

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CENTRO DE CIÊNCIAS NATURAIS E EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

ESTUDO TEÓRICO DE NANOFITAS DE
GRAFENO DOPADAS COM Ni E Mn

TESE DE DOUTORADO

Vagner Alexandre Rigo

Santa Maria, RS, Brasil

2010

ESTUDO TEÓRICO DE NANOFITAS DE GRAFENO DOPADAS COM Ni E Mn

por

Vagner Alexandre Rigo

Tese apresentada ao Curso de Doutorado do Programa de Pós-Graduação em Física, Área de Concentração em Física da Matéria Condensada, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para a obtenção do grau de **Doutor em Física**.

Orientador: Paulo Cesar Piquini

Santa Maria, RS, Brasil

2010

**Universidade Federal de Santa Maria
Centro de Ciências Naturais e Exatas
Programa de Pós-Graduação em Física**

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Tese de Doutorado

**ESTUDO TEÓRICO DE NANOFITAS DE GRAFENO
DOPADAS COM Ni E Mn**

elaborada por

Vagner Alexandre Rigo

como requisito parcial para a obtenção do grau de

Doutor em Física

COMISSÃO EXAMINADORA

Paulo Cesar Piquini, Dr. (Presidente/Orientador - UFSM)

Adalberto Fazzio, Dr. (USP)

Caetano Rodrigues Miranda, Dr. (UFABC)

Luiz Fernando Schelp, Dr. (UFSM)

Naira Maria Balzaretto, Dr^a. (UFRGS)

Santa Maria, 16 de Julho de 2010.

Agradecimentos

Faço aqui um agradecimento as instituições e pessoas que formaram o suporte para a realização deste trabalho. Em especial à Universidade Federal de Santa Maria, na qual iniciei o curso de graduação em Física Bacharelado no ano de 2001, concluído em 2004. Ao Programa de Pós-Graduação em Física da mesma universidade, onde em 2005 ingressei no curso de Mestrado e onde também cursei este doutorado. Agradeço também ao Departamento de Física dos Materiais e Mecânica do Instituto de Física da USP, onde permaneci grande parte deste doutorado. Durante todos estes anos muitas pessoas contribuíram para minha evolução no entendimento da Física, onde o cumprimento das exigências do curso sempre se deu sobre o alicerce da vida prévia. Entre todos os fatores um sempre decisivo ao meu favor, a disciplina. Neste ponto agradeço a minha família, em especial ao Vando, a aia e o papa, e também ao vô e a vó.

Presto um agradecimento especial as pessoas que estiveram diretamente envolvidas neste trabalho, e que nele tiveram uma participação fundamental. São elas: o meu orientador, o professor Paulo Cesar Piquini, que esteve comigo desde a iniciação científica. O professor Adalberto Fazzio, pela co-orientação e pela receptividade durante todo o período que permaneci no grupo SAMPA. O professor Antônio José Roque da Silva, pela ajuda prestada, que sempre foi precisa e primordial para o trabalho. O professor Roberto Hiroki Miwa, pela grande dedicação empenhada em todas as fases do desenvolvimento do trabalho.

Agradeço também, ao professor Celso Arami Marques da Silva por sua atenção aos mínimos detalhes, sempre que solicitei. Ao professor e coordenador do curso de Pós-Graduação em Física Rogério José Baierle.

Agradeço também à secretária do Programa de Pós-Graduação em Física da UFSM, Saionara Machado Dutra, pelo auxílio prestado estes anos todos. Agradeço da mesma forma à Marisa Fernandes da Silva, secretária do grupo SAMPA. Agradeço de forma especial aos colegas e amigos do grupo Leelmat e do SAMPA, com os quais sempre troquei idéias e experiências e sempre estiveram prontos para ajudar.

Gostaria de prestar meu agradecimento para todas as instituições do estado bra-

sileiro envolvidas no desenvolvimento deste trabalho e destacar em especial as seguintes: O Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Santa Maria, bem como à própria UFSM. O grupo de Estrutura Eletrônica dos Materiais, Leelmat, e ao grupo Simulação Aplicada a Materiais: Propriedades Atomísticas, SAMPA. Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, CNPQ, pelo financiamento. À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, CAPES, pela ajuda financeira. Ao Centro Nacional de Processamento de Alto Desempenho, CENAPAD-SP, e ao Centro Nacional de Supercomputação, CESUP, pelo suporte computacional.

