], Uhrberg, Hansson e colaboradores [129, 130, 131] e os mais recentes medidas ARUPS de Martensson e colaboradores [122], as quais também fornecem resultados para os estados antiligantes do ponto J1. Os pontos J1 e J2 são estados de superfície e podem ser observados na Fig. (3.14) juntamente com a densidade de carga total para a região da superfície.

Outros estados de superfície e ressonantes foram encontrados para energias mais profundas. A estrutura eletrônica para esta superfície entre uma faixa de energia de 4,0 eV e -16,0 eV pode ser vista na Fig. (3.15) onde os pontos em cor vermelha são estados que possuem alta densidade de carga originada de átomos de Si da superfície. Podemos observar na estrutura eletrônica da Fig. (3.15), que existem estados eletrônicos de superfície e ressonantes com a superfície representados pelos pontos em vermelho, ao longo de todo o caminho observado, principalmente na região de baixas energias de 2,0 eV a -2,0 eV e particularmente, um conjunto de estados em uma sequência quase contínua, passando abaixo do maior gap estômago. Estes estados deverão ser passivados em sua maior parte, após a deposição de átomos de cloro sobre a superfície, sendo os principais responsáveis pelo aparecimento de estados ressonantes de cloro após a adsorção. Este é o assunto investigado pelos cálculos realizados na próxima seção.

3.4 A superfície do Si(111)-(2x1)Cl

Nesta seção estudamos a deposição de uma monocamada de átomos de cloro so-

D. Casagrande - IFUSP - 1999.

Figura 3.15: Estrutura eletrônica para o sistema Si(111)-(2x1) observada na região entre 4,0 eV e -16,0 eV. Os pontos em cor vermelha representam estados com alta porcentagem de carga originada dos átomos de Si da superfície. Os pontos J1 e J2 indicam estados de superfície antiligante e ligante respectivamente.

Figura 3.16: A superfície Si(111)-(2x1)Cl. a) Vista superior com a reconstrução (2x1) e a cobertura com átomos de Cl. b) Vista lateral com os parâmetros estruturais. Pode-se observar a remoção completa do ângulo ϵ para a cadeia de ligações mais altas, cadeia π e a distribuição quase simétrica dos átomos de cloro sobre a cadeia.

bre a superfície livre obtida na Sec. (3.3). Não existem muitos resultados sobre a deposição de átomos de cloro sobre a superfície Si(111)-(2x1), especialmente estudos sobre a estrutura eletrônica da superfície, de forma que esta seção pode fornecer uma contribuição ao estudo desta estrutura.

3.4.1 A geometria da superfície Si(111)-(2x1)Cl

Sobre o modelo de superfície estudado na Sec. (3.3) foi adicionado uma monocamada de átomos de cloro.⁵ A relaxação da superfície com a adição de cloro remove a inclinação do ângulo ϵ que é o ângulo entre as ligações π da cadeia superior e o plano da superfície (111), o qual possui um valor de $11,8^\circ$ observado na superfície livre, removendo totalmente os estados de superfície que haviam no meio do gap fundamental. A adição de cloro não reconstrói a superfície, mantendo a reconstrução (2x1) de cadeias de ligações π .

⁵Vale a pena reafirmar que para esta estrutura, bem como para a da seção anterior, o número de camadas de átomos e o tamanho da região de vácuo utilizados no cálculo da super célula, são os mesmos descritos para a superfície livre e para as estruturas Si(111)-(1x1) e Si(111)-(1x1)Cl.

A geometria de equilíbrio da superfície relaxada pode ser vista na Fig. (3.16). A Fig. (3.16-b) é uma vista lateral da superfície dada pelo plano $(\bar{1}10)$ o qual é perpendicular à superfície (111). Nesta figura estão também relacionados os parâmetros estruturais da superfície conforme descritos abaixo. O primeiro parâmetro estrutural é $a=2,38 \text{ \AA}$ onde "a" representa a distância de ligação entre o átomo mais alto da cadeia π na superfície livre, ou seja, o átomo da superfície pertencente à primeira fileira em uma reconstrução (2x1), e o átomo da segunda camada pertencente à cadeia baixa. O parâmetro $\alpha = 38,7^\circ$ representa o ângulo de inclinação entre esta ligação "a" e o plano da superfície (111). O parâmetro $b=2,41 \text{ \AA}$ representa o comprimento de ligação entre o átomo da cadeia baixa na segunda camada, pertencente à ligação "a", e o átomo da terceira camada. O ângulo de inclinação entre esta ligação "b" e o plano da superfície (111) é dado pelo parâmetro $\beta = 67,4^\circ$. O parâmetro $c=2,39 \text{ \AA}$ representa a distância de ligação entre o átomo mais baixo da cadeia π na superfície livre e o átomo da segunda camada. O ângulo $\chi = 38,6^\circ$ é o ângulo de inclinação entre esta ligação "c" e o plano da superfície (111). O parâmetro $d=2,38 \text{ \AA}$ é o comprimento de ligação entre o átomo da segunda camada, pertencente à ligação "c", e o átomo da terceira camada. O ângulo $\delta = 69,3^\circ$ é o ângulo entre a ligação "d" e o plano da superfície (111). O parâmetro $e=2,40 \text{ \AA}$ representa o comprimento da ligação π entre os dois átomos da cadeia mais alta. O ângulo ϵ que representa a inclinação desta ligação "e" em relação ao plano (111) da superfície foi reduzido de $11,8^\circ$ na superfície livre para $\epsilon = 0,2^\circ$ após o recobrimento da superfície com cloro, sendo portanto, praticamente removida esta inclinação. O parâmetro $f=2,09 \text{ \AA}$ representa o comprimento de ligação entre o átomo de Cl adsorvido e qualquer um dos dois átomos de Si da superfície pertencente à cadeia de ligações π . O ângulo de inclinação entre a ligação "f" e um vetor normal à superfície (111) é $\phi_1 = 24,2^\circ$ no caso do átomo de Si da cadeia π ligeiramente mais elevado e $\phi_2 = 25,2^\circ$ no caso da outra ligação "f" entre o outro átomo de Cl e o átomo de Si mais baixo da cadeia π .

Alguns parâmetros para as geometrias relaxadas das estruturas Si(001)-(2x1)Cl, Si(111)-(1x1)Cl e Si(111)-(2x1)Cl podem ser observados na Tab. (3.2). Podemos notar que para as estruturas Si(001)-(2x1)Cl e Si(111)-(2x1)Cl, a deposição de cloro alonga o comprimento da ligação "e". No caso da estrutura Si(001)-(2x1)Cl, este parâmetro "e" representa o comprimento da ligação Si-Si dos átomos do dímero da superfície e foi alterado de $2,26 \text{ \AA}$ na superfície livre para $2,43 \text{ \AA}$ após a deposição de Cl. Para a estrutura Si(111)-(2x1)Cl, o comprimento da ligação "e" foi alongado de $2,26 \text{ \AA}$ na superfície livre para $2,40 \text{ \AA}$ após a deposição de Cl. Neste caso, este parâmetro "e" representa o comprimento da ligação Si-Si dos átomos da cadeia π da superfície. Em ambos os casos, após a deposição de Cl, tanto a ligação do dímero para

	f (Å)	ϕ (°)	e (Å)	ϵ (°)	a (Å)	c (Å)
Si(001)-(2x1)Cl	2,08	19,5	2,43	0,1	2,34	2,34
Si(111)-(2x1)Cl	2,09	24,2	2,40	0,2	2,38	2,39
Si(111)-(1x1)Cl	2,08	89,4	-	-	2,33	-

