UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
Charley Bensson Elias dos Santos

Adsorção de oxigênio e os efeitos de um óxido na superfície de nanofios de GaP

Uberlândia

2009

Livros Grátis

http://www.livrosgratis.com.br

Milhares de livros grátis para download.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
Charley Bensson Elias dos Santos

Adsorção de oxigênio e os efeitos de um óxido na superfície de nanofios de GaP

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Física da Universidade Federal de Uberlândia, como requisito parcial para obtenção do título de mestre em Física.

Área de Concentração: Física da Matéria Condensada

Orientador:
Prof. Dr. Tomé Mauro Schmidt

Uberlândia

2009

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduaçao em Física sob o título *"Adsorção de oxigênio e os efeitos de um óxido na superfície de nanofios de GaP"*, defendida por Charley Bensson e aprovada em xx dia de julho de 2009, perante a banca examinadora constituída pelos doutores:

Prof. Dr. Tomé Mauro Schmidt
Orientador
Universidade Federal de Uberlândia

Prof. Dr. Ricardo Kagimura
Universidade Federal de Uberlândia

Prof. Dr. Rodrigo Gribel Lacerda
Universidade Federal de Minas Gerais

Resumo

Neste trabalho, utilizando-se de um método de cálculos de primeiros princípios, estudamos as propriedades estruturais e eletrônicas de nanofios de GaP. O método está baseado no formalismo da Teoria do Funcional da Densidade, dentro da aproximação do gradiente generalizado (GGA) para o potencial de troca e correlação, e pseudopotenciais *ab-initio* de norma conservada. Utilizamos três fios de diâmetros diferentes e com comprimentos infinitos, representado por uma supercélula com condições de contorno periódicas.

Em nossos resultados verificamos que um átomo de oxigênio adsorvido na superfície dos nanofios de GaP introduz níveis no gap. Um gap mais limpo é obtido quando os oxigênios se ligam preferencialmente aos átomos de gálio, indicando que o óxido de gálio é um bom saturador para superfícies de nanoestruturas de GaP. Os nanofios não saturados de GaP apresentam um gap pequeno, devido a presença de estados de superfície, em comparação com o gap do bulk GaP. Saturando-se as ligações pendentes da superfície com átomos de hidrogênio, um gap direto é obtido e ampliado quando comparado ao gap indireto do bulk, em consequência do confinamento quântico eletrônico.

Foi calculado a energia de formação para várias configurações de oxigênios adsorvidos na superfície dos nanofios de GaP, assumindo um reservatório de moléculas de O_2. Essas energias mostram que o oxigênio prefere se ligar aos átomos de gálio que aos átomos fósforo, e os valores são muito menores do que as energias correspondentes para oxigênios em nanofios de InP [Appl. Phys. Lett. 89, 123117(2006)]. Entretanto os nanofios de GaP apresentam um gap mais limpo do que o dos nanofios de InP com a presença de oxigênios em suas superfícies.

Calculamos também da mesma forma a energia de coesão para todas as configurações do oxigênio adsorvido. Nossos resultados mostram que o aumento do número de oxigênios adsorvidos nos nanofios, aumentam a energia de coesão, mostrando que uma capa de óxido é um sistema estável e, o mais importante, eles limpam o gap. Isto é importante para aplicações óticas, que é especial em nanoestruturas de GaP, pois o gap do bulk de GaP é indireto de $2.26eV$, enquanto que nos nanofios o gap é direto para uma vasta região de diâmetros.

Palavras Chaves: nanofio, semicondutores, confinamento, GaP, ab-initio.

Abstract

In this work, using a first principles calculation we investigate the structural and electronic properties of GaP nanowires. Our method is based on the Density Functional Theory (DFT) within the Generalized Gradient Approximation (GGA) and ab initio norm-conserving pseudopotential. We construct three wires of different diameters and infinite length, represented for a supercell with periodic boundary conditions.

We vefified that isolated oxygen atoms adsorbed on GaP nanowires surface introduce energy levels inside the forbidden band gap. However by increasing the number of oxygen atoms the band gap opens up. A cleaner band gap is obtained when the oxygens are bonded preferentially to gallium atoms, indicating that gallium oxide is a good surface saturater for GaP nanostructures. Non saturated GaP nanowires present small band gap, due to surface states, as compared to the bulk GaP band gap. By saturating the surface dangling bonds with hydrogen atoms a direct band gap is obtanied and it is enlarged with respect to the indirect bulk band gap, as a consequence of the eletronic confinament.

The formation energy for some configurations with oxygens adsorbed on the GaP nanowire have been calculeted by assuming a reservoir of O_2 molecules. These energies show that the oxygen atoms prefers to be bounded to gallium atoms than to phosphorus atoms, and the formation energies are smaller than the that for oxygens in InP nanowires [Appl. Phys. Lett. 89, 123117(2006)]. However the band gap of the GaP nanowires is cleaner than that of the InP nanowires with the presence of oxygens on their surfaces.

We also compute the cohesion energy for all adsorbed oxygen configurations. Our results show that by increasing the number of oxygens on the nanowire surface, the cohesion energy increases, showing that an oxide cap is stable system and, most important, it opens up the band gap. This is crucial for optical applications which is of special interest in GaP nanostructures since the bulk GaP already present a wide indirect band gap $(2,26eV)$, while for the GaP nanowires the band gap, which increases with respect to the bulk band gap, is direct for a large value of diameters.

Keywords: nanowire, semiconductors, confinament, GaP, ab-initio.

Sumário

Lista de Figuras

Lista de Tabelas

1 Introdução p. 11

2 Metodologia p. 14

2.1 Sistema Multi-eletrônico . . . . . p. 14

2.2 Aproximação de Born-Oppenheimer . . . . . p. 15

2.3 Teoria do Funcional da Densidade . . . . . p. 16

2.4 Os teoremas de Hohenberg-Kohn . . . . . p. 17

2.5 As equações de Kohn-Sham . . . . . p. 19

2.6 Aproximações para o Termo de Troca e Correlação E_{xc} . . . . . p. 22

2.7 Método LCAO para funções base . . . . . p. 23

3 Pseudopotenciais e SIESTA p. 26

3.1 Pseudopotencial . . . . . p. 26

3.1.1 Pseudopotenciais de Norma Conservada . . . . . p. 27

3.2 SIESTA . . . . . p. 28

4 Fosfeto de Gálio e Óxido de Gálio p. 30

4.1 O Fosfeto de Gálio (GaP) bulk . . . . . p. 30

4.2 Óxido de Gálio bulk $\beta - Ga_2O_3$ . . . . . p. 31

5 Nanofios p. 34

5.1 Nanofios passivados com Hidrogênio . . . . . p. 34

5.2 Nanofios não passivados . . . . . p. 38

6 Adsorção de Oxigênio na superfície de nanofios de GaP p. 41

6.1 Aumento do número de Oxigênios na superfície do nanofio . . . . . p. 46

7 Conclusão p. 53

8 Referencias p. 54

Lista de Figuras

1 (a) Imagem de Microscopia Eletrônica de Varredura - SEM - de nanoflores de GaP. (b) Estrutura de uma nanoflor de GaP. (c) Uma nanoflower de GaP constituida de um núcleo maciço e multiplos nanofios quasi-radiais. (d) Imagem ampliada dos nanofios de GaP da nanoflor. . . . . p. 12

2 Sobrevivência de células nervosas após 72 horas em 3 tipos de ambientes, em vidro, em estruturas planares de GaP e em nanofios de GaP respectivamente. . . . . p. 13

3 Esquema do ciclo de autoconsistência para cálculos usando DFT. . . . p. 22

4 esquema da separação das regiões de um átomo na visão pseudopotencial p. 26

5 visão lateral da célula unitária da estrutura bulk de GaP. . . . . p. 30

6 Estrutura de bandas para o bulk de GaP, vemos um gap indireto de $1,74eV$, a 88% da distância $\Gamma\ X$. . . . . p. 31

7 estrutura cristalina da célula unitária do bulk de $\beta - Ga_2O_3$. . . . . p. 32

8 estrutura de bandas para o bulk de $\beta - Ga_2O_3$. . . . . p. 33

9 Geometrias dos nanofios de GaP, vista da direção de crescimento, podemos notar a diferença de diâmetros, pode-se contar a partir do centro quantas camadas hexagonais de átomos, no fio de 2,2 nm temos 4 hexágonos, já no de 1,2 nm temos apenas 2 hexágonos. . . . . p. 34

10 Estrutura de bandas para o nanofio de 2,2 nm de diâmetro, onde observamos um gap de 2,24 eV. . . . . p. 35

11 Estrutura de bandas para o fio de 1,7 nm de diâmetro, onde observamos um gap de 2,55 eV. . . . . p. 35

12 Estrutura de bandas para o fio de $1,2nm$ de diâmetro, onde observamos um gap de 2,92 eV. . . . . p. 36

13 Proporcionalidade entre o diâmetro dos nanofios e a variação entre o gap dos fios e o gap do bulk. . . . . p. 36

14 Disperções do fundo da banda de condução nas direções ΓX e ΓL. O zero da energia corresponde ao topo da banda de valência. . . . . p. 37

15 Da esquerda pra direita banda e DOS dos nanofios não saturados de $2,2nm$, $1,7nm$ e $1,2nm$ respectivamente. . . . . p. 39

16 densidade de cargas dos niveis no gap, para o fio de $1,7nm$ de diãmetro visto da direção [111]. . . . . p. 39

17 densidade de cargas dos niveis no gap, para o fio puro de $1,7nm$ de diâmetro, vista lateral. . . . . p. 40

18 estrutura para os vizinhos da ligação Ga - O Ga_2O ligação simples (Ga - O - Ga) e ligação dupla (Ga = O). Os átomos de gálio são os verdes, os de fósforo os amarelos, os vermelhos oxigênios e os brancos hidrogênios. p. 42

19 estrutura de bandas para o fio de $1,7nm$ de diâmetro com adsorção de oxigenio para: (Ga_2O) ligação simples (Ga - O - Ga) e ligação dupla (Ga = O). . . . . p. 43

20 estrutura para os vizinhos da ligação P-O, ligação dupla (P = O) e ligação simples (P - O) respectivamente. Os átomos de gálio são os verdes, os de fósforo os amarelos, os vermelhos oxigênios e os brancos hidrogênios. p. 43

21 estrutura de bandas para o fio de $1,7nm$ de diâmetro, ligação dupla (P = O) e ligação simples (P - O). . . . . p. 44

22 estrutura para os vizinhos da ligação P - O e Ga - O, ligação simples (P - O) e ligação simples (Ga - O). Os átomos de gálio são os verdes, os de fósforo os amarelos, os vermelhos oxigênios e os brancos hidrogênios. . . p. 44

23 estrutura de bandas para o fio de $1,7nm$ de diâmetro, ligação simples com Fósforo e Gálio (P - O + Ga - O). . . . . p. 45

24 estrutura de bandas para o fio de $1,2nm$ de diâmetro, ligação dupla (P = O) e ligação simples (P - O). . . . . p. 45

25 estrutura de bandas para o fio de $1,2nm$ de diâmetro ligação dupla (Ga = O) e ligação simples de dois Oxigênios ao mesmo Gálio (puro+O2). . p. 46

26 estrutura do fio de GaP, onde observamos a simetria pontual C_{3v}. . . . p. 47

27 estrutura do fio de GaP, terminado em gálio e com passivação das ligações pendentes dos átomos de gálio da superfície com hidrogênio. . . . . p. 47

28 bandas de energia e DOS do fio de GaP terminado em gálio e com passivação das ligações pendentes dos átomos de gálio com hidrogênio. . . p. 48

29 estrutura do fio de GaP, terminado em gálio em 1/3 do fio, com passivação das ligações pendentes dos átomos de gálio com hidrogênio, e os outros 2/3 com terminação em gálios e fósforos com passivação das ligações pendendes feitas por átomos hidrogênio . . . . . p. 48

30 bandas de energia e DOS do fio de GaP, terminado em gálio em 1/3 do fio, com passivação das ligações pendentes dos átomos de gálio com hidrogênio, e os outros 2/3 com terminação em gálios e fósforos com passivação das ligações pendendes feitas por átomos hidrogênio . . . . . p. 49

31 Fio com 3 oxigênios ligados a parte de 1/3 terminada em gálio. . . . . p. 49

32 Bandas para o fio com 3 oxigênios ligados a parte de 1/3 terminada em gálio. . . . . p. 50

33 Fio com 9 oxigênios ligados a parte de 1/3 terminada em gálio. . . . . p. 50

34 Banda para o fio com 9 oxigênios ligados a parte de 1/3 terminada em gálio. . . . . p. 51

35 Sketch de bandas de energia para o aumento do número de oxigênios . p. 51

36 Gráfico do aumento do número de oxigênios pela energia de coesão. . . p. 52

Lista de Tabelas

1 parâmetros de rede para célula unitária monoclínica do $\beta - Ga_2O_3$, e o valor do ângulo β . . . . . p. 32

2 Energia de Coesão por átomo e gap obtidos utilizando aproximação GGA. p. 38

3 Energias de coesão por átomo para os nanofios não saturados. . . . . p. 38

4 distância de ligação, E_c (Energia de Coesão), E_f (Energia de Formação) e magnetização de spin, obtidos usando aproximação GGA. . . . . p. 42

1 *Introdução*

O gálio é um metal mole, que apresenta uma forte tendência a permanecer no estado líquido abaixo do seu ponto de fusão, sendo necessário um grão para ocorrer a solidificação. A cristalização não produz nenhuma das estruturas cristalinas simples. A fase estável nas condições normais é ortorrômbica com 8 átomos na célula unitária, cada átomo tem um único vizinho a uma distância de 2,44 Å, e com os outros seis a 2,83 Å. Nesta estrutura a ligação química formada entre os átomos mais próximos é do tipo covalente sendo a molécula Ga_2 a que realmente forma o retículo cristalino. Em outras condições de pressão e temperatura se tem encontrado numerosas fases estáveis e metaestáveis diferentes.

A palavra fósforo significa "luz brilhante"e provém do latim phosphorus, que por sua vez se originou no grego phosphoros, formada de ´phos´ (luz) e do sufixo ´phoros´(portador). É não-metal multivalente, sólido na temperatura ambiente, que se encontra na natureza combinado formando fosfatos inorgânicos, inclusive nos seres vivos. Não é encontrado no estado nativo porque é muito reativo, oxidando-se espontaneamente em contato com o oxigênio do ar atmosférico.