Ovos de Colombo existem aos milhares; os Colombos, porém, são mais difíceis de encontrar.

Durante a defesa.

RESUMO

Tese de Doutorado
Programa de Pós Graduação em Física
Universidade Federal de Santa Maria

ESTUDO TEÓRICO DE NANOFITAS DE GRAFENO DOPADAS COM Ni E Mn

AUTOR: VAGNER ALEXANDRE RIGO

ORIENTADOR: PAULO CESAR PIQUINI

Santa Maria, 16 de Julho de 2010.

Apresentamos neste trabalho os resultados do estudo sistemático da estabilidade energética e das propriedades estruturais, magnéticas e eletrônicas de nanofitas de grafeno (*GNR*) dopadas com Ni (Ni/*GNR*) e Mn (Mn/*GNR*), utilizando cálculos *ab initio*, realizados por meio da teoria do funcional da densidade (*DFT*). Também avaliamos as propriedades de transporte eletrônico dos sistemas por meio da metodologia de funções de Green fora do equilíbrio (*NEGF*), associadas a *DFT*. As propriedades eletrônicas, energéticas e magnéticas de monocamadas de Si, assim como de nanofitas de Si saturadas com H foram também estudadas.

Avaliamos as configurações do átomo de Ni adsorvido e substitucional nas *GNRs* com bordas em formato *zigzag*. Nós obtivemos que os átomos de Ni adsorvem sobre as bordas da *GNR*, com uma diferença energética de aproximadamente 0.3 eV, quando comparadas com a adsorção no meio da nanofita. Os momentos magnéticos sobre os átomos de carbono da borda da nanofita se alteram pela presença do átomo de Ni, decrescendo rapidamente à medida que se aproximam do sítio do Ni e recuperando os valores da nanofita pura a 9 Å do átomo de Ni. Nós obtivemos estados *d* do Ni dentro de uma janela de energia de 1 eV acima e abaixo da energia de Fermi, os quais dão origem a um transporte de carga dependente do *spin*. Quando dois átomos de Ni são adsorvidos em bordas diferentes, a configuração com acoplamento antiferromagnético entre os átomos de Ni é mais estável. O Ni substitucional na borda da nanofita é previsto como o sítio energeticamente mais favorável. Neste caso também obtivemos um transporte de carga dependente do *spin*, o que sugere a possibilidade de construção de dispositivos de filtro de *spin* baseados em *GNRs* com átomos de Ni adsorvidos ou substitucionais.

Estudamos ainda a dopagem da *GNR* com Mn, onde foram consideradas as nanofitas com bordas *zigzag* e *armchair*. Em todas as nanofitas avaliadas, o Mn atômico apresenta

maior estabilidade energética nos sítios junto à borda destas nanofitas. O mesmo se dá para as configurações com o Mn substitucional na nanofita. Para os dímeros de Mn adsorvidos sobre as nanofitas de carbono, nossos resultados revelam que existe uma preferência energética para os dímeros sobre sítios ao longo da borda das nanofitas. Nas configurações mais estáveis, os dímeros de Mn apresentam uma redução na distância de equilíbrio quando comparados ao Mn_2 isolado. Para as nanofitas *zigzag* o estado da magnetização do dímero de Mn não é afetada pelo estado ferro-F ou ferro-A do substrato. Para ambas as configurações, o dímero de Mn na configuração antiferromagnética (AF) é o mais estável. As configurações dímero/nanofita: Mn_2 /ferro-A e as Mn_2 /ferro-F, apresentam propriedades eletrônicas distintas, sendo a primeira semicondutora (mantendo a característica eletrônica da nanofita ferro-A não dopada), enquanto a última resulta semi-metálica. Estas propriedades eletrônicas apontam para duas consequências interessantes (i) o uso destes sistemas como nanomemórias, com um processo de leitura por meio da medida da corrente eletrônica através das nanofitas, e (ii) a obtenção de uma corrente com polarização de *spin* ao longo dos sistemas Mn_2 /nanofitas, através do controle da magnetização dos dímeros de Mn.

