Universidade de São Paulo

Instituto de Física

Estudo Teórico do Comportamento
Térmico de Superfícies de Diamante (100)
Monohidrogenadas

Rodrigo Ramos da Silva

Dissertação de mestrado apresentada ao
Instituto de Física para a obtenção do
título de Mestre em Ciências.

Orientadora: Profa. Dra. Marília Junqueira Caldas

Comissão examinadora:

Profa. Dra. Marília Junqueira Caldas (IFUSP)

Profa. Dra. Maria Cecília Salvadori (IFUSP)

Prof. Dr. João Francisco Justo Filho (EPUSP)

São Paulo

2009

FICHA CATALOGRÁFICA

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

Silva, Rodrigo Ramos da

Estudo teórico do comportamento térmico de
superfícies de diamante (100) monohidrogenadas - São
Paulo, 2009.

Dissertação (Mestrado) – Universidade de São Paulo.
Instituto de Física - Depto. de Física dos Materiais e
Mecânica

Orientador: Profa. Dra. Marília Junqueira Caldas

Área de Concentração: Física

Unitermos: 1. Física Molecular; 2. Física da Matéria
Condensada; 3. Superfície Física; 4. Rugosidade
Superficial

USP/IF/SBI-038/2009

“O Calor provoca muita fluidez ao diminuir a tenacidade dos corpos.”

Newton, Isaac, Sir, 1642-1727
Óptica (*1730), Trad. André K. T. Assis,
pág.269, 1ed., São Paulo, Edusp, 2002.

Ao que persiste,

Agradecimentos

À Profa. Marília Junqueira Caldas pelas inestimáveis contribuições à minha formação acadêmica e pessoal, pelo respeito, confiança e paciência que tem me dedicado *“ieri, oggi, domani...”*, a minha eterna gratidão e respeito.

Ao CNPq pela bolsa, ao IFUSP, aos Institutos do Milênio de Materiais Poliméricos (IMMP) e de Nanotecnologia (IN), à rede Theonano e à FAPESP pelo apoio financeiro que nos permite dispor dos clusters e computadores onde trabalhamos e pela ajuda financeira por ocasião da participação em congressos.

Aos Profs. João Francisco Justo Filho e Maria Cecília Savadori pela atenção dedicada na defesa e na arguição deste trabalho. Aos colegas, professores e funcionários do Departamento de Física de Materiais e Mecânica meu agradecimento pelo ambiente saudável e enobrecedor do dia-à-dia, dos quais sou levado, em apelo à brevidade, a citar aqueles que compõem e compuseram a sala 103: Regina Lelis de Sousa, Marcos Brown, Leonardo Sabino, além dos saudosos Cedric Rocha Leão, Marcelo Maia Garcia e Marcelo Alves Santos. Aos colegas do grupo Nanomol de hoje e ontem, em especial Melissa Fabíola Pinto, Caroline Bomtempo e Sandra Regina Rodrigues.

Aos talentosos e grandes amigos Ferenc Diniz Kiss e Vitor Eduardo Schincariol agradeço a dedicação, as tantas ajudas, discussões e atenções prestadas na miríade de assuntos acadêmicos e pessoais que se compilam no fazer cotidiano da ciência e da vida.

Aos meus pais, Benedito Ramos da Silva Filho e Márcia Antônia Ramos da Silva e meu irmão Bruno Ramos da Silva pelo apoio, pelas ajudas e lições que me

permitiram avançar à vida adulta. À minha avó, Therezinha Bonini Ramos da Silva e sua incansável preocupação com este neto distante (os miojos de ontem e os cigarros de hoje...). À todos os demais da minha eterna família ituana, indivíduos que circulam pela Chácara em geral, e pelo Meia-Lata em particular, fazendo dos breves, mas intensos e musicais, momentos partilhados, um mar risonho e acalentador. À tia Marta Aparecida Ramos da Silva, que antes de eu começar com isso cismou que precisava partir e à tia Maria de Lourdes Bonini Benedetti que, antes de eu terminar tudo, foi ter com ela. De fato, nem sempre a vida espera o tempo de fazermos algo...

À todos de minha(s) família(s) paulistana(s) de hoje e ontem, que participaram de minha vida particular e que foram, evidentemente, tão fundamentais: a amada Carolina Célia Ribeiro da Costa, Joana Deconto, Anna Karina Diniz Kiss, Guilherme Parra, Luciana Sanches Cabral, João Victor Pavesi de Oliveira, Stéphanie Maluf, Juliana Diniz, Vanessa Simon, Helton Bastos, Rodrigo Amorim, Lucas Vianni, Ricardo Rossine e Célio Franceschetti.

Por fim, mas que justificam princípios, aos amigos, companheiros de samba, de boteco, de poesia, de pelejas, perrengues e perreios reais ou não; aqueles que de tão diversa variedade me inibem o escrutínio cauteloso pela insuficiência enunciada *a priori*. Para além dos já citados, são representantes em ordem arbitrária, tirada 'de cabeça', em verso livre e rima branca: Ana Luisa Sérgio, Leandro Paiva, Jorge Luís Paulino de Sant'anna Jr., Anderson Henrique Rodrigues Ferreira, Laura Figueiredo, Randolpho Neto, Márcio Mendes, Leonardo Meira, Pamela Freire da Fonseca e Manoella Mignone. Aos lembrados mas omitidos e aos, por ventura, esquecidos...

Resumo

Utilizando a Dinâmica Molecular Tight Binding (TBMD), parametrizada para sistemas de carbono e hidrogênio, simulamos com condições periódicas de contorno e modelos de fatia, superfícies de diamante (100) puras e hidrogenadas em modelos de reconstruções ideais usualmente presentes na literatura, analisando o seu comportamento geométrico e eletrônico.

Em seguida abordamos o comportamento morfológico e eletrônico, em simulações com temperaturas que variam entre $100K$ e $2000K$ de dois modelos de superfícies monohidrogenadas, que apresentam dois domínios em torno de uma estrutura de depressão local, característica de filmes de alta rugosidade.

Em oposição à grande estabilidade térmica exibida pelo modelo monohidrogenado ideal e pelas colunas contínuas de dímeros, os modelos com depressão apresentaram significativa migração de átomos de hidrogênio para regiões subsuperficiais.

Em nossas simulações os átomos de hidrogênio ficaram confinados nas regiões subsuperficiais, introduzindo uma desordem morfológica na superfície e nas regiões internas à fatia, induzindo estados eletrônicos nesta região, que levam ao fechamento do gap, passando a caracterizar uma fase quase-metálica.

Abstract

By using the *Tight Binding Molecular Dynamics* (TBMD), parametrized to describe carbon and hydrogen atoms composed of systems, we apply periodic boundary conditions, slab models in order to simulate (100) clean and hydrogenated diamond surfaces. We study first the standard models used in the literature, analyzing their geometrical and electronic behavior.

We then focus on the morphological and electronic properties, in simulations under finite temperature dynamics ranging from $100K$ up to $2000K$, of two distinct models of monohydride surfaces; Each model exhibits two distinct domains in the surface pattern characterized by a local depression, characteristic of rough surfaces.

In opposition to the high thermal stability observed for ideal monohydrogenated surfaces and the extended dimer rows, these models showed an expressive hydrogen migration to the subsurface regions.

In our simulations the hydrogen atoms remain in the subsurface regions, but introduce morphological disorder at the surface and in the slab internal regions. These hydrogen atoms induce electronic states mostly localized in the subsurface region, which are responsible for closing the gap, and leading the system to exhibit a quasi-metallic phase.

Sumário

1	Introdução:	
	Superfícies de diamante	1
1.1	Estrutura Morfológica:	
	resumo de resultados experimentais.	3
1.2	Estrutura Eletrônica:	
	Introdução aos resultados experimentais.	9
2	Metodologia	13
2.1	Dinâmica Molecular	13
2.2	A dinâmica no modelo TBMD	18
2.2.1	A Energia Eletrônica, E_{bs}	22
2.2.2	A Energia Repulsiva, E_{rep}	28
2.2.3	Parametrização GSP	30
2.2.4	Parametrização para sistemas de carbono e hidrogênio	32
2.2.5	A proposta de Volpe e Cleri	34
2.3	Estudo de moléculas isoladas	37
2.4	Cristal de diamante	41
3	Superfícies de diamante (100) - Modelos ideais	46
3.1	Introdução aos resultados teóricos	46
3.2	Geometria	50
3.3	Estrutura Eletrônica	55

4	Estudo da migração de hidrogênio	60
4.1	Superfícies de diamante (100) com degrau	61
4.1.1	Geometria	63
4.1.2	Estrutura Eletrônica	64
4.2	Migração de hidrogênio	67
5	Conclusão	79
A	Tabela de Parâmetros	88

Capítulo 1

Introdução:

Superfícies de diamante

As propriedades do volume de diamante cristalino são amplamente conhecidas, tais como o seu caráter isolante e sua dureza característica. Efeitos intrinsecamente associados à superfície e às condições de crescimento artificial por meio da técnica de CVD ('*Chemical Vapour Deposition*') o mantêm como importante tema de estudo na física atual.

A clivagem do diamante na direção (100) faz com que os átomos de carbono da superfície, que realizam quatro ligações no cristal, fiquem com duas ligações rompidas (*dangling bonds*, DB's). A presença das DB's possibilita que a superfície tenha grande reatividade química, a despeito da baixa reatividade do cristal no volume.

Uma notável variação da condutividade em filmes de diamante crescidos por CVD, perdida com tratamento térmico posterior e recobrada mediante re-exposição do filme à hidrogênio, foi observada por Landstrass e Ravi [4] no final da década 80. O mecanismo teórico da condutividade ainda é tema de debate corrente, Ref. [5]. Experimentalmente verifica-se, ainda, que quando exposta à hidrogênio as superfícies de diamante passam a exibir eletroafinidade negativa, tornando-se suscetíveis à injeção

de buracos por meio de adsorção de estruturas aceitadoras. A superfície nestas condições mostra-se, assim, semicondutora de tipo-p, a despeito do volume se manter isolante [1]. O hidrogênio, portanto, desempenha um papel importante nas propriedades físicas das superfícies de diamante em virtude da riqueza de fenômenos que sua presença nos filmes induz.

A possibilidade da condutividade do filme depender da presença de moléculas adssorvidas permite o acesso *in situ* à informação a cerca de elementos moleculares do recobrimento da superfície, tornando o material atraente à aplicação em dispositivos como sensores e biosensores [2, 3].

As técnicas de crescimento de filmes semicondutores por CVD foram desenvolvidas no final da década de 50 [10, 11], e, então, progressivamente aperfeiçoadas. O aperfeiçoamento do crescimento de filmes de diamante por CVD ficou melhor estabelecido a partir da década de 80, havendo conjuntamente a intensificação da produção de estudos experimentais a seu respeito, sendo acompanhada pelo estudo teórico das propriedades geométricas e eletrônicas da superfície através de métodos teóricos.

O aperfeiçoamento dos computadores digitais possibilitou o tratamento de modelos teóricos progressivamente mais acurados no tratamento da estrutura eletrônica e as análise das estruturas superficiais, e que foram assistidas pelo o crescente avanço das técnicas experimentais dentre as quais citamos especialmente a microscopia STM, aplicadas ao diamante a partir dos anos 90, e hoje fundamental no estudo de superfícies.

Em nosso trabalho iniciamos com a exposição de elementos da literatura experimental que fizeram parte desta aliança entre trabalhos teóricos e experimentais e, de posse de simulações por meio de um modelo teórico semi-empírico, procuramos avaliar efeitos de migração térmica dos átomos de hidrogênio que saturam superfície de diamante (100) para as regiões sub-superficiais do filme.

Neste capítulo, assim, apresentamos um breve resumo de resultados experimentais que nos servirão para a discussão desenvolvida nos capítulos finais.

1.1 Estrutura Morfológica: resumo de resultados experimentais.

As técnicas de crescimento de filmes semicondutores por CVD foram desenvolvidas no final da década de 50 [10, 11], e, então, progressivamente aperfeiçoadas. O aperfeiçoamento do crescimento de filmes de diamante por CVD ficou melhor estabelecido a partir da década de 80, havendo conjuntamente a intensificação da produção de estudos experimentais a seu respeito, sendo acompanhada pelo estudo das propriedades geométricas e eletrônicas da superfície através de métodos teóricos.

Sabe-se que, em semicondutores, a reconstrução das ligações de superfície é crucial na determinação de suas propriedades mecânicas, eletrônicas e sua reatividade superficial [1, 6, 7]. As superfícies de diamante (100) limpas (*i.e.* não saturadas por hidrogênio) exibem reconstrução superficial com formação de dímeros nas superfícies. Os dímeros são formados por átomos de carbono superficiais vizinhos que se ligam em virtude da presença das DB's. A ligação, de tipo π , desta forma, permite a minimização a sua energia.

A célula unitária reconstruída pela formação de dímeros na superfície de diamante (100) limpa, é (2×1) , dispondo-se esses dímeros em fileiras, fig. 1.1-(a).

Considerando superfícies de diamante hidrogenadas, diferentes modelos podem ser propostos, de acordo com a taxa de recobrimento da superfície. Uma série de modelos (figs. 1.1-(b) e 1.2) são possíveis, dentre os quais citamos, por exemplo, os modelos di-hidrogenados $1 \times 1 : 2H$, monohidrogenados $(2 \times 1) : H$, mistos (mono e dihidrogenada) $3 \times 1 : 1.33H$.

Figura 1.1: Modelos de células unitárias (representadas em azul) para as superfícies de diamante (100) com reconstrução: (a) 2×1 (limpa); (b) $2 \times 1 : H$ (monohidrogenada); Os átomos de hidrogênio estão representados em vermelho.

Lurie e Wilson [12], em 1977, obtiveram padrões LEED (*Low Energy Electron Diffraction*) das superfícies (100) que exibiam reconstrução $2 \times 1/1 \times 2$, conclusão que não havia sido estabelecida nos ensaios anteriores, como de Fansworth e colaboradores [13, 14].

Utilizando a técnica RHEED (*Reflection of High Energy Electron Diffraction*) Shiomi e colaboradores [15] também obtiveram o padrão de reconstrução 2×1 para as amostras de diamante homoepitaxial (CVD), após expostas ao ar. A utilização de técnicas de STM a partir dos anos 90 possibilitou a caracterização mais específica das superfícies de diamante.

Nas condições realistas onde as superfícies são extensas não se pode esperar o

Figura 1.2: Modelos de células unitárias para as superfícies de maior taxa de recobrimento: (a) $1 \times 1 : 2H$ (superfície dihidrogenada); (b) $3 \times 1 : 1.33H$ (híbrida, mono e di-hidrogenada). Os átomos de hidrogênio são coloridos em vermelho.

ordenamento completo das fileiras de dímeros, como visto nos modelos ideais. Assim, é esperado que sejam encontrados domínios com ordenamentos diferentes e fronteiras entre eles, fig. 1.3-(a). Da mesma maneira diversas estruturas, por exemplo mono e di-hidrogenadas, podem ser encontradas em domínios específicos em uma mesma superfície, como se pode observar nas imagens reveladas por meio dos estudos de STM, figs. 1.3-(b) e (c).

Estruturas de reconstrução 3×1 de considerável extensão são freqüentes em filmes de Si, como demonstrado por Bolland [16], ao passo que essa mesma estrutura quando reportada para o diamante aparece apenas como estrutura local [17]. Esse

Figura 1.3: (a) Representação esquemática, na qual as fileiras de dímeros são representadas por linhas retas, de uma superfície com diferentes orientações de dímeros definindo domínios, conforme se espera obter em condições realistas. (b) Imagem do primeiro ensaio STM de superfícies de diamante, retirado de Tsuno *et al.* [8]; (c) Imagem de STM extraída do trabalho de Stallcup e Perez [9], imagem de STM; Nas imagens de STM, (b) e (c), vê-se as duas orientações típicas das fileiras de dímeros. Na imagem de Tsuno e colaboradores átomos de hidrogênio recobrem a superfície, que está exposta ao ar (apresentado-se como estrutura estável), a imagem de Stallcup e Perez é feita em ultra-alto vácuo (UHV) havendo sido, ainda, removidos os átomos de hidrogênio (forma de tornar a imagem mais nítida [9]).

fato se deve à maior repulsão estérica entre átomos de hidrogênio nos sistemas de diamante comparada aos de Si, em virtude do menor comprimento da ligação dos dímeros (*e.g.* em estruturas monohidrogenadas, C-C: $1.60 \text{ \AA}$ [18], Si-Si: $2.45 \text{ \AA}$ [19]).

Por outro lado, superfícies (100) de diamante polidas ou limpas por exposição a ácido exibem por vezes o padrão LEED (1×1) [20, 21]. Com o aquecimento das amostras a temperaturas da ordem de 1000 K , esse padrão 1×1 se modifica, restaurando a existência de domínios de reconstrução (2×1) [22, 21, 23].

Thoms e Butler [24] demonstraram que, mediante exposição a oxigênio, têm-se o aparecimento das estruturas (1×1) mesmo a baixas temperaturas (até $500K$). Nestas estruturas os átomos de oxigênio podem se localizar acima dos átomos de carbono da superfície (*top oxygen monolayer*), ou entre os átomos de carbono (*bridge oxygen monolayer*), para temperaturas abaixo de $400K$ e acima de $500K$ respectivamente.