O Fosfeto de Gálio (GaP) é um material semicondutor com um gap indireto de 2,26 eV. É inodoro e insolúvel em água. A fase estável em condições ambientes é a um cristal com a estrutura *zinc blende*. Seu índice de refração é de cerca de 3,37 no visível, mas diminui para 3,2 no infravermelho. Enxofre ou telúrio são usados como dopantes para transformar fosfeto de gálio em um semicondutor tipo-n. Zinco é usado como dopante para transformar em um semicondutor tipo-p.

Felipe, C, at al. [1] mostraram que as estruturas de GaP apresentam estruturas do tipo de nanoflores ("nanoflower") figura 1. Certamente estas nanoflowers são constituídas por numerosos nanofios. Os diâmetros dos nanofios de GaP estão no intervalo de 80-300 nanômetros, com os comprimentos que variam de poucos a dezenas de micrômetros. Essas nanoflores apresentam conexões entre os fios, o que pode ser importante para aplicações eletrônicas.

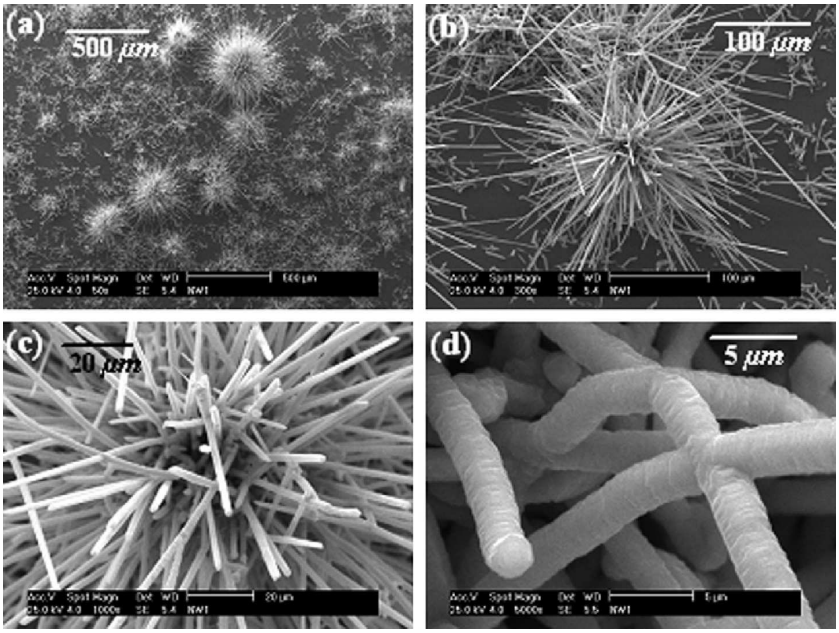

Figura 1: (a) Imagem de Microscopia Eletrônica de Varredura - SEM - de nanoflores de GaP. (b) Estrutura de uma nanoflor de GaP. (c) Uma nanoflower de GaP constituida de um núcleo maciço e multiplos nanofios quasi-radiais. (d) Imagem ampliada dos nanofios de GaP da nanoflor.

A figura 2 mostra a sobrevivência de células nervosas em 3 tipos de estruturas de GaP, primeiro em vidros de GaP, depois em estruturas planares e em seguida em nanofios. O gráfico nos mostra que em nanofios de GaP é onde se encontra uma maior porcentagem de neuronios vivos após 72 horas de cultivo [2].

Esses materiais nanoestruturados têm apresentado diversas aplicações na nanoeletrônica e em óptica como em transistores, fotodetetores, sensores, lasers de emissão de luz, entre outros [3].

Técnicas experimentais de crescimento com lasers ou epitaxiais mostram que nanofios cristalinos de materiais III-V com diâmetros que variam entre 5 e 50 nm podem ser obtidos [4]. Esses nanofios quando derivados da estrutura de "bulk"zinc blende, são observados com microscopia eletrônica de varredura e de transmissão que mostram claramente que os fios em geral são orientados na direção [111] uniformemente, alcançando comprimentos de centenas de nanometros.

Dentre os vários problemas que podem ser estudados nestes nanomateriais, nós procuramos entender as estruturas atômicas configuracionais e as propriedades eletrônicas de nanofios de fosfeto de gálio (GaP), que são imprescindíveis para a determinação de suas aplicações.

Dentre os vários métodos de cálculo de primeiros princípios, utilizamos um método

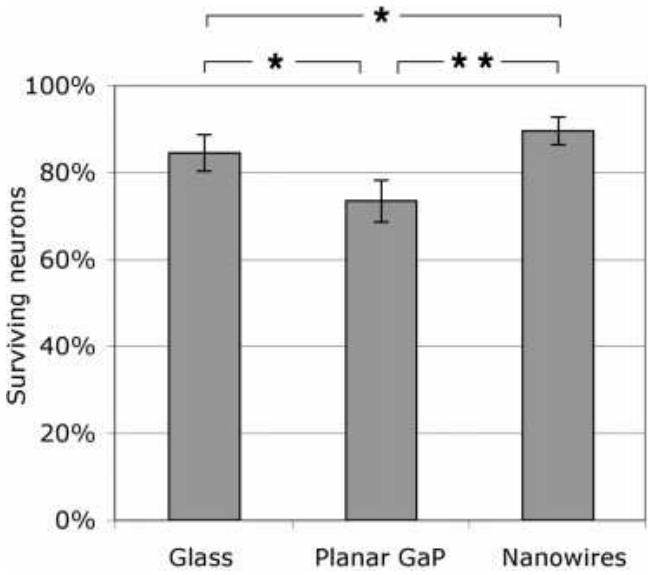

Figura 2: Sobrevivência de células nervosas após 72 horas em 3 tipos de ambientes, em vidro, em estruturas planares de GaP e em nanofios de GaP respectivamente.

baseado na teoria do funcional da densidade eletrônica[5,6]. A interação eletrôn-núcleo é tratada utilizando-se da aproximação de pseudo-potenciais. A configuração de equilíbrio é determinada através do cálculo das forças de Hellmann-Feynman. Utilizaremos aqui o código computacional siesta [7] que usa como base uma combinação de orbitais atômicos e sua otimização pode ser feito utilizando-se ordem N, o que reduz o tempo computacional em sistemas grandes (mais de 300 átomos por célula unitária).

Vamos agora detalhar o nosso trabalho falando primeiramente no capítulo 2 da metodologia utilizada, descreveremos as idéias gerais da Teoria do Funcional da Densidade Eletrônica(DFT). No capítulo 3 iremos tratar do método dos pseudopotencias, sobretudo dos pseudopotenciais de norma conservada, em seguida falaremos sobre o programa SIESTA. Por fim, nos capítulo 4,5 e 6 descreveremos os nossos resultados.

Veremos quais dos sistemas propostos são possíveis e estáveis através da energia de coesão. Discutiremos o aumento do gap com a diminuição do diâmetro do fio, como também foi verificado para os fios de InP [8], falaremos da adsorção do oxigênio nas superfícies dos fios [9], para entender onde e como isso acontece, em seguida discutirmos o aumento do número de oxigênios na superficie do fio, para entendermos a formação e modificações na estrutura eletrônica e nas propriedades estruturais do fio com uma capa de óxido, em especial o $\beta - Ga_2O_3$. Nossos resultados mostram que o aumento do número de oxigênios adsorvidos nos nanofios, aumentam a energia de coesão, mostrando que uma capa de óxido é estável e, o mais importante, suas estruturas de bandas mostram que eles limpam o gap.

2 Metodologia

Utilizamos o método dos Primeiros Princípios nesse trabalho que se fundamenta na Mecânica Quântica. Tal método utiliza aproximações para a resolução da equação de Schröndiger.

O objetivo deste capítulo é apresentar o hamiltoniano que descreve um sistema de muitos elétrons e as aproximações usadas para obtermos a energia do estado fundamental, no formalismo da Teoria do Funcional da Densidade.

2.1 Sistema Multi-eletrônico

O hamiltoniano não relativístico que descreve um sistema com N elétrons interagentes num sólido com M núcleos é dado por [10]:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{nn} \tag{2.1}$$

sendo

$\hat{T}_e = -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N} \nabla_i^2$ a energia cinética dos elétrons,

$\hat{T}_n = -\frac{1}{2m}\sum_{A=1}^{M} \nabla_A^2$ a energia cinética dos núcleos,

$\hat{V}_{ee} = \sum_{i=1}^{N}\sum_{j>i}^{N} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$ a energia de interação elétron-elétron,

$\hat{V}_{en} = \sum_{A=1}^{M}\sum_{B>A} \frac{Z_A Z_B}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|}$ a energia de interação elétron-núcleo,

e a interação núcleo-núcleo é dada por $\hat{V}_{nn} = \sum_{i=1}^{n}\sum_{A=1}^{M} \frac{Z_A}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|}$.

As constantes m e Z e o vetor $\vec{R}$ representam a massa, o número atômico e a posição dos núcleos, respectivamente, e $\vec{r}$ representa as posições dos elétrons. Este hamiltoniano é escrito num sistema de unidades atômicas onde a massa e a carga do elétron e as constante $\hbar$ e $4\varepsilon_0$ assumem valores unitários.

2.2 Aproximação de Born-Oppenheimer

A primeira aproximaçãoo que fazemos, na tentativa de resolver o hamiltoniano do sistema de muitas partículas, é a de *Born-Oppenheimer* [11]: como a massa dos núcleos é muito maior que a massa dos elétrons, consideramos que estes se movem muito lentamente e que os elétrons estão sempre no estado fundamental do potencial determinado pelas posições dos núcleos. Neste caso, a função de onda total do sistema de núcleos e elétrons é escrita na forma de um produto:

$$\Psi(\vec{r}_i; \vec{R}_A) = \Psi_e(\vec{r}_i; \vec{R}_A)\Psi_n(\vec{R}_A) \tag{2.2}$$

Podemos então separar os movimentos, eletrônico e nuclear, e escrever a Hamiltoniana eletrônica,$\hat{H}_e$, para descrever o movimento de N elétrons no campo de M núcleos fixos. Uma vez que a energia cinética $\hat{T}_n$ dos núcleos pode ser desprezada e a interação repulsiva entre os núcleos é constante, temos:

$$\hat{H}_e|\Psi_e\rangle = \varepsilon_e|\Psi_e\rangle \tag{2.3}$$

onde

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{en} \tag{2.4}$$

e a função de onda:

$$\Psi_e = \Psi_e(\vec{r}_i; \vec{R}_A) \tag{2.5}$$

que descreve o movimento dos elétrons. Os graus de liberdade dos núcleos aparecem parametricamente no termo de interação elétron-núcleo, de tal modo que a função de onda eletrônica depende apenas das coordenadas dos elétrons. A energia eletrônica,

$$E_e = E_e(\vec{R}_A) \tag{2.6}$$

depende parametricamente das coordenadas nucleares, o que significa que diferentes configurações nucleares produzem diferentes funções de onda eletrônica,Ψ_e.

A energia total é dada por:

$$E_{total} = E_e + \hat{V}_{nn} \tag{2.7}$$

A Hamiltoniana nuclear será:

$$\hat{H}_n = \hat{T}_n + E_{total} \tag{2.8}$$

pois mostra-se que ε_{total} é a energia potencial efetiva para a hamiltoniana nuclear.

Então agora vamos consider apenas o problema eletrônico.

2.3 Teoria do Funcional da Densidade

A Teoria do Funcional da Densidade (DFT) é uma aproximação autoconsistente usada em cálculos *ab-initios*, para determinação de estruturas eletrônicas de materiais. A DFT foi proposta por Hohenberg, Kohn e Sham em trabalhos publicados em 64-65 [5,6], e que deu em 1998 o premio Nobel de Química a Walter Kohn.

A DFT é uma aproximação da Mecânica Quântica eficiente no estudo das propriedades eletrônica e estruturais do estado fundamental na Física de Materiais. Ela simplifica o problema de um sistema de elétrons interagentes, sujeitos a um potencial externo através de um mapeamento desse sistema em um sistema de partículas não interagentes. E esse mapeamento é feito usando-se a densidade eletrônica como variável básica.

Sabemos que toda informação sobre um sistema quântico está na função de onda total de um sistema Ψ. Os graus de liberdade do núcleo aparecem como um potencial externo $v(\vec{r})$ que age nos elétrons, de modo que a função de onda depende explicitamente somente das coordenadas eletrônicas e parametricamente das coordenadas dos núcleos. A função de onde é calculada através da equação de Schröndiger para um elétron movendo-se no potencial $v(\vec{r})$:

$$\left[\frac{-h^2\bigtriangledown^2}{2m} + v(\vec{r})\right]\Psi(\vec{r}) = \varepsilon\Psi(\vec{r}). \tag{2.9}$$

E para um sistema de de N elétrons, a equação de Schröndiger pode ser escrita como:

$$\left[\sum_i^N \frac{-\hbar^2\nabla_i^2}{2m} + \sum_{i<j} U(\vec{r}_i, \vec{r}_j)\right]\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, ..., \vec{r}_N) = E\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, ..., \vec{r}_N), \tag{2.10}$$

onde N é o número de elétrons e $U(\vec{r}_i, \vec{r}_j)$ é a interaço elétron - elétron. Em um sistema coulombiano, temos:

$$\sum_{i<j} U(\vec{r}_i, \vec{r}_j) = \sum_{i<j} \frac{q^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \tag{2.11}$$

2.4 Os teoremas de Hohenberg-Kohn

A Teoria do Funcional da Densidade (DFT) tem como base dois teoremas propostos por Hohenberg e Kohn. Consideramos um sistema de N elétrons, sendo a hamiltoniana do sistema

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} \tag{2.12}$$

onde $\hat{T}$ é a energia cinética dos elétrons, $\hat{U}$ é a energia de repulsão entre os elétrons e $\hat{V}$ é o potencial externo.