Mostramos ainda que a monocamada e as nanofitas de Si passivadas com H, tipo diamante, são semicondutoras e apresentam uma reduzida energia de formação. De modo semelhante ao grafeno, a monocamada de Si não passivada planar e corrugada, apresenta dispersão linear dos níveis π/π^* que cruzam a energia de Fermi. A nanofita *zigzag* é obtida com os mesmos estados magnéticos da nanofita de grafeno correspondente.

Palavras-chave: dft; nanofita; grafeno; metais de transição.

ABSTRACT

Doctorate (Doctoral) Thesis
Programa de Pós Graduação em Física
Universidade Federal de Santa Maria

TEORICAL STUDY OF Ni AND Mn DOPED GRAPHENE NANORIBBONS

AUTHOR: VAGNER ALEXANDRE RIGO

ADVISER: PAULO CESAR PIQUINI

Santa Maria, July 16th 2010.

In this work we present the results of a systematic study of the stability, and the electronic, structural and magnetic properties of graphene nanoribbons doped with Ni (Ni/GNR) and Mn (Mn/GNR), through ab initio density functional theory (DFT) calculations. Further, we analyse the electronic transport properties through the non-equilibrium Greens functions formalism (NEGF) coupled with DFT. The electronics and energetics of Si graphene-like monolayers and nanoribbons have also been studied.

We determined the possible configurations of a Ni atom both adsorbed and substitutional in GNRs with zigzag edges. We show that the Ni atoms adsorb on the edges of the GNRs. This configuration is seen to be 0.3 eV lower in energy than the adsorption at the middle of the GNR. The magnetic moments at the carbon atoms change due to the presence of the Ni, decreasing rapidly as the distance of the Ni atom decrease, recovering the value of the ideal GNR at 9 Å from the Ni atom. We obtained Ni *d*-levels inside a 1.0 eV energy window around the Fermi energy, leading to spin-dependent charge transport in the Ni/GNR. For the case of two Ni atoms adsorbed at the different edges of the GNR's, the antiferromagnetic coupling between both Ni atoms is energetically favored. For the case of the substitutional Ni atom, the edge position is also the energetically favored. It gives place to a spin-dependent charge transport, and suggest the use of these materials for spintronic devices.

For the Mn doping in zigzag and armchair nanoribbons, it is shown that the edge sites are the energetically favorable for adsorbed and substitutional Mn atoms. For the adsorbed Mn dimers, our calculations show that the sites along the border of the GNRs are the most stable ones. The distance between two Mn atoms of the adsorbed Mn₂ is shorter than that for the isolated Mn₂ molecule. For the zigzag nanoribbons, the magnetic moment of the Mn₂ is not

affected by magnetic state of the substrate, with the ground state being antiferromagnetic. The dimer/GNR configurations, $\text{Mn}_2/\text{ferro-A}$ and $\text{Mn}_2/\text{ferro-F}$, show different electronic properties. The $\text{Mn}_2/\text{ferro-A}$ is seen to be semiconductor, while the $\text{Mn}_2/\text{ferro-F}$ is semi-metalllic. These properties point to two interesting consequences: (i) the use of these systems as nanomemories, with the reading process made by measure of the electronic current through the nanoribbons and (ii) a spin-polarized current through the Mn_2/GNR , with the control of the magnetization of the dimers.

Finally, we show that H-passivate diamond-like Si monolayer and nanoribbons are semiconducting with low formation energies. Similarly to graphene, the non-H passivated Si monolayers, both planar and buckled, present linear dispersion of the π/π^* levels that cross at the Fermi energy.

Key-words: dft; nanoribbon; graphene; transition metals.