Figura 1.4: Imagens de STM retiradas do trabalho de Stallcup e Perez [9] para a superfície de diamante (100). (a) Superfície exposta a hidrogênio quando aquecida a $500\text{ }^{\circ}C$; (b) quando aquecida a $1000\text{ }^{\circ}C$.

Após o crescimento CVD de superfícies de diamante, em muitos experimentos em algum momento o filme pode ser exposto à contaminação, especialmente o oxigênio (os filmes muitas vezes são caracterizados sem ultra-alto vácuo), mas, ainda assim exibem estabilidade superficial, atestado em imagens de STM (como na fig. 1.3-(b)). Deste modo alguns efeitos eletrônicos associados às superfícies de diamante passaram a ser investigados utilizando modelos de superfícies hidrogenadas mas também oxidadas.

Na ausência de contaminantes como oxigênio, o modelo monohidrogenado é o mais aceito como sendo a estrutura correspondente mais representativa destas superfícies [24, 25]. Tsuno e colaboradores [8], que iniciaram os estudos por meio de

técnicas de STM (*Scanning Tunneling Microscopy*) das superfícies de diamante (100) em 1991, fig. 1.3-(b), mostraram que estas estruturas são estáveis mesmo quando o filme é exposto ao ar.

A taxa de exposição a hidrogênio (além da presença de contaminantes), e a temperatura do substrato de diamante em que essa exposição é feita afeta significativamente a morfologia da superfície [17, 26, 27, 9, 28], no que diz respeito à estruturas com degraus, fig. 1.3, afetando de forma determinante a uniformidade da superfície dos filmes obtidos, como demonstrado em 2001 por Stallcup e Perez [9], fig. 1.4. Esse resultado de Stallcup e Perez indica estarem os mecanismos de reconstrução diretamente vinculados a efeitos dinâmicos e a elementos locais da reatividade da superfície.

Em geral, aspectos da morfologia da superfície são determinantes na dinâmica de deposição de moléculas, estando ligados à reatividade das superfícies bem como elementos como a taxa de passivação quando são hidrogenadas [29].

Estruturas localmente “rugosas” mostram-se, por exemplo, relevantes em efeitos de catálise, onde, tipicamente, pode-se encontrar aumento da reatividade entre o substrato e as substâncias depositadas, em relação às reações entre estas e as superfícies idealmente “planas” correspondentes. As estruturas com degraus são consideradas, assim, elemento característico da morfologia das superfícies, sendo fundamentais na compreensão dos mecanismos de reconstrução e crescimento homoepitaxial das superfícies [30], e que ainda não são completamente compreendidos.

1.2 Estrutura Eletrônica:

Introdução aos resultados experimentais.

As propriedades eletrônicas dos filmes de diamante mostram-se bastante sensíveis às condições de crescimento, e às substâncias a que são expostos os filmes durante e depois do processo. Também, efeitos associados à superfície são de importância fundamental nos mecanismos de condução de portadores carga.

Em 1989, Landstrass e Ravi [4] observaram experimentalmente notável mudança no comportamento da condutividade de amostras de diamante CVD mostrando que obtinham variações de ordens de grandeza da corrente transmitida nas amostras (de $10^{-12}A$ a $10^{-7}A$), fig. 1.5-(a), conforme tratavam térmicamente os filmes, recuperando a baixa condutividade característica. Condutividade aumentada nos filmes CVDs assim que crescidos e quando submetiam os filmes tratados térmicamente à plasma de hidrogênio. Landstrass e Ravi observaram, assim, que os átomos de hidrogênio participavam decisivamente no mecanismo da variação da condutividade dos filmes de diamante.

A inserção de hidrogênio nas regiões subsuperficiais foi demonstrada experimentalmente por Laikthman e colaboradores [31, 28]. Bobrov *et al.* [28] mostraram que as propriedades de condutividade (medidas através do gap para as correntes de tunelamento) variavam em relação à presença de átomos de hidrogênio nas camadas subsuperficiais, fig. 1.5-(b). Neste experimento a presença de hidrogênio na amostra foi controlada a partir do banho térmico em que a superfície estava inserida. Na fig. 1.5-(b) (direita) vemos que a abertura do gap está associada à dessorção de hidrogênio, através do desaparecimento dos sinais da ligação CH_x nos espectros de fotoemissão - fig. 1.5-(b) (esquerda).

Figura 1.5: (a) Curva I-V para filmes de diamante sintetizados por CVD nas condições de crescimento (*as grown*), após o tratamento térmico a 600°C por 30min (*heat treated*), e após rehidrogenação a 400°C com plasma de hidrogênio (*heat treated and hydrogenated*). Extraído do trabalho de Landstrass e Ravi [4]; (b) Para superfície (100) $2 \times 1 : H$ - Esquerda: espectro de fotoemissão de estados $1s$ em termos da temperatura. São diferenciados os estados associados às ligações CH_x e das ligações CC (diamante), - Direita: curva de variação da corrente em função da variação da tensão da ponta STM (dI/dV). As fronteiras de gap são indicadas entre barras verticais. Extraído do trabalho de Bobrov *et al* [28].

Figura 1.6: (a) Concentração de hidrogênio atômico (deutério) em função da profundidade em relação à superfície para superfícies hydrogenadas de diamante (100),(111) e (110), extraído de Laikhtman *et al.* [31]; (b) Representação esquemática da transferência de elétrons na junção entre a ponta metálica (STM) e a superfície de diamante hydrogenada, na qual tem-se o fechamento do gap em virtude do *Surface Band Bending*, induzido pelos hidrogênios sub-superficiais, extraído de Bobrov *et al.* [28].

A presença de boro nos filmes, dopante usualmente empregado por facilitar a obtenção de maior homogeneidade nos filmes CVD, poderia induzir a criação dos canais para penetração [32, 33]. Essa hipótese foi afastada por Laikhtman *et al* [31], que obtiveram grande taxa de penetração de hidrogênio (até muitas camadas abaixo da superfície) em um filme cuja presença de contaminantes era desprezível, fig. 1.6-(a).

O transporte de carga nestes filmes hydrogenados é realizado por meio de buracos (tipo-p), e mantém forte característica superficial [1], especialmente reforçado pelo fato de que nas regiões internas ao volume (*Bulk*) são restauradas as propriedades

isolantes do diamante. O fechamento do gap foi associado, então, ao armadilhamento de elétrons nos níveis eletrônicos induzidos acima do nível de Fermi pela presença de átomos de hidrogênio nas regiões superficial e sub-superficial. O acúmulo de elétrons nestes níveis, causaria, assim, uma redistribuição de cargas, e provocando o *Surface Band Bending*, mecanismo no qual se tem o fechamento do gap [28, 1], fig. 1.6-(b).

Quando expostos ao ar, as amostras podem apresentar contaminação por oxigênio e água, de modo que outro mecanismo para explicar o efeito da ampliação da condutividade, para filmes que passem por esse processo, foi proposto em 2007 por Chakrapani e colaboradores [5], na qual as moléculas de água desempenham papel crucial.

Em nosso trabalho procuraremos simular através de um modelo semi-empírico (TBMD) as superfícies de diamante (100), estudando os efeitos térmicos associados à penetração de hidrogênio nas regiões sub-superficiais do sistema. As simulações por meio de metodologia teórica de primeiros princípios para os sistemas que trataremos é muito difícil face às limitações computacionais: para o nosso estudo utilizamos células unitárias contendo cerca de 500 átomos incluindo a evolução temporal de dinâmica molecular a temperaturas finitas, o que somente seria factível, atualmente, em poucos supercomputadores no mundo.

Por outro lado, nossa técnica permite a obtenção e análise da estrutura eletrônica para as diferentes reconstruções, elemento ausente do tratamento fundamentado apenas em modelos clássicos de dinâmica molecular. No próximo capítulo apresentamos a metodologia teórica com a qual iremos trabalhar, aplicando-a à descrição de sistemas simples (moléculas e o cristal de diamante) passando, posteriormente, à simulação das superfícies de diamante.

Capítulo 2

Metodologia

2.1 Dinâmica Molecular

Neste trabalho empregamos a metodologia da Dinâmica Molecular (MD) para o tratamento da evolução temporal de modelos atomísticos (coordenadas de posição e velocidades dos átomos) dos sistemas de nossos interesse. O algoritmo empregado segue em linhas gerais a metodologia usual deste tipo de simulação [34, 35], cujo protocolo de operações sequenciais é esquematizado no diagrama de blocos da figura 2.1. A cada ciclo do algoritmo temos a evolução do sistema do instante t para o instante $t + \delta t$.

Figura 2.1: Diagrama de blocos típico de simulações de Dinâmica Molecular.

As equações diferenciais clássicas para o movimento dos átomos, que permitem determinar a partir das forças, as acelerações, velocidades e posições dos mesmos, são integradas por meio do algoritmo de Verlet, eqs. 2.1 e 2.2. Trata-se de um algoritmo de diferenças finitas de segunda ordem de aproximação introduzido no trabalho de 1967 de L. Verlet [36], usualmente empregado nas simulações de MD.

$$\vec{v}_i(t + \delta t) = \vec{v}_i(t) + \frac{1}{2} [\vec{a}_i(t + \delta t) + \vec{a}_i(t)] \delta t \quad (2.1)$$

$$\vec{r}_i(t + \delta t) = \vec{r}_i(t) + \vec{v}_i(t) \delta t + \frac{1}{2} \vec{a}_i \delta t^2 \quad (2.2)$$

onde $\vec{r}_i(t)$ é a posição da i -ésima partícula no instante t , $\vec{v}_i$ sua velocidade; $\vec{a}_i(t)$ consiste na aceleração desta partícula, definida pela equação clássica do movimento, eq. 2.3, onde $\vec{F}_i$ é a força resultante atuante sobre a partícula- i devido às forças $\vec{F}_{ij}$ advindas da interação com as demais j -ésimas partículas, com quem interage.

$$\vec{a}_i(t) = \frac{1}{m_i} \vec{F}_i = \frac{1}{m_i} \sum_{j \neq i} \vec{F}_{ij} \quad (2.3)$$

A energia cinética, E_c , é definida classicamente a partir das velocidades $\{\vec{v}_i\}$ de todas as N_a partículas do sistema, eq. 2.4.

$$E_c(t) = \sum_{i=1}^{N_a} \frac{m_i v_i(t)^2}{2} \quad (2.4)$$

A temperatura média $\langle T \rangle$ de um sistema é definida a partir da energia cinética dos átomos através do *Teorema da Equipartição da Energia* [34, 35], impondo-se o repouso do centro de massa do sistema, eq. 2.5.

$$\langle E_c \rangle = \frac{3N_a}{2} k_B \langle T \rangle \quad (2.5)$$

onde N_a consiste no número de partículas do sistema (átomos); $\langle E_c \rangle = \frac{1}{\tau} \int_0^\tau dt E_c(t)$ consiste na energia cinética média total definida sobre um período arbitrário de passos da dinâmica τ , assumido *a priori*.

Os observáveis físicos nas simulações de Dinâmica Molecular consistem de médias temporais realizadas sobre o espaço de fase atingido pelo sistema durante a dinâmica. A região do espaço de fase visitado pelo sistema está vinculado a diferentes imposições que caracterizam os *Ensembles* utilizados. Utilizaremos em nossas simulações o *Ensemble Canônico*, onde são fixadas as variáveis N, V, T (Número de partículas, Volume e Temperatura). Neste ensemble rescalonamos as velocidades das partículas de maneira a manter fixa uma determinada temperatura, ou fazê-la variar de maneira controlada. A energia total, desta forma, não é uma constante em nosso modelo, mas existe o acoplamento com um “reservatório de temperatura” [34, 37].

A força, $\vec{F}_i$, sentida pela i -ésima partícula devido às interações com outras partículas do sistema são derivadas de potenciais que podem ser de 2 ($U_{ij}^{(2)}$), 3 ($U_{ijk}^{(3)}$) ou 4 ($U_{ijkl}^{(4)}$) corpos, eq. 2.6, nos esquemas de Dinâmica Molecular Clássica.

$$\vec{F}_i = -\nabla_i \left\{ \left[\sum_j U_{ij}^{(2)} + \sum_{j,k} U_{ijk}^{(3)} + \sum_{jkl} U_{ijkl}^{(4)} \right]_L + \left[\sum_j U_{ij}^{\text{vdw}} + U_{ij}^{\text{coul}} \right]_{\text{NL}} \right\} \quad (2.6)$$

onde, L são as interações que caracterizam ligações químicas (ligantes), e NL incluem as interações que caracterizam interações não ligantes como a interação de van der Waals e a interação coulombiana residual advinda da quebra da neutralidade dos átomos. Os somatórios da eq. 2.6 são restritos sempre às partículas conectadas (L) com a partícula- i ou que estejam inseridas dentro do raio de corte (NL).

Os potenciais de interação são escolhidos e parametrizados de maneira a reproduzir características conhecidas dos materiais, como geometrias dos compostos e frequências de oscilação. É muito comum que os potenciais clássicos de interações ligante adotem formas quadráticas (potenciais harmônicos) [38, 39]. As interações de van der Waals são tratadas com funções que reproduzem a cauda típica $1/r^6$, e que podem ser adicionadas de termos repulsivos a curtas distâncias. A interação de Coulomb, por sua vez, pode ser tratada com o potencial $1/r$, mediante a consideração de cargas efetivas, obtidas da separação das cargas com uma metodologia como a desenvolvida por Rappé e Goddard-III [40] de equilíbrio de carga (*'Charge Equilibration'*). A incorporação da interação de Coulomb (longo alcance), demanda, entretanto, cuidado a escolha de células unitárias grandes o suficiente ou o tratamento da interação com as imagens periódicas de uma mesma partícula (mediante o uso do método das somas de Ewald ou Madelung [34]).

A simplicidade da introdução dos termos de van der Waals como um potencial clássico possibilita que se obtenha bom desempenho na simulação de sistemas complexos, como filmes supra-moleculares e cristais orgânicos, onde estas interações são significativas [41, 42]. Esse fato torna atrativo o uso da DMC já que a inserção

desta interação dentro dos métodos de cálculo baseados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT), está ainda em desenvolvimento atualmente [43, 44].

O conjunto de potenciais escolhidos para a simulação de sistemas por meio da Mecânica Molecular definem os chamados “Campos de Força”, que compilam todos os modelos paramétricos para simulação de grande diversidade de materiais em células unitárias usuais, ou seja, que não têm elementos de desordem que distanciem-se excessivamente das configurações de equilíbrio nas quais são extraídos os parâmetros das interações. Um exemplo de campo de força bastante utilizado é o “*Universal Force Field*” (UFF), desenvolvido por Rappé e colaboradores em 1992 [38].

Os potenciais clássicos usuais, entretanto, não simulam reações químicas, ou seja, a conectividade de um sistema de tipo covalente é definida *ad hoc* no início da simulação e mantida inalterada no decorrer dela. Para dar conta desta limitação foi desenvolvida uma outra classe de potenciais e de métodos “reativos”. O desenvolvimento de potenciais reativos foi iniciado em meados da década de 1980 e segue até o presente [45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52]. Com os potenciais reativos é possível simular a formação e ruptura das ligações químicas, entretanto não existe qualquer indicação sobre a estrutura eletrônica associada às configurações do sistema.

O Método que utilizaremos, a *Tight Binding Molecular Dynamics* (TBMD), incorpora uma descrição simplificada da estrutura eletrônica do sistema preservando a simplicidade da estrutura dos algoritmos de Dinâmica Molecular, levando ao menor custo computacional em relação aos métodos *ab initio*. Dessa maneira, é possível a sua utilização no tratamento de sistemas complexos, com muitos átomos, com dinâmica em temperatura finita.

2.2 A dinâmica no modelo TBMD

Na *Tight-Binding Molecular Dynamics* (TBMD), as interações ligantes são tratadas por meio de uma descrição alternativa da energética em relação ao método de potenciais clássicos. A interação entre átomos (que também designaremos por íons ou centros atômicos) parte do tratamento de sua estrutura eletrônica no modelo de um elétron, com o uso da aproximação Tight Binding sobre a expansão de funções eletrônicas em uma base de orbitais locais, “*Linear Combination of Atomic Orbitals*”, (LCAO) centrados nos átomos.

O operador hamiltoniano para o problema de N elétrons independentes em um meio, onde existem N_a centros atômicos, admite os termos da eq. 2.7, onde $U_{el-ion}(j)$ representa a interação do j -ésimo elétron com os N_a íons e incorpora a regra de Pauli sobre a ocupação eletrônica dos orbitais.

$$\hat{H} = \sum_{j=1}^N \frac{\hat{p}_j^2}{2m} + U_{el-ion}(j). \quad (2.7)$$

Exclue-se, portanto, o potencial $u_{el-el}(r)$ completo entre os elétrons que deveria incorporar a repulsão coulombiana entre os mesmos. Essa simplificação restringe as soluções aos estados de uma partícula, ocupados de acordo com princípio de Pauli. Despreza-se neste modelo de estrutura eletrônica, ainda, as energias de correlação entre elétrons.