Teorema I: *O potencial externo $V(\vec{r})$ sentido pelos elétrons é funcional somente da densidade de elétrons do estado fundamental $\rho(\vec{r})$.*

Prova: assumindo que existam $V(\vec{r})$ e $V'(\vec{r})$, potencias diferentes, que levem à mesma densidade do estado fundamental $\rho(\vec{r})$, teremos duas diferentes hamiltonianas $\hat{H}$ e $\hat{H}'$, e duas diferentes funções Ψ e Ψ'. Mas $\Psi \neq \Psi'$, pois são auto-estados de diferentes hamiltonianos. Uma vez que a energia do estado fundamental é a mínima, temos:

$$E = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} | \Psi \rangle < \langle \Psi' | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} \mid \Psi' \rangle \tag{2.13}$$

$$E' = \langle \Psi' | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}' | \Psi' \rangle < \langle \Psi | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}' | \Psi \rangle \tag{2.14}$$

somando e subtraindo E' em (2.5), temos:

$$E < \langle \Psi' | \hat{H}' | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | \hat{V} - \hat{V}' | \Psi' \rangle \tag{2.15}$$

somando e subtraindo E em (2.6), temos:

$$E' < \langle\Psi|\hat{H}|\Psi\rangle + \langle\Psi|\hat{V}' - \hat{V}|\Psi\rangle \tag{2.16}$$

mas temos que: $\rho(\vec{r}) = \langle\Psi|\sum_{i=1}^{N}\delta(\vec{r}-\vec{r}_i)|\Psi\rangle$ e $\hat{V} = \sum_{i=1}^{N} v(\vec{r}_i)$

assim

$$\langle\Psi|\hat{V}|\Psi\rangle = \sum_{i=1}^{N}\int d^3r_1 ... \int d^3r_N \Psi^*(\vec{r}_1,\vec{r}_2...,\vec{r}_N)v(\vec{r}_i)\Psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2...,\vec{r}_N) = \int \rho(\vec{r})v(\vec{r})d^3r. \tag{2.17}$$

substituindo 2.9 em 2.7 e 2.8, temos:

$$E < E' + \int [v(\vec{r}) - v'(\vec{r})]\rho(\vec{r})d^3r \tag{2.18}$$

$$E' < E + \int [v'(\vec{r}) - v(\vec{r})]\rho(\vec{r})d^3r \tag{2.19}$$

agora somando as equações 2.10 e 2.11, temos que:

$$E + E' < E' + E \tag{2.20}$$

que é um absurdo, logo a equação 2.12 mostra que dada a densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$, só será possível encontrarmos um único potencial externo $v(\vec{r})$, bem como um único hamiltoniano $\hat{H}$ ligado a ele.

Teorema II: $E_0[\rho]$ *a energia do estado fundamental é mínima para a densidade* $\rho(\vec{r})$ *exata,*

$$E = \langle\Psi|\hat{H}|\Psi\rangle = \langle\Psi|\hat{T} + \hat{U} + \hat{V}|\Psi\rangle \tag{2.21}$$

Prova: Um determinado estado Ψ tem a densidade $\rho(\vec{r})$ e com ρ_0 sendo a densidade proveniente de $\hat{H} = \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}$, logo:

$\rho = \rho_0 \Longrightarrow \Psi = \Psi_0 \longrightarrow E = E_0$

$\rho \neq \rho_0 \Longrightarrow \Psi \neq \Psi_0 \longrightarrow E > E_0$

da equação 2.13 temos que:

$$E[\rho] = \langle\Psi|\hat{T} + \hat{U}|\Psi\rangle + \langle\Psi|\hat{V}|\Psi\rangle \tag{2.22}$$

$$E[\rho] = F[\rho] + \langle\Psi|\hat{V}|\Psi\rangle \tag{2.23}$$

e para o estado fundamental:

$$E[\rho_0] = F[\rho_0] + \langle\Psi_0|\hat{V}|\Psi_0\rangle \tag{2.24}$$

sendo Ψ_0 a função do estado fundamental. Para um mesmo potencial externo teremos a seguinte relação:

$$E[\Psi_0] < E[\Psi] \tag{2.25}$$

$$\langle\Psi_0|\hat{T} + \hat{U}|\Psi_0\rangle + \langle\Psi_0|\hat{V}|\Psi_0\rangle < \langle\Psi|\hat{T} + \hat{U}|\Psi\rangle + \langle\Psi|\hat{V}|\Psi\rangle \tag{2.26}$$

$$F[\rho_0] + \langle\Psi_0|\hat{V}|\Psi_0\rangle < F[\rho] + \langle\Psi|\hat{V}|\Psi\rangle \tag{2.27}$$

$$E[\rho_0] < E[\rho] \tag{2.28}$$

Como mostrado no Teorema I, $\hat{H}$ é funcional da densidade $\rho(\vec{r})$ do estado fundamental, logo a energia calculada para qualquer densidade ρ, que não a densidade do estado fundamental, sempre será maior ou igual a energia do estado fundamental, ou seja, se calcularmos o valor esperado da energia do estado fundamental, usando uma densidade que não a do estado fundandamental, nunca obteremos uma energia que seja menor que a energia do estado fundamental.

2.5 As equações de Kohn-Sham

Kohn e Sham apresentaram em 1965 uma forma para cálculos de estrutura eletrônica de sistemas envolvendo muitas partículas. A idéia básica da DFT é substituir o problema de muitos corpos por um problema de partículas independentes, mas assumindo que a densidade do estado fundamental do sistema interagente é igual a de um sistema de

partículas independentes não interagentes.

Sabendo que as interações Coulombianas são de longo alcance, podemos separar a parte clássica do funcional universal $F[\rho]$:

$$F[\rho] = \frac{e^2}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r d^3r' + G[\rho] \tag{2.29}$$

a equação 2.15 fica:

$$E[\rho] = \frac{e^2}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r d^3r' + \int v(\vec{r})\rho(\vec{r}) d^3r + G[\rho] \tag{2.30}$$

sabemos que $V[\rho] = \int v(\vec{r})\rho(\vec{r}) d^3r$, e o funcional $G[\rho]$ pode ser escrito como:

$$G[\rho] = T_0[\rho] + E_{xc}[\rho] \tag{2.31}$$

onde $T_0[\rho]$ é a energia cinética do sistema de partículas não interagentes e E_{xc} é a energia de troca e correlação do sistema interagente com densidade $\rho(r)$. Sabemos que o *Potencial de Hartree* é dado por:

$$U_H[\rho] = \frac{e^2}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r d^3r' \tag{2.32}$$

Sendo que $V[\rho]$ está relacionado ao potencial externo e $U_H[\rho]$ às interações elétron-elétron, podemos escrever a energia total como:

$$E[\rho] = V[\rho] + U_H[\rho] + T_0[\rho] + E_{xc}[\rho]. \tag{2.33}$$

Se minimizarmos a equação (2.25) em relação a ρ, teremos:

$$\frac{\delta E}{\delta \rho} = \frac{\delta V}{\delta \rho} + \frac{\delta U_H}{\delta \rho} + \frac{\delta T_0}{\delta \rho} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho} = 0 \tag{2.34}$$

$$\frac{\delta E}{\delta \rho} = v(\vec{r}) + v_H(\vec{r}) + \frac{\delta T_0}{\delta \rho} + v_{xc}(\vec{r}) = 0 \tag{2.35}$$

$$\frac{\delta E}{\delta \rho} = v_{KS}(\vec{r}) + \frac{\delta T_0}{\delta \rho} = 0 \tag{2.36}$$

Onde $v_{KS}(\vec{r}) = v(\vec{r}) + v_H(\vec{r}) + v_{xc}(\vec{r})$ é o potencial efetivo de uma partícula, chamada de potencial de Kohn-Sham. Uma vez que a energia cinética de um sistema não-interagente com densidade ρ pode ser escrita como:

$$T_0[\rho] = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i^N \int d^3r \Psi_i^*(\vec{r}) \nabla_2 \Psi_i(\vec{r}). \tag{2.37}$$

A equação de Schrödinger de uma particula fica:

$$\left[-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + v(\vec{r}) + v_H(\vec{r}) + v_{xc}(\vec{r}) \right] \Psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \Psi_i(\vec{r}) \tag{2.38}$$

as soluções dessa equação nos fornece duas funções de onda que reproduzem a densidade de cargas do sistema original, pela relação:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{r})|^2. \tag{2.39}$$

onde N é o número de elétrons.

As equações 2.30 e 2.31 são as equações auto-consistentes de Kohn-Sham. Para resolver as equações de Kohn-Sham consistentemente, começa-se com uma aproximação para a densidade de carga inicial ρ. Assumindo-se critérios físicos aceitáveis, alguma forma para a dependência aproximada de E_{xc} na densidade, calcula-se v_{xc} como uma função de $\vec{r}$. O conjunto de equações de Kohn-Sham (KS) são resolvidas para obter-se um conjunto inicial de orbitais de KS. Esse conjunto de orbitais é usado para calcular a nova densidade (equação 2.31) e o processo é repetido até que a densidade e o termo de troca-correlação alcancem a convergência dentro de alguma tolerância. O esquema deste processo está na figura 3.

Esse processo nos dá uma densidade ρ, então podemos calcular a energia total E. Reescrevendo a equação 2.30, temos:

$$\left[-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + v(\vec{r}) + e^2 \int d^3r' \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + v_{xc}(\vec{r}) \right] \Psi_i = \epsilon_i \Psi_i \tag{2.40}$$

Multiplicando á esquerda por ψ_1^*, integrando em todo espaço e somando sobre todos orbitais ocupados:

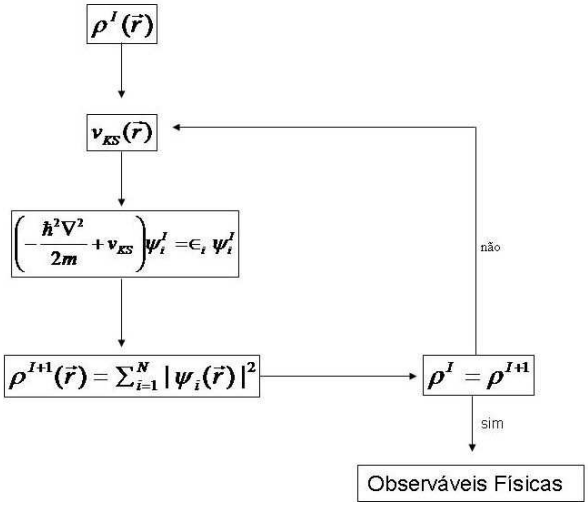

Figura 3: Esquema do ciclo de autoconsistência para cálculos usando DFT.

$$\sum_i^N \epsilon_i = T_0[\rho] + \int v(\vec{r})\rho(\vec{r})d^3r + e^2 \int\int d^3r d^3r' \frac{\rho(\vec{r}')\rho(vecr)}{|\vec{r}-\vec{r}'|} + \int v_{xc}(\vec{r})\rho(\vec{r})d^3r \quad (2.41)$$

Comparando a equação 2.33 as equações 2.22 e 2.23, temos a energia total escrita em função dos autovalores ϵ_i:

$$E[\rho] = \sum_i^N \epsilon_i + E_{xc}[\rho] - \int v_{xc}(\vec{r})\rho(\vec{r})d^3r - \frac{e^2}{2}\int\int d^3r d^3r' \frac{\rho(\vec{r}')\rho(\vec{r})}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \quad (2.42)$$

2.6 Aproximações para o Termo de Troca e Correlação E_{xc}

Não se têm uma expressão exata do funcional da energia de troca e correlação. Dentre as aproximações mais comuns para se calcular o termo de troca e correlação estão a LDA (Local Density Aproximation) e os vários tipos de GGA (Generalized Gradient Aproximation).

Na LDA a energia de troca e correlação é escrita como:

$$E_{xc}[\rho(\vec{r}) = \int d^3r \rho(\vec{r})\epsilon_{xc}^h[\rho(\vec{r})] \quad (2.43)$$

onde $\rho(\vec{r})$ é a densidade eletrônica no ponto r e ϵ_{xc}^h é a densidade de energia de troca

e correlação de um gás de elétrons homogêneo. Na aproximação LDA, ϵ_{xc}^{h} é determinada a partir do valor da densidade eletrônica em cada ponto r. A equação 2.35 mostra que a aproximação LDA descreve bem sistemas que a densidade eletrônica é aproximadamente uniforme. Para outros casos em que a densidade eletrônica não pode ser bem descrita por um modelo homogêneo, utiliza-se a aproximação GGA. Esta aproximação leva em conta também o gradiente da densidade eletrônica no ponto r, onde a densidade de energia de troca e correlação está sendo calculada. Em outras palavras, o termo de troca e correlação é função da densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ e seu gradiente $\nabla\rho(\vec{r})$:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r}) = \int \epsilon_{xc}[(\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})]d^3r \tag{2.44}$$

Existem muitas propostas para o funcional $E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})$, que depedendem de como a função ϵ_{xc} é escrita. A aproximação que usamos é a de um funcional conhecido como PBE, proposta por Perdew-Burke-Enzenhof [12] e Perdew-Wang [13], que:

1. reproduz os limites assintóticos corretos para o caso-limite para as variações da densidade eletrônica;

2. reproduz os comportamentos de escala corretos para spin e para a densidade uniforme de correlação e troca.

2.7 Método LCAO para funções base

A expansão das autofunções $\Psi_i(\vec{r})$, em um conjunto de funções de base, permite-nos transformar as equações de Kohn-Shan que são íntegro-diferenciais, em uma equação algébrica que pode ser resolvida por métodos básicos de diagonalização de matrizes. Um tipo de construção de funções base muito usual em cálculo da estrutura eletrônica de sólidos é a Combinação Linear de Orbitais Atômicos (LCAO) [7-14], que descreveremos á seguir.

Esta aproximação parte do princípio de que o sólido é formado a partir de átomos isolados, para os quais as funções de onda cujos autovalores da energia formam uma série de níveis discretos. As interações entre os diferentes átomos causam alterações nas energias dos orbitais atômicos devido à combinação, em fase e fora de fase, dos orbitais.

É sabido que qualquer função de onda Ψ_i de um sólido, cujas células unitárias têm simetria translacional, satisfazem ao teorema de Bloch:

$$\Psi(\vec{r}+\vec{R}) = exp(i\vec{k}.\vec{R})\Psi_i \tag{2.45}$$

onde $\vec{R}$ é um vetor da rede e $\vec{k}$ é o vetor de onda. Uma forma funcional que satisfaz a Eq.2.71, conhecida como função de Bloch, é:

$$\Phi_j(\vec{k},\vec{r}) = \left(\frac{1}{N}\right)^{\frac{1}{2}} \sum_{\vec{R}}^{M} exp(i\vec{R}.\vec{K})\varphi_j(\vec{r}-\vec{R}), \quad com j = 1, ..., M \tag{2.46}$$

onde φ_j é uma função de onda localizada em um átomo j da base, e M o número de funções de Bloch para um dado $\vec{k}$. O somatório é feito sobre todos os vetores da rede do cristal para todos os átomos da base. A autofunção do sólido $\Psi(\vec{r},\vec{k})$ pode ser expressada como uma combinação linear de funções de Bloch:

$$\Psi_i(\vec{r},\vec{k}) = \sum_{j=1}^{M} C_{ij}(\vec{k})\Phi(\vec{r},\vec{k}), \ (i = 1, ..., M) \tag{2.47}$$

onde $C_{ij}(\vec{k})$ são coeficientes que devem ser determinados.