Lista de Figuras

1.1	<i>Esboço esquemático de um MOSFET (transistor de efeito de campo na forma metal óxido semiconductor). Pela aplicação de um campo elétrico no terminal da Porta, obtemos uma corrente elétrica através do Canal, entre os terminais de Dreno e da Fonte. Figura obtida da referência [4].</i>	29
1.2	<i>Imagem via microscopia de força atômica de uma folha de grafeno obtida pela referência [6]. A barra de escala mede 1 μm.</i>	30
1.3	<i>(a) Imagem de um chip construído com grafeno. O dispositivo está anexado a um polímero transparente e o conjunto é flexível e translúcido. Esta imagem foi obtida da referência [26]. (b) Painel de toque flexível, constituído por grafeno e um polímero base. Imagem obtida da referência [27].</i>	32
1.4	<i>Circuito construído a partir do grafeno, onde o grafeno foi obtido pela técnica de aquecimento do cristal de SiC. A figura foi obtida da referência [31].</i>	33
1.5	<i>Imagem de uma nanofibra de carbono (CNF) obtida com microscopia eletrônica de transmissão (TEM). Pode-se observar diversas partículas de Ni remanescentes do processo de catálise, sobre a estrutura. Esta imagem foi obtida da referência [43]. A barra de escala mede 200 nm.</i>	35
2.1	<i>Pseudofunção de onda radial R^{PP} e função de onda radial R^{AE}, para o orbital $4s$ do átomo de Mn. r_{cl} representa o raio de corte para R^{PP} para $l = s$ (vide texto).</i>	49
3.1	<i>Parte dos elétrons incidentes Inc é refletida R e outra é transmitida T pela barreira.</i>	61
3.2	<i>Representação do sistema usado para obter as propriedades de transporte de nanoestruturas. A região M, onde existe o espalhamento de elétrons é ligada a dois eletrodos L e R. Duas partes de acoplamento ligam os eletrodos à região central de M, em verde</i>	64

3.3	<i>Esboço das PLs da região de espalhamento M. As PLs do sistema estão enumeradas de 1 até 9. O alcance finito dos orbitais localizados faz com que apenas as PLs vizinhas tenham interação direta.</i>	65
3.4	<i>Representação esquemática da nomenclatura de função de Green avançada (sobrescrito a) e retardada (sobrescrito r) para a região de espalhamento M. As funções retardadas (r) vão dos eletrodos para a molécula, e as funções avançadas (a) vão da molécula para os eletrodos.</i>	68
3.5	<i>Contorno complexo usado para resolver a equação (3.57). Referente à parte do equilíbrio da densidade de carga eletrônica. Este exemplo foi calculado para os eletrodos que foram usados para obter as propriedades de transporte de uma nanofita de carbono dopada com Ni. O contorno é constituído por três pólos abaixo do zero em y, onde está a energia de Fermi do sistema. O contorno tem prosseguimento com a curva L, onde foram usados oito pontos para sua descrição. Na curva C existem trinta pontos, que fecham o contorno de forma satisfatória com 41 pontos no total. EB é a energia abaixo da energia da última banda de valência do sistema.</i>	73
4.1	<i>Densidade de estados parcial (PDOS) de um átomo de Carbono isolado. Em (a) mostramos os orbitais $2s^\uparrow$ e $2s^\downarrow$ e em (b) os orbitais $2p^\uparrow$ e $2p^\downarrow$. O zero de energia foi tomado como aquele do HOMO.</i>	78
4.2	<i>Esboço do diagrama de energia para as diferentes hibridizações do átomo de carbono. (a) níveis de valência para o átomo, (b) hibridização sp^3, (c) hibridização sp^2 e (d) hibridização sp.</i>	78
4.3	<i>Estrutura atômica do diamante. A região delimitada pelas linhas pontilhadas, representam uma célula unitária cubica de oito átomos. A distância C-C é de 1.56 Å.</i>	79
4.4	<i>Estrutura atômica do grafite. A região delimitada pelas linhas pontilhadas, representam uma célula unitária mínima para o grafite.</i>	79
4.5	<i>Estrutura atômica de uma linha de átomos de carbono. A região delimitada pelas linhas pontilhadas, representam uma célula unitária mínima para o sistema. . . .</i>	80
4.6	<i>Imagem de microscopia de tunelamento por varredura (STM) de uma amostra de grafeno sobre óxido de silício SiO_2. A barra de escala é de 2 nm e a distância aproximada entre os picos da folha de grafeno (pontos claros na imagem) é de 2.5 nm. A existência de picos e vales na folha de grafeno é creditada a flutuações térmicas. A figura foi obtida da referência [87].</i>	81