A energia advinda desse modelo de estrutura eletrônica designaremos por E_{bs} (“*Band Structure*”), a ocupação do espectro de autovalores do hamiltoniano, E_n , é inserida por meio da distribuição de Fermi-Dirac, $f_{FD}[E_n, T]$, eq. 2.8.

$$E_{bs} = 2 \sum_n f_{FD}[E_n, T] E_n, \quad (2.8)$$

onde T é a temperatura, e está sendo imposta a degenerescência de spin. Em nosso

modelo incorporamos a descrição da temperatura finita apenas sobre o movimento dos íons, ou seja, para a distribuição de Fermi-Dirac, $f_{\text{FD}}[E_n, T]$, assumiremos $T = 0K$, eq. 2.9.

$$f_{\text{FD}}[E_n, 0] = \begin{cases} 2 & , \text{ se } n \leq N/2 \\ 0 & , \text{ se } n > N/2 \end{cases} \quad (2.9)$$

onde $N/2$ corresponde ao índice do nível de Fermi (mais alto estado ocupado para $T = 0K$) em um sistema com N elétrons (face à dupla ocupação dos níveis eletrônicos).

A energia total do sistema (íons + elétrons), pode então ser escrita nos moldes da eq. 2.10,

$$\begin{aligned} E_{\text{tot}} &= E_{\text{ion-ion}} + E_{\text{el-ion}} + E_{\text{el-el}} \\ &= E_{\text{bs}} + (E_{\text{ion-ion}} - E_{\text{el-el}}), \end{aligned} \quad (2.10)$$

onde introduzimos $E_{\text{bs}} = 2E_{\text{el-el}}$. Este termo advém da dupla contagem quando se considera a energia elétron-elétron a partir da população do espectro por meio da eq. 2.8, Ref. [37]. Chadi [53, 54] propôs que o termo $(E_{\text{ion-ion}} - E_{\text{el-el}})$, eq. 2.10, fosse aproximado por um potencial efetivo E_{rep} ,

$$E_{\text{tot}} = E_{\text{bs}} + E_{\text{rep}}. \quad (2.11)$$

Assim, a Energia Total, E_{tot} , do sistema é separada nas duas componentes da eq. 2.11: (i) A energia advinda da estrutura eletrônica de um elétron, E_{bs} ; (ii) um termo empírico repulsivo, E_{rep} .

Voltando à energia E_{bs} , expandimos cada autoestado Ψ_n do sistema pela superposição de orbitais atômicos locais (LCAO), $\phi_{i\alpha} = \phi_{\alpha}(\vec{r} - \vec{r}_{ij})$, centralizados em cada um dos i -ésimos íons e com momento angular α , eq. 2.12.

$$\Psi_n = \sum_{i,\alpha} C_{i\alpha}^{(n)} \phi_{i\alpha}. \quad (2.12)$$

Os elementos de matriz do hamiltoniano, eq. 2.13, que modela a estrutura eletrônica serão decompostos no espaço das autofunções $\phi_{i\alpha}$, para todo α e i necessários, e tratados dentro da aproximação *tight-binding*,

$$H_{i\alpha j\beta} = \langle \phi_{i,\alpha} | \hat{H} | \phi_{j,\beta} \rangle. \quad (2.13)$$

Sobre a matriz da eq. 2.13, então, é feita a chamada “*aproximação de dois centros*”, que consiste em desprezar as contribuições para o potencial U_{el-ion} advindas de termos cruzados entre dois átomos i e j envolvendo outros centros,

$$\begin{aligned} H_{i\alpha j\beta}|_{i \neq j} &= \int dV \phi_{\alpha}^*(\vec{r} - \vec{r}_i) \left[\sum_k^{Na} U_{el-ion}^k \right] \phi_{\beta}(\vec{r} - \vec{r}_j) \\ &\approx \int dV \phi_{\alpha}^*(\vec{r} - \vec{r}_i) [U_{el-ion}^i + U_{el-ion}^j] \phi_{\beta}(\vec{r} - \vec{r}_j) \\ &\equiv \int dV \phi_{\alpha}^*(\vec{r}) U_{ij}(\vec{r} - \vec{r}_{i,j}) \phi_{\beta}(\vec{r} - \vec{r}_{i,j}) \\ &\equiv H_{i\alpha j\beta}^{(TB)}, \end{aligned} \quad (2.14)$$

na derivação acima utilizou-se $U_{e-ion}^i = U_{el-ion}(|\vec{r} - \vec{r}_i|)$, e uma mudança de variáveis $\vec{r}' = \vec{r} - \vec{r}_i$ e $\vec{r}_{i,j} = \vec{r}_j - \vec{r}_i$.

A expressão da eq. 2.14 é função, portanto, da distância $r_{i,j}$ entre os centros atômicos tomados dois-à-dois. A aproximação de 2-centros possibilita, portanto, que tratemos as integrais de hopping, $H_{i\alpha j\beta}$, como funções dependentes apenas da distância $r_{i,j}$, habilitando-se, assim, a derivação das forças entre os íons i e j .

Seja ∇_i o gradiente da energia em relação às coordenadas atômicas do centro atômico- i , podemos extrair as forças F_i (forças de Hellman-Feynman [55]) sentidas

pelo i -ésimo átomo advindas deste modelo de energética, usando a definição da energia total da eq. 2.11.

$$F_i = -\nabla_i (E_{\text{bs}} + E_{\text{rep}}) \quad (2.15)$$

$$= \vec{F}_i^{(\text{bs})} + \vec{F}_i^{(\text{rep})}. \quad (2.16)$$

A primeira componente tem caráter atrativo, e a segunda consiste na força introduzida pelo termo E_{rep} , de caráter repulsivo. Derivando explicitamente para a força $F_i^{(\text{bs})}$, obtém-se a expressão 2.17.

$$\begin{aligned} F_i^{(\text{bs})} &= -\frac{\partial}{\partial R_i} E_{\text{bs}} \\ &= -2 \frac{\partial}{\partial R_i} \sum_n^{N/2} \langle \Psi_n | \hat{H} | \Psi_n \rangle \\ &= -2 \frac{\partial}{\partial R_i} \sum_n^{N/2} \sum_{\alpha, \beta} \sum_{i, j} C_{i\alpha}^{*(n)} C_{j\beta}^{(n)} \langle \phi_{i\alpha} | \hat{H} | \phi_{j\beta} \rangle \\ F_i^{(\text{bs})} &= -2 \sum_n^{\text{occup}} \sum_{\alpha, \beta} \sum_{i, j} C_{j\beta}^{*(n)} C_{i\alpha}^{(n)} \frac{\partial}{\partial R_i} H_{i\alpha j\beta}^{(TB)}(r_{i,j}), \end{aligned} \quad (2.17)$$

nesta derivação as derivadas dos coeficientes $C_{i\alpha}^{*(n)}$ e $C_{j\beta}^{(n)}$ cancelam-se em virtude da ortogonalidade das funções $\phi_{i\alpha}$, *e.g.* [37].

Desta maneira, esta metodologia demanda a introdução de novos passos no algoritmo da Dinâmica Molecular de simulações baseadas exclusivamente em potenciais clássicos, fig. 2.1. Existe, no modelo TBMD, portanto, a necessidade de serem conhecidas as autofunções ($C_{\alpha i}^{(n)}$) e autoenergias (E_n), do operador $H_{i\alpha j\beta}$, cujos elementos de matriz são dependentes da configuração instantânea do sistema. Para que se possa determinar a influência da estrutura eletrônica nas forças, cf. eq. 2.17. Um fluxograma para a TBMD é apresentado na fig. 2.2.

Figura 2.2: Diagrama de blocos da Dinâmica Molecular Tight-Binding (TBMD). É inserida a construção do operador hamiltoniano e o problema de autovalores (eq. secular) no esquema usual da dinâmica molecular, fig. 2.1. Os autovetores são necessários para o cálculo das forças, as auto-energias são necessárias para o cálculo da energia total.

2.2.1 A Energia Eletrônica, E_{bs} .

Conforme exposto a estrutura eletrônica é modelada na TBMD a partir do problema de um elétron em um campo cristalino, expandindo a função de onda pelo método LCAO e utilizando as aproximações de Slater e Koster [56].

Como utilizamos condições periódicas de contorno em nossa célula unitária mas tratamos a estrutura eletrônica utilizando apenas um único ponto-k (ponto Γ), é necessário que os sistemas sejam tratados em células unitárias grandes o suficiente para as quais a restrição ao ponto Γ possa ser considerada satisfatória, Ref. [37].

A equação secular para o problema de autovalores (eq. de Schrödinger), obtida a partir do hamiltoniano de uma partícula $H_{i\alpha j\beta}$, escrita em termos da expansão LCAO com orbitais atômicos, toma a forma da eq. 2.18, recaindo na equação 2.19 que traduz o problema não-ortogonal, com a necessidade introdução da matriz de overlap $\mathbb{S}$.

$$\sum_{\beta,j} C_{\beta j}^{(n)} \langle \psi_{i\alpha} | H^{(TB)} | \psi_{j\beta} \rangle = E_n \sum_{\beta,j} C_{\beta j}^{(n)} \langle \psi_{i\alpha} | \psi_{j\beta} \rangle \quad (2.18)$$

$$\mathbb{H}^{TB} \mathbf{C}^{(n)} = E_n \mathbb{S} \mathbf{C}^{(n)}, \quad (2.19)$$

a matriz de overlap $\mathbb{S}$ aparece em virtude da não-ortogonalidade entre os orbitais de momentos angulares α e β distintos para sítios i e j diferentes.

A eq. 2.19 pode ser posta na forma ortogonal, eq. 2.20 para os diferentes α e β para sítios i e j distintos, mediante a utilização das transformações de Löwdin [57] sobre a equação 2.19,

$$\mathbb{H}_L^{(TB)} \mathbf{C}'^{(n)} = E_n \mathbf{C}'^{(n)}, \quad (2.20)$$

onde utiliza-se um novo conjunto de coeficientes $\mathbf{C}'^{(n)}$, eq. 2.21, derivados de uma nova base de funções (orbitais de Löwdin) e a projeção matriz $H^{(TB)}$ em termos dessa nova nova base, eq. 2.22.

$$\mathbf{C}^{(n)} = \mathbb{S}^{-1/2} \mathbf{C}'^{(n)} \quad (2.21)$$

$$\mathbb{H}_L^{(TB)} = \mathbb{S}^{-1/2} \mathbb{H}^{(TB)} \mathbb{S}^{-1/2}. \quad (2.22)$$

De modo que os orbitais de Löwdin, $\psi_{\alpha i}^L$, passam a decompor os autoestados, Ψ_n , do sistema, eq. 2.23, definidos pela eq. 2.24.

$$\begin{aligned}
 \Psi_n &= \sum_{\alpha, i} C_{i\alpha}^{(n)} \psi_{i\alpha} \\
 &= \sum_{i, \alpha} \sum_{j, \beta} S_{i\alpha j\beta}^{-1/2} C_{j\beta}'^{(n)} \psi_{i\alpha} \\
 &= \sum_{j, \beta} C_{j\beta}'^{(n)} \psi_{j\beta}^L
 \end{aligned} \tag{2.23}$$

$$\psi_{j\beta}^L = \sum_{\alpha, i} S_{i\alpha j\beta}^{-1/2} \psi_{i\alpha} \tag{2.24}$$

Os orbitais de Löwdin são ortonormais, cf. Ref. [37], e preservam as mesmas propriedades de simetria dos momentos angulares dos orbitais atômicos de índices β , que constroem a matriz $S_{i\alpha j\beta}$, Ref. [56], de modo que {s,p,d,...} continuam como índices para os orbitais de Löwdin.

Em nosso trabalho a base é restrita à base mínima, que descreve os estados da valência de sistemas híbridos de carbono ($2s^2 2p^2$) e hidrogênio $1s^1$, e, portanto, temos a restrição às simetrias s e p de momento angular.

É usual a decomposição das integrais entre os orbitais de diferentes simetrias em termos de um sistema de eixos que ligue os dois átomos considerados. Utilizando-se a separação σ - axial, e π - lateral, é possível decompor todas as integrais entre orbitais s e p . Indicamos na figura 2.3 a decomposição básica para os orbitais de tipo s e p : é adotada notação $(\beta\alpha m)$, $m \in \{\sigma, \pi\}$, para as integrais de dois centros (a dependência com $r_{i,j}$ é assumida implicitamente) [56].

Utilizando essa decomposição em termos das integrais σ e π , as integrais de dois centros para a base sp^3 entre as diferentes simetrias dos momentos angulares podem ser determinadas [56, 37], e um sumário é apresentado na tabela 2.1.

Figura 2.3: Notação σ/π (frontal/lateral), diagrama extraído de Colombo [37].

Tabela 2.1: Decomposição das integrais entre os orbitais de diferentes simetrias (s, p_x, p_y, p_z) em termos das integrais σ e π em termos do eixo-principal; l, m e n são os cossenos diretores do eixo principal que conecta os centros atômicos em relação ao sistema cartesiano.

Integral	Decomposição
H_{ss}	$(ss\sigma)$
$H_{sx}, H_{sy}, H_{sz} = H_{sp}$	$l(sp\sigma)$
H_{xx}, H_{yy}, H_{zz}	$l^2(pp\sigma) + (1 - l^2)(pp\pi)$
H_{xy}, H_{yz}	$lm(pp\sigma) - lm(pp\pi)$
H_{xz}	$ln(pp\sigma) - ln(pp\pi)$

A decomposição diz respeito a dois átomos distintos, para $H_{i\alpha i\beta} = \delta_{\alpha\beta} E_\alpha$ em virtude da ortogonalidade dos orbitais atômicos. E_α corresponde à “energia de sítio”.

Como exemplo, a representação matricial do operador hamiltoniano, entre dois átomos de carbono, é apresentado na eq. 2.25, onde reorganizamos os índices de modo a tornar a representação $H_{i\alpha j\beta}$ mais simples, dependente de apenas dois índices $H_{\alpha'\beta'}$.

$$\mathbb{H} = \begin{pmatrix} E_s & 0 & 0 & 0 & H_{ss} & H_{sp} & H_{sp} & H_{sp} \\ 0 & E_p & 0 & 0 & H_{sp} & H_{xx} & H_{xy} & H_{xz} \\ 0 & 0 & E_p & 0 & H_{sp} & H_{xy} & H_{yy} & H_{xy} \\ 0 & 0 & 0 & E_p & H_{sp} & H_{xz} & H_{xy} & H_{zz} \\ H_{ss} & H_{sp} & H_{sp} & H_{sp} & E_s & 0 & 0 & 0 \\ H_{sp} & H_{xx} & H_{xy} & H_{xz} & 0 & E_p & 0 & 0 \\ H_{sp} & H_{xy} & H_{yy} & H_{xy} & 0 & 0 & E_p & 0 \\ H_{sp} & H_{xz} & H_{xy} & H_{zz} & 0 & 0 & 0 & E_p \end{pmatrix} \quad (2.25)$$

Conforme observado existe uma dependência implícita das integrais $(\alpha\beta m)$ com a distância $r_{i,j}$ entre os átomos considerados. A parametrização destes elementos de matriz do hamiltoniano Tight Binding (integrais de *hopping*), foi iniciada no final da década de 70 nos trabalhos de Harrison e colaboradores [58, 59, 60],

Encontrou-se que para a base sp^3 e cristais com a estrutura cristalina do diamante (Si, Ge, C), em boa ordem de aproximação existia uma dependência aproximada de todas as integrais do modelo com o inverso da distância interatômica. Varia apenas a constante de cada tipo de simetria de orbitais considerados, e tipo atômico envolvido.

Trata-se da chamada Regra de Harrison - *Harrison's rule* ou *Universal Tight-Binding Method*, eqs. 2.26.

$$(\alpha\beta m) = s_{\alpha\beta m} \left(\frac{r_0}{r_{ij}} \right)^2 \quad (2.26)$$

As constantes $s_{\alpha\beta m}$ da regra de Harrison, são determinadas por ajustes para cada sistema considerado (Si, C, Ge) [58], e seguem na tab. 2.2. Pode-se incluir estados d obtendo-se expressões análogas, Refs. [59, 60, 61], com uso, entretanto, de outra dependência logarítmica.

Assim, com o modelo Tight-Binding e a regra de Harrison são determinados os elementos de matriz do operador hamiltoniano, $\mathbb{H}^{(TB)}$, para toda configuração do sis-

Tabela 2.2: Constantes da Regra de Harrison, eq. 2.26. Os valores estão em unidades de $\hbar/m_e r_0^2$, onde m_e é a massa do elétron e r_0 a distância ideal do elemento (Si, C ou Ge) considerado no arranjo de hibridização sp^3

Parâmetro	Harrison [58]
$s_{ss\sigma}$	-1.40
$s_{sp\sigma}$	1.84
$s_{pp\sigma}$	3.24
$s_{ss\sigma}$	-0.81

tema, assim como as forças que atuam sobre os íons, a partir do tratamento analítico da matriz $\nabla_i H_{i\alpha j\beta}$, eq. 2.17, juntamente com os coeficientes dos autoestados (vindos da diagonalização do hamiltoniano).

A partir dos coeficientes dos autoestados e as autoenergias associadas determinamos as densidades de estado total (DOS), $D(E)$ e projetada (PDOS), $PD_i(E)$, sobre o i -ésimo átomo, eqs. 2.27 e 2.28.

$$D(E_n) = \frac{2}{N} \sum_{i,\alpha} |C_{i\alpha}^{(n)}|^2 \quad (2.27)$$

$$PD_i(E_n) = \frac{2}{N} \sum_{\alpha} |C_{i\alpha}^{(n)}|^2 \quad (2.28)$$

onde nota-se a relação $D(E_n) = \sum_i PD_i(E_n)$. As densidades de estado são distribuições (histogramas), a normalização é a mesma das funções de onda, N corresponde ao número total de estados incluídos no espectro (para sistemas de carbono e hidrogênio, por exemplo, são 4 por átomo de carbono e 1 para cada átomo de hidrogênio, correspondente à valência de cada um desses átomos).