A função de onda $\Psi_i(\vec{r},\vec{k})$ também satisfaz ao teorema de Bloch e a soma é feita sobre os orbitais de Bloch com mesmo valor de $\vec{k}$. O autovalor $E_i(\vec{k})$, como função de $\vec{k}$, é dado por:

$$E_i(\vec{k}) = \frac{\langle\Psi_i|H|\Psi_i\rangle}{\langle\Psi_i|\Psi_i\rangle} \tag{2.48}$$

Substituindo (2.47) em (2.48) temos:

$$E_i(\vec{k}) = \frac{\sum_{jj'}^{M} C_{ij}^{*} C_{ij'} H_{ij'}(\vec{k})}{\sum_{jj'}^{M} C_{ij}^{*} C_{ij'} S_{ij'}(\vec{k})} \tag{2.49}$$

onde $S_{ij'} = \langle\Phi_j|\Phi_{j'}\rangle$ e $H_{jj'} = \langle\Phi_j|H|\Phi_{j'}\rangle$.

$S(\vec{k})$ e $H(\vec{K})$ são matrizes quadradas de dimensão MxM, já que $j, j' = 1, ..., M$.

Para um dado valor de $\vec{k}$, aplicamos o princípio variacional, minimizando $E_i(\vec{k})$ em relação a C_{ij}^{*},

$$\frac{\partial E_i(\vec{k})}{\partial C_{ij}^{*}} \tag{2.50}$$

e obtemos

$$\sum_{j'}^{M} H_{jj'}(\vec{k})C_{ij'} = E_i(\vec{k})\sum_{j'}^{M} S_{jj'}(veck)C_{ij'} \tag{2.51}$$

A equação 2.79 representa um sistema de equações que pode ser escrito na forma matricial do seguinte modo:

$$HC_i = E_i(\vec{k})SC_i \tag{2.52}$$

sendo C_i o vetor coluna:

$$C_i = (\,C\,)_{i1}\,C_{i2}...C_{iM} \tag{2.53}$$

O sistema de equações dado em (2.52) tem solução diferente da trivial apenas quando

$$det[H - ES] = 0 \tag{2.54}$$

A equação (2.54) nos fornece todos os autovalores $E_i(\vec{k})$ para um dado $\vec{k}$. Finalmente, substituindo os valores de $E_i(\vec{k})$ em (2.51), os coeficientes $C_i(\vec{k})$ são determinados.

Portanto, a resolução da equação de Kohn-Sham pode ser realizada com sucesso, expandindo as funções $\Psi_i(\vec{r})$ como uma combinação linear de orbitais atômicos $\Phi_i(\vec{r})$.

3 Pseudopotenciais e SIESTA

3.1 Pseudopotencial

Pensemos inicialmente na configuração de um átomo, antes de falarmos sobre a teoria de pseudo-potenciais, como ilustrado na figura 4. No centro tem-se o núcleo atômico, rodeado por uma nuvem de elétrons que são fortemente ligados ao núcleo (elétrons de caroço), e mais externamente, temos os elétrons de valência. Como estes últimos têm uma ligação mais fraca ao núcleo atômico, as propriedades dos sólidos dependerão mais deles que dos elétrons de caroço, isso justifica a utilização de pseudofunções de onda correspondentes apenas aos estados de valência em cálculos de móleculas e sólidos, pois sabemos que em geral elétrons de caroço não participam das ligações químicas e essencialmente não se alteram em difer

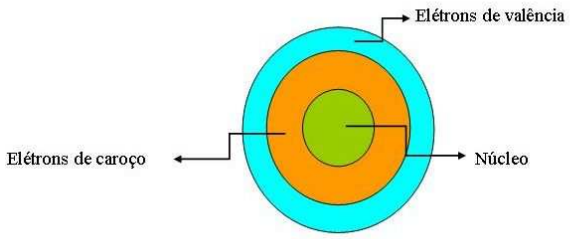

Figura 4: esquema da separação das regiões de um átomo na visão pseudopotencial

Os pseudopotenciais foram usados primeiramente para simplificar os cálculos de estrutura eletrônica, substituindo os elétrons de caroço e o forte potencial iônico por um pseudopotencial atuando em pseudofunções de onda de valência.

Podemos enfatizar duas linhas distintas no que diz respeito aos pseudopotenciais. A primeira corresponde aos pseudopotenciais empíricos, que envolvem um conjunto de parâmetros ajustáveis de forma a reproduzir algum conjunto de dados experimentais para um material específico. A segunda consiste dos pseudopotenciais *ab-initio* obtidos através da resolução da equação de Schröndiger, relativística ou não, para o caso atômico, que são os usados em nosso trabalho.

3.1.1 Pseudopotenciais de Norma Conservada

Utilizaremos aqui os pseudopotenciais de norma conservada desenvolvidos por Bachelet, Hamann e Schlüter [15] e por Troullier-Martins [16]. A conservação da norma é bastante importante para aumentar a aplicabilidade destes pseudopotenciais, aumentando sua precisão e tranferibilidade.

Se considerarmos que o potencial efetivo de Kohn-Sham seja esfericamente simétrico, podemos separar a função de onda em uma parte radial e outra esférica, assim:

$$\Psi(\vec{r}) = R(\vec{r})Y(\theta, \phi) \tag{3.1}$$

$R(\vec{r})$ é a parte radial de Ψ e $Y(\theta, \phi)$ são os harmônicos esféricos. A solução da parte radial pode ser obtida através da resolução da equação abaixo:

$$\left[-\frac{1}{2}\frac{d^2}{d^2r} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V[\rho, r]\right] rR_{nl}(r) = \epsilon_{nl} rR_{nl}(r) \tag{3.2}$$

$\rho(r)$ é a soma das densidades eletrônicas para as funções de onda $R_{nl}(r)$ ocupadas, l é o número quântico do momento angular, $V[\rho, r]$ é o potencial autoconsistente dado por:

$$V[\rho, r] = -\frac{Z}{r} + V_H[\rho, r] + V_{xc}[\rho, r] \tag{3.3}$$

e $V_{xc}[\rho(r)]$ é o potencial de troca e correlação.

Um bom pseudopotencial deve satisfazer algumas condições propostas por Hamann, Schlüter e Chiang [17]:

I) as pseudofunções de onda de valência geradas do pseudopotencial não podem conter nós, assegurando uma forma suave para a pseudofunção;

II) as pseudofunções de onda radial R_l^{PS} calculadas devem ser iguais a R_l^{all}, função de onda real, calculada usando todos os elétrons, acima de um raio de corte r_c:

$$R_l^{PS} = R_l^{all} \qquad para\ r > r_c; \tag{3.4}$$

III) os autovalores ϵ_i^{PS} obtidos através do pseudopotencial devem ser iguais aos obtidos considerando todos os elétrons ϵ_i;

IV) a carga obtida com a pseudofunção R_l^{PS} na região $r < r_C$ deve ser igual à obtida

para a função de onda R_l^{all}*:*

$$\int_0^{r_C} |R_l^{PS}(r)|^2 r^2 dr = \int_0^{r_C} |R_l^{all}(r)|^2 r^2 dr. \tag{3.5}$$

Com estas condições já tem sido mostrado em muitos trabalhos a transferibilidade desse pseudopotencial e sua precisão. Mas a acurácia e a transferabilidade, levam a escolha de potenciais duros e um raio de corte r_c pequeno, para descrever melhor a função de onda na região próxima ao átomo. Mas pseudofunções mais suaves são obtidas escolhendo-se um raio de corte maior e potenciais suaves, desta forma precisa-se de um menor número de funções de base para descrever o sistema.

3.2 SIESTA

O SIESTA (Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms - Iniciativa Espanhola para Simulações com Milhares de Átomos) foi desenvolvido por diversos pesquisadores, principalmente espanhóis e ingleses. É usado para fazer cálculos *ab-initio* de estrutura eletrônica e simulações de dinâmica molecular de sólidos e moléculas.

Suas principais características são:

- usa pseudopotenciais com conservação de norma;
- utiliza o formalismo da DFT, isto é, resolve as equações de Kohn-Sham padrão de forma auto-consistente com aproximações LDA e GGA para o potencial de correlação e troca;
- possibilita o uso de funções de base atômicas numéricas ou gaussianas, ambas estritamente localizadas;
- projeta tanto as funções de onda dos elétrons quanto a densidade eletrônica de carga em uma grade do espaço real para calcular a energia de Hartree, potencial de correlação e troca e seus elementos de matriz.

Algumas características técnicas:

- o SIESTA é um programa com código aberto e a linguagem de sua implementação foi o Fortran 90 com alocação dinâmica de memória;
- permite simulações com centenas de átomos;
- existem dois tipos de implementações, serial e paralela.

O SIESTA lê os pseudopotenciais na sua forma semilocal, ou seja, para cada momento angular l têm-se um diferente potencial $V_l(r)$, e os transforma na forma não local, proposta por Kleinman e Bylander (KB)[18]:

$$\hat{V}_{PS} = V_{local}(r) + \hat{V}_{KB} \tag{3.6}$$

onde:

$$\hat{V}_{KB} = \sum_{l=0}^{l_{max}^{KB}} \sum_{m=-1}^{l} \sum_{n=1}^{N_l^{KB}} |\chi_{lmn}^{KB}\rangle v_{ln}^{KB} \langle \chi_{lmn}^{KB}| \tag{3.7}$$

e

$$v_{ln}^{KB} = \langle \varphi_{ln} | \delta V_l(r) | \varphi_{ln} \rangle \tag{3.8}$$

sendo: $\delta V_l(r) = V_l(r) - V_{local}(r)$ e $\chi_{lmn}^{KB} = \chi_{ln}^{KB}(r) Y_{lm}(r)$

são as funções projeção de KB:

$$\chi_{ln}^{KB}(r) = \delta V_l(r) \varphi_{ln}(r) \tag{3.9}$$

Através dos auto estados ψ_{ln} do pseudopotencial semilocal obtemos as funções φ_{ln} para a energia ε_{ln} usando a autonormalização proposta por Blöch [19]:

$$\varphi_{ln}(r) = \psi_{ln}(r) - \sum_{n'=1}^{n-1} \varphi_{ln'}(r) \frac{\langle \varphi_{ln'} | \delta V_l(r) | \psi_{ln} \rangle}{\langle \varphi_{ln'} | \delta V_l(r) | \varphi_{ln} \rangle} \tag{3.10}$$

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{d^2 r} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V_l(r) + V_H(r) + V_{xc}(r) \right] \psi_{ln}(r) = \epsilon_{nl} \psi_{ln}(r). \tag{3.11}$$

Onde V_H e V_{xc} são os potencias de Hartree e troca-correlação.

Em nossos cálculos usamos GGA-PBE como aproximação para o termo de troca e correlação. Usamos um energy shift de $0,1eV$, e Mesh Cutoff de 170 Ry.

O cálculo da malha de pontos especiais ("k points"), escolhemos de forma que teriamos 32 pontos para o bulk e para os fios 1x1x3, ou seja, 3 pontos na direção de crecimento "z", pois atingimos o fator de convergência para esses valores.

4 *Fosfeto de Gálio e Óxido de Gálio*

4.1 O Fosfeto de Gálio (GaP) bulk

Neste trabalho vamos estudar o composto chamado de Fosfeto de Gálio (GaP) que faz parte de uma combinação de elementos das famílias III e V da tabela periódica que estão sendo muito estudados,devido as suas potenciais aplicações na nanotecnologia. Este material possui uma estrutura cristalina cúbica de face centrada (fcc) como mostra a figura 5.

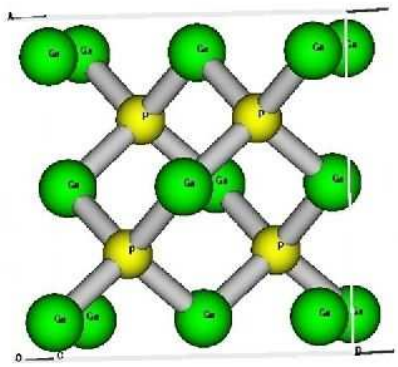

Figura 5: visão lateral da célula unitária da estrutura bulk de GaP.

Em nossos cálculos precisamos colocar dois átomos na base para representar todo o cristal. Ao fazermos isso calculamos o parâmetro de rede deste material, onde obtivemos o valor de 5,54 Å, enquanto que o valor experimental é de 5,45 Å, uma diferença que é típica de um método dentro da Teoria do Funcional da Densidade com aproximação GGA. Verificamos aqui também as distâncias de ligação entre os pares de átomos Ga-P, que são de 2,42 Å sendo que o valor esteiquiometrico é de 2,36 Å[20].

Calculamos o gap através da estruturas de bandas figura 6, usando base DZP obtivemos o gap de $1,74\ eV$, como esperado um gap indireto, enquanto o valor experimental é de $2,26\ eV$, essa diferença é esperada para cálculos dentro da DFT, que sempre nos fornece um gap menor. Podemos ver que o topo da banda de valência encontra-se no

ponto Γ, enquanto que o fundo da banda de condução fica a 88% entre o ponto Γ e o ponto X, evidenciando o caratér de gap indireto deste material.

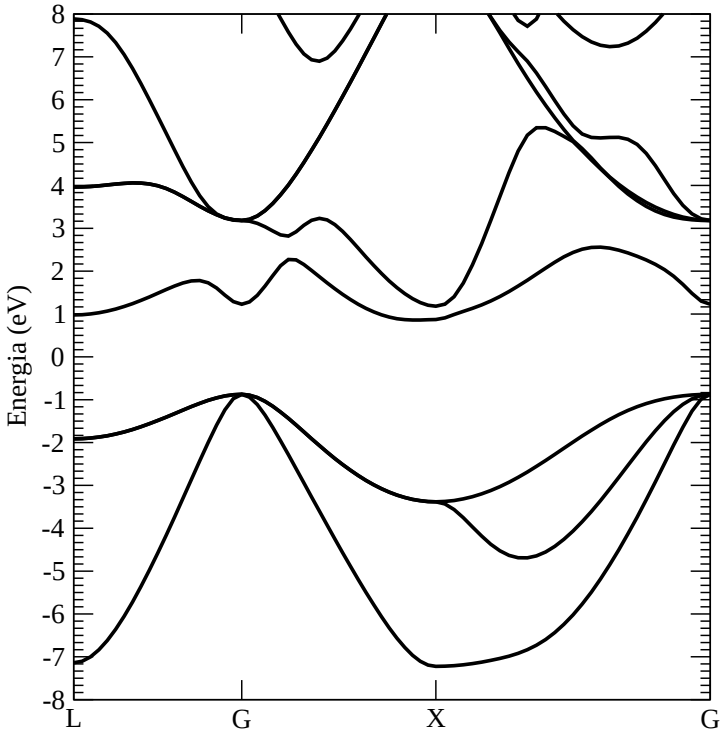

Figura 6: Estrutura de bandas para o bulk de GaP, vemos um gap indireto de $1,74eV$, a 88% da distância Γ X.