4.7	<i>Imagem da estrutura atômica de uma folha de grafeno com 12 mil átomos. Esta estrutura foi obtida por nós através de simulação computacional de Monte Carlo com a amostragem de Metrópolis, partindo de uma folha totalmente lisa. A simulação transcorreu-se com um total de 20 mil passos de Monte Carlo. A distância entre os picos na membrana (~ 2 nm) se aproxima do resultado experimental de 2.2 nm mostrado na figura 4.6.</i>	82
4.8	<i>(a) Representação do grafeno no espaço real. A região dentro dos vetores \mathbf{a}_1 e \mathbf{a}_2 é a célula unitária mínima que contém os átomos A e B. (b) Representação do grafeno no espaço recíproco. A região dentro dos vetores \mathbf{b}_1 e \mathbf{b}_2 é a primeira Zona de Brillouin, onde são mostrados alguns dos seus pontos de alta simetria (Γ, M e K).</i>	83
4.9	<i>Espectro de bandas de energia para a célula unitária mínima do grafeno na direção $\Gamma \rightarrow M \rightarrow K \rightarrow \Gamma$. As bandas π^* e π estão indicadas.</i>	84
4.10	<i>Vista superior (a) e lateral (b) de uma bicamada de grafeno.</i>	86
4.11	<i>Estrutura de bandas para uma bicamada de grafeno. Em (a) temos a bicamada não perturbada. Na seqüência um campo elétrico uniforme transversal à bicamada é aplicado. Em (b) o campo é de $1.7V/\text{Å}$, em (c) $5.1V/\text{Å}$, e em (d) $10.2V/\text{Å}$.</i>	87
4.12	<i>Estrutura de bandas para uma bicamada de grafeno visto como ampliação da figura 4.11. Em (a) temos a estrutura para a bicamada não perturbada. Na seqüência um campo elétrico uniforme transversal à bicamada é aplicado. Em (b) o campo é de $1.7V/\text{Å}$, em (c) $5.1V/\text{Å}$, e em (d) $10.2V/\text{Å}$.</i>	87
4.13	<i>Em (a) temos uma imagem de STM de uma amostra de grafite de $5 \times 5 \mu\text{m}$. Em (b) temos a mesma imagem de (a), submetida ao processo de transformada de Fourier, e transformada para o espaço real, usando somente as freqüências principais. Em (c) temos a transformada de Fourier de (a), que retransformada, usando apenas os pontos principais, nos fornece a imagem (b). Este processo elimina os ruídos da imagem.</i>	88
4.14	<i>Em (a) temos uma imagem de STM de uma amostra de grafite. Em (b) temos a seção da corrente pela distância na amostra, da marca indicada em (a).</i>	89
4.15	<i>Em (a) a linha tracejada indica a região onde o grafeno é cortado para obter uma nanofita zigzag. Em (b) temos a nanofita zigzag saturada por átomos de H nas ligações pendentes na borda, tendo indicado o orbital p_z. Em (c) temos a indicação do corte do grafeno para obter uma borda armchair. Em (d) indicamos os orbitais p_z da borda, que formam uma ligação π entre os carbonos da borda.</i>	90