Utilizaremos em nosso estudo, ainda, o mapeamento espacial das ocupações dos orbitais para uma dada faixa de valores de energia $E_n + \Delta E$. Nos referimos a essa quantidade por “índice de participação” (IPN), indicando, assim, a contribuição de

cada i -ésimo átomo do sistema nos estados dessa faixa.

$$IPN_i = \sum_n \sum_{\alpha}^{n+\Delta} |C_i^{(n)}|^2 \quad (2.29)$$

onde varremos para todo i -ésimo átomo dos sistema transformando a participação em uma escala de cores, relativa à maior ocupação encontrada na faixa. A DOS, a PDOS e a análise de IPN foram por nós implementadas no código de TBMD desenvolvido e gentilmente cedido pelo professor Luciano Colombo (*University of Cagliari*, Itália).

2.2.2 A Energia Repulsiva, E_{rep}

Conforme observado quando introduzida, a energia E_{rep} , definida na eq. 2.11, tem natureza marcadamente empírica, incorporando termos do acoplamento coulombiano elétron-elétron e íon-íon. Trata-se de um potencial de curto alcance para semicondutores e demais materiais onde não ocorre significativa separação de carga, ou quando esta é suficientemente homogênea (materiais homopolares) [37].

Conforme já insinuamos através do potencial E_{rep} tentamos corrigir energias de diferentes origens físicas, *in summa*: (1) Interação ion-ion; (2) Correção da energia de acoplamento elétron-elétron desprezadas (coulombiana e o termo de troca e correlação); (3) Correção de truncamento do overlap na expansão em termos de orbitais de Löwdin; Para o caso de efeitos de transferência de cargas muito significativo a correção (1) precisa ser corrigida, sendo necessária, então, a introdução de outros termos de energia, Ref. [37].

Conforme sua definição a determinação de E_{rep} está vinculada ao conhecimento de E_{bs} e o seu completamento para reproduzir propriedades conhecidas *a priori* dos materiais por meio de cálculos mais acurados, para estruturas de tamanho e simetrias restritos, realizados através de metodologia de primeiros princípios baseados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT).

Uma formulação muito simples, que exhibe o acoplamento entre E_{rep} e E_{bs} , consiste em tomar E_{rep} como uma expansão em série de potências em termos da distância relativa entre os íons de Si , no modelo cristalino na estrutura do diamante, em relação à posição de equilíbrio (r_0), eq. 2.30.

$$E_{\text{rep}} = E_0 + E_1 \sum_{i \neq j} \frac{r_{i,j} - r_0}{r_0} + E_2 \sum_{i \neq j} \left(\frac{r_{i,j} - r_0}{r_0} \right)^2 + \dots, \quad (2.30)$$

as constantes E_0 , E_1 e E_2 são ajustadas a partir do modelo para E_{tot} em relação à E_{bs} tratada por meio da regra de Harrison (eq. 2.26), usando as propriedades das eqs. 2.31 e 2.32.

$$\left. \frac{\partial E_{\text{tot}}}{\partial V} \right|_{V_0} = 0 \quad (2.31)$$

$$V_0 \left. \frac{\partial^2 E_{\text{tot}}}{\partial^2 V} \right|_{V_0} = B, \quad (2.32)$$

onde B é o módulo de elasticidade (*Bulk Modulus*) do sistema.

São derivadas, então, as relações das eqs. 2.33 e 2.34, que, conhecidas para o modelo cristalino, determinam completamente E_{rep} .

$$E_1 = -r_0 \left. \frac{\partial E_{\text{bs}}}{\partial r} \right|_{V_0} \quad (2.33)$$

$$E_2 = B - V_0 \left. \frac{\partial^2 E_{\text{bs}}}{\partial r^2} \right|_{V_0} \quad (2.34)$$

Outra forma de tratamento de E_{rep} foi proposta por Wang e colaboradores [62, 63]. Consiste em ajustar E_{rep} a partir da curva de $E_{\text{tot}} - E_{\text{bs}}$ em função do volume da célula unitária, conhecida de cálculos *ab initio*, E_{tot} , e fazendo uso das formas de Harrison para E_{bs} .

Deste modo, o termo E_{rep} apresenta um caráter empírico mais forte no modelo [37], e, portanto, é o mais sensível às limitações de transferibilidade, de modo que em sua representação se concentra a diferença entre maior parte dos métodos formulados para a TBMD. De fato, em nosso trabalho adotaremos um tratamento de E_{rep} que se diferencia das propostas acima descritas para este termo, e que apresentaremos nas próximas seções.

2.2.3 Parametrização GSP

O modelo para E_{rep} que descrevemos na seção anterior apresenta muitas limitações por ser muito restrita à região harmônica. Chadi [53, 54] descreve E_{rep} a partir da soma de potenciais de pares,

$$E_{\text{rep}} = \sum_{i>j} \phi(r_{i,j}), \quad (2.35)$$

onde ϕ_{ij} é definido pela eq. 2.36 que, assim como para as integrais de dois corpos ($\alpha\beta m$), consiste de uma lei de potência análoga à regra de Harrison, eq. 2.26.

$$\phi(r_{i,j}) = \phi_0 \left(\frac{d_0}{r_{i,j}} \right)^m, \quad (2.36)$$

onde d_0 é, assim como na eq. 2.26, é a distância de equilíbrio para a estrutura cristalina considerada; ϕ_0 é um parâmetro de ajuste, e $m = 2$.

Esse modelo ainda que leve à bons resultados para redes de Si de empacotamento aberto, leva a maus resultados para estruturas de mais alto empacotamento, sendo ruim, portanto, sua transferibilidade no tratamento de sistemas mais complexos, Ref. [64]. Assim, de maneira a introduzir as correções que ampliam a transferibilidade do método Tight-Binding, Goodwin, Skinner e Pettifor (GSP), Ref. [64], desenvolveram uma nova parametrização para sistemas de Si.

No esquema GSP realiza-se um rescalonamento das expressões das eqs. 2.26 e 2.36 por funções f_s e f_ϕ , eqs. 2.37 e 2.38.

$$s_{\alpha\beta m}^{GSP} \left(\frac{r_0}{r} \right) = s_{\alpha\beta m} \left(\frac{f_s \left(\frac{r_0}{r} \right)}{f_s(1)} \right)^n, \quad (2.37)$$

$$\phi_{ij}^{GSP} \left(\frac{d_0}{r} \right) = \phi_0 \left(\frac{f_\phi \left(\frac{d_0}{r} \right)}{f_\phi(1)} \right)^m, \quad (2.38)$$

onde representamos por $s_{\alpha\beta m}^{GSP}$ ou simplesmente $s_{\alpha\beta m}$ a integral de dois corpos neste novo esquema. Generalizamos para n o expoente que na regra de Harrison era fixo em 2. As funções f_s e f_ϕ são adequadamente escolhidas. Goodwin e colaboradores utilizaram uma função de corte entre primeiros e segundos vizinhos, eqs. 2.39 e 2.40.

$$f_s \left(\frac{r_0}{r} \right) = \frac{r_0}{r} \exp \left[- \left(\frac{r}{r_c} \right)^{n_c} \right], \quad (2.39)$$

$$f_\phi \left(\frac{d_0}{r} \right) = \frac{d_0}{r} \exp \left[- \left(\frac{r}{d_c} \right)^{m_c} \right], \quad (2.40)$$

onde r_c e d_c são raios de corte e n_c e m_c definem a suavidade do corte, assim como d_0 e r_0 que também são parâmetros de ajuste sobre a forma da curva resultante, juntamente com m e n , os expoentes da regra de Harrison. No trabalho de Goodwin e colaboradores utilizam-se os mesmos valores, entretanto, posteriormente, estes valores passaram a serem definidos independentemente.

A introdução de f_s e f_ϕ nas expressões para $s_{\alpha\beta m}$ e ϕ_{ij} como descrito acima, leva às expressões das eqs. 2.41 e 2.42,

$$s_{\alpha\beta m}(r) = s_{\alpha\beta m} \left(\frac{r_0}{r} \right)^n \exp \left\{ 2 \left[- \left(\frac{r}{r_c} \right)^{n_c} + \left(\frac{r_0}{r_c} \right)^{n_c} \right] \right\}, \quad (2.41)$$

$$\phi_{ij}(r) = \phi_0 \left(\frac{d_0}{r} \right)^m \exp \left\{ 2 \left[- \left(\frac{r}{d_c} \right)^{m_c} + \left(\frac{d_0}{d_c} \right)^{m_c} \right] \right\}. \quad (2.42)$$

De modo que os parâmetros que vão caracterizar o rescalonamento são calibrados de maneira a reproduzir melhor as curvas de energia contra volume, para cristais de Si com diferentes empacotamentos, conhecidas por meio da metodologia de primeiros princípios, Refs. [65, 66].

Desta forma, é possível corrigir problemas como, por exemplo, a superestimativa de duas vezes do volume de equilíbrio do sistema de Si em uma rede f.c.c., Ref. [64], quando tratado sem o rescalonamento. A ação dos rescalonamento é representada na figura 2.4 extraída do trabalho de Goodwin e colaboradores para o Si.

Figura 2.4: Curvas de Energia contra volume para quatro redes ideais de Si, onde se vê a ação do rescalonamento GSP; extraída do trabalho de Goodwin, Skinner e Pettifor [64]. (a) Resultado *ab initio* (DFT/LDA) de Yin e Cohen [65, 66]; (b) Utilizando o rescalonamento sobre as formas de Harrison; (c) Sem utilizar o rescalonamento.

2.2.4 Parametrização para sistemas de carbono e hidrogênio

Uma parametrização análoga à parametrização GSP para os sistemas de carbono e hidrogênio foi desenvolvida em uma série de trabalhos iniciados na década de 90. Estes parâmetros, que descreveremos nesta seção, levaram a bons resultados para clusters, superfícies, nanotubos, fulerenos, grafite e demais nano-estruturas associadas a sistemas de carbono e híbridos de carbono e hidrogênio [67, 68, 69, 70].

Xu, Wang, Chan e Ho [67], em trabalho de 1992, ajustaram as formas funcionais da proposta GSP (Harrison e rescalonamento) a cálculos *ab initio* DFT/LDA para sistemas puros de carbono (diamante, grafite e cadeias lineares). Xu *et al.* utilizam também uma nova forma funcional para inserir os potenciais de pares ϕ_{ij} na determinação da energia repulsiva total, agora considerada como um polinômio de 4º grau, eq. 2.43.

$$E_{\text{rep}} = \sum_{k=0}^4 C_k \left(\sum_{i>j} \phi_{ij} \right)^k \quad (2.43)$$

onde é acrescentada, ainda, uma função corte para E_{rep} por meio de um polinômio de terceiro grau (cauda polinomial) para ϕ_{ij} .

A figura 2.5-(a) mostra o conjunto de curvas *ab initio* que Xu et al. utilizaram para extrair os parâmetros do modelo, voltados ao ajuste das fases alotrópicas: grafite, diamante e cadeia linear.

Tipicamente a simplicidade do modelo impossibilita que todas as fases de sistemas de carbono sejam reproduzidas, como se vê na figura 2.5-(b), mas a sua adequação foi demonstrada ainda na Ref. [67] para o tratamento de sistemas de carbono em condições como a “fase líquida”, em temperaturas da ordem de 5000K, sendo verificada a concordância com resultados *ab initio* de Galli *et al.* [71, 72].

Davidson e Pickett [68] acrescentaram, em trabalho de 1994, aos parâmetros do acoplamento $C - C$ os parâmetros para acoplamento $C - H$, através do ajuste de energias do espectro da molécula de metano, CH_4 , com a base mínima sp^3 . Horsfield, Goodwin, Pettifor e Sutton [69], também apresentaram parametrização para a interação repulsiva $C - H$, mantendo os parâmetros do acoplamento h_{sp} entre $C - H$ obtidos na Ref. [68].

Figura 2.5: Curvas de Energia contra distância de primeiros vizinhos do ajuste de Xu et al. para obter os parâmetros do modelo XWCH, Ref. [67]. (a) Apenas diamante, grafite e cadeia linear; (b) acrescida de outras estruturas menos estáveis.

2.2.5 A proposta de Volpe e Cleri

Os trabalhos de desenvolvimento da TBMD até aqui citados, Refs. [64, 67, 68, 69], impõem sobre o hamiltoniano um vínculo *ad hoc* sobre a neutralidade local da carga. Para tal, define-se como uma aproximação para a “carga eletrônica” a ocupação dos níveis advindos da análise de população de estados de Mülliken, eq. 2.44,

$$Q_j = \sum_{n=0}^{occup.} \sum_{\alpha} |C_{j\alpha}^{(n)}|^2. \quad (2.44)$$

Assim, procura-se anular a “carga líquida”, ou seja, a diferença entre a “carga eletrônica” e a “carga iônica”, $Q_j - Q_j^0$, (*e.g.* $Q_j^0 = 4$ para átomos de carbono). Esse vínculo pode ser introduzido através de uma perturbação Δ_j aos termos diagonais (energias de sítio) do hamiltoniano, eq. 2.45, que é determinado reiteradamente de maneira a manter o vínculo da neutralidade $|Q_j - Q_j^0| < \epsilon$,

$$H_{j\alpha j\alpha} \rightarrow H_{j\alpha j\alpha} + \Delta_j. \quad (2.45)$$

Outra forma de se impor o vínculo sobre a carga, consiste em se alterar o hamiltoniano introduzindo um termo extra U_{Hubbard} , eqs. 2.46 e 2.47, utilizando o formalismo apresentado na Ref. [73],

$$U_{\text{Hubbard}} = \frac{1}{2}U(Q_j - Q_j^0)^2, \quad (2.46)$$

onde U , é um parâmetro ajustado a cada caso, mas que varia tipicamente entre 1 e 20eV, cf. observado na Ref. [37] e nos trabalhos acima citados.

$$E_{\text{tot}} = \sum_n \sum_{\alpha,i}^{\text{ocup}} |C_{i\alpha}|^2 \langle \phi_{i\alpha} | \hat{H} | \phi_{i\alpha} \rangle + U_{\text{Hubbard}} + E_{\text{rep}} \quad (2.47)$$

Os efeitos de “separação de cargas” podem ser tratados, ainda, por meio de outras técnicas Ref. [74], entretanto sempre se tem a necessidade da introdução de ciclos de reiteração. Se impõem, ainda, a modificação da estrutura eletrônica, antes fundamentados apenas na aproximação Tight-Binding da estrutura eletrônica, reduzindo sua generalidade e aumentando seu caráter empírico pela adição da perturbação no hamiltoniano advinda da imposição *ad hoc* da neutralidade.

Tendo isso em vista, em trabalho de 2003, Volpe e Cleri [70] introduziram um esquema distinto. Neste esquema reparametriza-se E_{rep} de maneira a evitar a necessidade do termo U_{Hubbard} em sistemas híbridos de Carbono e hidrogênio, descritos pelos parâmetros de Xu *et al.* e de David e Pickett *et al.*, eq. 2.48.

$$E_{\text{rep}}(x, z) = a_0 + (b_0 + zb_1)x + (c_0 + zc_1)x^2 \quad (2.48)$$

onde $x = \sum_{i>j} \phi_{i,j}$; o parâmetro z , recebe o nome de 'ordem de ligação' ('*bond-order*'), atua pesando o número de vizinhos de um átomo pela distância de ligação, eq. 2.49, fazendo, assim, variar a intensidade de acoplamento de maneira efetiva.

$$z_i = \sum_j [1 + e^{\gamma(r_{ij}-\alpha)}]^\beta, \quad (2.49)$$

onde α, β, γ , assim como a_0, b_0, b_1, c_0 e c_1 , são parâmetros ajustáveis (vide apêndice), e a soma em j está restrita aos átomos de carbonos quando ligados à átomos de hidrogênio.

A utilização da eq. 2.48 de Volpe e Cleri evita, portanto, a imposição da localização (neutralidade) de carga sobre os autoestados do hamiltoniano TB, mantendo-o, desta forma, livre da introdução de termos empíricos extras como U_{Hubbard} . Além disso, permite que se evite os onerosos ciclos de reiteração, que fazem diagonalizar a matriz tight-binding (a operação mais custosa do algoritmo) mais de uma vez por instante temporal, prejudicando a escalabilidade do método.

A parametrização que utilizamos em nosso tratamento corresponde à proposta de Volpe e Cleri, que sumarizamos na tabela 2.3.

A parametrização de Volpe e Cleri foi testada para a quimissorção de hidrogênio em nanotubos de carbono e em grafenos, levando a bons resultados, Ref. [70].

Desta forma, a escalabilidade da TBMD nos possibilita a simulação de células unitárias com grande número de átomos em relação àqueles possíveis de se tratar por meio de metodologia *ab initio*. O método nos possibilita, assim, explorar efeitos térmicos e dinâmicos nos sistemas-modelo de carbono e hidrogênio de nosso interesse. Nas próximas seções exploraremos elementos da metodologia através de sua aplicação a sistemas simples como moléculas e o cristal de diamante.