4.2 Óxido de Gálio bulk $\beta - Ga_2O_3$

O óxido de gálio possui um índice de refração em torno de $1,8 - 1,9$ é próximo da raiz quadrada da maioria dos semicondutores da família III-V, o GaP por exemplo como citado tem indice de refração de 3,2 no infravermelho, que lhe faz um revestimento de anti-reflexo de camada única ideal para semicondutores III-V [21]. O Ga_2O3 ocorre na fase monoclínica, isto é β, em condições ambientais, embora possa ser transformado em outros quatro polimorfos a alta pressão e temperatura [22,23].

Podemos ver na figura 7 a estrutura otimizada da fase β do trióxido de gálio II ($\beta - Ga_2O_3$).

A tabela 1 mostra que nossos cálculos para os parâmetros de rede e o ângulo β estão de bom acordos com referências teóricas e experimentais, como erros em torno de 2%.

Pela estrutura de bandas, figura 8, podemos notar que o $\beta - Ga_2O_3$ apresenta um gap indireto $M - \Gamma$ de $2,075eV$, sendo que o valor para absorção óptica é de $4,60eV$ [26], e

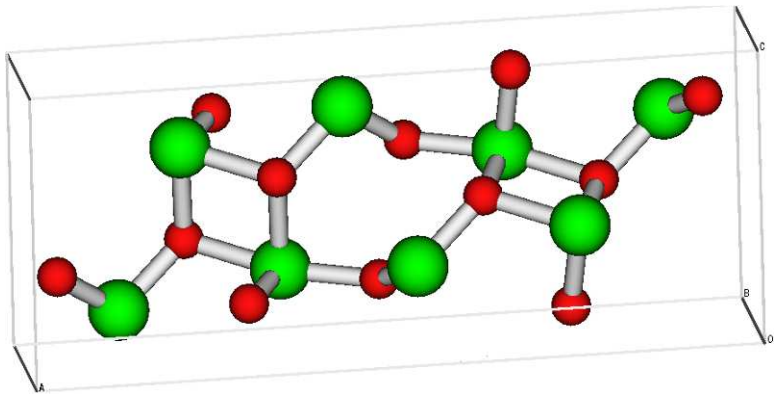

Figura 7: estrutura cristalina da célula unitária do bulk de $\beta - Ga_2O_3$.

Propriedade	Nosso Trabalho	Teórico [25]	Experimetal [24]
a (Å)	12,51	12,34	12,23
b (Å)	3,10	3,08	3,04
c (Å)	5,93	5,87	5,80
β (°)	103,7	103,9	103,7

Tabela 1: parâmetros de rede para célula unitária monoclínica do $\beta - Ga_2O_3$, e o valor do ângulo β

um gap direto no ponto Γ de $2,076eV$.

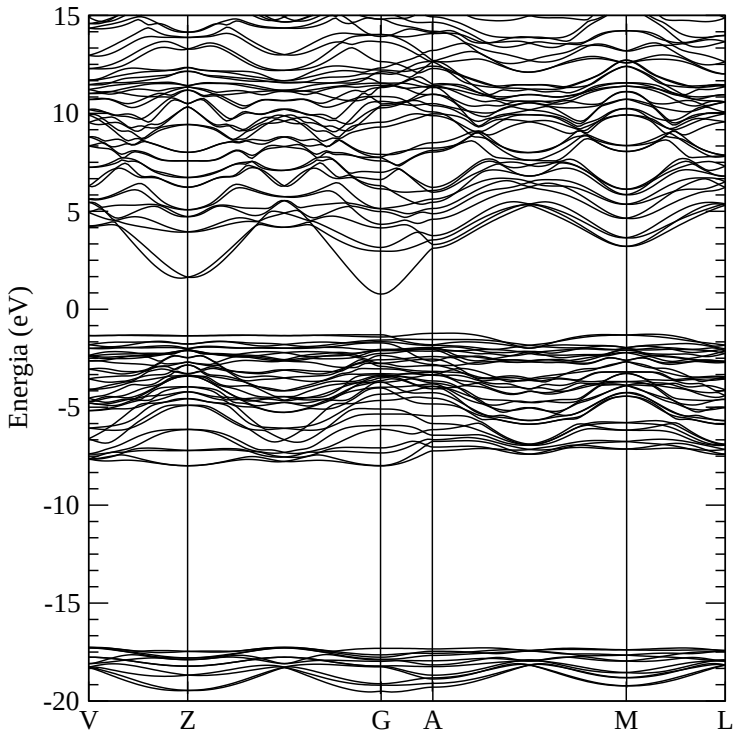

Figura 8: estrutura de bandas para o bulk de $\beta - Ga_2O_3$.

5 *Nanofios*

Nosso objetivo é o de entender a formação da camada de $\beta - Ga_2O_3$ que experimentais vêem na superfície dos nanofios de GaP [24].Queremos entender as mudanças nas propriedades estruturais e eletrônicas dos sistemas.

Para isso, estudamos as propriedades de nanofios de três diâmetros diferentes, figura 9, afim de entender as mudanças provocadas pelo diâmetro. Inicialmente trabalhamos com fios com as ligações pendentes na superfície passivadas com hidrogênio e com nanofios sem essa passivação.

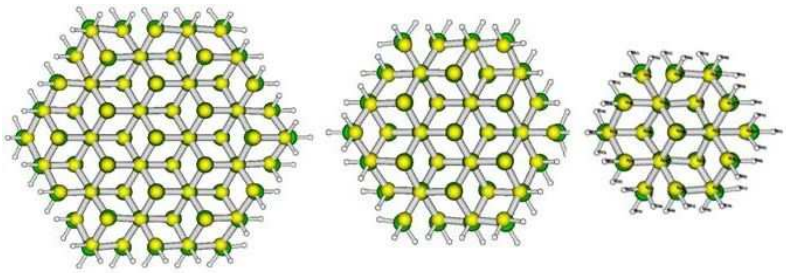

Figura 9: Geometrias dos nanofios de GaP, vista da direção de crescimento, podemos notar a diferença de diâmetros, pode-se contar a partir do centro quantas camadas hexagonais de átomos, no fio de 2,2 nm temos 4 hexágonos, já no de 1,2 nm temos apenas 2 hexágonos.

O passo seguinte foi entender como e onde o oxigênio se liga na superfície dos nanofios, e também ver a eletrônica do sistema, para então partir para a camada do óxido $\beta - Ga_2O_3$.

5.1 Nanofios passivados com Hidrogênio

Para o nanofio com diâmetro de $2,2nm$, usando base DZP, relaxamos a geometria e verificamos que após a relaxação, a distância entre os pares Ga-P de átomos centrais é de 2,41 Å(lembrando que para o bulk esta distância é de 2,42 Å). Para os átomos mais externos do fio ela varia de par para par, podendo apresentar variações de até 0,05 Å. Mudanças esperadas devidos as acomodações da superfície. Calculamos seu gap através

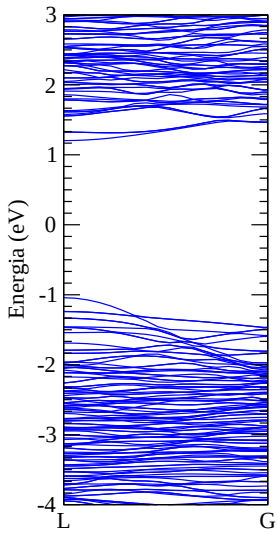

Figura 10: Estrutura de bandas para o nanofio de 2,2 nm de diâmetro, onde observamos um gap de 2,24 eV.

de sua estrutura de bandas, figura 10, onde observamos que esse gap é de 2,24 eV enquanto o do bulk para base DZP que calculamos é de 1,74 eV.

Para o fio de diâmetro 1,7 nm, verificamos que seu gap é de 2,55 eV, figura 11, também para base DZP. Verificamos após a relaxação que a distância entre os pares Ga-P de átomos centrais é de 2,40 Å. Para os átomos mais externos do fio ela varia de par para par, podendo apresentar variações também de até 0,05 Å.

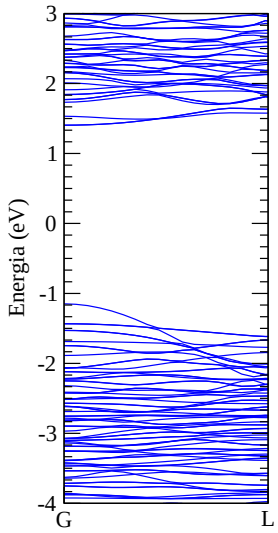

Figura 11: Estrutura de bandas para o fio de 1,7 nm de diâmetro, onde observamos um gap de 2,55 eV.

Para o fio de $1,2nm$ de diâmetro, a variação das ligações segue as variações dos fio maiores. Calculamos também seu gap, figura 12, obtivemos como esperado um gap maior que os anteriores, de 2,92 eV, como resposta ao maior confinamento quântico eletrônico.

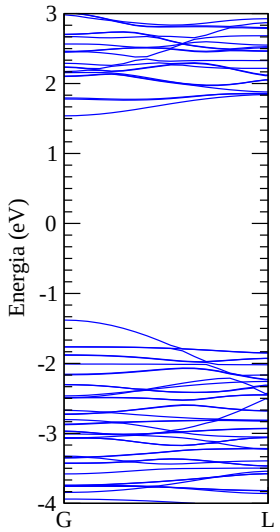

Figura 12: Estrutura de bandas para o fio de $1,2nm$ de diâmetro, onde observamos um gap de 2,92 eV.

Podemos notar pela Tabela 3 e pelas Figuras 10, 11 e 12 o aumento do gap com a diminuição do diâmetro do fio, isso acontece como resposta ao confinamento quântico eletrônico, pois podemos comparar nosso fio com um poço de potencial cilíndrico. A variação do gap do fio com o gap do bulk é inversamente proporcional ao diâmetro ao quadrado (d^2). Para diâmetros grandes obedece a uma relação linear o que deixa de acontecer para fios com diâmetros muito pequenos. Como mostra a figura 13.

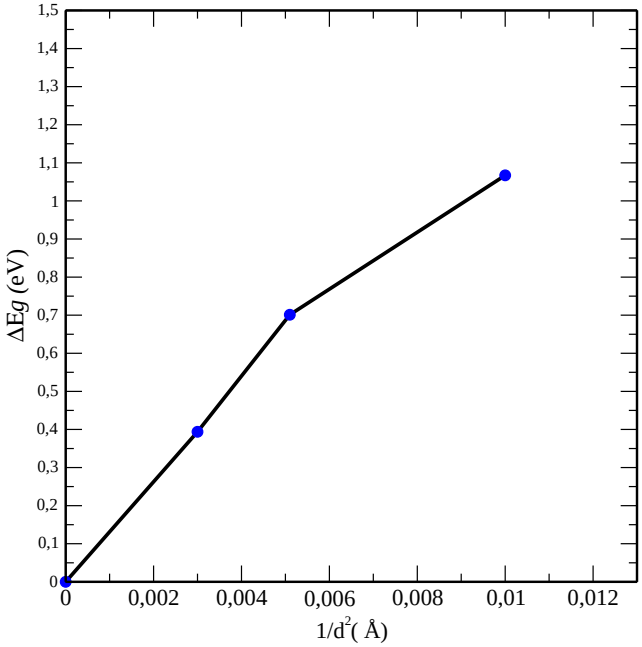

Figura 13: Proporcionalidade entre o diâmetro dos nanofios e a variação entre o gap dos fios e o gap do bulk.

Analizando as dispersões das energias do fundo da banda de condução, observamos que

as dispersões dependem do diâmetro dos fios. Há uma competição entre o confinamento que diminui a dispersão e o fato que, enquanto no fio o gap é direto, no bulk o gap é indireto. Com exceção do fio de diâmetro $1.7nm$, há uma tendência de diminuir a diferença de energia entre o ponto G e o ponto L à medida que aumentamos o diâmetro dos fios. O que fica claro desta figura é que o gap dos nanofios são todos diretos e a transição para gap indireto deverá ocorrer para diâmetros muito maiores que os estudados aqui.

Calculamos a Energia de Coesão (E_c) para os fios, utilizando a seguinte expressão:

$$E_c = \frac{\sum_i n_i E_i - E_T}{\sum_i n_i} \tag{5.1}$$

em nosso caso a expressão fica assim:

$$E_c = \frac{-E_T + (n_{Ga}E_{Ga} + n_P E_P + n_H E_H)}{n_{Ga} + n_P + n_H} \tag{5.2}$$

sendo E_T a energia total do sólido E_i simboliza a energia dos átomos isolados, obtidos através do cálculo de cada átomo isolado numa caixa de vácuo para que tenhamos a garantia que não existam iterações, n_{Ga}, n_P e n_H são as quantidades de átomos de cada espécie que existem na estrutura.

Notamos na tabela 2 que as estruturas são estáveis, pois houve um ganho energético em relação aos átomos isol

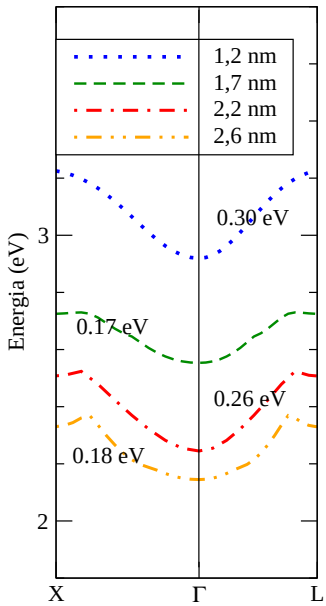

Figura 14: Disperções do fundo da banda de condução nas direções ΓX e ΓL. O zero da energia corresponde ao topo da banda de valência.