Tabela 3.2: Parâmetros estruturais para a configuração relaxada das estruturas Si(001)-(2x1)Cl, Si(111)-(2x1)Cl e Si(111)-(1x1)Cl. O parâmetro "f" representa o comprimento de ligação Si-Cl em todas as estruturas. O ângulo ϕ representa a inclinação da ligação Si-Cl (f) em relação a um vetor normal à superfície de reconstrução. O parâmetro "e" representa o comprimento de ligação Si-Si do dímero na estrutura Si(001)-(2x1)Cl e o comprimento da ligação π entre os átomos Si-Si da cadeia superior na estrutura Si(111)-(2x1)Cl. O ângulo ϵ representa a inclinação da ligação "e" em relação ao plano da superfície de reconstrução. Os parâmetros "a" e "c" representam os comprimentos de ligação entre cada átomo do dímero e os átomos da camada inferior para a estrutura Si(001)-(2x1)Cl. No caso da estrutura Si(111)-(2x1)Cl, os parâmetros "a" e "c" representam o comprimento de ligação entre os átomos de Si da cadeia π e os átomos de Si da camada inferior. No caso da estrutura Si(111)-(1x1)Cl o parâmetro "a" representa a ligação entre o único átomo de Si da superfície e o átomo de Si da camada inferior.

a superfície (001) como a ligação π para a superfície (111) sofreram um alongamento sem que ocorresse, todavia, a quebra destas ligações. O padrão de reconstrução para estas duas superfícies foi mantido após a deposição de Cl. O ângulo ϵ que representa a inclinação entre a ligação "e" (ligação dos átomos do dímeros na superfície Si(001)-(2x1)Cl e ligação dos átomos da cadeia π na superfície Si(111)-(2x1)Cl) e o plano de reconstrução foi reduzido para valores muito próximos a zero. Antes da adsorção de Cl, estes ângulos apresentavam os valores de 16,1° para a superfície livre Si(001)-(2x1) e 11,8° para a superfície livre Si(111)-(2x1). O comprimento da ligação Si-Cl igual a 2,08 Å é exatamente o mesmo para as estruturas Si(001)-(2x1)Cl e Si(111)-(1x1)Cl, representado pelo parâmetro "f" da Tab. (3.2). A ligação Si-Cl para a superfície Si(111)-(2x1)Cl assume um valor ligeiramente maior, igual a 2,09 Å. O parâmetro ϕ representa o ângulo entre a ligação Si-Cl e um vetor normal à superfície de reconstrução. Para as três superfícies estudadas, este ângulo apresenta valores obviamente muito diferentes, devido às diferentes topologias de cada superfície. Os comprimentos de ligação entre os átomos de Si da superfície e os átomos de Si da camada inferior apresentam resultados semelhantes para todas as estruturas e a mesma tendência de expansão, representados pelos parâmetros "a" e "c" da Tab. (3.2). Para a superfície livre Si(001)-(2x1), estes parâmetros foram expandidos de a=2,28 Å e c=2,32 Å para a=2,34 Å e c=2,34 Å após a deposição de Cl conforme mostrado na Tab. (3.2). Para a superfície livre Si(111)-(2x1), estes parâmetros a=2,35 Å e c=2,30 Å foram expandidos após a deposição de cloro para a=2,38 Å e c=2,39 Å e para a superfície livre Si(111)-(1x1) o parâmetro a=2,29 Å foi expandido para a=2,33 Å após a deposição

Figura 3.17: A superfície Si(111)-(4x2)Cl foi reduzida ao padrão (2x1) após a deposição de Cl, não apresentando nenhuma interação entre as cadeias de ligações π . a) Vista superior com a dimensão da célula para o padrão (4x2). A superfície é obtida (2x1) após a adsorção de Cl. b) Vista lateral da superfície no plano (110) com os parâmetros estruturais. Os mesmos valores para os parâmetros estruturais foram observados para a superfície (2x1).

de Cl. O comprimento de ligação para o cristal puro de Si é 2,35 Å.

Um cálculo com deposição de Cl sobre a superfície livre de uma célula com dimensão (4x2) foi realizado buscando-se investigar a existência de interações entre os átomos de cloro de cadeias adjacentes. O resultado para este cálculo foi o mesmo obtido para a superfície (2x1) e a estrutura final da célula com dimensão (4x2) é observada na Fig. (3.17) apresentando os mesmos parâmetros estruturais descritos acima que a superfície (2x1). Portanto, nenhuma interação entre as cadeias de ligações π foi observada, mantendo a superfície com dimensão (4x2) em um padrão (2x1). Neste caso, as energias totais por superfície (1x1), calculadas para as duas células com dimensões (2x1) e (4x2), têm o mesmo valor.

3.4.2 A estrutura eletrônica da superfície Si(111)-(2x1)Cl

Pode-se observar que o recobrimento da superfície com átomos de cloro remove os estados do meio do gap fundamental. Porém, o modelo de superfície em cadeias de ligações π é preservado, sendo removido, todavia, o ângulo de inclinação entre os dois

Figura 3.18: Estrutura eletrônica para o sistema Si(111)-(2x1)Cl observada na região entre 4,0 eV e -16,0 eV. Os pontos em cores verde, azul e vermelha representam respectivamente estados com concentração de carga acima de 90 %, 70 % e 60 % da carga total do estado, localizada sobre os átomos de Cl. Os estados em cor laranja representam 40 % da carga total do estado concentrada no meio da ligação Cl-Si.

átomos da cadeia.

A estrutura eletrônica desta superfície pode ser vista na Fig. (3.18). Quase todos os estados observados para a superfície livre e presentes em baixas energias, entre a região do gap fundamental e -2,0 eV, foram removidos. Foram removidos totalmente, os estados no meio do gap fundamental, permanecendo apenas alguns poucos estados ressonantes de Cl com átomos de Si da superfície próximos ao ponto $\bar{\Gamma}$, à energia de -0,5 eV. Pode-se verificar claramente pelo menos duas faixas de estados de cloro ao longo de todo o caminho. Uma iniciando em -3,0 eV e outra em -4,0 eV passando pelo meio do maior gap estômago. Pode-se verificar ainda a presença dos orbitais do tipo *s* em cor verde à energia de -15,0 eV.

Os estados observados ao longo de todo o caminho para as energias de -3,0 eV e -4,0 eV são estados de cloro de diferentes naturezas, identificados pela diferente porcentagem de carga concentrada sobre os átomos de Cl. Os estados em cor verde, azul e vermelha possuem respectivamente uma quantidade de carga de 90%, 70% e

60% da carga total do estado concentrada sobre os átomos de cloro, enquanto que os estados em cor laranja possuem 40% da carga total do estado concentrada no meio da ligação Si-Cl. Os estados à energia de -2,6 eV em cor verde ao longo do caminho $\bar{J}'-\bar{\Gamma}$ podem ser imediatamente identificados como orbitais do tipo p_x de Cl, pois iguais a eles, aparecem somente os estados a -15,0 eV referentes aos orbitais s do Cl.

Alguns estados eletrônicos em pontos de interesse foram nomeados de A até I e podem ser vistos nos mapas de densidade de carga da Fig. (3.19). Os estados representados pelo ponto A podem ser notados semelhantes aos orbitais s quando vistos sobre o plano $(\bar{1}10)$ que intersecciona o plano (111) da superfície, e definitivamente identificados como estados puros de cloro para os orbitais p_x quando são projetados sobre o plano $(22\bar{1})$, o qual é perpendicular ao plano $(\bar{1}10)$ e abriga completamente o orbital p_x . Os estados do ponto C representam estados dos orbitais p_x dos átomos de cloro com uma leve combinação com os átomos de Si da superfície, sendo portanto, representados em azul com menor concentração de carga sobre os átomos de cloro do que os estados em verde representados pelo ponto A. O mesmo ocorre para os estados em cor azul representados pelo ponto B que são orbitais do tipo p_y , com uma leve inclinação em relação ao eixo vertical da célula, e portanto, representando uma menor quantidade de carga dentro da faixa de análise, semelhante ao estado no ponto G. Os estados D e E são resultantes da combinação dos orbitais p_z do Cl e os orbitais π^* e π respectivamente, da cadeia π Si-Si da superfície. O estado E é semelhante ao estado H no meio do gap estômago e o estado I apresenta uma forte combinação entre o orbital p_z do Cl e o Si da primeira camada, semelhante ao estado K2 da estrutura Si(111)-(1x1)Cl, visto na Fig. (3.10) da Sec. (3.2.2).

