

de Si. Calculamos, por minimização da energia total o parâmetro de rede cúbico de 5,429 Å do Si (ou um parâmetro de célula unitária hexagonal de 3,840 Å), valor bastante próximo comparado ao parâmetro experimental, 5,431 Å (3,841 Å considerando a célula unitária hexagonal) (OKADA; TOKUMARU, 1984).

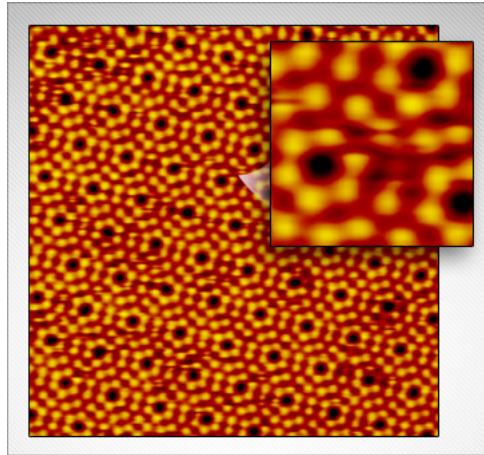


Figura 3.5: Imagem de STM da superfície de Si(111) reconstrução 7x7 extraída do sítio <http://rhk-tech.com>. Imagem cedida por Dr. Xue Kun e Prof. Xu Jian Bin - *The Chinese University of Hong Kong*

Construímos a supercélula da interface do Si(111) com 5 parâmetros de rede e da folha de ZnO com 6 parâmetros de rede, chamaremos aqui de (5x6) Si/ZnO. Esta configuração nos dá um *mismatch* de 1,7%. Esta estrutura apresenta uma superfície de Si(111) não é reconstruída, mantendo assim a periodicidade da célula 1x1. Também, simulamos a adsorção de mono e dupla camadas de ZnO em Si(111) (7x7), que é a superfície reconstruída mais estável para o Si(111) (GIESSIBL, 1995). Para essa célula, encontramos um *mismatch* de 3% em relação a folha hexagonal de 8x8 células unitárias da folha de ZnO. Esta configuração denominaremos (7x8)Si/ZnO.

Calculamos as energias de adsorção para mono e bi-camadas de ZnO adsorvidas tanto na superfície não-reconstruída Si(111)(5x5) quanto na reconstruída Si(111)(7x7), sendo ambas exotérmicas como visto na tabela 3.1.

Tabela 3.1: Energias de adsorção das folhas de ZnO nas superfícies de Si(111) em eV.

	Si(111)(5x5)	Si(111)(7x7)
mono-camada	-1,33	-0,47
bi-camada	-0,66	-0,29

Como mostra a fig. 3.6, algumas ligações entre átomos de Zn e O foram quebradas, formando fortes ligações com os átomos de Si da superfície. Não encontramos nenhum padrão de reconstrução na super-célula 5x6 de Si/ZnO, mas notamos que o oxigênio interage fortemente

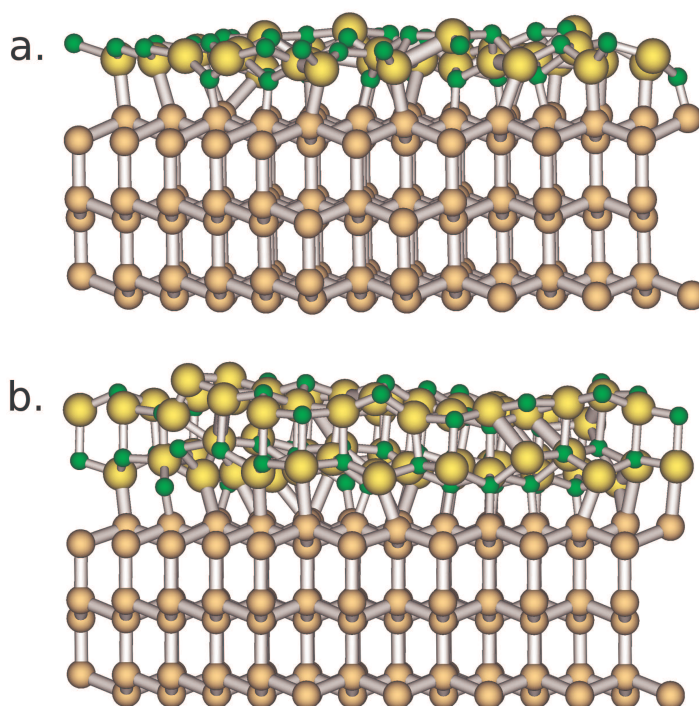


Figura 3.6: Configuração otimizada da monocamada (a) e bicamada (b) de ZnO-2D asorvida em superfície não-reconstruída (5x5) de Si(111).

com o silício, destruindo a periodicidade da folha de ZnO. Essa amorfização ocorrida na folha de ZnO confirma o porque é difícil crescer filmes de ZnO em superfícies de Si. Geralmente, utiliza-se camadas intermediárias de outros compostos entre os substratos de ZnO e Si (LEE; SON, 2012; WONG et al., 2012).

As folhas de ZnO adsorvidas na superfície reconstruída de Si(111)(7x7) são menos estáveis comparadas com as adsorvidas na superfície não-reconstruída (tab. 3.1). Entretanto as camadas atômicas do ZnO são menos afetadas pela presença do substrato de Si. São observadas pequenas relaxações do ZnO quando adsorvido na superfície reconstruída, como pode ser visto na Fig. 3.7. As mono e duplacamada de ZnO se apresentam planas, seguindo a conformação da superfície de Si. As reconstruções no interior da célula 7x7 de Si são praticamente mantidas após a adsorção da folha de ZnO.

Apenas pequenas deformações locais ocorrem, como pode ser observado na parte superior da Fig. 3.10 (b), onde átomos de Zn se ligam fortemente com átomos de Si, quebrando duas ligações Si-Si por célula unitária 7x7. Essa relaxação local não aniquila a periodicidade 7x7, e explica porque as camadas de ZnO permanecem bastante planas, como apresentadas na Fig. 3.10. Como visto na Figura 3.9, logo abaixo do nível de Fermi ocorre a interação entre estados 3p do Si (linha cheia preta) com estados 2p do oxigênio (linha cheia vermelha) entre 0 a -5 eV.