Tabela 2.3: Modelo paramétrico adotado em nosso trabalho, proposto em 2003 por Volpe e Cleri [70]; o quadro com o resumo dos valores numérico dos parâmetros é apresentado no Apêndice A, conforme designado na última coluna.

acoplamento		fonte	
E_{bs}	$C - C$	XWCH Ref. [67]	tab. A.1
E_{rep}	$C - C$	XWCH Ref. [67]	tab. A.3
E_{bs}	$C - H$	DP Ref. [68]	tab. A.2
E_{bs}	$H - H$	DP Ref. [68]	tab. A.2
E_{rep}	$H - H$	DP Ref. [68]	tab. A.5
E_{rep}	$C - H$	VC Ref. [70];	tab. A.4

2.3 Estudo de moléculas isoladas

Nesta seção apresentamos resultados advindos da simulação através da TBMD de moléculas simples (hidrocarbonetos), confrontando nossos resultados com dados presentes na literatura teórica e experimental. Dessa maneira, analisamos também resultados para hibridizações além daquelas presentes no cristal de diamante (sp^3), que será o foco de nosso estudo adiante.

Figura 2.6: Representação esquemática das moléculas (a) CH_4 (metano), (b) C_2H_4 (eteno), (c) C_3H_6 (propeno), (d) C_4H_8 (2-butenos) e (e) C_6H_6 (benzeno).

Os sistemas são tratados sempre em células unitárias grandes o suficiente para se evitar efeitos de interação com as imagens periódicas. A geometria ideal em nossa metodologia é obtida a partir do resfriamento (“*quenching*”) com dinâmica molecular, ou seja, a partir do rescalonamento gradual das velocidades intercalado com passos de dinâmica a temperatura constante (Ensemble Canônico, NVT).

As geometrias iniciais são construídas no pacote Cerius² [75] com uma etapa prévia de otimização de geometria utilizando Mecânica Molecular (MM) por meio do algoritmo de gradiente conjugado e o campo de forças clássico PCFF (*Polymer Consistent Force Field*) [39]. Nessa etapa preliminar inserimos o equilíbrio de cargas [40] durante a otimização de geometria, a fim de obtermos estruturas mais realistas.

No tratamento via TBMD partimos da dinâmica a temperaturas entre 100K e 0.1K, utilizando o processo de resfriamento gradual em grande em um processo de 5000 passos (2ps devido à escolha de $\delta t = 0.4fs$ para o passo no tempo). A temperatura de 0.1K é suficientemente baixa para que as vibrações térmicas sejam pouco significativas, e as designaremos sempre por 0K.

As moléculas estudadas são representadas na figura 2.6, e tratam-se basicamente de moléculas pequenas conjugadas e com alternância de ligações. Os resultados obtidos para as grandezas geométricas estão apresentados nas tabelas 2.4 e 2.5.

Tabela 2.4: Comparação de geometria para as moléculas tratadas e os valores correspondentes obtidos na literatura, teórica e experimental. (a) [70] TBMD, (b) [69] TBMD, (c) [76] Exp.

molécula	d_{H-C}	θ_{H-C-H}	d_{C-C}	$d_{C=C}$	θ_{CCC}
CH ₄					
Este trabalho	1.118	109.5			
MM/PCFF	1.099	109.5			
Teórico	1.118 ^(a)	109.4 ^(a)			
	1.09 ^(b)				
Experimental ^(c)	1.09				
CH ₂ =CH ₂					
Este trabalho	1.108	111.1		1.378	
MM/PCFF	1.090	116.4		1.337	
Teórico ^(a)	1.108	110.9		1.378	
Experimental ^(c)	1.096	116.6		1.337	

Tabela 2.5: Comparação de geometria para as moléculas tratadas e os valores correspondentes obtidos na literatura, teórica e experimental. (a) [70] TBMD, (b) [69] TBMD, (c) [76] Exp., (d) [77] Exp., (e) [78] DFT-LDA e (f) [79] Exp.

molécula	d_{H-C}	θ_{H-C-H}	d_{C-C}	$d_{C=C}$	θ_{CCC}
<hr/>					
CH ₃ - CH = CH ₂					
Este trabalho	1.118	105	1.519	1.374	128.4
MM/PCFF	1.090	107.9	1.502	1.336	123.8
Teórico	1.100 ^(e)	108.6 ^(e)		1.34 ^(b)	124.4 ^(e)
				1.346 ^(e)	
			1.528 ^(e)		
Experimental			1.488 ^(d)	1.353 ^(d)	124.8 ^(e)
				1.34 ^(c)	
CH ₃ - CH = C H - CH ₃					
Este trabalho	1.12	103.7	1.523	1.336	129.0
MM/PCFF	1.102	107.6	1.505	1.336	124.4
Teórico ^(e)	1.1011	108.4	1.527	1.347	124.5
Experimental ^(f)			1.508	1.347	123.8
C ₆ H ₆ (benzeno)					
Este trabalho	1.108			1.419	120.0
MM/PCFF	1.099			1.399	120.0
Teórico	1.108 ^(a)			1.420 ^(a)	120.0 ^(e)
	1.087 ^(e)			1.397 ^(e)	
Experimental ^(d)	1.084			1.397	120

A concordância de nossos resultados com aqueles de Volpe e Cleri atesta que o método para obter as geometrias de equilíbrio que utilizamos é adequado. Observa-se nas tabelas 2.4 e 2.5 que as ligações $[C - C]$, $[C = C]$ e $[C - H]$ apresentam valores próximos, indicando que nestes casos as correções devidas a interações entre

esses pares de átomos com o restante da molécula é pouco significativo.

Nota-se, também, a semelhança entre os resultados de distância e ângulo para radicais de conectividades semelhantes, por exemplo, o comportamento do ângulo $[H_2C-]$ nas moléculas $[C_3H_6]$, $[C_4H_8]$ e $[CH_4]$.

A concordância entre nossos resultados e os da literatura indica que o funcional tanto em termos das interações radiais, quanto às variações de ângulos de ligação nestas estruturas simples, estão adequadamente tratadas. Convém notar a tendência de nosso modelo em subestimar o ângulo nas terminações CH_2 , mas os desacordos, entretanto, não superam a faixa de 3%.

2.4 Cristal de diamante

Nesta seção apresentamos resultados para o modelo de cristal de diamante obtidos por meio de nossa metodologia TBMD em confronto com os resultados da literatura, tendo em vista a avaliação da adequação da descrição da geometria e de propriedades da estrutura eletrônica obtidas através deste método.

Figura 2.7: (a) Célula convencional do cristal de diamante; (b) Planos na direção (111); (c) Visão do cristal na direção (111).

O arranjo cristalino do diamante foi determinado em 1913 por W.H. e W.L Bragg [80, 81] a partir do padrão de difração de raio-X dos planos na direção (111), fig.2.7.

O parâmetro de rede da célula convencional, fig. 2.7-(a), foi determinado como $3.56\text{\AA}$, sendo que no trabalho experimental de Holloway [82], de 1991, o parâmetro de rede é de $3.56714(5)\text{\AA}$.

As propriedades eletrônicas do diamante também são estudadas há bastante tempo. Experimentalmente o valor do gap do diamante é conhecido desde 1923, por uma extrapolação de resultados experimentais realizadas por Peter [83]. O valor estimado naquele trabalho é de 7.0eV e Roberts e Walker [84] obtiveram 7.3eV em 1967. Na literatura teórica o primeiro estudo de estrutura eletrônica é de 1935 com o artigo de Kimball [85], onde o autor procura explicar em termos da teoria de bandas a propriedade isolante deste sistema. Kimball, entretanto, não determina o gap. Nos anos seguintes o estudo das propriedades eletrônicas do diamante foi bastante intenso e todo trabalho em metodologia para cálculos quânticos teve aplicações no estudo do diamante cristalino.

Como descrito anteriormente parametrização do hamiltoniano Tight-Binding, Ref. [67], foi feita tendo em vista a obtenção de boa descrição das propriedades elásticas características do modelo cristalino do diamante, fig. 2.5, pág. 34. O parâmetro de rede ótimo obtido aqui tem o valor de $3.62\text{\AA}$, compatível em margem de 2% com a literatura.

Como observado TBMD nos permite extrair informações a respeito da estrutura eletrônica, observamos que as propriedades da estrutura eletrônica mostram-se adequadas qualitativamente, conforme procuramos expor nesta seção.

Na tabela 2.6 apresentamos valores para o gap e da largura da banda de valência (LBV) retirados da literatura, de origem experimental e de cálculos de estrutura eletrônica (em diferentes metodologias), assim como os nossos resultados.

Tabela 2.6: Largura da banda de valência e do gap presentes nos cálculos teóricos em diversos níveis de teoria. (a) McFeely *et al.* [88], (b) Roberts e Walker [84], (c) Salehpour e Satpathy [87], (d) Zunger e Freeman [89], (e) Hamann [90], (f) Glotzel *et al.* [91], (g) Bachelet *et al.* [92].

Método	Largura da B.V.(eV)	Gap(eV)
EXP. (400K)	24.2 ^(a)	7.3 ^(b)
Este trabalho (300K)	23.5	6.0
<i>ab initio</i>		
HF	20.44	6.33
DFT		
	LDA	
(c)	21.2	5.5
(g)	21.45	5.4
(e)	21.36	5.66
	GGA	
(f)	21.28	5.5

Ao comparar os dados da tabela 2.6 convém notar que cálculos ao nível de funcional da densidade subestimam sempre o valor do gap (Hybertsen e Louie [86], Salehpour e Satpathy [87]). Nossos resultados mostram-se, assim, adequados frente aos demais resultados teóricos da tabela 2.6, havendo um desvio de cerca de 18% do valor experimental para o valor do gap.

Na figura 2.8 superpomos nosso gráfico de DOS do modelo cristalino (384 átomos, 300K) à DOS de Salehpour e Satpathy, há boa consistência da descrição da banda de valência, entre nossos resultados e os valores *ab initio* DFT/LDA.

Figura 2.8: Sobreposição de nossos resultados para a DOS do diamante cristalino a 0K (linha sólida cinza) e o resultado de Salehpour e Satpaty [87] (linha tracejada). Utilizamos uma célula com 384 átomos, foram realizadas sobre 100 passos de dinâmica no Ensemble NVT. O topo da banda de valência está alinhado ao zero.

Figura 2.9: DOS para o Cristal de diamante com 384 átomos na célula unitária para $T=0K$ e $T=300K$. Médias temporais sobre 100 passos de dinâmica NVT. A linha azul corresponde topo da banda de valência e a linha vermelha ao mínimo da banda de condução.

A temperatura introduz flutuações nas distâncias interatômicas e atua, desta forma, apenas “alargando” os picos do espectro da DOS, quando não se tem variação significativa da morfologia do sistema. Na figura 2.9 mostramos uma média temporal para o sistema de 384 átomos, a 300K, comparando à situação a 0K. Vemos que a flutuação térmica ao alargar os picos associados à região ocupada por cada banda, entretanto não afeta o valor do gap.

Passamos a seguir para os resultados de interesse neste trabalho, referentes às superfícies de diamante hidrogenadas.

Capítulo 3

Superfícies de diamante (100) - Modelos ideais

Apresentamos neste capítulo resultados para geometria de equilíbrio de superfícies de diamante, clivadas na direção (100). Resumimos brevemente um conjunto de resultados presentes na literatura e exploramos os comportamento dos sistemas com diferentes graus de hidrogenação sob os aspectos estruturais e eletrônicos.

3.1 Introdução aos resultados teóricos

Estudos dedicados à determinação da estrutura da superfície de diamante, limpa e hidrogenada, foram realizados por meio de métodos de Dinâmica Molecular Clássica e Monte Carlo, com potenciais empíricos, como o realizado por Brenner [50]. A superfície de diamante (100), bem como as demais de baixo índice, seguiu sendo intensamente estudada teoricamente de modo a se buscar a compreensão das características observadas experimentalmente. Yang, Drabold e Adams [93] em 1993, utilizando o formalismo DFT-LDA (não auto-consistente, linearizado), aplicam o formalismo de primeiros princípios, às diferentes propostas de reconstrução.

O modelo mais estável de reconstrução segundo os resultados teóricos é sempre o monohidrogenado, $(2 \times 1) : H$ - fig. 3.1-(b). As propriedades geométricas dos dímeros

Figura 3.1: Vistas de topo e lateral para: (a) 2×1 - superfície limpa dimerizada; (b) $2 \times 1 : H$ - dímeros simétricos monohidrogenados; (c) $3 \times 1 : 1.33H$ - estrutura intercalada entre dímeros simétricos monohidrogenados, e carbonos di-hidrogenados; (d) $2 \times 2 : 1.55H$ - estrutura com “degrau”, *i.e.* uma fileira de átomos de carbono di-hidrogenados acima e um dímero hidrogenado, orientado na direção perpendicular, abaixo. (e) $1 \times 1 : 2H$ - estrutura com átomos de carbono superficiais di-hidrogenados, formando estrutura inclinada e dispostas paralelamente (*canted*). Figura adaptada da Ref. [94]. A indexação dos átomos em cada caso é utilizada nas Tabs. 3.1 e 3.2, da próxima seção.

são bem descritas por grande parte dos resultados teóricos obtidos a esse tempo, excetuando-se o trabalho de Yang e colaboradores acima citado. Diferente do que se verifica para os dímeros em superfícies de silício e germânio, que são assimétricos (*buckling*), os dímeros para a superfície limpa de diamante resultam simétricos. O mecanismo-chave para a explicação da simetria/assimetria nas superfícies limpas provém da distorção de tipo Jahn-Teller, Ref. Krüger e Pollman [95]. Uma vez monohidrogenados os dímeros de superfícies de Si e Ge passam a ser simétricos.

O modelo dihidrogenado, $(1 \times 1) : 2H$ - fig. 3.1-(c), é energeticamente desfavorável devido à repulsão estérica entre os dois átomos de hidrogênio ligados a um mesmo átomo de carbono, tanto com a disposição simétrica dos hidrogênios, quanto arranjados em uma estrutura inclinada (*canted*).

Figura 3.2: Curvas de energia de formação em função do potencial químico obtidas nos trabalhos de: (a) Hong e Chou [96]; (b) Yu et al [94]. As linhas verticais correspondem ao valor de potencial químico na qual o CH_4 se forma espontaneamente.

Análises da energia de formação em função do potencial químico [97], foram extensivamente propostos e usados para avaliar a estabilidade dos modelos ideais. Hong e Chou [96], por exemplo, encontram a seqüência (para potencial químico crescente): (2×1) , $(2 \times 1):H$, $(3 \times 1):1.33H$, $(1 \times 1):2H$ (*canted*). A fase $(1 \times 1):2H$ está além do valor do potencial químico no qual o CH_4 é formado espontaneamente. A fase $(2 \times 1):H$ - é a mais estável, cf. fig. 3.2-(a). A fase $(3 \times 1) : 1.33H$, é a mais estável em uma faixa de valores de apenas um décimo daquela onde prevalece a fase $(2 \times 1) : 2H$. Desta forma fases de alta cobertura estariam apenas associadas à exposição das superfícies a densidades de hidrogênio muito altas, havendo, neste caso, ainda a competição entre adsorção e formação de metano através do processo de “descascamento” (*etching*) da superfície, ou, ainda, de sua não-estabilidade durante o crescimento em câmaras de CVD na qual metano, usualmente, é precursor

juntamente com H_2 .

À luz dos resultados experimentais de Stallcup e Perez [9], Yu e colaboradores [94] exploram um modelo que abandona a proposta de superfície plana em uma reconstrução $(2 \times 2) : 1.5H$, cuja superfície apresenta átomos a duas alturas (degrau), fig. 3.1-(c). Neste caso temos uma superfície altamente ordenada mas “rugosa”.

A análise de potencial químico de Yu *et al.*, fig. 3.2-(b), dá a seqüência (2×1) , $(2 \times 1) : H$, $(2 \times 2) : 1.5H$ e $(1 \times 1) : 2H$ sem que a reconstrução $(3 \times 1) : 1.33H$ esteja entre as estáveis. O modelo “rugoso” é estável para uma ampla faixa de valores de potencial químico, sendo a mais estável para altas densidades de cobertura de hidrogênio. Yu *et al* propõem que à ela poderia estar associada o sinal LEED 1×1 verificado em alguns experimentos [20, 21].

Assim como exposto na introdução dos resultados experimentais, o uso de modelos não-planos, como as estruturas em degraus, são de grande interesse. Isso se dá em virtude dos modelos de reconstrução mínima perderem uma série de aspectos experimentalmente significativos, e potencialmente interessantes.

Entretanto, é necessário para incluir os degraus o tratamento de células unitárias grandes com muitos átomos, sendo, ainda, inviável o estudo por meio de metodologias de primeiros princípios. Assim, a utilização de modelos teóricos com escalabilidade adequada para se tratar sistemas progressivamente maiores se mostra útil para que se possa abordar grande quantidade de fenômenos de interesse na atualidade, na física da superfície do diamante.

No caso de problemas onde se incorporem efeitos de temperatura, ou onde se necessite tratar de células grandes, os tratamentos teóricos usualmente utilizados lançam mão de técnicas de Monte Carlo ou Dinâmica Molecular Clássica [98, 99]. Battaile *et al.* [100], por meio de metodologia de Monte Carlo com interações tratadas por meio de metodologia tight-binding, propõem um mecanismo de reconstrução da superfície, através da re-adsorção seletiva de átomos de carbono da própria superfície de que são destacados pela ação conjunta entre a agitação térmica e o contato com os átomos de hidrogênio. Assim, existe vínculo direto entre a liber-

dade de movimento dos átomos superficiais, e a reconstrução das colunas de dímeros das superfícies (100) que, portanto, afetam decisivamente a morfologia do filme (em termos da rugosidade) e guiam o processo de crescimento.