Em todas as estruturas estudadas, existem estados de Cl no meio do maior gap estômago, uma região proibida para estados do cristal puro de Si. Para uma região próxima em energia, podemos realizar uma análise comparativa entre a natureza destes orbitais para as estruturas Si(001)-(2x1)Cl, Si(111)-(1x1)Cl e Si(111)-(2x1)Cl. Para a estrutura Si(001)-(2x1)Cl, podemos citar o estado observado no ponto B da estrutura eletrônica da Fig. (2.15) e mapa de carga da Fig. (2.17-b) mostrado na Sec. (2.2.4). Este estado está localizado no meio do maior gap estômago à energia de -4,25 eV. Para a estrutura Si(111)-(1x1)Cl, podemos citar o estado observado no ponto M4 do gráfico de estrutura eletrônica da Fig. (3.9) com seu respectivo mapa de densidade de carga mostrado na Fig. (3.10) da Sec. (3.2.2), o qual também está localizado no meio do maior gap estômago à energia de -4,5 eV. Para a estrutura Si(111)-(2x1)Cl podemos citar o estado referenciado pelo ponto H da estrutura eletrônica da Fig. (3.18) presente nesta seção na Fig. (3.19), o qual também é um estado localizado no meio do maior gap estômago, à energia de -4,6 eV. Os três es-

Figura 3.19: Mapas de densidade de carga para o sistema Si(111)-(2x1)Cl. Densidade de carga total e estados eletrônicos observados para os pontos de A até I da estrutura eletrônica da Fig. (3.18). Os estados para os pontos A e C possuem uma vista sobre o plano ($\bar{1}10$) que representa um orbital p_x visto de perfil. A imagem é semelhante a de um orbital s dada a simetria esférica no plano ($\bar{1}10$) e por isso apresentam a mesma concentração de carga que os orbitais s a -15,0 eV dentro de uma mesma faixa de análise centrada sobre o átomo de cloro. Estes estados sobre os pontos A e C, vistos no plano ($22\bar{1}$), exibem o mesmo orbital p_x em uma vista frontal. Todos os outros estados possuem apenas uma vista sobre o plano ($\bar{1}10$).

Figura 3.20: Comparação entre os estados eletrônicos presentes no meio do maior gap estômago de três estruturas diferentes. a) Estrutura Si(001)-(2x1)Cl à energia de -4,25 eV. b) Estrutura Si(111)-(1x1)Cl à energia de -4,5 eV. c) Estrutura Si(111)-(2x1)Cl à energia de -4,6 eV.

tados mencionados acima referentes às estruturas Si(001)-(2x1)Cl, Si(111)-(1x1)Cl e Si(111)-(2x1)Cl estão juntamente relacionados na Fig. (3.20) e identificados pelas letras a), b) e c) respectivamente. Podemos notar que todos são estados pertencentes ao orbital p_z dos átomos de Cl adsorvidos na superfície, com a presença do orbital π dos átomos de Si da primeira camada do cristal.

Conclusões

Nesta seção apresentamos o resumo de todos os resultados importantes obtidos.

Em relação à superfície livre (001), nossos resultados sobre a geometria atômica concordam com resultados experimentais e teóricos, comprovando a presença de dímeros sobre a superfície, inclinados de $16,7^\circ$ em relação ao plano (001) e comprimento de ligação de $2,26 \text{ \AA}$, para uma superfície livre com periodicidade (2x1). Para a superfície livre (001) com reconstrução (4x2) foram observados quatro dímeros assimétricos e alternadamente inclinados com um ângulo de $18,3^\circ$ em relação ao plano (001) e comprimento de ligação de $2,35 \text{ \AA}$. A diferença de energia total entre as superfícies livres Si(001)-(2x1) e Si(001)-(4x2) por unidade de célula (1x1), é de 150 meV favorável à fase (4x2). O recobrimento da superfície por átomos de Cl remove totalmente a assimetria sobre os dímeros, alongando o comprimento de ligação Si-Si para $2,43 \text{ \AA}$ e posicionando esta ligação paralelamente ao plano da superfície (001). Os átomos de Cl estabelecem ligações simétricas Si-Cl sobre cada átomo de Si, a um ângulo de $19,5^\circ$ com um vetor normal à superfície (001). Os cálculos para a superfície considerada inicialmente com reconstrução (4x2) e recoberta com átomos de Cl, forneceram após a relaxação, os mesmos resultados para a geometria atômica e energia total obtidos para a reconstrução (2x1). Os estados apresentados no meio do gap fundamental da estrutura livre são originados pelas ligações insaturadas dos dois átomos de Si dos dímeros, sendo que o estado em mais alta energia (primeiro estado desocupado) é proveniente do átomo de Si mais elevado e o estado em menor energia (último estado ocupado) é proveniente do átomo de Si inferior. A estrutura eletrônica é semicondutora com gap indireto de $0,13 \text{ eV}$. Este valor de gap é muito sensível ao ângulo de inclinação da ligação do dímero de Si em relação ao plano da superfície (001). É observada uma estrutura metaestável quando este ângulo aproxima-se de zero grau e a estrutura eletrônica torna-se metálica neste caso. O recobrimento por átomos de Cl removeu todos os estados da região do gap fundamental. Estados de carga ressonantes com átomos de Cl foram observados no interior dos dois maiores gaps estômago. Foi observado um estado no topo do maior gap estômago à energia

de -4,0 eV, proveniente de uma combinação entre o orbital p_z do Cl com o orbital π^* dos átomos de Si do dímero. Um segundo estado no meio do maior do gap estômago foi observado à energia de -4,25 eV, proveniente de uma combinação entre o orbital p_z do átomo de Cl e o orbital π dos átomos de Si do dímero. Foi observado um outro estado no meio do segundo maior gap estômago, à energia de -6,5 eV, proveniente da combinação do orbital p_z do Cl com o orbital σ^* dos átomos de Si do dímero. Estes estados possuem pouca dispersão ao longo de todo o caminho no interior dos gaps estômagos. Vários estados eletrônicos ressonantes com átomos de Cl foram observados na região entre -2,0 eV e -4,0 eV. Iniciando à energia de -2,5 eV, existe um estado puro de Cl proveniente do orbital p_x , o qual segue sem dispersão ao longo do caminho $\bar{\Gamma} - \bar{J}$, e um outro estado puro de Cl proveniente do orbital p_y , iniciando à mesma energia, segue sem dispersão em energia ao longo do caminho $\bar{\Gamma} - \bar{J}' - \bar{K}$.

Um estudo da deposição de Cl_2 sobre um único sítio de Si confirmou a existência de um mínimo local em energia, quando o átomo de Si sem Cl é deslocado à distância de 3,70 Å ao longo da direção $[\bar{1}10]$, para longe do átomo de Si formando o conjunto SiCl_2 . Este estudo mostra que uma molécula adsorvida sobre um sítio de Si, isolando o segundo átomo de Si à distância de mínima energia, não favorece a possibilidade de desorção do composto SiCl_2 . Realizando o relaxamento apenas dos átomos do composto SiCl_2 , observa-se que um dos átomos de Cl estabelece uma ligação simétrica em ponte (Si-Cl-Si) com o átomo de Si localmente afastado do sítio ao longo da direção $[\bar{1}10]$. Mapas de densidade de carga total sobre o plano que contém a ligação Si-Si entre o átomo de Si do composto SiCl_2 e o átomo de Si da segunda camada indicam um fortalecimento da ligação Si-Si com aumento da densidade de carga naquela região após o relaxamento. Realizando-se, a partir deste ponto, o relaxamento de todos os átomos da superfície até a terceira camada, obtém-se a configuração de dímeros simétricos com restabelecimento da ligação Si-Si do dímero e posicionamento dos dois átomos de Cl simetricamente inclinados, um sobre cada sítio de Si, com os mesmos parâmetros da geometria atômica observados para o cálculo de adsorção de átomos de Cl sobre a superfície. Não existem evidências de desorção do composto SiCl_2 através do caminho estudado.