Diâmetro (Å)	$E_c(eV)$	gap (eV)
bulk	3,81	1,74
18	3,26	2,24
14	3,16	2,55
10	3,02	2,92

Tabela 2: Energia de Coesão por átomo e gap obtidos utilizando aproximação GGA.

que significa que os fios são estáveis nas estruturas propostas. Também podemos ver que a energia de coesão dos fios é sempre menor que a do bulk, aumentando a diferença entre a energia do fio e do bulk para diâmetros menores, o que é esperado porque são estruturas mais difíceis de serem formadas que o bulk.

5.2 Nanofios não passivados

Calculamos também a E_C para os fios sem passivação de hidrogênio na superfície, notamos então que os fios são estáveis também para essas configurações. Nossos resultados mostram que ainda temos energias de coesão menores que a do bulk com a diferença aumentando a medida que diminuimos o diâmetro dos fios, mas comparado aos fios com passivação de hidrogênio os fios sem a passivação tem energias mais próximas as do bulk, demonstrando aparentemente que a passivação com hidrogênio não é um processo energeticamente favorável, mas como uma passivação certamente produzirá um ganho de energia, nossos cálculos indicam que o hidrogênio não seja um bom passivador para nanoestruturas de GaP. Verificamos a polarização de spin com um momento magnético diferente de zero para esses nanofios, e que variam de um diâmetro para outro como mostra a tabela 3.

Nessas estruturas surgiram vários níveis dentro do gap que não existiam para o fio com as ligações da superfície saturadas por Hidrogênio. Como podemos ver na figura 15.

Diâmetro (Å)	$E_c(eV)$	$\mu(\mu B)$
bulk	3,81	0,00
18	3,53	5,69
14	3,44	5,46
10	3,22	0,07

Tabela 3: Energias de coesão por átomo para os nanofios não saturados.

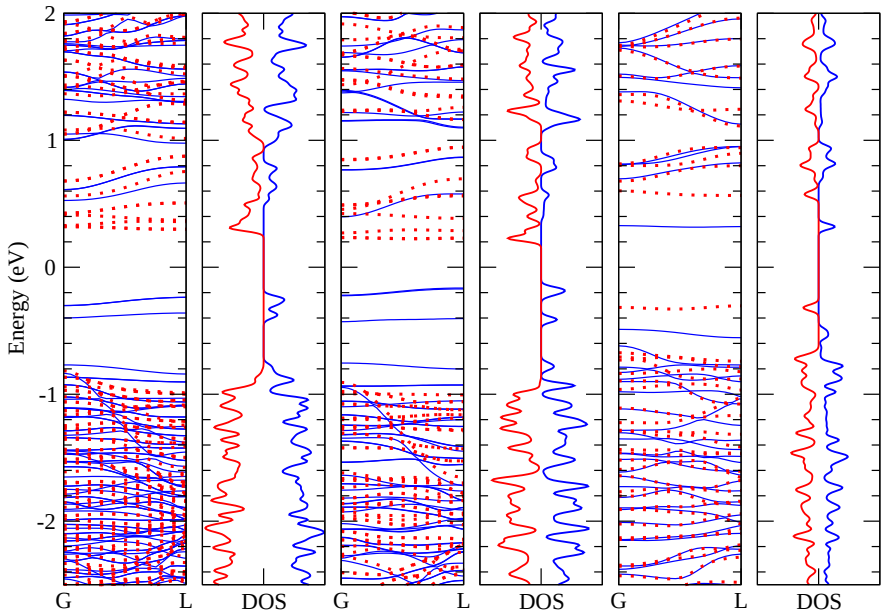

Figura 15: Da esquerda pra direita banda e DOS dos nanofios não saturados de $2,2nm$, $1,7nm$ e $1,2nm$ respectivamente.

Plotamos também a densidade de carga dos níveis spin up que aparecem no gap e concluímos que esses novos níveis são níveis de superfície, como mostra as figuras 16 e 17.

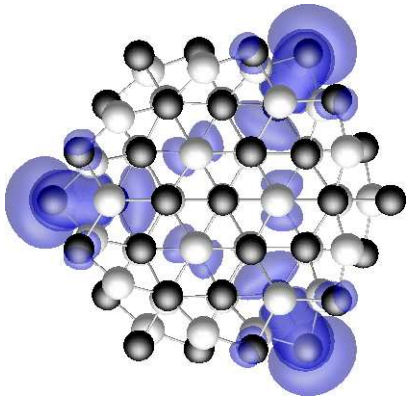

Figura 16: densidade de cargas dos niveis no gap, para o fio de $1,7nm$ de diãmetro visto da direção [111].

Já para o fio de diâmetro $1,2nm$ vemos na sua estrutura de bandas figura 15, que apesar de termos spin up e down separados, não há magnetização e eles estão distribuídos igualmente entre a banda de condução e valência.

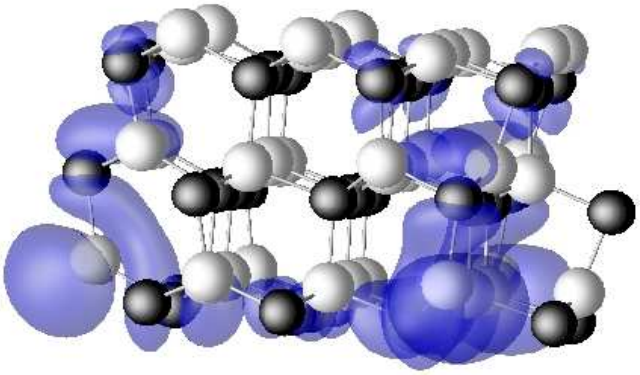

Figura 17: densidade de cargas dos niveis no gap, para o fio puro de $1,7nm$ de diâmetro, vista lateral.

6 Adsorção de Oxigênio na superfície de nanofios de GaP

O objetivo desse seção é entender as mudanças nas propriedades eletrônicas e estruturais quando o oxigênio é adsorvido na superfície do fio. Para isso determinamos as estruturas mais estáveis através do cálculo da Energia de Formação.

$$E_f = -E_{Tsat} + E_{Tsat+O} - n_O\mu_O + n_H\mu_O \tag{6.1}$$

Onde E_{Tsat} é a energia total do fio com saturação de hidrogênio na superfície, E_{Tsat+O} é a energia total do fio com a adsorção de oxigênio. O termo μ_O é o potencial químico do oxigênio, que é calculado dividindo-se a energia total da molécula de oxigênio (O_2) por dois, sendo n_O a quantidade de átomos de oxigênios de oxigênio adsorvida na superfície. O termo μ_H é o potencial químico do hidrogênio, que também é calculado dividindo-se a energia total da molécula de hidrogênio (H_2) por dois, sendo n_H a quantidade de átomos de hidrogênios que deixou a superfície do fio para a entrada de oxigênio.

Energia de formação negativa significa que o sistema ocorre, é estável. Nossos resultados mostram que o oxigênio tem maior tendência a se ligar aos átomos de Gálio que aos de fósforo, com energias de formação bem próximas da ordem de $0,5eV$, com distâncias de ligação que mostram que temos uma ligação forte entre os átomos de Oxigênio e Gálio.

As estruturas que possuem polarização de spin mais uma vez como nos fios sem a saturação de Hidrogênio, aparecem devido à ligação pendente, nesse caso ligações pendentes do oxigênio, mostrados na coluna 6 da tabela 4.

A magnetização de spin μ é dada em unidades de magnetos de Bohr (μB), e para cada 1 μB significa que temos um elétron desemparelhado.

A seguir analisamos o que acontece com a estrutura eletrônica quando o oxigênio é adsorvido nas superfícies dos nanofios. Nos gráficos a seguir, o diâmetro do fio não

Diâmetro (Å)	Estrutura	Distância de ligação (Å)	E_C (eV)	E_f (eV)	$\mu(\mu B)$
14	Ga-O-Ga	GaO - 1,93, GaO - 1,93	3,18	- 0,56	0,00
14	Ga=O	GaO - 1,72	3,18	- 0,49	0,00
14	P=O	PO - 1,54	3,18	0,05	0,00
14	P-O	PO - 1,59	3,17	- 0,02	0,89
14	P-O + Ga-O	PO - 1, 64	3,17	0,05	1,89
10	Ga=O	GaO - 1,72	3,04	- 0,50	0,00
10	P-O	PO - 1,59	3,02	- 0,04	0,97
10	P=O	PO - 1,54	3,03	0,06	0,00
10	puro + O2	xxx	3,34	- 1,63	1.79

Tabela 4: distância de ligação, E_c (Energia de Coesão), E_f (Energia de Formação) e magnetização de spin, obtidos usando aproximação GGA.

influência como e onde o oxigênio é adsorvido, pois temos Energias de Formação bem parecidas. O diâmetro como já foi mencionado influencia no confinamento eletrônico, alargando ou estreitando o gap e para a adsorção de oxigênio veremos que surgem novos níveis no gap.

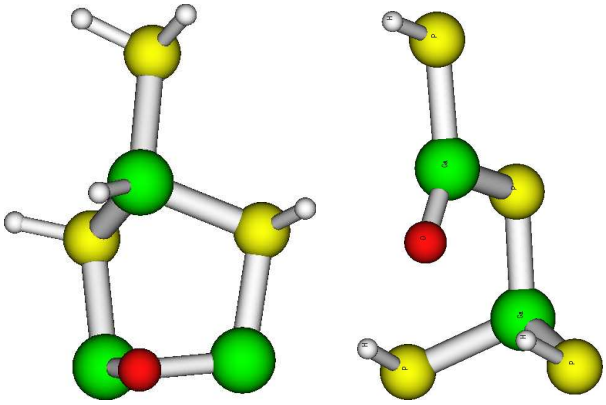

Figura 18: estrutura para os vizinhos da ligação Ga - O Ga_2O ligação simples (Ga - O - Ga) e ligação dupla (Ga = O). Os átomos de gálio são os verdes, os de fósforo os amarelos, os vermelhos oxigênios e os brancos hidrogênios.

Na figura 18, para um oxigênio ligado a dois gálios simultaneamente - que é uma configuração bem estável -, podemos ver em sua estrutura de bandas o surgimento de um nível, figura 19, devido à presença do oxigênio, próximo ao fundo da banda de condução. Como não existe nenhuma ligação pendente não há polarização de spin e consequentemente magnetização de spin como foi mostrado na coluna 6 da tabela 4. Para um oxigênio ligado a um gálio por ligação dupla - também uma configuração bem estável - , temos o surgimento de dois novos níveis no gap próximos a topo da banda de valência. Como no caso anterior não temos polarização e magnetização de spin, pois também não temos

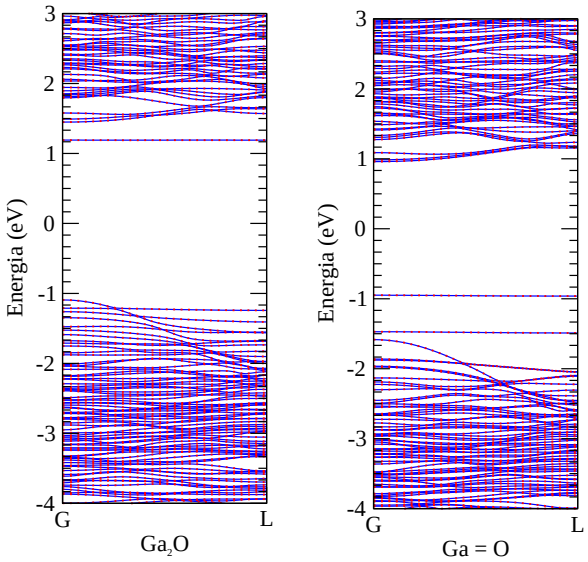

Figura 19: estrutura de bandas para o fio de $1,7nm$ de diâmetro com adsorção de oxigenio para: (Ga_2O) ligação simples (Ga - O - Ga) e ligação dupla (Ga = O).

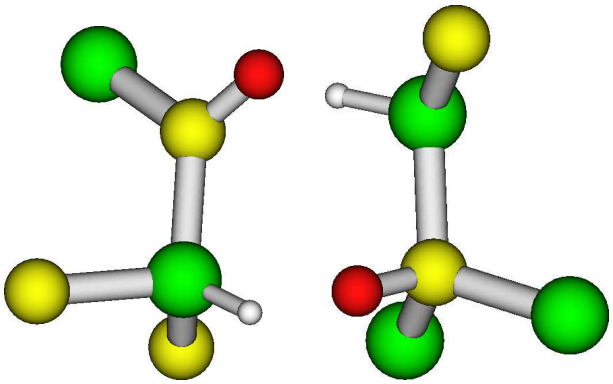

Figura 20: estrutura para os vizinhos da ligação P-O, ligação dupla (P = O) e ligação simples (P - O) respectivamente. Os átomos de gálio são os verdes, os de fósforo os amarelos, os vermelhos oxigênios e os brancos hidrogênios.

ligações pendentes na estrutura.

Na figura 20, para o oxigênio ligado a um fósforo por ligação dupla - que não é uma ligação forte -, há o surgimento de um novo nível acima do Nível de Fermi, figura 21, mais uma vez sem polarização e magnetização de spin, pois não temos ligações pendentes. Para um oxigênio ligado a um fósforo por ligação simples - que também como acontece para as configurações com o fósforo não possui uma ligação forte. Apareceram novos níveis no gap, com desemparelhamento e polarização de spin, com um spin down acima do Nível de Fermi ou nível desocupado e um up e outro down próximos ao topo da banda de condução, os dois ocupados.

Na figura 22, para um oxigênio ligado a um fósforo e outro ligado a um gálio sempre

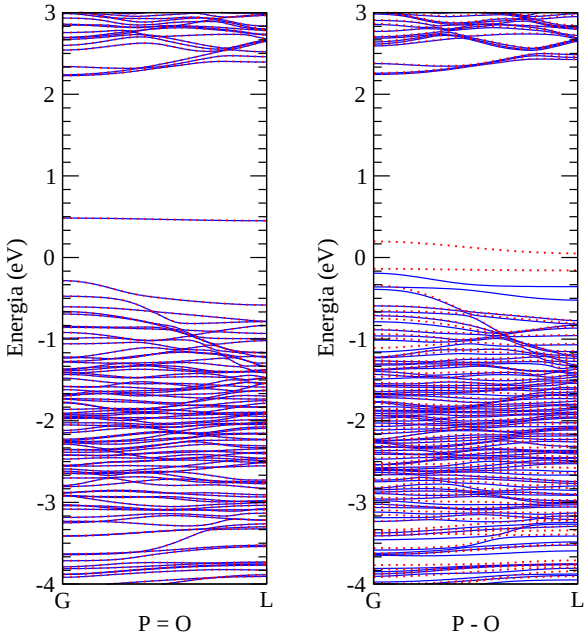

Figura 21: estrutura de bandas para o fio de $1,7nm$ de diâmetro, ligação dupla (P = O) e ligação simples (P - O).