As questões associadas aos mecanismos do crescimento das superfícies, e os efeitos ligados ao recobrimento, como efeitos de automontagem, necessitam, portanto, do trabalho dentro do escopo de modelos semi-clássicos de Dinâmica Molecular e o uso de potenciais reativos de boa transferibilidade.

3.2 Geometria

Em nosso estudo neste capítulo nos basearemos nos modelos apresentados na figura 3.1, de Yu e colaboradores. Utilizaremos o modelo de “fatias” (*slabs*) para simular superfícies estendidas (supercélulas) que variam de 10 a 15 camadas de átomos para cada fatia. Adotamos condições periódicas de contorno e a largura lateral das células é escolhida caso a caso. O parâmetro de rede utilizado nos modelos é aquele obtido para o modelo cristalino da seção 2.4.

A otimização estrutural de nossos modelos segue a mesma metodologia anteriormente adotada para as moléculas, a saber resfriando os sistemas até 0K, a partir de temperaturas iniciais de cerca de 100K, intercalando etapas de resfriamento com etapas de dinâmica a temperatura constante.

Mesmo para estas superfícies-modelo, optamos por trabalhar sempre com as estruturas maiores do que a célula lateral mínima, assim nossos resultados serão sempre médias entre as coordenadas de átomos “equivalentes” aos modelos mínimos.

Os resultados para as distâncias $d(i, j)$ e ângulos $\theta(i\hat{j}\hat{k})$ obtidos para os modelos estudados são apresentados nas tabelas 3.1 e 3.2, comparados com resultados da literatura de cálculos *ab initio*, cálculos com outras parametrizações para a energia total tight-binding, e resultados experimentais.

A maior discrepância observada ocorre para o dímero da superfície limpa, ainda assim variando entre 1% e 3%. O bom acordo entre os resultados de nossos cálculos

e os valores teóricos e experimentais atesta a qualidade da parametrização de nosso modelo.

Tabela 3.1: Comparação entre os resultados obtidos de geometria de equilíbrio e os resultados da literatura para as estruturas de dímeros limpos e monohidrogenados descritas na figura 3.1. A indexação dos átomos é a mesma da figura 3.1. ^{a)} Ref. [68]; ^{b)} Ref. [69]; ^{c)} Ref. [93]; ^{d)} Ref. [94]; ^{e)} Ref. [101]; ^{f)} Ref. [18];

este trabalho		TBMD ^{a,b}	<i>ab initio</i>			EXP
			LDA ^c	GGA ^d	LDF ^e	
2×1						
$d(1,2)$	1.44	1.398	1.40	1.38	1.37	
$d(2,4)$	1.52			1.51	1.50	
$d(3,5)$	1.67			1.57		
$2 \times 1 : H$						
$d(1,3)$	1.11	1.122, 1.09		1.10	1.10	
$d(3,4)$	1.62	1.617, 1.616		1.62	1.61	1.60^f
$d(4,6)$	1.55			1.54	1.53	1.57^f
$d(5,7)$	1.53			1.57		1.54^f

Tabela 3.2: Comparação entre os resultados obtidos de geometria de equilíbrio e os resultados da literatura para estruturas de reconstrução superficial descritas na figura 3.1 de mais alto recobrimento por hidrogênio. A indexação dos átomos é a mesma da figura 3.1. ^{a)} Ref. [68]; ^{b)} Ref. [93]; ^{c)} Ref. [94];

este trabalho	TBMD ^a	<i>ab initio</i>			
		LDA ^b	GGA ^e	LDF	
$3 \times 1 : 1.33H$					
$d(1, 5)$	1.11		1.10	1.10	1.10
$d(4, 7)$	1.12		1.09	1.09	1.10
$d(5, 6)$	1.62		1.60	1.59	1.58
$d(6, 9)$	1.55		1.54	1.54	1.53
$d(7, 10)$	1.53		1.53	1.53	1.51
$d(8, 11)$	1.58		1.57		
$\theta(1\hat{5}6)$	112		110	110	110
$\theta(3\hat{7}4)$	102		104	104	103
$2 \times 2 : 1.55H$					
$d(1, 3)$	1.12			1.10	
$d(3, 5)$	1.54			1.53	
$d(4, 6)$	1.12			1.10	
$d(5, 7)$	1.56			1.55	
$\theta(1\hat{3}2)$	102			105	
$1 \times 1 : 2H$					
$d(1, 5)$	1.14	1.11	1.10	1.11	
$d(2, 5)$	1.09	1.04	1.04	1.05	
$d(5, 7)$	1.54	1.525	1.52	1.51	
$d(7, 9)$	1.57	1.544			
$\theta(1\hat{5}2)$	96	94	94	91	

Nossos resultados também comparam bem com os parâmetros de Bobrov *et al.* [28], obtidos experimentalmente para a superfície $2 \times 1 : H$. Para a distância entre dímeros de uma mesma fileira determinamos $2.502\text{\AA}$, contra $2.5 \pm 0.2\text{\AA}$ da fig. 3.3-(a). Para a distância entre dois dímeros, equivalente ao parâmetro de rede do lado maior da célula na reconstrução $2 \times 1 : H$, obtemos $5.009\text{\AA}$ contra $5.0 \pm 0.2\text{\AA}$, da mesma referência experimental.

Figura 3.3: (a) Imagem STM da superfície (100) na reconstrução $2 \times 1 : H$ de Bobrov *et al* [28]; (b) Representação extraída de Tsuno *et al* [8] obtida a partir de experimento RHEED.

No trabalho de Tsuno e colaboradores [8], em que são reportadas as primeiras imagens STM da superfície de diamante, são encontradas estruturas reconstruídas 2×1 juntamente com estruturas 1×1 . Neste trabalho são utilizadas, ainda, técnicas de RHEED (*Reflection High-Energy Electron Diffraction*), apresentada na figura 3.3-(b), que encontra o valor de $2.52\text{\AA}$ para a distância entre as estruturas 1×1 e os comprimentos $5.04\text{\AA} \times 2.52\text{\AA}$ para as reconstruções 2×1 ; nossos valores são, respectivamente, $2.54\text{\AA}$ e $5.10\text{\AA}$.

Passamos à análise das distâncias interplanares. Analisamos percentualmente a variação desta distância em relação ao valor do cristal ($\approx 0.87\text{\AA}$). Para o modelo de superfície limpa verificamos uma redução percentual em relação ao valor cristal-

ino da distância entre as duas primeiras camadas de -21.44% , caracterizando uma subestimação de 3% em relação aos valores de Davidson e Pickett [68] (-24.80%) e Yang e colaboradores [93] (-24%).

As superfícies $2 \times 1 : H$ comparamos com resultados de Davidson e Pickett [68], os resultados *ab initio* de Yang *et al* [93] e experimentais de Wang e colaboradores [18], os valores são apresentados na tabela 3.3.

Tabela 3.3: Comparação (valores percentuais) de variação de distância interplanar em relação com a distância no cristal, para sistemas $2 \times 1 : H$: ^(a) Ref. [68]; ^(b) Ref. [93]; ^(c) Ref. [18].

$d_{i,i+1}$	Este trabalho	TBMD ^(a)	<i>ab initio</i> ^(b)	EXP ^(c)
1 – 2	-6.11	-9.24	-3.0	-7
2 – 3	6.91	12.71	-0.3	3
3 – 4	4.29	-5.47		
4 – 5	5.10	-5.17		

Dos resultados da tabela 3.3 encontramos para as duas primeiras camadas um bom acordo com os demais resultados.

Para camadas mais internas esse parâmetro sempre tende a apontar discordâncias, flutuação muito encontrada na literatura, trata-se, entretanto, de grandeza excessivamente sensível uma vez que envolve constantemente variações menores que 10% que correspondem à comprimentos pouco menores que $0.1\text{\AA}$ para estas quantidades, praticamente no limite da precisão absoluta confiável para essas metodologias.

Portanto, podemos concluir que o tratamento de modelos ideais em fatias para a superfície de diamante a partir de nossa metodologia apresentou boa adequação.

3.3 Estrutura Eletrônica

Nesta seção avaliamos os resultados para a estrutura eletrônica dada por nosso modelo para os sistemas com as reconstruções mínimas 2×1 e $2 \times 1 : H$. Baseamos nosso estudo na Densidade de Estados (DOS), Densidade de Estados Projetada sobre os estados de átomos específicos (PDOS) e na análise de IPN (Índice de Participação relativa dos estados atômicos com respeito ao estado total para uma dada faixa de autoenergias). O IPN permite o mapeamento espacial do estado quântico nos fornecendo, assim, uma imagem a respeito da distribuição de carga dos estados concentrados na faixa de energias considerada.

As estruturas ideais foram todas relaxadas até 0K utilizando a mesma proposta metodológica das seções anteriores, e também com o passo no tempo de $\delta t = 0.4fs$. Os espectros de Densidade de Estados foram construídos a partir de médias temporais sobre 100 passos da dinâmica.

Para a reconstrução 2×1 da superfície limpa, obtivemos estados inseridos no gap de energias. Este resultado é razoável e qualitativamente equivalente ao encontrado por Zhang *et al.* através de metodologia de primeiros princípios (DFT/GGA) e Davidson e Pickett (PTBF) [68, 102]. Estes estados estão associados a estados de superfície, concentrados nos dímeros, advindos da hibridização π -ligante dos estados onde temos DB's.

O nível de Fermi para este sistema (assumida temperatura de 0K) é 2.04eV, e o primeiro estado desocupado está em 4.11eV. Surgem estados ocupados dentro do gap, no primeiro conjunto de picos do espectro da figura 3.4. O gap é, assim, de cerca de 2.07eV. Nos trabalhos teóricos de Zhang *et al* e de Davidson e e Pickett são encontrados valores de 1.5eV e 2.0eV, respectivamente.

O caráter localizado dos estados ocupados na região do gap, mapeado através do IPN, é demonstrado na figura 3.5, onde observa-se a ocupação majoritária advinda de orbitais de átomos da superfície, em concordância com os resultados das referências acima citadas.

Figura 3.4: Densidade de Estados para a superfície limpa ideal com reconstrução 2×1 . Mostramos a DOS total, a PDOS sobre os átomos de dímeros a superfície e a PDOS sobre os átomos internos à fatia (Bulk).

Para a fatia de reconstrução $2 \times 1 : H$ (supercélula $8 \times 8 \times 10$), a DOS é apresentada na figura 3.6. Notamos que a saturação parcial das DB's leva à remoção dos estados do gap, em relação à superfície não saturada.

O gap para este modelo de reconstrução superficial em nosso modelo é de 6.35eV. No trabalho de Davidson e Pickett o gap encontrado é de cerca de 6.5eV, determinado a partir do diagrama de bandas, assim como no trabalho DFT/LDA de Yang, Drabold e Adams [93]. Já no trabalho de Zhang [102] é encontrado o valor de 4eV.

O trabalho experimental de Hamza e colaboradores [20], indica gap de 4.3eV, enquanto Bobrov *et al* [28] para a estrutura $2 \times 1 : H$ obtêm por meio espectroscopia UPS (*Ultraviolet Photoemission Spectroscopy*), gap de pelo menos 3eV.

Figura 3.5: IPN (estados ocupados) de uma fatia 2×1 , para a faixa de energias na região do gap. A coloração varia do azul para o vermelho em relação às participações crescentes.

O estudo de Bobrov exibe uma superfície homogênea em termos da distribuição dos dímeros monohidrogenados, segundo demonstrado em suas imagens de STM. Entretanto, não apenas existem as variações atribuídas às inomogeneidades da superfície, como também os autores observam haverem evidências da penetração de hidrogênio em regiões subsuperficiais. Desta maneira, a inadequação dos resultados com respeito aos resultados experimentais para as estruturas $2 \times 1 : H$, pode carregar mais elementos de uma diferença estrutural entre o sistema modelado e aquele que efetivamente se apresenta nos estudos experimentais.

Em virtude do caráter dinâmico de nossa metodologia, é conveniente analisar o efeito da temperatura do sistema sobre o espectro de autoestados. Para o sistema posto a 100K, temos um alargamento (maior flutuação) das ocupações dos níveis eletrônicos. Este fato se dá em virtude da oscilação na ocupação dos estados eletrônicos localizados, induzida pela variação das distâncias interatômicas devido à vibração dos átomos. O espectro para essa temperatura de 100K é apresentado na figura 3.7. Neste espectro é visível a manutenção da topologia do conjunto de

Figura 3.6: Densidade de Estados para a superfície 2×1 : H , mantida à temperatura de 0K, média sobre 100 passos de dinâmica. Mostramos a DOS total, a PDOS sobre os átomos de dímeros a superfície e a PDOS sobre os átomos internos à fatia (Bulk).

ligações em nosso sistema, sendo responsável pela manutenção dos aspectos gerais da estrutura eletrônica.

Não há, portanto, o surgimento de estados no gap com ocupação significativa, ou mesmo variações significativas nas ocupações dos demais estados da banda de valência com variações da ordem de centenas de graus, sendo a oscilação térmica incorporada na média. De fato apenas em situações onde fosse produzida reorganização superficial teríamos efeitos significativos sobre a estrutura eletrônica.

Como resultados principais - e já esperados, mas confirmados aqui - vemos que ligações não-saturadas inserem estados no gap de energia; uma vez saturadas, temos novamente o gap livre; finalmente, vemos da figura 3.3-(a), obtida por Bobrov e

Figura 3.7: Densidade de Estados (DOS) para a superfície $2 \times 1 : H$, à temperatura de 100K. Mostramos a DOS total.

colaboradores, que os estados localizados sobre os átomos de hidrogênio estão espalhados em uma energia sobre quase toda a banda de valência mas não chega ao topo; no fundo da banda de condução, neste nosso modelo, teríamos estados de átomos de hidrogênio.

Esta análise se compara bem aos resultados de Bobrov *et al* de STM mostrados na figura 3.3-(a), imagem que mapeia os estados ocupados [28], ficando clara a predominância de estados de carbono próximos ao topo da banda de valência. Esperamos que no caso de estados desocupados (também mostrados na Ref. [28], mas não em boa resolução) teríamos a presença de estados de hidrogênio.

Capítulo 4

Estudo da migração de hidrogênio

Neste capítulo focamos o estudo em superfícies reconstruídas nas quais dímeros monohidrogenados arranjados em fileiras são dispostos em uma estrutura em “degrau”, que caracterizam-se como elementos de rugosidade superficial. Nosso objetivo é simular superfícies mais realistas, como aquelas obtidas nos experimentos de Stallcup e Perez [9], nos quais se observa esta característica morfológica.

Em relação aos modelos até aqui tratados nesta dissertação, a estrutura $2 \times 2 : 1.5H$ estudada por Yu *et al.* [94], que apresentamos na seção 3.2, também exibe uma rugosidade, entretanto, os átomos de carbono mais acima da superfície são, todos, dihidrogenados.

Em nosso estudo mostramos que, no que diz respeito à dinâmica à temperatura finita, as superfícies com degraus monohidrogenados apresentam comportamento diverso da estrutura plana correspondente (monohidrogenada ideal).

Utilizamos simulações a temperaturas variáveis, e caracterizamos o comportamento destes modelos com respeito à penetração de hidrogênio em camadas subsuperficiais e o desordenamento da superfície. Avaliamos, ainda, a conectividade dos átomos da superfície e seus efeitos sobre a estrutura eletrônica descrita por meio de nossa metodologia.

4.1 Superfícies de diamante (100) com degrau

A primeira superfície-modelo que simulamos (modelo 1) é construída a partir de uma supercélula $6 \times 6 \times 10$, apresentando dois domínios envolvendo dímeros monohidrogenados, nos quais as fileiras se orientam perpendicularmente, fig. 4.1, O parâmetro de rede utilizado é o valor otimizado para o modelo cristalino. A superfície construída dessa forma apresenta alta rugosidade, havendo uma fileira contínua de dímeros.

Figura 4.1: Modelo adotado para o estudo de superfície monohidrogenada com degrau. (a) e (b) vista lateral da célula unitária onde se distingue a diferença de altura das fileiras de dímeros de superfície (H's coloridos de vermelho) e os da segunda camada (H's em amarelo); (c) vista de topo que temos uma depressão, reconstruída como uma fileira de dímeros em direção ortogonal; (d) destacamos os 8 átomos da base dos degraus em cor verde. Estes átomos serão importantes na discussão seguinte.

4.1.1 Geometria

Inicialmente otimizamos a estrutura, e o comprimento obtido para os dímeros monohidrogenados desta superfície é muito semelhante aos dímeros das superfícies planas a 0K, conforme se vê na tabela 4.1. Obtemos acordo também com resultados para uma estrutura em degraus tratada por Alfonso e colaboradores [103] por meio de Dinâmica Molecular *ab initio* (DFT/LDA).

Tabela 4.1: Comparação de geometria entre nossos resultados e resultados vindos de cálculo DFT; (a) superfície com degrau (monohidrogenada); (b) superfície plana (monohidrogenada); os comprimentos são médias sobre todos os dímeros da célula unitária; $\Delta C_{\text{sup}} - C_{\text{in}}$, indica a diferença de altura entre os carbonos superficiais e aqueles da camada seguinte.