Para o estudo da superfície (111) com periodicidade (1x1), o modelo de geometria obtido para a superfície livre resulta em uma aproximação entre os átomos da primeira e segunda camada, com o afastamento deste conjunto de átomos para fora da superfície, ou seja, longe da terceira camada. O resultado desta configuração favorece uma blindagem parcial da superfície, possibilitando que estados eletrônicos originados das ligações entre os átomos da primeira e segunda camada sejam mais ligados energeticamente do que estados eletrônicos de mesma natureza originados das

ligações entre os átomos das duas camadas inferiores, ou seja, da terceira e quarta camada. O único caminho pelo qual os átomos da primeira camada, os quais possuem uma ligação insaturada, podem conectar-se entre si é através dos átomos da segunda camada, cuja distância de ligação foi substancialmente reduzida de 2,35 Å no cristal puro de Si para o valor de 2,29 Å na superfície livre relaxada. A estrutura eletrônica forneceu uma característica metálica com a presença de um estado eletrônico no meio do gap fundamental originário do orbital p_z da ligação insaturada do átomo de Si da primeira camada. Estados de carga observados às energias de 0,9 eV e 1,8 eV abaixo da energia de Fermi foram encontrados experimentalmente para ambas periodicidades (1x1) e (7x7), os quais podem estabelecer uma relação entre a geometria atômica das duas reconstruções. Estes estados podem ser relacionados com dois grupos de estados eletrônicos localizados na mesma região de energia da superfície estudada. Estes estados eletrônicos foram observados na direção $\bar{\Gamma} - \bar{M}$ da estrutura eletrônica iniciando em 1,8 eV, abaixo do nível de Fermi, para os estados originários das ligações entre os átomos da primeira e segunda camada. Para a energia de 0,9 eV abaixo do nível de Fermi, foram observados estados de mesma natureza dos anteriores, originários das ligações entre os átomos da terceira e quarta camada, demonstrando a existência de uma blindagem parcial, onde os estados de superfície são estados mais ligados do que os estados das camadas inferiores. Mapas de densidade de carga mostram que ambos os grupos de estados são oriundos dos orbitais p_x de duas camadas de átomos adjacentes (primeira e segunda camada ou terceira e quarta camada), formando uma ligação em orbital do tipo π ligante.

Com a adsorção de átomos de Cl nesta superfície (111), ocorre a tentativa de restauração dos comprimentos de ligações entre os átomos de Si da primeira e da segunda camada, os quais após a relaxação, assumem o valor de 2,33 Å. Os átomos de Cl ocupam as ligações insaturadas da superfície, estabelecendo um comprimento de ligação Si-Cl igual a 2,08 Å em posição normal à superfície. A deposição de Cl remove a blindagem, restaurando as deformações observadas na superfície livre e invertendo a ordem em energia dos estados observados para a superfície livre às energias de -0,9 eV e -1,8 eV abaixo do nível de Fermi. Estes estados possuem a mesma natureza observada anteriormente, porém os estados mais ligados agora pertencem às ligações π dos orbitais p_x da terceira e da quarta camada iniciando à energia de -1,0 eV, enquanto os estados menos ligados de mesma natureza pertencem às ligações π dos orbitais p_x da primeira e da segunda camada iniciando à energia de zero eV ao longo do mesmo caminho $\bar{\Gamma} - \bar{M}$ observado. A deposição de Cl sobre a superfície (111) com reconstrução (1x1) remove portanto, a blindagem observada para a superfície livre, removendo também, todos os estados eletrônicos observados no meio do gap

fundamental desta superfície. Alguns estados puros de Cl originários de orbitais p_x foram observados ao longo do caminho $\bar{\Gamma} - \bar{M}$ à energia de -2,7 eV e ao longo do caminho $\bar{\Gamma} - \bar{K}$ à energia de -2,6 eV. Outros estados puros de Cl foram observados nas regiões dos gaps estômagos. Iniciando à energia de -3,5 eV na região do menor gap estômago sobre o ponto $\bar{K}$, existe um estado sem dispersão ao longo do gap, referente ao orbital p_x do Cl. Um outro estado puro de Cl, referente ao orbital p_z , foi observado sem dispersão ao longo do caminho $\bar{M} - \bar{K}$ à energia de -4,5 eV, no meio do maior gap estômago. Um estado ressonante do orbital p_z do Cl é observado à energia de -7,6 eV sem dispersão ao longo do mais baixo gap estômago.

Para a superfície livre (111) com reconstrução (2x1), o modelo de cadeias em ligações π apresentou uma estrutura eletrônica semicondutora com gap direto no ponto $\bar{J}$ e valor de 0,3 eV. Este valor de gap mostrou-se muito sensível ao ângulo de inclinação da ligação π em relação ao plano da superfície (111). Uma superfície metaestável é obtida quando este ângulo de inclinação aproxima-se de zero grau e a estrutura eletrônica torna-se metálica neste caso. O mesmo foi observado para o ângulo de inclinação da ligação do dímero de Si na superfície (001) com reconstrução (2x1). O comprimento da ligação π da cadeia possui um valor de 2,26 Å (o mesmo comprimento observado para o dímero de Si da superfície (001)) e uma inclinação de 11,8° em relação ao plano (111). Mapas de densidade de carga para o último estado ocupado e primeiro estado desocupado sobre o ponto $\bar{J}$, os quais determinam o valor do gap, mostram que estes estados são oriundos do orbital p_z ligante e antiligante dos átomos de Si da primeira camada.

O recobrimento desta superfície Si(111)-(2x1) com átomos de Cl, expande o comprimento da ligação π sobre a cadeia, de 2,26 Å observado na superfície livre para 2,40 Å e reduz o ângulo desta ligação com o plano (111) de 11,8° na superfície livre para 0,2° após o recobrimento de Cl. Um efeito semelhante é observado para o comprimento de ligação e ângulo do dímero com a superfície para a estrutura da superfície (001) com reconstrução (2x1). Após o recobrimento, os átomos de Cl ocupam as ligações insaturadas sobre a cadeia de átomos de Si estabelecendo uma ligação com comprimento de 2,09 Å e ângulo com a normal no valor de 24,2° e 25,2° para cada um dos átomos de Cl. O recobrimento por átomos de Cl restaura em parte as deformações observadas na superfície livre mas não é suficientemente reativo para modificar a reconstrução (2x1) da superfície com a presença de cadeias de ligações π de Si. A mesma geometria atômica e energia total por unidade de célula (1x1) foi observada para uma estrutura com reconstrução (4x2) após a relaxação, sendo reduzida portanto, para uma reconstrução (2x1). Todos os estados observados no meio do gap fundamental são removidos após o recobrimento com átomos de Cl. Dois

grupos de estados puros de Cl pertencentes aos orbitais p_x foram observados sem dispersão ao longo do caminho $\bar{J}' - \bar{\Gamma}$ às energias de -2,6 eV e -3,3 eV. Estados puros de Cl pertencentes ao orbital p_y foram observados às energias de -2,5 eV iniciando no ponto $\bar{\Gamma}$ em direção ao caminho $\bar{\Gamma} - \bar{J}$ e sobre o ponto $\bar{K}$ à energia de -2,9 eV. Um conjunto de estados com pouca dispersão apresenta-se ao longo de todo o caminho em uma faixa de energia entre -4,5 eV e -4,9 eV, atravessando o centro do maior gap estômago sobre o caminho $\bar{J} - \bar{K}$ à energia de -4,7 eV. No interior do gap estômago, existem estados puros de Cl referentes ao orbital p_y e estados referentes ao orbital p_z com pouca ressonância. Fora da região do gap estômago, estes estados possuem uma maior ressonância com os estados do cristal de Si. Um único estado ressonante entre o orbital p_z do Cl e o átomo de Si da primeira camada foi encontrado no meio do segundo maior gap estômago à energia de -7,0 eV.