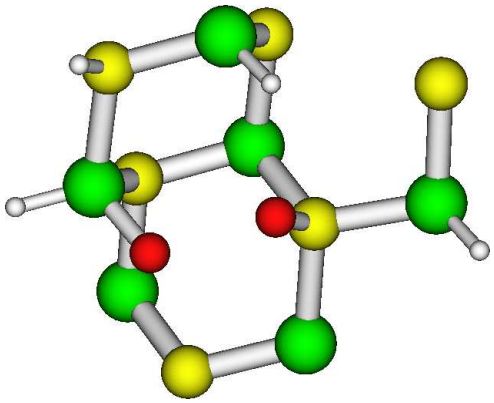

Figura 22: estrutura para os vizinhos da ligação P - O e Ga - O, ligação simples (P - O) e ligação simples (Ga - O). Os átomos de gálio são os verdes, os de fósforo os amarelos, os vermelhos oxigênios e os brancos hidrogênios.

por ligações simples que é uma estrutura pouco estável. Temos como no caso anterior, novos níveis no gap, com polarização de spin vista na figura 23 - e magnetização de spin vista na coluna 6 da tabela 4 -, com dois spin down acima do Nível de Fermi e um up e outro down próximos ao topo da banda de condução.

Na figura 24, o oxigênio está ligado a um fósforo por ligação dupla (P = O) com magnetização e polarização de spin bem parecidos ao caso com 14 Å de diâmetro, mas temos a influencia do confinamento eletrônico, com alargamento do gap e da diferença de energia dos níveis nele inseridos. Para um oxigênio ligado a um fósforo por ligação simples(P - O) com magnetização e polarização de spin bem parecidos também ao caso

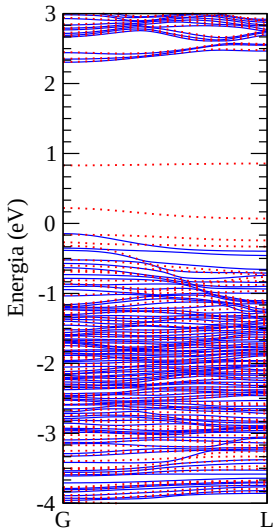

Figura 23: estrutura de bandas para o fio de $1,7nm$ de diâmetro, ligação simples com Fósforo e Gálio (P - O + Ga - O).

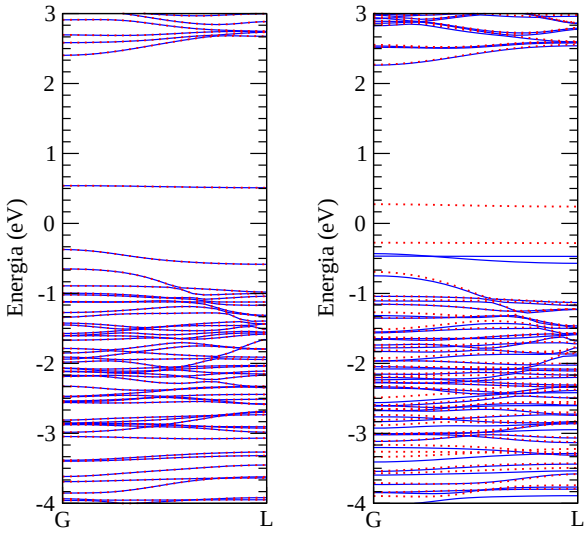

Figura 24: estrutura de bandas para o fio de $1,2nm$ de diâmetro, ligação dupla (P = O) e ligação simples (P - O).

de 14 Å , mas agora como no caso anterior temos a influencia do confinamento eletrônico, produzindo um alargamento do gap.

No figura 25, para um oxigênio ligado a um gálio por ligação dupla (Ga = O), temos o surgimento dos mesmos níveis e sem polarização de spin, com a diferença que a diminuição do diâmetro do fio produziu o aumento do confinamento quântico eletrônico, que consequentemente produz novamente um alargamento no gap. Para uma molécula de oxigênio (O_2) ligada a um gálio. Essa configuração foi testada justamente pelas configurações de ligação Ga-O terem apresentado Energias de Formação maiores em módulo. E mais uma vez nosso resultado mostrou que o oxigênio gosta de fazer essa ligação com

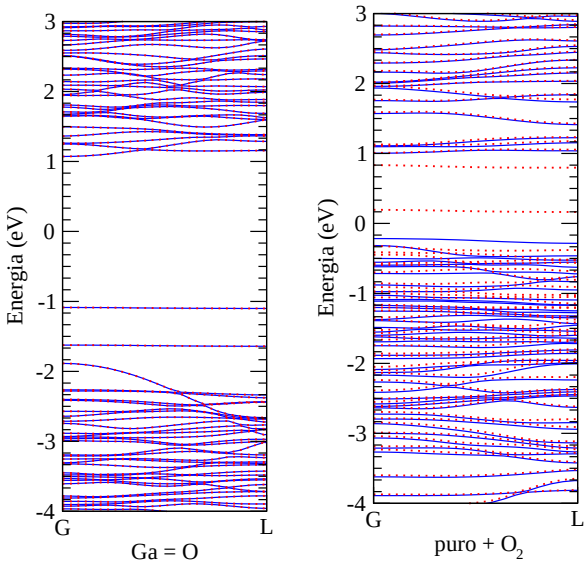

Figura 25: estrutura de bandas para o fio de $1,2nm$ de diâmetro ligação dupla (Ga = O) e ligação simples de dois Oxigênios ao mesmo Gálio (puro+O2).

uma $E_F = -1,6\ eV$, mas agora com ligações de superfície pendentes temos magnetização e polarização de spin, vista na coluna 6 da tabela 4.

6.1 Aumento do número de Oxigênios na superfície do nanofio

Nesta seção, veremos um processo que visa entender como o óxido cresce na superfície do fio, e o que esse aparecimento do óxido pode provocar na superfície do fio, além de ver se o aparecimento do óxido é um sistema estável e se ele pode ser um bom passivador das ligações pendentes da superfície dos nanofios de GaP.

Como percebemos que crescer um fio com o $\beta - Ga_2O_3$ nos traria um custo computacional muito grande, sendo praticamente imposivel com os resursos a disposição, fomos em busca de alguma simetria que pudesse nos ajudar.

Nos ocorreu que um fio derivado de uma estrutura zincblende e crescido na direção [111] apresenta uma simetria pontual C_{3v}, vista na figura 26, pois essa estrutura é como empilhamento de três camadas triangulares - nesse tipo de estrutura temos um empilhamento ABCABC -, assim entre dois corners iguais temos um corner com geometria diferente, assim para a escolha de nossa simetria pegamos a metade da distância entre os corners diferentes de modo a ter em cada terço do fio corners diferentes.

Para verificar se poderiamos confiar em nossa simetria e como a intenção era crescer o

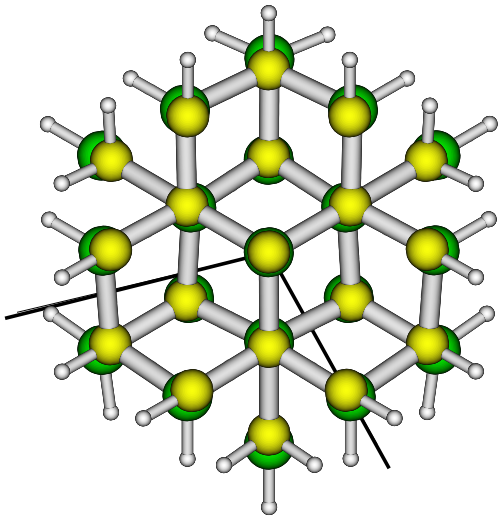

Figura 26: estrutura do fio de GaP, onde observamos a simetria pontual C_{3v}.

$\beta - Ga_2O_3$, sabendo que os oxigênios se ligavam preferencialmente aos gálios da superfície, então eliminamos todos fósforo da superfície do fio, de modo que todas ligações pendentes da superfície fosse devidos a átomos de gálio, figura 27, em seguida passivamos essas ligações dos átomos de gálio com hidrogênios, relaxamos a estrutura e levantamos a bandas de energia figura 28.

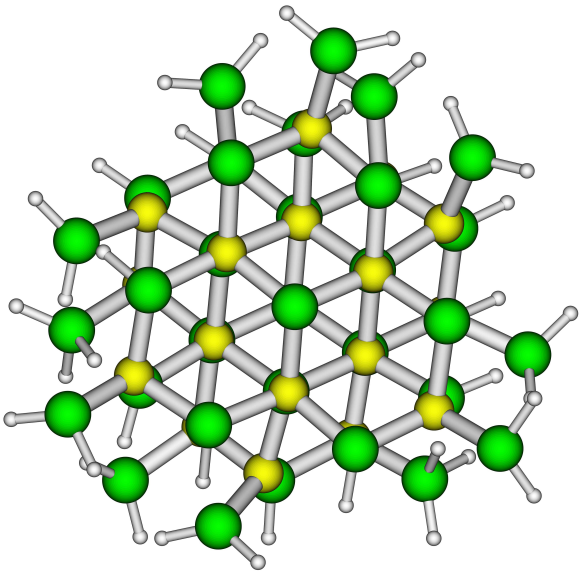

Figura 27: estrutura do fio de GaP, terminado em gálio e com passivação das ligações pendentes dos átomos de gálio da superfície com hidrogênio.

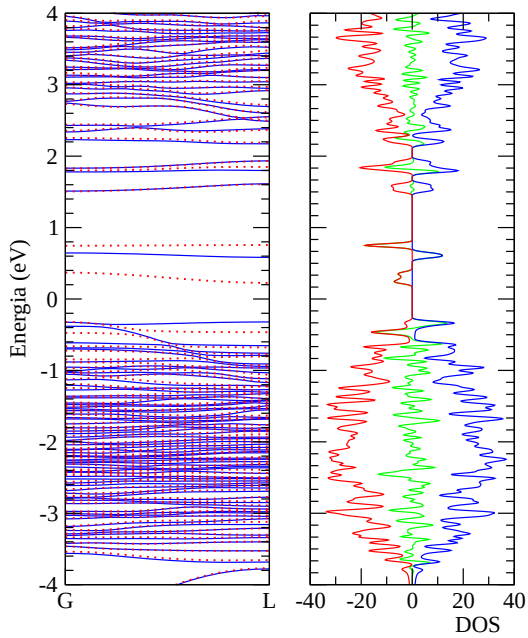

Figura 28: bandas de energia e DOS do fio de GaP terminado em gálio e com passivação das ligações pendentes dos átomos de gálio com hidrogênio.

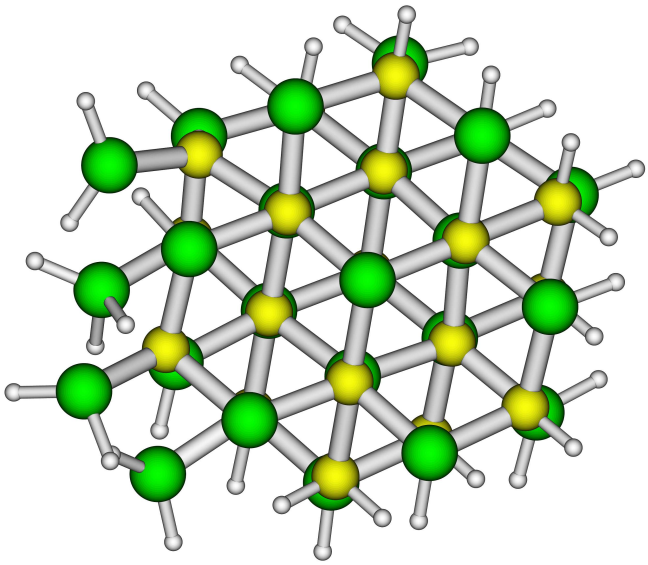

Figura 29: estrutura do fio de GaP, terminado em gálio em 1/3 do fio, com passivação das ligações pendentes dos átomos de gálio com hidrogênio, e os outros 2/3 com terminação em gálios e fósforos com passivação das ligações pendendes feitas por átomos hidrogênio

Depois de analisar o fio com as ligações da superfície termindas em gálio, então passamos para um fio com termição das ligações de gálio em apenas 1/3 do fio e os outros 2/3 com terminação em gálios e fósforos, figura 29, e com passivação das ligações pendendes com hidrogênio, um sistema que já conhecemos tanto a geometria como eletrônica. Na figura 30, podemos ver que apesar do aparecimento de níveis no gap, as bandas de energias concordam bem com os sistemas de comparação, o nanofio perfeitamente saturado e com

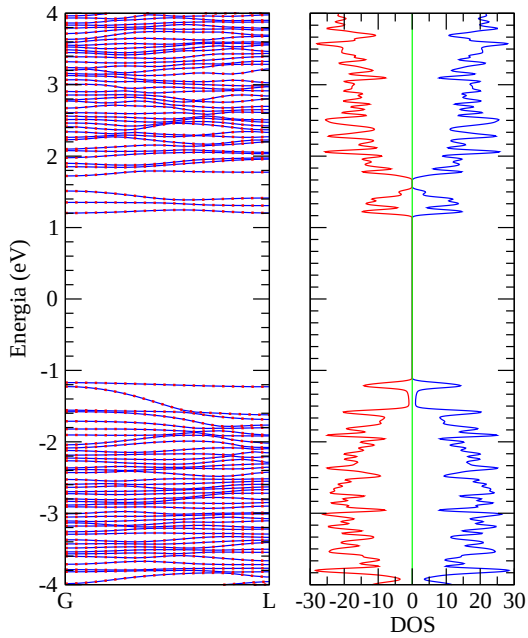

Figura 30: bandas de energia e DOS do fio de GaP, terminado em gálio em 1/3 do fio, com passivação das ligações pendentes dos átomos de gálio com hidrogênio, e os outros 2/3 com terminação em gálios e fósforos com passivação das ligações pendendes feitas por átomos hidrogênio

o fio terminado com átomos de gálio.