	Esse trab.	Ref.[103] ^(a)	Ref.[94] ^(b)
d_{C-C}	1.60Å	1.61Å	1.619Å
d_{HC}	1.14Å	1.16 – 1.18Å	1.10Å
θ_{HC-C}	110°	114°	113°
$\Delta C_{\text{sup}} - C_{\text{in}}$	0.9Å	0.89 – 1.1Å	0.80Å

A diferença de altura entre o degrau superior e o degrau inferior obtida no resultado *ab initio* de Alfonso [103] varia entre 0.89 – 1.1Å, em acordo com nosso modelo para o qual essa diferença é de 0.9Å.

4.1.2 Estrutura Eletrônica

A principal característica resultante da presença do degrau é a introdução de níveis no gap vindos de estados da superfície. Os átomos da base cabeça da “ilha alta”, fig. 4.1, ligam-se a apenas 3 átomos de carbono, em virtude da retirada de átomos da superfície para criar o degrau. estes átomos estão em destaque na figura 4.1-(d) (construída baseada na ordem de ligação dos átomos). Desta maneira observa-se o surgimento de DB's que introduzem níveis no gap, fig. 4.2.

Figura 4.2: Densidades de estado total e projetadas (sobre um átomo do volume e sobre um átomo da base do degrau inferior), para o modelo com degrau a 0K. O último nível ocupado (HOMO) e o primeiro desocupado (LUMO) estão indicados.

Podemos analisar mais detalhadamente a composição dos estados de gap a partir da análise de IPN, fig. 4.3. Tanto os estados de gap ocupados como desocupados vêm de orbitais dos átomos de carbono da base do degrau, porém distribuídos em um arranjo simetricamente oposto, figs. 4.3-(c) e (d). Essa assimetria pode ser um artefato da nossa modelagem da “depressão”, mas o resultado da concentração sobre a base do degrau é razoável e compatível com a sua origem relacionada às DB's.

Nesta superfície o mais alto nível eletrônico ocupado tem energia de $2.77eV$, inserido, portanto, relativamente ao centro do gap da estrutura monohidrogenada ideal. O primeiro estado desocupado tem energia $3.40eV$, também posicionado dentro do gap da estrutura monohidrogenada plana. Esses estados, entretanto, estão excessivamente distantes da banda de valência não podendo corresponder a estados significativos com respeito à alteração da condutividade dos filmes; além disso, são pouco significativos dentro da DOS, e muito localizados, correspondente mais a estados de “defeito”.

Na seção seguinte analisamos a migração de átomos de hidrogênio a regiões subsuperficiais, em virtude das instabilidades criadas pela dinâmica das regiões do degrau de nosso modelo, e avaliaremos o efeito deste fenômeno sobre a estrutura eletrônica.

Figura 4.3: Mapeamento IPN da superfície-modelo com degrau na geometria ideal otimizada; o mapa de cores varia entre o azul (menores ocupações) para o vermelho (maiores ocupações). Escala normalizada pelo máximo valor. (a)/(b): vistas lateral e superior, todos os estados de gap; (c): estados de gap, ocupados, (d) estados de gap, desocupados;

4.2 Migração de hidrogênio

Nesta seção, por simplicidade, os gráficos são concentrados nas páginas finais.

O surgimento de uma desordem nas conectividades dos átomos de carbono pode ser induzida pela penetração de hidrogênio nas regiões sub-superficiais. A presença de sítios defeituosos induzidos pela concentração de hidrogênio na região subsuperficial pode levar à acumulação de buracos na banda de valência implicando em uma variação da condutividade como a observada nos filmes de diamante CVD hidrogenados [1, 28], cf. observamos na seção 1.2.

Nesta seção apresentamos resultados obtidos a partir da dinâmica para valores crescentes de temperatura do sistema de dímeros monohidrogenados em degraus em comparação com o modelo ideal monohidrogenado (superfície plana).

Intercalamos ciclos curtos e longos de dinâmica no Ensemble NVT entre os mesmos valores de degraus de temperatura, de maneira a verificar se estaríamos com um procedimento estável onde a temperatura se mostrasse parâmetro determinante.

A fim de estabelecer uma comparação do comportamento térmico observado para a superfície em degrau, e buscar associá-lo à aspectos da morfologia da superfície, exploramos, inicialmente, o comportamento da superfície plana ideal com dímeros monohidrogenados, construída em um modelo de supercélula de $6 \times 6 \times 10$, aumentada, portanto, em relação aos estudo do capítulo anterior.

Partimos de uma temperatura de 100K, aquecendo-a até 500K, em seguida aquecemos a 1000K, e assim por diante atingindo temperaturas progressivamente maiores. Após cada etapa de aquecimento foi realizada uma curta etapa de dinâmica a valor constante de temperatura por 1000 passos. Após temperaturas superiores à 1000K estendíamos as simulações de maneira a avaliar a estabilidade térmica da superfície, que não era violada nos processos de aquecimento.

Essa superfície apresentou, assim, uma grande estabilidade térmica, mantendo o ordenamento e as conectividades de todos os átomos em relação à estrutura ideal, mesmo a temperaturas de 2000K, fig. 4.4.

Mapeamos a coordenada z dos átomos de hidrogênio com o tempo, fig.4.4-(a), e com a temperatura, fig.4.4-(b). Observamos que, a par de oscilações, não há migração dos átomos para o interior da fatia. Gráficos como esse serão recorrentemente utilizados ao longo desta seção.

Passamos agora à superfície com degrau, que apresentamos na seção anterior, repetindo procedimento análogo. Entretanto, para essa superfície podemos observar, comportamento muito distinto da superfície ideal, havendo, efetivamente, migração de hidrogênio. A migração ocorre subitamente enquanto o sistema evolui próximo à temperatura de 1000K, fig. 4.5.

Migram preferencialmente os átomos de hidrogênio do degrau inferior, e, efetivamente, o fenômeno é acompanhado da mudança nas conectividades dos átomos de carbono superficiais dessa depressão. Como consequência, temos agora uma dispersão significativa de estados do gap como mostrado na figura 4.7, e o fechamento quase completo do gap. Se agora analisamos a distribuição espacial dos estados de gap muitos átomos na região da depressão mostram-se ativos, conforme se depreende do mapeamento de IPN da fig. 4.8-(a).

Para este modelo verifica-se que a penetração de hidrogênio está estabilizada, haja à vista sua manutenção no tempo. Os átomos de hidrogênio concentram-se entre a primeira e segunda, e entre a segunda e a terceira camada de átomos de carbono da fatia, não apresentando significativa mobilidade no plano xy . Tomando a distribuição das coordenadas z dos átomos de hidrogênio no tempo, e sua integral, como mostrado na fig. 4.8-(b), obtemos uma taxa de penetração de hidrogênio de cerca de 6% em relação ao total de átomos que recobrem a superfície.

A partir do confronto com o observado para a superfície ideal (plana) podemos atribuir a inserção de hidrogênio nas camadas subsuperficiais às diferenças na morfologia superficial. Portanto, mesmo com a baixa taxa de recobrimento associada às estruturas monohidrogenadas, distante dos processos de exposição a plasma, usualmente empregados nos procedimentos experimentais, Ref. [31], encontramos evidência do processo de migração dependente dos efeitos dinâmico surgidos com

a presença do degrau, e da temperatura. As características eletrônicas dos estados de superfície da base dos degraus, fig. 4.3, são, provavelmente, ativos no processo também.

De modo a procurarmos caracterizar melhor a influência dos degraus na dinâmica de penetração do hidrogênio simulamos um outro modelo em supercélula $6 \times 6 \times 10$ com morfologia diferente, a qual chamaremos de modelo-2.

Também se trata de uma estrutura de alta rugosidade, fig. 4.9, na qual a região da depressão tem a sua área ampliada. É interessante notar que, sob o aspecto da conectividade teremos ainda 8 átomos tri-coordenados posicionados na base da região mais alta, que agora apresenta uma coluna isolada, contínua de dímeros em altura maior, além de dois dímeros altos isolados.

Para este modelo obtivemos a penetração de hidrogênio na fatia em temperaturas da ordem de 400K, e uma grande taxa de inserção de hidrogênio e desordem superficial. O padrão da penetração preferencial dos átomos dos degraus inferiores é mantido, fig. 4.10-(a) e (b). Os dímeros isolados, como esperado, são instáveis e em algum momento no decurso da simulação acabam por desfeitos e certamente contribuem ativamente no processo de migração revelando, portanto, mais um aspecto dinâmico do processo.

Encontramos uma taxa de penetração dos hidrogênios de 34%, fig. 4.11, e o estabelecimento de uma face “quase-metálica”, numa faixa compreendida entre 3 e 4 Å de profundidade, novamente na região que se estende da primeira à terceira camada. Conforme obtido para a superfície “modelo-1”, os hidrogênios que migram para o interior da fatia nesta superfície “modelo-2” não se deslocam significativamente no plano xy.

Com o sistema a 500K, quando já se tem a penetração de hidrogênios para a região subsuperficial, a densidade de estados indica novamente o fechamento do gap, fig. 4.12-(a). A seqüência da dinâmica até o patamar de 1000K leva a uma inserção significativa de átomos de hidrogênio, e a manutenção dos aspectos gerais da DOS instantânea a 500K, com grande quantidade de estados surgidos no gap, associados à

desordem induzida pela presença de hidrogênios na camada subsuperficial. Observa-se, através da densidade de estados, obtida para a média em 100 passos de dinâmica, que o gap permanece fechado, fig. 4.12-b.

A análise das ocupações eletrônicas (IPN) para os estados (na faixa compreendida entre 0 e 6eV), inseridos na região do gap, fig. 4.13, indica que estes estados estão difundidos nas regiões subsuperficiais.

Nota-se que, ainda que os átomos de hidrogênio não difundam por toda a fatia, ficando restritos até a faixa de 2 camadas abaixo da superfície, tem-se a sua influência atuando na densidade de estados que avança consideravelmente em direção às regiões mais profundas da fatia. A presença de estados próximos à superfície inferior, entretanto, indica circunstância onde estamos perto do limite de validade do modelo, sendo necessário que se amplie o número de camadas da fatia a fim de recuperar a região do volume.

Ainda na figura 4.13, destacamos que a fileira isolada de dímeros altos permanece praticamente intocada, ou seja, os átomos de hidrogênio não foram subtraídos, e os estados de gap não chegam a ela. Por outro lado, dos dois dímeros isolados apenas um sobrevive até aquele momento da simulação que apresentamos aqui - mas neste caso nota-se da análise de IPN que, também, não abriga os estados de gap.

Comparando os resultados para o modelo-1 e modelo-2, vemos que a sub-coordenação dos átomos na ponta e “ilhas altas” (degrau), afeta a morfologia da superfície mais baixa, provocando a inserção de hidrogênios que ali saturam a superfície levando à reconstrução substancial da superfície, sendo o processo intensificado na presença de estruturas instáveis como dímeros altos isolados.

A morfologia de partida dos sistemas aqui explorados estaria mais próxima das superfícies experimentais de Stallcup e Perez [9] nas situações onde se tem pouca homogeneidade, ou seja quando são expostas a hidrogênio à temperaturas da ordem de 500K, fig. 1.4 (pág. 7). Entretanto, conforme observado, em nosso trabalho não simulamos o ataque por plasma de hidrogênio, e ainda assim, nessa condição de baixa densidade, obtivemos razoável migração para a superfície inferior.

Nossos modelos, ainda que razoavelmente complexos para simulação teórica, estão muito longe das discussões reais de domínios de altura em superfícies analisadas experimentalmente. Entretanto, podemos inferir com razoável confiança que a desordem em superfícies e a inserção de estados de gap (associados à DBs) apresentam-se como aspectos decisivos nas regiões das pontas dos degraus, e atuam desestabilizando as oscilações térmicas dos átomos dispostos nas regiões das depressões.

(a)

(b)

Figura 4.4: Projeção das coordenadas z dos átomos de hidrogênio da superfície superior da fatia de diamante monohidrogenada no modelo ideal, com dímeros dispostos em fileiras, em termos dos valores correspondentes de temperatura em função de: (a) Temperatura; (b) tempo;

Figura 4.5: Projeção das coordenadas z dos átomos de hidrogênio, para o modelo de degrau, em função do tempo de simulação (em unidades de $0,4\text{fs}$). É sobreposto o diagrama com os valores de temperatura em função do tempo (escala da direita). Cada patamar de temperatura constante tem 1000 passos. Os átomos de hidrogênio do degrau superior na superfície otimizada à 0K constituem a referência ($0\text{\AA}$).

Figura 4.6: Densidade de estados total obtida a partir do espectro do Hamiltoniano TB para a superfície $(2 \times 1) : H$ com degrau acima de 1000K . O traço vermelho indica o nível de Fermi;

Figura 4.7: Distribuição das coordenadas z dos átomos de hidrogênio ao longo do tempo, a linha vermelha indica a integral da distribuição, levando à estimativa de 8% de penetração para o sítio a $3\text{\AA}$ abaixo do topo do degrau de cima.

Figura 4.8: Análise de IPN dos estados ocupados inseridos no gap da DOS da figura 4.7-(a). O mapa de cores varia entre o azul (menores ocupações) ao vermelho (maiores ocupações). A orientação é a mesma da figura 4.3.

Figura 4.9: Estrutura modelo 2: (a) vista de lado; (b) vista de cima. Os átomos de hidrogênio do degrau inferior estão em vermelho e aqueles do degrau superior em amarelo.

Figura 4.10: Para o modelo 2: (a) Projeções das coordenadas-z com o tempo (em unidades de 0,4fs), superpondo as curvas de temperatura do sistema. Nota-se a penetração de hidrogênio iniciada em cerca de 400K; (b) Morfologia instantânea da superfície após penetração de hidrogênio; (os átomos de hidrogênio originários do degrau inferior ou já inseridos são coloridos em vermelho, os átomos de hidrogênio no degrau superior são coloridos de branco), figura retirada à temperatura de 500K.

Figura 4.11: Histograma das coordenadas-z dos átomos de hidrogênio relativas àquelas que estão nos degraus superiores. A linha vermelha representa a integral da distribuição.

(a)

(b)

Figura 4.12: (a) Densidade de estados instantânea para o modelo 2 a 500K. As energias de HOMO e LUMO aparecem tracejadas (respectivamente em preto e vermelho), notamos o fechamento do gap; (b) Densidade de estados total para o modelo 2 a 1000K (média sobre 100passos).

Figura 4.13: Análise de participação (IPN) região do gap para o sistema após a penetração na de hidrogênio.

Capítulo 5

Conclusão

Utilizamos a metodologia *Tight Binding Molecular Dynamics*, não-autoconsistente, com interações parametrizadas para sistemas de carbono e hidrogênio, e modelos utilizando condições periódicas de contorno. Estudamos moléculas isoladas, cristal de diamante, superfícies ideais de diamante (100) e superfícies de diamante (100) inserindo depressões locais (degrau).

Os resultados obtidos para as distâncias interatômicas características nas moléculas estudadas foram satisfatórios, dentro de uma faixa de 3% de precisão com respeito aos valores presentes na literatura, resultado que indica boa transferibilidade dos parâmetros do método para um conjunto de diferentes hibridizações *sp* entre átomos carbono e hidrogênio. Para o cristal de diamante obtivemos resultados satisfatórios com respeito aos resultados de cálculos de primeiros princípios presentes na literatura, tanto para geometria como, também, aqueles associados a aspectos gerais da descrição dos estados da banda de valência.

Avaliamos o comportamento de superfícies de diamante ideais a partir de modelos de reconstrução presentes na literatura (2×1), ($2\times 1 : H$), ($1\times 1 : 2H$), ($3\times 1 : 1.33H$) e ($2\times 2 : 1.55H$), simulados utilizando-se geometria de fatia com condições periódicas de contorno. Os resultados da análise de geometria mostraram-se adequados, sendo a maior discrepância observada para a superfície limpa, até 5%, com relação aos resultados da literatura. Nos dedicamos à análise da estrutura eletrônica advinda

do modelo TBMD para as superfícies 2×1 e $2 \times 1 : H$, obtendo bom acordo qualitativo com respeito aos resultados da literatura teórica e experimental.

De posse dos resultados positivos para esses sistemas procuramos simular superfícies de diamante (100) monohidrogenadas mais próximas das morfologias observadas experimentalmente. Modelamos, assim, dois sistemas (modelo-1 e modelo-2), caracterizados por uma região de degrau que caracteriza superfícies de alta rugosidade. Para o modelo-1 incluímos uma depressão em um domínio 2×4 , e para o modelo-2 a depressão se estendia por um domínio 4×4 .

Avaliamos o comportamento do modelo-1 sob aspectos eletrônicos e morfológicos, estrutura eletrônica revelou existirem níveis de DB's nos átomos de carbono subcoordenados da base do degrau, levando à introdução de níveis no gap. A análise do comportamento térmico dos modelos com degrau em comparação com o modelo ideal (plano), de acordo com nossa metodologia revelou: (i) Modelos planos têm estabilidade térmica muito alta, permanecendo intactas a altas temperaturas (da ordem de $2000K$). (ii) As fileiras de dímeros que definiam as “ilhas altas”, são estruturas muito estáveis, indicando que o fenômeno de *etching* tende a se iniciar preferencialmente pelas pontas dessas colunas de dímeros, resultado conhecido na literatura como *etching anisotrópico*; (iii) Os átomos de hidrogênio que passavam carbonos nas regiões de depressão tendem a criar uma desordem local e migrar para as regiões subsuperficiais onde ficam confinados, e induzem níveis eletronicamente ativos localizados principalmente nos átomos de carbono das regiões subsuperficiais; (iv) No processo de migração a presença de DBs e de estruturas instáveis como dímeros altos isolados parecem guiar o processo, e fizeram com que o modelo-1 e o modelo-2 se comportassem diferentemente com respeito à temperatura em que se dá a migração de hidrogênio para as regiões subsuperficiais. Para o modelo-1 a migração ocorre à temperatura de $1000K$, no modelo-2 por volta de $500K$.