Finalmente, uma técnica de análise e separação de estados eletrônicos provenientes de uma determinada região do cristal foi introduzida neste trabalho. Esta técnica baseia-se essencialmente em um algoritmo computacional que seleciona automaticamente estados eletrônicos que apresentem uma Densidade média de Carga Planar, a qual foi denominada DCP, concentrada em uma determinada faixa de análise da super célula. A utilização desta técnica para a análise da estrutura eletrônica mostrou-se muito eficiente na separação de estados que possuam uma quantidade de carga acima de um valor especificado, concentrada na faixa de análise determinada. Estes estados em geral, podem ser estados de mesma natureza de orbital, quando pouca dispersão em energia ao longo do caminho é observada, ou podem ser estados muito semelhantes ao longo do caminho, os quais são provenientes de semelhantes tipos de ligações atômicas. Como uma ferramenta eficaz para a separação de estados semelhantes na análise da estrutura eletrônica, esta técnica pode auxiliar a investigação mais rigorosa de estados eletrônicos, onde uma grande porcentagem estatística de ocorrência pode estar relacionada com propriedades eletrônicas importantes do cristal e comumente, são os estados com maior facilidade de observação experimental.

Apêndice A

Determinação dos pseudopotenciais do Si e do Cl

Este apêndice dá uma idéia geral sobre a determinação dos pseudopotenciais atômicos do Si e do Cl para utilizá-los no cálculo de propriedades dos materiais. O modelo de pseudopotencial utilizado segue o formalismo proposto por Troullier e Martins [8] e alguns cuidados e testes necessários para obtenção de bons pseudopotenciais.

A.1 Porque utilizar pseudopotenciais?

A utilização de pseudopotenciais para o cálculo de propriedades e estrutura eletrônica dos sólidos tem se tornado cada vez mais importante, fornecendo bons resultados dentro do formalismo do Funcional da Densidade (FD).

É possível calcular o potencial para todos os orbitais de um determinado átomo incluindo as regiões de *ión* e *valência* e utilizar todos estes verdadeiros potenciais em um cálculo FD porém, seriam necessárias muitas ondas planas para descrever as funções de ondas dos elétrons de valência próximo da região do íon devido a grande oscilação dos elétrons nesta região.¹

A idéia básica porque o modelo de pseudopotenciais tem funcionado bem, pode ser explicada considerando-se que as funções de onda do caroço permanecem essencialmente inalteradas quando o átomo é colocado em diferentes meios sendo as funções

¹A maior dificuldade neste ponto é o alto custo computacional para realizar cálculos como este em termos de tempo de computação e capacidade de máquina.

de onda dos elétrons de valência as principais responsáveis pelas ligações químicas. Desde que a contribuição das funções de onda do caroço é forçada à ortogonalidade das funções de onda de valência, o verdadeiro potencial atômico pode justificavelmente ser trocado por um pseudopotencial que reproduza os efeitos dos elétrons do caroço. A partir deste vínculo físico, muitos estudos tem sido realizados para se determinar as condições necessárias de geração de pseudopotenciais que reproduzam adequadamente os efeitos de todos os elétrons da região do caroço quando colocados em diferentes meios e ainda sendo computacionalmente eficientes.

A.2 A construção de pseudopotenciais

A fase inicial para um estudo de materiais no formalismo do funcional densidade é a geração e teste de pseudopotenciais para os materiais em estudo. Assim iniciamos cálculos de pseudopotenciais para o silício e em seguida para o cloro. Vários cálculos foram realizados variando-se os raios de corte r_{cl} para as funções de onda e analisando-se os resultados através dos gráficos da análise da derivada logarítmica evitando a presença de estados fantasmas conforme sugerido por Stumpf [132], Gonze e colaboradores [133].

Os pseudopotenciais atômicos para o silício foram calculados com um raio de corte de 2,10 u.a. para os orbitais s , p e d . A Fig. (A.1) mostra os pseudopotenciais iônicos para o silício no espaço direto e no espaço recíproco.

Figura A.1: Os pseudopotenciais iônicos gerados para o silício nos espaços real e de Fourier. As curvas preta, vermelha e verde referencem-se aos pseudopotenciais s , p e d respectivamente.

Os pseudopotenciais atômicos para o cloro foram obtidos utilizando-se um raio de corte de 1,4 u.a. para o orbital s e 2,10 u.a. para os orbitais p e d e os resultados para o pseudopotencial iônico no espaço real e espaço recíproco podem ser vistos na Fig. (A.2).

Figura A.2: Os pseudopotenciais iônicos gerados para o cloro nos espaços real e de Fourier. As curvas preta, vermelha e verde referencem-se aos pseudopotenciais s , p e d respectivamente (a linha reta iniciando na marca zero é apenas uma referência).

A.3 A análise dos pseudopotenciais obtidos

Esta seção descreve alguns cuidados imediatos durante a obtenção dos pseudopotenciais. São cuidados importantes e necessários para que se consiga pseudopotenciais de boa qualidade quando utilizados em meios onde haja a existência de diferentes tipos de átomos e para que seja possível reproduzir bem as propriedades físicas do material em estudo.

A.3.1 A escolha do raio de corte

O pseudopotencial reproduzirá precisamente o cálculo de Todos os Elétrons (TE) na configuração de referência na qual ele foi gerado e na prática, nós queremos que ele reproduza também os cálculos TE em diferentes meios, isto é, queremos que o pseudopotencial seja *transferível*.

O caminho mais fácil para aumentar a transferibilidade do pseudopotencial é simplesmente diminuir o raio de corte r_{cl} usado para gerar o pseudopotencial e pseudofunções de onda, ou seja reduzindo a diferença entre o resultado TE e o de pseudopotencial. Entretanto, existem limites práticos de quanto no máximo é possível reduzir o raio r_{cl} , por exemplo, r_{cl} deve ser maior do que o nó mais externo da função de onda TE se desejamos conseguir pseudofunções de onda sem nós, ou seja, a suavidade do pseudopotencial é facilmente obtida com o aumento do raio de corte r_{cl} porém neste sentido a transferibilidade do pseudopotencial pode ser comprometida.

Como mencionado na Sec. (A.2), o pseudopotencial para o silício foi gerado com raios de corte de 2,10 u.a. para os orbitais s , p e d e para o cloro, os raios de corte foram de 1,40 u.a. para o orbital s e de 2,10 u.a. para os orbitais p e d .

A.3.2 A derivada logarítmica das funções de onda

Comparando a derivada logarítmica (DL) das funções de onda do cálculo TE com a DL das funções de onda do cálculo de pseudopotencial como uma função da energia ϵ , para um raio de corte $r_0 \geq r_{cl}$ em um espectro de energia da valência até os menores valores da faixa de condução obteremos uma rápida visualização da qualidade do pseudopotencial. Frequentemente, r_0 é tomado como sendo o raio de Wigner-Seitz mas qualquer raio que reproduza melhores resultados pode ser usado.

A Fig. (A.3) mostra uma comparação entre as derivadas logarítmicas das funções de onda TE e as pseudofunções de onda para os orbitais s , p e d do átomo de silício, enquanto a Fig. (A.4) dá esta mesma comparação para o átomo de cloro. Nos dois

Figura A.3: Derivadas logarítmicas das pseudofunções de onda e das funções de onda para todos os elétrons dos orbitais s , p e d do átomo de silício. As curvas pretas são referentes às pseudofunções de onda e as vermelhas às funções de onda para todos os elétrons.

casos podemos verificar a inexistência de estados fantasmas os quais podem as vezes

Figura A.4: Derivadas logarítmicas das pseudofunções de onda e das funções de onda para todos os elétrons dos orbitais s , p e d do átomo de cloro. As curvas pretas são referentes às pseudofunções de onda e as vermelhas às funções de onda para todos os elétrons.

aparecer em pseudopotenciais da forma Kleinman-Bylander.