Verificado essa simetria, passamos então a aumentar o número de oxigênios na parte do fio terminada apenas com átomos de gálio, começamos com os casos de apenas um oxigênio e fomos até quatorze, e assim podemos ver o que muda na eletrônica, na geometria e na energetica do sistema.

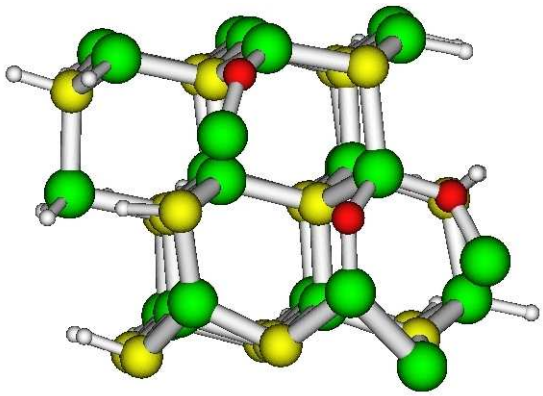

Figura 31: Fio com 3 oxigênios ligados a parte de 1/3 terminada em gálio.

No figura 31, vemos a geometria com três oxigênios na superfície de 1/3 terminada em gálios, escolhemos essa configuração partindo da observação da passivação com hidrôgenio nessa parte do fio. Deixamos a estrutura relaxar e vemos que as ligações dos Ga-O no fio

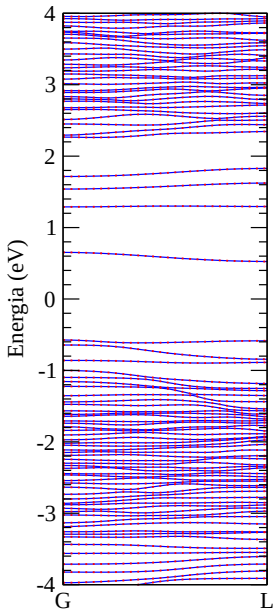

Figura 32: Bandas para o fio com 3 oxigênios ligados a parte de 1/3 terminada em gálio.

são bastante parecidas com as ligações Ga-O no $\beta - Ga_2O_3$. Pela estrutura de bandas, figura 32, vimos que os níveis no gap são oriundos da adsorção de oxigênio.

Nessa estrutura vista na figura 33, vemos 9 oxigênios ligados a parte terminada em átomos de gálio, inicialmente pelas energias de formação da adsorção para um átomo de oxigênio na superfície do fio, esperávamos que só ocorrecem apenas com os átomos de gálio, mas com o aumento do número de oxigênios verificamos que aparecem espontaneamente ligações entre fósforos e oxigênios.

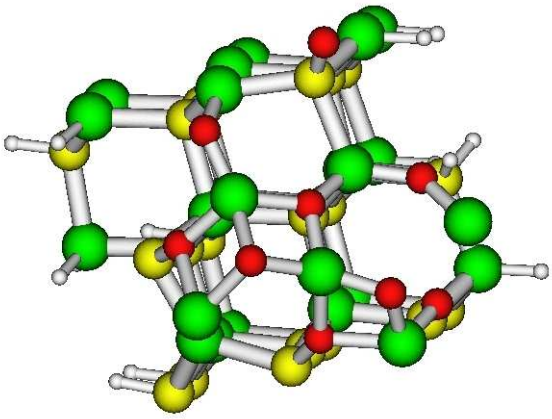

Figura 33: Fio com 9 oxigênios ligados a parte de 1/3 terminada em gálio.

Na figura 34 podemos ver a estrutura de bandas para essa estrutura com os 9 oxigênios ligados a superfície do fio onde podemos perceber um menor número de níveis no gap. Na figura 35 montamos um sketch com as bandas para o aumento do número de oxigênios

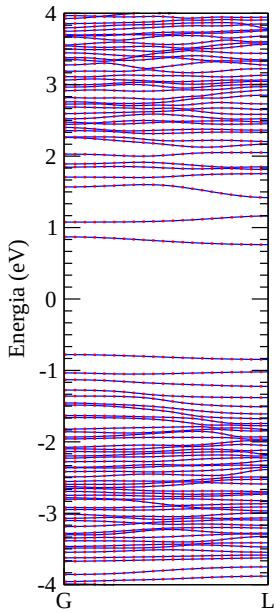

Figura 34: Banda para o fio com 9 oxigênios ligados a parte de 1/3 terminada em gálio.

adsorvidos na supefície do fio, uma tentativa de simular o óxido de gálio $\beta - Ga_2O_3$. Nossos cálculos mostram que com o aumento do número de oxigênios os níves no gap vão diminuindo, indicando que é um bom saturador, mantendo o gap bastante limpo, o que é fundamental para aplicação na óptica.

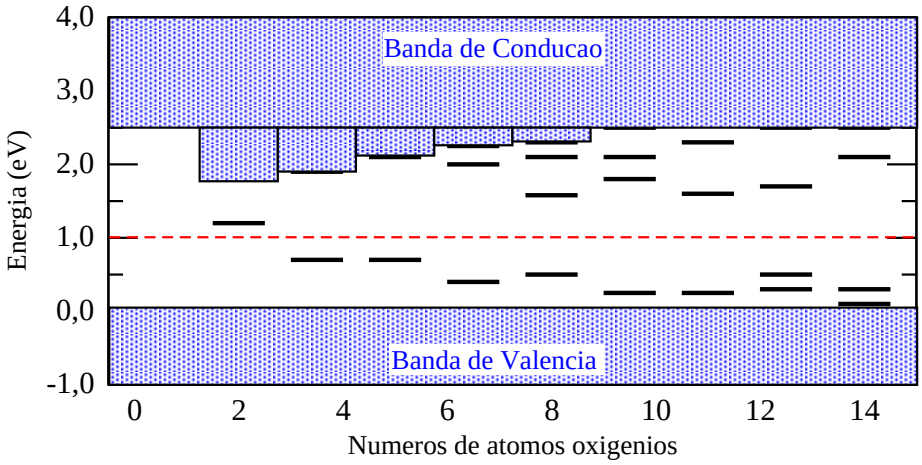

Figura 35: Sketch de bandas de energia para o aumento do número de oxigênios

Além de verificar a geometria e as bandas de energia, checamos também a energetica dos sistema, onde verificamos que o aumento de oxigênios tambem é um processo favorável, figura 36, podemos ver o aumento da energia de coesão com o aumento do número de oxigênios, indicando que a formação da camada de óxido na superfície do fio é um processo favorável.

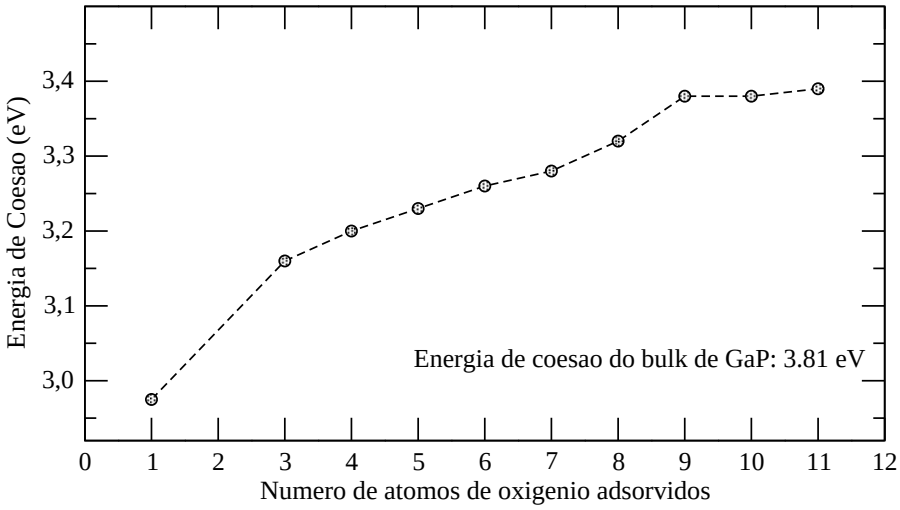

Figura 36: Gráfico do aumento do número de oxigênios pela energia de coesão.

7 Conclusão

Com o uso de cálculos de primeiros princípios estudamos vários nanofios de GaP. Nossos resultados mostram que, contrário ao que é observado no bulk de GaP, os nanofios apresentam gap direto. Esse resultado foi obtido para todos os fios estudados aqui, e, analisando a variação das dispersões das energias, verificamos que o gap direto deverá ser mantido para uma larga faixa de diâmetro de nanofios.

Verificamos também que o gap dos nanofios aumentam com a diminuição do diametro, e essa variação obedece uma relação inversamente proporcional ao quadrado do diâmetro, em resposta ao confinamento eletrônico, que é maior para diâmetros menores.

No estudo da adsorção de O na superfície dos nanofios de GaP, verificamos que é um processo energeticamente plausível, com ganhos de energia para a maioria das configurações. O Oxigênio pode entrar e ele tem preferência para ligações feitas com o Gálio, tanto para ligações simples como para ligações duplas. Entretanto este ganho de energia é muito menor que a energia necessária para quebrar a molécula de O_2. Portanto a oxidação não deve ser um processo tipo "chemisorbed".

Observamos também que as estruturas que antes não apresentavam polarização de spin, depois da adsorção de oxigênio com ligação pendente mostraram a polarização de spin.

Para os fios não saturados vimos que os níveis no gap são níveis de superfície assim como para a adsorção de oxigênio os novos níveis são níveis que estão localizados principalmente sobre os oxigênios.

Finalmente, verificamos que o aumento do número de oxigênios adsorvidos nos nanofios aumentam a energia de coesão, mostrando que uma capa de óxido é sistema estável, e o mais importante, este aumento limpa o gap.

8 Referencias

[1] Felipe, C, at al. *Chem. Phys. Lett.* **439**, 127-131 (2007).

[2] Waldemar Hällström, Thomas Mártenssom, Christelle Prinz, Per Gustavsson, Lars Montelius, Lars Samuelson e Martin Kanje, *Nano Lett.* **10**, 2960 (2007).

[3] T. Hoche, R. Bohme, J. W. Gerlach, F. Frost, K. Zimmer e B.Rauschenbach, *Nano Lett.* **4**, 895 (2004).

[4] X. Duan, Y. Huang, Y. Cui, J. Wang, e C. M. Lieber, *Nature* **409**, 66 (2001)

[5] P. Hohenberg e W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).

[6] W. Kohn e L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).

[7] P. Ordejon, E. Artacho e J. M. Soler, *Phys. Rev. B* **53**, 10441 (1996).

[8] T. M. Schmidt, R. H. Miwa, P. Venezuela e A. Fazzio, *Phys. Rev. B* **72**, 193404 (2005)

[9] T. M. Schmidt, *Appl. Phys. Letters* **89**, 123117 (2006).

[10] J. M. Vianna, A. Fazzio e Sylvio Canuto, *Teoria Quântica de Sólidos*, Editora Livraria da Física, São Paulo, (2004).

[11] M. Born e J. R. Oppenheimer, *Ann. Phys. Leipzig* **84**, 457 (1927).

[12] J.P. Perdew, K. Burke e M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).

[13] J.P. Perdew e Wang, *Phys. Rev. B* **33**, 8800 (1986).

[14] J. Junquera, O. Paz, D. Sánchez-Portal e E. Artacho, *Phys. Rev. B* **64**, 235111 (2001).

[15] G. B. Bachelet, D. R. Hamann e M. Schlüter, *Phys. Rev. B* **26**, 4199 (1982).

[16] N. Troullier e J. L. Martins, *Phys. Rev. B* **43**, 1993 (1991).

[17] D. R. Hamann, M. Schlüter e C. Chiang, *Phys. Rev. Lett.* **43**, 276 (1979).

[18] L. Kleinman e D. M. Bylander, *Phys. Rev. Lett.* **48**, 1425 (1982).

[19] P. E. Blöch, *Phys. Rev. B* **41**, 5414 (1990).

[20] Dov Cohen, Stuart McKernan e C. Barry Carter *Microsc. Microanal* **5**, 186 (1999).

[21] M. Passlacki, E. F. Schubert, W. S. Hobson, M. Hong, N. Moriya, S. Chu, K. Konstadinidis, J. P. Mannaerts, M. L. Schonoes e Z. J. Zydzik, *J. Appl. Phys.*, **77**, 686 (1985).

[22] S. Geller, *J. Chem. Phys.*, **33**, 676 (1960).

[23] M. Marezio e J. P. Remeika, *J. Chem. Phys.*, **46**, 1862 (1967).

[24] B. D. Liu, Y. Bando, C. C. Tang e F. F. Xu, *Appl. Phys. A* **80**, 1585 (2005)

[25] Haiying He, Roberto Orlando, Miguel A. Blanco e Ravindra Pandey *Phys. Rev. B* **74**, 195123 (2006).

[26] H. H. Tippins, *Phys. Rev.* **140**, A316 (1965).

Livros Grátis

(http://www.livrosgratis.com.br)

Milhares de Livros para Download:

Baixar livros de Administração
Baixar livros de Agronomia
Baixar livros de Arquitetura
Baixar livros de Artes
Baixar livros de Astronomia
Baixar livros de Biologia Geral
Baixar livros de Ciência da Computação
Baixar livros de Ciência da Informação
Baixar livros de Ciência Política
Baixar livros de Ciências da Saúde
Baixar livros de Comunicação
Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE
Baixar livros de Defesa civil
Baixar livros de Direito
Baixar livros de Direitos humanos
Baixar livros de Economia
Baixar livros de Economia Doméstica
Baixar livros de Educação
Baixar livros de Educação - Trânsito
Baixar livros de Educação Física
Baixar livros de Engenharia Aeroespacial
Baixar livros de Farmácia
Baixar livros de Filosofia
Baixar livros de Física
Baixar livros de Geociências
Baixar livros de Geografia
Baixar livros de História
Baixar livros de Línguas

Baixar livros de Literatura
Baixar livros de Literatura de Cordel
Baixar livros de Literatura Infantil
Baixar livros de Matemática
Baixar livros de Medicina
Baixar livros de Medicina Veterinária
Baixar livros de Meio Ambiente
Baixar livros de Meteorologia
Baixar Monografias e TCC
Baixar livros Multidisciplinar
Baixar livros de Música
Baixar livros de Psicologia
Baixar livros de Química
Baixar livros de Saúde Coletiva
Baixar livros de Serviço Social
Baixar livros de Sociologia
Baixar livros de Teologia
Baixar livros de Trabalho
Baixar livros de Turismo