O surgimento de condutividade tipo-p em filmes diamante tem sido associado à passivação por hidrogênio, sendo que recentemente o aumento brusco da condutividade foi também associado a contaminações por água e oxigênio. Nossos resultados

foram obtidos em condições de baixa exposição a hidrogênio e, ainda assim, indicam migração e perturbação significativa da estrutura eletrônica em regiões de alta rugosidade. Podemos, assim, contribuir com a indicação de que as regiões de degraus como as estudadas são localmente mais sensíveis e, desta forma, não somente a composição (hidrogênio, oxigênio ou água) mas também a conformação da superfície deve ser cuidadosamente analisada e observada.

Referências Bibliográficas

- [1] J. Ristein, Surf. Sci. **600**, 3677 (2006).
- [2] B. Rezek, D. Shin, H. Watanabe, and C. Nebel, Sens. Act. B **122**, 596 (2007).
- [3] C. E. Nebel *et al.*, Journal of Physics D: Applied Physics **40**, 6443 (2007).
- [4] M. Landstrass and K. Ravi, Appl. Phys. Lett. **55**, 975 (1989).
- [5] V. Chakrapani and et. al, Science **318**, 1424 (2007).
- [6] G. Srivastava, Rep. Prog. Phys. **60**, 561 (1997).
- [7] S. Bent, Surf. Sci. **500**, 879 (2002).
- [8] T. Tsuno *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **30**, 1063 (1991).
- [9] R. Stallcup and J. Perez, Phys. Rev. Lett. **86**, 3368 (2001).
- [10] B. Spitsyn and B. Derjaguin, USSR Inv. Certif. No.339134, 10/07/1956; Official Bulletin of Inventions of USSR 1980, No. 17, p.323.
- [11] W. Eversole, US Patent No. 3030188,23/07/1958.
- [12] P. Lurie and J. Wilson, Surf. Sci. **65**, 453 (1977).
- [13] H. Farnsworth, J. Marsh, and J. Toots, Proc. Intern. Conf. on Semiconductors Exeter.
- [14] J. Marsh and H. Farnsworth, Surf. Sci. **1**, 3 (1964).

- [15] H. Shiomi, K. Tanabe, Y. Nishibayashi, and N. Fujimori, Jpn. J. Appl. Phys. **29**, 34 (1990).
- [16] J. Boland, Surf. Sci. **261**, 17 (1992).
- [17] Y. Kuang and et al., Appl. Phys. Lett. **67**, 3721 (1995).
- [18] Y. Wang *et al.*, Phys. Rev. B **59**, 10347 (1999).
- [19] J. Ciston *et al.*, Phys. Rev. B **74**, 085401 (2006).
- [20] A. Hamza, G.D.Kubiak, and R. Stulen, Surf. Sci. **237**, 35 (1990).
- [21] S. Lee and G. Apai, Phys. Rev. B **48**, 2684 (1993).
- [22] B. Pate, Surf. Sci. **165**, 82 (1990).
- [23] Y. Wang and et. al, Diam. Relat. Mat. **9**, 1582 (2000).
- [24] B. Thoms and J. Butler, Surf. Sci. **328**, 291 (1995).
- [25] T. Aizawa, T. Ando, M. Damo, and Y. Sato, Phys. Rev. B **48**, 18348 (1993).
- [26] H. Kwarada, Surf. Sci. Rep. **26**, 205 (1996).
- [27] M. Sternberg, T. Freuenheim, W. Zimmermann-Edling, and H.-G. Busmann, Surf. Sci. **370**, 232 (1997).
- [28] K. Bobrov and *et al*, Phys. Rev. B **68**, 195416 (2003).
- [29] K. Bobrov and *et. al*, Phys. Rev. B **63**, 165421 (2001).
- [30] M. Frenklach, S. Skokov, and B. Weiner, Nature **372**, 535 (1994).
- [31] A. Laikhtman, A. Hoffman, and C. Cytermann, Appl. Phys. Lett. **79**, 1115 (2001).
- [32] J. Chevalier, Mater. Sci. Eng. **B 71**, 62 (2000).

-
- [33] R. Zeisel, C. E. Nebel, and M. Stutzman, Appl. Phys. Lett. **74**, 1875 (1999).
- [34] M. P. Allen and D. J. Tildesley, *Computer simulation of liquids* (Oxford University Press, NY, 1989).
- [35] D. Rapaport, *The Art of Molecular Dynamics Simulation* (Cambridge University Press, NY, 1995).
- [36] L. Verlet, Phys. Rev. **159**, 98 (1967).
- [37] L. Colombo, Riv. Nuo. Cim. **28**, 1 (2005).
- [38] A.K. Rappé, C.J. Casewit, K.S. Colwell, W.A. Goddard III, and W.M. Skiff, J. Am. Chem. Soc. **114**, 10024 (1992).
- [39] J. R. Maple and *et al.*, J. Comput. Chem. **15**, 162 (1994).
- [40] A. Rappé and W. A. Goddard-III, J. Phys. Chem. **95**, 3358 (1991).
- [41] R. Giro and M. Caldas, Phys. Rev. B **76**, 161303 (2007).
- [42] R. Giro and M. Caldas, Phys. Rev. B **78**, 155312 (2008).
- [43] N. A. Lima and M. Caldas, Phys. Rev. B **72**, 033109 (2005).
- [44] D. Nabok, P. Puschnig, and C.A.-Draxl, Phys. Rev. B **77**, 245316 (2008).
- [45] G. Abell, Phys. Rev. B **31**, 6184 (1985).
- [46] J. Tersoff, Phys. Rev. Lett. **56**, 632 (1986).
- [47] J. Tersoff, Phys. Rev. B **37**, 6991 (1988).
- [48] J. Tersoff, Phys. Rev. Lett. **61**, 2879 (1988).
- [49] J. Tersoff, Phys. Rev. B **39**, 5566 (1989).
- [50] D. Brenner, Phys. Rev. B **42**, 9458 (1990).

- [51] D. Brenner, Phys. Stat. Sol. B **217**, 23 (2000).
- [52] D. Brenner and *et al.*, J. Phys.-Condens. Mat. **14**, 783 (2002).
- [53] D. Chadi, Phys. Rev. Lett. **41**, 1062 (1979).
- [54] D. Chadi, Phys. Rev. B **29**, 785 (1984).
- [55] R. P. Feynman, Phys. Rev. **56**, 340 (1939).
- [56] J. C. Slater and G. F. Koster, Phys. Rev. **94**, 1498 (1954).
- [57] P.-O. Löwdin, J. Chem. Phys. **18**, 365 (1950).
- [58] W. Harrison, *Electronic Structure and the Properties of Solids* (Dover Publications, NY, 1989).
- [59] W. Harrison and S. Froyen, Phys. Rev. B **20**, 2420 (1979).
- [60] W. Harrison and S. Froyen, Phys. Rev. B **21**, 3214 (1980).
- [61] S. Froyen, Phys. Rev. B **22**, 3119 (1980).
- [62] C. Z. Wang, C. T. Chan, and K. M. Ho, Phys. Rev. B **39**, 8586 (1989).
- [63] C. Z. Wang, C. T. Chan, and K. M. Ho, Phys. Rev. Lett. **66**, 189 (1991).
- [64] L. Goodwin, A. Skinner, and D. Pettifor, Europhys. Lett. **9**, 701 (1989).
- [65] M. T. Yin and M. L. Cohen, Phys. Rev. B **26**, 3259 (1982).
- [66] M. Yin and M. Cohen, Phys. Rev. Lett. **45**, 1004 (1980).
- [67] C. Xu, C. Wang, C. Chan, and K. Ho, J. Phys.-Condens. Mat. **4**, 6047 (1992).
- [68] B. Davidson and W. Pickett, Phys. Rev. B **49**, 11253 (1994).
- [69] A. Horsfield, P. Godwin, D. Pettifor, and A. Sutton, Phys. Rev. B **54**, 15773 (1996).

- [70] M. Volpe and F. Cleri, Surf. Sci. **544**, 24 (2003).
- [71] G. Galli, R. M. Martim, R. Car, and M. Parrinelo, Phys. Rev. Lett. **62**, 555 (1989).
- [72] G. Galli, R. M. Martim, R. Car, and M. Parrinelo, Phys. Rev. Lett. **63**, 988 (1989).
- [73] O. L. Alerhand and E. J. Mele, Phys. Rev. B **35**, 5533 (1987).
- [74] C. M. Goringe, D. R. Bowler, and E. Hernández, Rep. on Prog. Phys. **60**, 1447 (1997).
- [75] Cerius. Accelrys Inc, Version 4.6, Copyright 2001.
- [76] J. Stark and H. Wallace, *Chemistry Data Book* (Murray, London, 1978).
- [77] G. Herzberg, *Electronic spectra and electronic structure of polyatomic molecules* (Van Nostrand, New York, 1966).
- [78] NIST Standard Reference Database, Computational Chemistry Comparison and Benchmark DataBase.
- [79] K. Hellwege and A. H. (ed.), *Landolt-Bornstein: Group II: Atomic and Molecular Physics Volume 7: Structure Data of Free Polyatomic Molecules*. (Springer-Verlag, Berlin, 1976).
- [80] W. Bragg and W. Bragg, Nature **91**, 557 (1913).
- [81] W. Bragg and W. Bragg, Proc. Roy. Soc. **A89**, 277 (1913).
- [82] H. Holloway *et al.*, Phys. Rev. B **44**, 7123 (1991).
- [83] D. Peter, Zeits. f. Physik. **15**, 358 (1923).
- [84] R. Roberts and W. Walker, Phys. Rev. **161**, 730 (1967).

- [85] G. Kimbal, J. Chem. Phys. **3**, 560 (1935).
- [86] M. Hybertsen and S. Louie, Phys. Rev. Lett. **13**, 1418 (1985).
- [87] M. Salehpour and S. Satpathy, Phys. Rev. B **41**, 3048 (1990).
- [88] F. McFeely *et al.*, Phys. Rev. B **9**, 5268 (1974).
- [89] A. Zunger and A. Freeman, Phys. Rev. B **15**, 5049 (1977).
- [90] D. Hamann, Phys. Rev. Lett. **42**, 662 (1979).
- [91] D. Glötzl, B. Segall, and O. Andersen, Solid State Commun. **36**, 403 (1980).
- [92] G. Bachelet, H. Greenside, G. Baraff, and M. Schüter, Phys. Rev. B **24**, 4745 (1981).
- [93] S. Yang, D. Drabold, and J. Adams, Phys. Rev. B **48**, 5261 (1993).
- [94] Y. Yu, C. Gu, L. Xu, and S. Zhang, Phys. Rev. B **70**, 125423 (2004).
- [95] P. Krüger and J. Pollmann, Phys. Rev. Lett. **74**, 1155 (1995).
- [96] S. Hong and M. Chou, Phys. Rev. B **55**, 9975 (1997).
- [97] J. Northrup, Phys. Rev. B **44**, 1419 (1991).
- [98] D. Alfonso, S. E. Ulloa, and D. W. Brenner, Phys. Rev. B **49**, 4948 (1994).
- [99] E. Albano, K. Binder, D. Heermann, and W. Paul, Surf. Sci. **223**, 151 (1989).
- [100] C.C. Battaile and *et al.*, J. Chem. Phys. **111**, 4291 (1999).
- [101] J. Furthmüller, J. Hafner, and G. Kresse, Phys. Rev. B **53**, 7334 (1996).
- [102] Z. Zhang, M. Wensell, and J. Bernholc, Phys. Rev. B **51**, 5291 (1995).
- [103] D. Alfonso, D. Drabold, and S. Ulloa, J. Phys.-Condens. Mat. **8**, 641 (1996).

Apêndice A

Tabela de Parâmetros

Conforme resumido na tabela 2.3, pág. 37, o modelo que adotamos foi elaborado em 2003 por Volpe e Cleri [70]. Tratamos a energia $E_{\text{bs}}[C - C]$ e $E_{\text{rep}}[C - C]$ por meio da parametrização de Xu *et al.* [67]; a energia $E_{\text{bs}}[C - H]$ e $E_{\text{bs}}[H - H]$ e $E_{\text{rep}}[H - H]$ foi parametrizada por Davidson e Pickett, e a energia $E_{\text{rep}}[C - H]$ advém da proposta de Volpe e Cleri, e tem por finalidade evitar a introdução do termo de Hubbard ou demais esquemas de autoconsistência de carga sobre as energias de sítio do hamiltoniano quântico do sistema, cf. seção 2.2.5, pág. 34. Nas tabelas deste apêndice os coeficientes $P_{0,1,2,3}$ correspondem à um ajuste polinomial (3^o grau) que faz a função sobre a qual é ajustada para a curva ir a zero entre r_1 (ou d_1) com derivada nula em r_{corte} (ou d_{corte}).

Tabela A.1: Parâmetros a função $s(r)$, eq. 2.41, para a descrição das integrais de dois centros entre átomos de carbono, advindos da parametrização de Xu *et al.* [67].

E_s^C	E_p^C	$s_{ss\sigma}^C$	$s_{sp\sigma}^C$	$s_{pp\sigma}^C$	$s_{pp\pi}^C$
$-2.99eV$	$3.71eV$	$-5.0eV$	$4.7eV$	$5.5eV$	$-1.55eV$
n	n_c	$r_c(\text{\AA})$	$r_0(\text{\AA})$	$r_1(\text{\AA})$	$r_{\text{corte}}(\text{\AA})$
2.0	6.5	2.18	1.536329	2.45	2.6
P_0	P_1	P_2	P_3		
6.73926×10^{-3}	-8.18853×10^{-2}	0.19324	0.35429		

Tabela A.2: Parâmetros a função $s(r)$, eq. 2.41, para a descrição das integrais de dois centros entre átomos de hidrogênio e carbono (I) e entre hidrogênios, advindos da parametrização de Davidson e Pickett [68]. Se ambos os hidrogênios estiverem ligados à um mesmo átomo de carbono (como no CH_4) utiliza-se os parâmetros de (I), quando ligados à átomos de carbono distintos devem ser usado (II).

(I)						
E_s^H	$s_{ss\sigma}^{H-C}$	$s_{sp\sigma}$	$s_{ss\sigma}^{H-H}$			
-4.74946	-6.52263	6.81127	0.00			
n	n_c	$r_c(\text{\AA})$	$r_0(\text{\AA})$	$r_1(\text{\AA})$	r_{corte}	
0.234238	0.434526	0.0522159	1.10168	1.55	1.85	
P_0	P_1	P_2	P_3			
0.80180	-0.35092	-24.38708	55.49321			
(II)						
$s_{ss\sigma}^{H-H}$	n	n_c	$r_c(\text{\AA})$	$r_0(\text{\AA})$	$r_1(\text{\AA})$	r_{corte}
-0.44073	0.44949	1.56495	0.71033	2.13933	1.10	1.22
P_0	P_1	P_2	P_3			
6.90046	-11.56840	-1244.78882	7183.28039			

Tabela A.3: Parâmetros para as funções $\phi(r)$ e E_{rep} , eqs. 2.42 e E_{rep} 2.43 que modelam a energia repulsiva associada à interação carbono-carbono, parametrização de Xu *et al* [67]. d_{corte} tem mesmo valor utilizado para $s(r)$, tab. A.1.

$\phi_0(eV)$	m	m_c	$d_c(\text{\AA})$	$d_0(\text{\AA})$	$d_1(\text{\AA})$
8.18555	3.30304	8.6655	2.1052	1.64	2.57
P_0	P_1	P_2	P_3		
2.25043×10^{-8}	-1.44086×10^{-6}	2.10433×10^{-5}	6.60244×10^{-5}		
$F(x)$					
C_0	C_1	C_2			
-2.59098	0.57211	-1.78963×10^{-3}			
C_3	C_4				
2.35392×10^{-5}	-1.24251×10^{-7}				

Tabela A.4: Parâmetros para as funções $\phi(r)$ eqs. 2.42 que modela a energia repulsiva associada à interação hidrogênio-hidrogênio, parametrização de David e Pickett *et al* [68].

(I)						
$\phi_0(eV)$	m	m_c	$d_c(\text{\AA})$	$d_0(\text{\AA})$	$d_1(\text{\AA})$	d_{cut}
9.11750	0.70980	0.86791	0.14000	0.78565	1.605	1.85
P_0	P_1	P_2	P_3			
0.36019	-1.30766	-7.32729	27.19998			
(I)						
$\phi_0(eV)$	m	m_c	$d_c(\text{\AA})$	$d_0(\text{\AA})$	$d_1(\text{\AA})$	d_{cut}
0.0546	1.02	0.8458	2.301	0.3561	1.06	1.22
P_0	P_1	P_2	P_3			
1.29651	-3.90234	-103.15621	480.62933			

Tabela A.5: Parâmetros para funcional repulsivo $F(x, z)$ de Volpe e Cleri [70], eqs. 2.48 e 2.49, para tratamento da energia repulsiva E_{rep} para o par C-H.

α	β	γ		
$1.35\text{\AA}$	-0.5	$10\text{\AA}^{-1}$		
a_0	b_0	b_1	c_0	c_1
$12.62eV$	1.84716	-1.94298	$0.03335eV^{-1}$	$0.1227eV^{-1}$