Entretanto, as derivadas logarítmicas são calculadas assumindo que a parte de blindagem eletrônica do potencial é uma constante o que não ocorre quando o meio atômico muda, e portanto a derivada logarítmica não deve ser tomada como um teste absoluto de qualidade de um pseudopotencial iônico. A derivada logarítmica é o primeiro teste da transferibilidade do pseudopotencial blindado. Observando o resultado para o cálculo de um protótipo de cristal, é obviamente, um teste de melhor de transferibilidade.

A.4 Testando a qualidade dos pseudopotenciais

Após a prévia análise dos pseudopotenciais orientando-se dentro de alguns vínculos citados nas seções anteriores, é necessário que estes sejam testados no cálculo de diferentes estruturas para verificação de uma boa qualidade de *transferibilidade* quando na presença de outros átomos, reproduzindo bem as propriedades físicas de um protótipo de cristal por exemplo antes de iniciar-se os cálculos e estudos de superfície.

Para estes testes, calculamos o parâmetro de rede teórico para o cristal puro de silício, a partir da curva de energia total versus parâmetro de rede, e também o seu módulo de compressibilidade. Para o teste do pseudopotencial do cloro calculamos o comprimento de ligação dos átomos de cloro em uma molécula de Cl_2 e para a verificação do comportamento do pseudopotencial do cloro junto com o do silício calculamos os comprimentos de ligação dos átomos de Si e Cl na molécula de SiCl_4 .

A.4.1 O pseudopotencial no cálculo do cristal puro de silício

Para o cristal de silício calculamos a constante da rede e o módulo de compressibilidade utilizando uma energia de corte de 8 Ry.

Os resultados podem ser vistos na Tab. (A.1) onde observamos uma boa concordância com os resultados experimentais.

	teórico	experimental [134]
parâmetro de rede (Å)	5,42	5,43
módulo de compressibilidade (MBar)	0,99	0,99

Tabela A.1: Resultados teóricos e experimentais para o parâmetro de rede e módulo de compressibilidade do cristal de silício.

A.4.2 O cálculo das moléculas de Cl_2 e SiCl_4

O teste de transferibilidade do pseudopotencial iônico do cloro iniciou-se com o cálculo para uma molécula de Cl_2 e depois para uma molécula de SiCl_4 com energias de corte de 8Ry em ambos os casos.

Os resultados obtidos para as distâncias de ligação Cl – Cl e Si – Cl podem ser comparados com os resultados experimentais na Tab. (A.2).

	$R_{teorico}$ (Å)	R_{exp} (Å) [105]
Cl_2	2,02	1,99
SiCl_4	2,03	2,03

Tabela A.2: Resultados teóricos e experimentais para as distâncias de ligação nas moléculas de Cl_2 e SiCl_4 . O parâmetro R denota as distâncias de ligação entre os átomos de Cl – Cl na molécula de Cl_2 e Si – Cl na molécula de SiCl_4 .

Podemos novamente observar uma boa concordância entre os resultados teóricos e experimentais e a partir de então, podemos utilizar os pseudopotenciais obtidos para os estudos de superfície do cristal de silício com maior confiabilidade.

Apêndice B

As dimensões das super células

Este apêndice traz as super células utilizadas para os cálculos das estruturas Si(001)-(2x1)Cl, Si(111)-(1x1)Cl e Si(111)-(2x1)Cl. Para as superfícies estudadas com padrão (4x2), ou seja, Si(001)-(4x2)Cl e Si(111)-(4x2)Cl, as duas dimensões da superfície são duplicadas em relação ao padrão (2x1), mantendo-se a mesma dimensão para a altura da super célula. Com isto, o número de átomos da super célula torna-se quatro vezes maior do que o utilizado para os padrões (2x1). O conjunto de pontos $\mathbf{k}$ necessário para a integração na parte irreduzível da primeira zona de Brillouin foi gerado seguindo o esquema proposto por Monkhorst e Pack [41] a partir do ponto $\mathbf{k} \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right)$. Todas as super células foram construídas utilizando-se seis camadas de átomos de Si, uma camada de átomos de H para saturar as ligações faltantes da superfície inferior e uma camada de átomos de Cl adsorvidos na superfície de estudo. Foram utilizadas aproximadamente, o equivalente a seis camadas de átomos para representar uma região de vácuo. As super células utilizadas para o cálculo das superfícies livres possuem as mesmas dimensões das super células com Cl adsorvido, removendo-se apenas a camada de átomos de Cl da superfície e reduzindo-se uma camada de vácuo da super célula. Durante o processo de otimização da geometria, somente as três primeiras camadas de átomos de Si foram relaxadas juntamente com a camada de átomos de Cl e a camada de átomos de H.

A Fig. (B.1) mostra duas vistas laterais para a super célula Si(001)-(2x1)Cl projetadas sobre os planos (110) e ($\bar{1}10$).

A Fig. (B.2) mostra duas vistas laterais para a super célula Si(111)-(1x1)Cl. Esta é uma super célula hexagonal com um átomo de Si por camada.

A Fig. (B.3) mostra duas vistas laterais para a super célula Si(111)-(2x1)Cl projetadas sobre os planos ($\bar{1}10$) e (22 $\bar{1}$).

Figura B.1: Vistas laterais da super célula para Si(001)-(2x1)Cl. a) Projetada sobre o plano (110). b) Projetada sobre o plano $(\bar{1}10)$.

Figura B.2: Vistas laterais da super célula para Si(111)-(1x1)Cl. a) Projetada sobre o plano $(1\bar{1}0)$. b) Projetada sobre o plano $(2\bar{2}\bar{1})$.

Figura B.3: Vistas laterais da super célula para Si(111)-(2x1)Cl. a) Projetada sobre o plano $(\bar{1}10)$. b) Projetada sobre o plano $(2\bar{2}1)$.

Bibliografia

- [1] A. Papageorgopoulos, A. Corner, M. Camaratus e C.A. Papageorgopoulos, Phys. Rev. B **55**, 4435 (1997).
- [2] Efthimios Kaxiras, Phys. Rev. B **43**, 6824 (1991).
- [3] P. Krüger e J. Pollmann, Phys. Rev. B **47**, 1898 (1993).
- [4] J.E. Rowe, G. Margaritondo e S.B. Christman, Phys. Rev. B **16**, 1581 (1977).
- [5] L.S.O. Johansson, R.I.G. Uhrberg, R. Lindsay, P.L. Wincott e G. Thornton, Phys. Rev. B **42**, 9534 (1990).
- [6] D. Purdie, C.A. Muryn, N.S. Prakash, K.G. Purcell, P.L. Wincott, G. Thornton e D.S.-L. Law, J. Phys. Condens. Matter **3**, 7751 (1991).
- [7] G. Thornton, P.L. Wincott, R. MacGrath, I.T. MacGovern, F.M. Quinn, D. Norman e D.D. Vvedensky, Surf. Sci. **211/212**, 959 (1989).
- [8] N. Troullier e J.L. Martins, Solid State Commun. **74**, 613 (1990).
- [9] R. Car e M. Parrinello, Phys. Rev. Lett. **55**, 2471 (1985).
- [10] P. Hohenberg e W. Kohn, Phys. Rev. B **136**, 864 (1964).
- [11] W. Kohn e L.J. Sham, Phys. Rev. **140**, A1133 (1965). 864.
- [12] D.M. Ceperley e B.J. Alder, Phys. Rev. Lett. **45**, 566 (1980).
- [13] X. Gonze, R. Stumpf e M. Scheffler, Phys. Rev. B **44**, 8503 (1991).
- [14] J.P. Perdew e A. Zunger, Phys. Rev. B **23**, 5048 (1981).
- [15] P. P. Ewald, Ann. Phys. (Leipzig) **54**, 557 (1917).
- [16] P.P. Ewald, Ann. Phys. (Leipzig) **64**, 253 (1921).
- [17] D.R. Hamann, M. Schluter e C. Chiang, Phys. Rev. Lett. **43**, 1494 (1979).

- [18] G.P. Kerker, J. Phys. C **13**, L189 (1980).
- [19] G.B. Bachelet, D.R. Hamann e M. Schluter, Phys. Rev. B **26**, 4199 (1982).
- [20] D. Vanderbilt, Phys. Rev. B **41**, 7892 (1990).
- [21] N. Troullier e J.L. Martins, Phys. Rev. B **43**, 1993 (1991).
- [22] N. Troullier e J.L. Martins, Phys. Rev. B **43**, 8861 (1991).
- [23] C. Herring, Phys. Rev. **57**, 1169 (1940).
- [24] J.C. Phillips e L. Kleinman, Phys. Rev. **116**, 287 (1959).
- [25] B.J. Austin, V. Heine e L.J. Sham, Phys. Rev. B **127**, 276 (1962).
- [26] D.R. Hamann, Phys. Rev. B **40**, 2980 (1989).
- [27] S.G. Louie, S. Froyen e M.L. Cohen, Phys. Rev. B **26**, 1738 (1982).
- [28] J. Hebenstreit, M. Heinemann e M. Scheffler, Phys. Rev. Lett. **67**, 1031 (1991).
- [29] R.W. Shaw e W.A. Harrison, Phys. Rev. **163**, 604 (1967).
- [30] W.C. Topp e J.J. Hopfield, Phys. Rev. B **7**, 1295 (1974).
- [31] L.I. Schiff, *Quantum Mechanics*, **Cap.5** (McGraw-Hill, New York) (1955).
- [32] M.C. Payne, M.P. Teter, D.C. Allan, T.A. Arias e J.D. Joannopolous, Rev. of Mod. Phys. **64**, 1045 (1992).
- [33] L. Kleinman e D.M. Bylander, Phys. Rev. Lett. **48**, 1425 (1982).
- [34] D.M. Bylander e L. Kleinman, Phys. Rev. B **41**, 907 (1990).
- [35] A. Messiah, *Quantum Mechanics*, **Vol. 1**, pag. 98-111 (North-Holland, Amsterdam) (1974).
- [36] K.M. Glassford, N. Troullier, J.M. Martins e J.R. Chelikowsky, Solid State Comm. **76**, 635 (1990).
- [37] J.R. Chelikowsky, H.E. King Jr., N. Troullier, J.M. Martins e J. Glinnemann, Phys. Rev. Lett. **65**, 3309 (1990).
- [38] J. Ihm, A. Zunger e M.L. Cohen, J. Phys. C **12**, 4409 (1979).
- [39] A. Baldereschi, Phys. Rev. B **7**, 5212 (1973).
- [40] D.J. Chadi e M.L. Cohen, Phys. Rev. B **8**, 5747 (1973).

- [41] H.J. Monkhorst e J.D. Pack, Phys. Rev. B **13**, 5188 (1976).
- [42] M. Weinert e J.W. Davenport, Phys. Rev. B **45**, 13709 (1992).
- [43] J. Neugebauer and M. Scheffler, Phys. Rev. B **46**, 16067 (1992).
- [44] M.J. Gillan, J. Phys. Cond. Matt. **1**, 689 (1989).
- [45] F. Wagner, T. Laloyaux, and M. Scheffler, sub. Phys. Rev. B.
- [46] P.E. Gill, W. Murray e M.H. Wright, *Practical Optimization*, (Academic, London) (1981).
- [47] L. Verlet, Phys. Rev. **159**, 98 (1967).
- [48] H. Hellmann, *Einführung in der Quanten Theorie*, (Deuticke, Leipzig) (1937).
- [49] R.P. Feynman, Phys. Rev. **56**, 540 (1939).
- [50] Y. Enta, S. Suzuki e S. Kono, Phys. Rev. Lett. **65**, 2704 (1990).
- [51] D.J. Chadi, Phys. Rev. Lett. **43**, 43 (1979).
- [52] D. Casagrande, Dissertação de Mestrado , USP/IF/SBI-34/94 (1994).
- [53] P. Krüger e J. Pollmann, Phys. Rev. Lett. **74**, 1155 (1995).
- [54] F.J. Himpsel e D.E. Eastman, J. Vac. Sci. Technol. **16**, 1297 (1979).
- [55] R.M. Tromp, R.G. Smeek e F.W. Saris, Phys. Rev. Lett. **46**, 9392 (1981).
- [56] R.M. Tromp, R.G. Smeek, F.W. Saris e D.J. Chadi, Surf. Sci. **133**, 137 (1983).
- [57] E. Landemark, C.J. Karlsson, Y.C. Chao e R.I.G. Uhrberg, Surf. Sci. **287,288**, 529 (1993).
- [58] Y.S. Shu, W.S. Yang, F. Jona e P.M. Marcus, *The Structure of Surfaces*, M.A. Van Hove e S.Y. Tong, eds. (Springer-Verlag, Berlim) (1985).
- [59] B.W. Holland, C.B. Duke e A. Paton, Surf. Sci. **140**, L269 (1984).
- [60] S.Y. Tong e A.L. Maldonado, Surf. Sci. **34**, 90 (1973).
- [61] L.S.O. Johansson, R.I.G. Uhrberg, P. Martensson e G.V. Hansson, Phys. Rev. B **42**, 1303 (1990).
- [62] H. Over, J. Wasserfall, W. Ranke, C. Ambiatello, R. Sawitzki, D. Wolf e W. Moritz, Phys. Rev. B **55**, 4731 (1997).

- [63] J.J. Lander e J. Morrison, J. Chem. Phys. **37**, 729 (1962); T. Tabata, T. Aruga e Y. Murata, Surf. Sci. **179**, L63 (1987).
- [64] P. Krüger e J. Pollmann, Phys. Rev. B **38**, 10578 (1988); Physica (Amsterdam) **172B**, 155 (1991).
- [65] A. Umerski e G.P. Srivastava, Phys. Rev. B **51**, 2334 (1995).
- [66] S.J. Jenkins, G.P. Srivastava, J. Phys. Condens. Matter **8**, 6641 (1996).
- [67] M. Schlüter, J.E. Rowe, G. Margaritondo, Phys. Rev. Lett. **37**, 1632 (1976).
- [68] T. Ohno, Phys. Rev. Lett. **70**, 962 (1993).
- [69] G.A. de Wijs e A. Selloni, Phys. Rev. Lett. **77**, 881 (1996).
- [70] G.A. de Wijs, A. De Vita e A. Selloni, Phys. Rev. Lett. **78**, 4877 (1997).
- [71] G.A. de Wijs, A. De Vita e A. Selloni, Phys. Rev. B **57**, 10021 (1998).
- [72] C.C. Cheng, Q. Gao, W.J. Choyke e J.T. Yates Jr., Phys. Rev. B **46**, 12810 (1992).
- [73] S. Ciraci, R. Butz, E.M. Oellig e H. Wagner, Phys. Rev. B **30**, 711 (1981).
- [74] L.S.O. Johansson, R.I.G. Uhrberg e G.V. Hansson, Phys. Rev. B **38**, 13490 (1988).
- [75] N. Aoto, E. Ikawa e Y. Kurogi, Surf. Sci. **199**, 408 (1988).
- [76] J.D. Levine, Surf. Sci. **34**, 90 (1973).
- [77] S.L. Bennett, C.L. Greenwood e E.M. Williams, Surf. Sci. **290**, 267 (1993).
- [78] Lie-Quan Lee e Pei-Lin Cao, J. Phys. Condens. Matter **6**, 6169 (1994).
- [79] G. Goa, C.C. Cheng e P.J. Chen, J. Chem. Phys. **98**, 8308 (1993).
- [80] D. Casagrande, G.P. Srivastava e A.C. Ferraz, Surf. Sci. **402-404**, 653 (1998).
- [81] J.J. Lander, Surf. Sci. **1**, 125 (1964).
- [82] W. Teliëps e E. Bauer, Surf. Sci. **162**, 163 (1985).
- [83] R.J. Planeuf, N.C. Bartelt, E.D. Williams, W. Świąch e E. Bauer, Surf. Sci. **268**, 227 (1992).
- [84] A. Feltz, U. Memmert e R.J. Behm, Surf. Sci. **307-309**, 216 (1994).

- [85] F. Florio e W.D. Robertson, *Surf. Sci.* **24**, 173 (1971).
- [86] J.J. Boland e J.S. Villarrubia, *Phys. Rev. B* **41**, 9865 (1990).
- [87] H.D. Shih, F. Jona, D.W. Jepsen e P.M. Marcus, *Phys. Rev. Lett.* **37**, 1622 (1976).
- [88] D.W. Jepsen, H.D. Shih, F. Jona, e P.M. Marcus, *Phys. Rev. B* **22**, 814 (1980).
- [89] G.J.R. Jones e B.W. Holland, *Solid State Commun.* **53**, 45 (1985).
- [90] J.A. Appelbaum e D.R. Hamann, *Phys. Rev. Lett.* **31**, 106 (1973).
- [91] M. Schlüter, J.R. Chelikowsky, S.G. Louie e M.L. Cohen, *Phys. Rev. B* **12**, 4200 (1975).
- [92] K.C. Pandey e J.C. Phillips, *Phys. Rev. B* **13**, 750 (1976).
- [93] K.C. Pandey, *Proc. 14th Int. Conf. Phys. Semiconductors*, Inst. Phys. Conf. Ser. 43, pg. 1051 (Bristol e London) (1979).
- [94] D.E. Eastman, F.J. Himpsel, J.A. Knapp e K.C. Pandey, *Proc. 14th Int. Conf. Phys. Semiconductors*, Inst. Phys. Conf. Ser. 43, pg. 1059 (Bristol e London) (1979).
- [95] D.E. Eastman, F.J. Himpsel e F.J. Van der Veen, *Solid State Commun.* **35**, 345 (1980).
- [96] D.E. Eastman, P. Heiman, F.J. Himpsel, B. Reihl, C.W. White e D.M. Zehner, *Phys. Rev. B* **24**, 3647 (1981).
- [97] C.B. Duke e W.K. Ford, *Surf. Sci.* **111**, L185 (1981).
- [98] C.B. Duke e W.K. Ford, *Surf. Sci.* **21**, 327 (1982).
- [99] P.A. Bennett e M.W. Webb, *Surf. Sci.* **104**, 74 (1981).
- [100] M. Schluter, *Proc. 7th Intern. Vac. Congr. e 3rd Intern. Conf. Solid State* (Vienna) (1977).
- [101] F. Owman e P. Mårtensson, *Surf. Sci.* **324**, 211 (1995).
- [102] L.J. Whitman, S.A. Joyce, L.A. Yarmoff, F.R. McFeely e L.J. Terminello, *Surf. Sci.* **232**, 297 (1990).
- [103] J.V. Florio e W.D. Robertson, *Surf. Sci.* **18**, 398 (1969).

- [104] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond* (Cornell University Press, Ithaca) (1980).
- [105] *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 60th. ed., editado por R.C. Weast (CRC, Cleveland) (1981).
- [106] W. Mönch e P.P Auer , J. Vac. Sci. Tech. **15**, 1230 (1978).
- [107] P.P Auer e W. Mönch , Surf. Sci. **80**, 45 (1979).
- [108] H.D. Hagstrum e G.E. Becker, Phys. Rev. B **8**, 1580 (1973).
- [109] H.D. Hagstrum e G.E. Becker, J. Vac. Sci. Tech. **14**, 369 (1977).
- [110] J.J. Lander, G.W. Gobeli e J. Morrison, J. Appl. Phys. **34**, 2298 (1963).
- [111] J.J. Lander e J. Morrison, J. Appl. Phys. **34**, 1403 + 3517 (1963).
- [112] R. Seiwatz, Surf. Sci. **2**, 473 (1964).
- [113] D. Haneman, Phys. Rev. **121**, 1093 (1961).
- [114] F.J. Himpsel, P. Heiman, T.C. Chiang e D.E. Eastman, Phys. Rev. Lett. **45**, 1112 (1980).
- [115] F.J. Himpsel, P. Heiman e D.E. Eastman, Phys. Rev. B **24**, 2003 (1981).
- [116] J.E. Northrup J.Ihm e M.L. Cohen, Phys. Rev. Lett. **47**, 1910 (1981).
- [117] K.C. Pandey, Phys. Rev. Lett. **47**, 1913 (1981).
- [118] K.C. Pandey, Phys. Rev. Lett. **49**, 223 (1982).
- [119] D.J. Chadi, Phys. Rev. B **26**, 4762 (1982).
- [120] J.E. Northrup e M.L. Cohen, J. Vac. Sci. Technol. **21**, 333 (1982).
- [121] J.E. Northrup e M.L. Cohen, Phys. Rev. Lett. **49**, 1349 (1982).
- [122] P. Martensson, A. Cricenti e G.V. Hasson, Phys. Rev. B **32**, 6959 (1985).
- [123] R. Feder e W. Mönch , Solid State Commun. **50**, 311 (1984).
- [124] F.J. Himpsel, P. Marcus, R.M. Tromp, I.P. Batra, M.R. Cook, F. Jona e H. Liu, Phys. Rev. B **30**, 2257 (1984).
- [125] R.M. Tromp, L. Smit e J.F. Van der Veen, Phys. Rev. B **30**, 6235 (1984).
- [126] R. Del Sole e A. Selloni, Solid State Commun. **50**, 825 (1984).

- [127] P. Chiaradia, A. Cricenti, R. Selci e G. Chiarotti, Phys. Rev. Lett. **52**, 1145 (1984).
- [128] M.A. Olmstead e N.M. Amer, Phys. Rev. Lett. **52**, 1148 (1984).
- [129] R.I.G. Uhrberg, G.V.Hansson, J.M. Nicholls e S.A. Flodström, Phys. Rev. Lett. **48**, 1032 (1982).
- [130] R.I.G. Uhrberg, G.V.Hansson, J.M. Nicholls e S.A. Flodström, Surf. Sci. **117**, 394 (1982).
- [131] G.V. Hansson, R.I.G. Uhrberg e J.M. Nicholls, Surf. Sci. **132**, 31 (1983).
- [132] R. Stumpf, X. Gonze e M. Scheffler, research report, April (Fritz-Haber Institut) (1990).
- [133] X. Gonze, P. Käckell e M. Scheffler, Phys. Rev. B **41**, 12264 (1990).
- [134] *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology*, ed. por K.H. Hellwege e O. Madelung, Landolt-Börnstein, New Series, Group III, **Vol. 17a** (Springer,Berlin) (1982).
- [135] J. Ihm, D.H. Lee, J.D. Joannopoulos e J.J. Xiong, Phys. Rev. Lett. **51**, 1872 (1983).
- [136] J.J. Lander e J. Morrison, J. Chem. Phys. **37**, 729 (1962). ; T. Tabata, T. Aruga e Y. Murata, Surf. Sci. **179**, L63 (1987).
- [137] R. Feder , Solid State Commun. **45**, 51 (1983).
- [138] H. Liu, M. R. Cook, F. Jona e P. M. Marcus, Phys. Rev. B **28**, 6137 (1983).
- [139] R.M. Tromp, L. Smit e J.F. Van der Veen, Phys. Rev. Lett. **51**, 1672 (1983).
- [140] Veja uma discussão no livro "*Semiconductor Surfaces and Interfaces*", pag. 205, F. Bechstedt e R. Enderlein (Akademie-Verlag, Berlin) (1988).