4.16	<i>Folha de grafeno com uma célula básica, esboçada em cinza escuro, e suas repetições periódicas em cinza claro. a e b são os vetores primitivos da rede, sendo T o vetor translação da fita com θ o ângulo entre T e a célula básica da fita. Figura da referência [16].</i>	92
4.17	<i>Estruturas de bandas da fita (5,0) não polarizada (a), Ferro-F (b) e Ferro-A (c), com três células unitárias em comprimento.</i>	94
4.18	<i>Densidade de estados (DOS) da fita (5,0) com polarização Ferro-A (a) e Ferro-F (b).</i>	94
4.19	<i>Valor do gap de energia para nanofitas Ferro-A.</i>	95
4.20	<i>Diferença da densidade de carga de valência $\uparrow - \downarrow$, para fitas (5,0). Em (a) temos a fita Ferro-F e em (b) a fita Ferro-A. Nos dois casos a cor vermelha indica $\sigma \uparrow$ e a cor azul $\sigma \downarrow$, para isosuperfície de $\pm 0.0015 \text{ V/\AA}^3$.</i>	95
4.21	<i>Momento magnético local sobre o carbono da borda, para fitas (3,0), (5,0) e (7,0), nas orientações de spin Ferro-A e Ferro-F.</i>	96
4.22	<i>Diferença λ entre os modulos do momento magnético local da Fita Ferro-F $\mu_{\text{Ferro-F}}$ e a fita Ferro-A $\mu_{\text{Ferro-A}}$, sobre os átomos de carbono da seção transversal da fita (5,0). .e. $\lambda = \mu_{\text{Ferro-A}} - \mu_{\text{Ferro-F}}$. Os maiores valores de λ ocorrem no interior da fita.</i>	97
4.23	<i>Imagens de STM de uma nanofita de carbono com borda armchair (a), e zigzag (b). A borda armchair apresenta pontos claros, indicando estados localizados, que se credita a impurezas (como O), ou defeitos. A borda zigzag é mais clara devido à ocorrência de estados p_z localizados na borda. Nota-se que a borda armchair é mais contínua e livre de defeitos, se comparada a borda zigzag [17].</i>	97
4.24	<i>Geometria de uma nanofita armchair. Os átomos de C podem ser vistos em cinza e os átomos de H em branco. A linha tracejada delimita uma célula unitária mínima da fita em comprimento.</i>	98
4.25	<i>Energia em função do comprimento z na direção periódica, de uma célula mínima da nanofita de grafeno (8,1), com bordas saturadas por hidrogênios nas ligações σ pendentes. A curva é representativa de um ajuste quadrático.</i>	99
4.26	<i>Bandas de energia para a nanofita armchair definida pela célula unitária da figura 4.24.</i>	99
5.1	<i>Nanofita (5,0) com bordas saturadas com hidrogênio. A fita tem três células unitárias em comprimento e os sítios onde foi adsorvido um átomo de Ni estão indicados.</i>	103

5.2	<i>Geometrias de equilíbrio para os sítios de adsorção do Ni na nanofita (5,0) e no grafeno. As distâncias atômicas estão em Å.</i>	105
5.3	<i>Cortes em z na densidade de carga total ($\rho = \rho \uparrow + \rho \downarrow$) para o átomo de Ni adsorvido na nanofita (5,0) Ferro-F em AtopSE (a) e HoleE (b).</i>	106
5.4	<i>Densidade de estados projetada (PDOS) do átomo de Ni livre. O átomo exibe a configuração de valência $3d^8, 4s^2$.</i>	107
5.5	<i>Densidade de estados projetada (PDOS) do átomo de C livre. O átomo exibe a configuração de valência $4s^2, 4p^2$.</i>	107
5.6	<i>Densidade de estados projetada (PDOS) no átomo de Ni, para os sítios próximos à borda, AtopE em (a), AtopSE em (b) e HoleE em (c). A linha pontilhada em zero indica o nível de Fermi.</i>	109
5.7	<i>Diferença entre as densidades de carga de valência $\sigma = \rho \uparrow - \rho \downarrow$, para nanofitas (5,0) com três células unitárias em comprimento. A nanofita pura no estado Ferro-F encontra-se em (a) e o Ferro-A em (b), seguindo as fitas com Ni adsorvido em AtopE na configuração Ferro-A (c) (Ferro-F é instável e converge para Ferro-A), AtopSE Ferro-F (d) e Ferro-A (e), HoleE Ferro-F em (f) e Ferro-A (g), HoleSE Ferro-F em (h) e Ferro-A em (i) e finalmente a geometria HoleC Ferro-F em (j) e Ferro-A em (k). Todas as figuras são apresentadas com iso-superfícies de $\pm 0.00015V/\text{Å}^3$, positivas na parte vermelha e negativa quando é apresentada em azul.</i>	113
5.8	<i>Momento magnético local dos átomos de carbono transversais da fita Ferro-F. A linha tracejada corresponde à fita pura e a linha cheia a fita com um átomo de Ni adsorvido em AtopSE.</i>	114
5.9	<i>Momento magnético local dos átomos de carbono ao longo da borda e da sub-borda da fita pura (linha tracejada) e da fita com Ni adsorvido em AtopSE (linha cheia). As fitas estão na configuração de spin Ferro-F.</i>	114
5.10	<i>Estruturas de bandas das fitas Ferro-A e Ferro-F, da fita pura e com um átomo de Ni adsorvido nas geometrias AtopSE, HoleE e AtopE. As linhas cheias vermelhas correspondem às bandas \uparrow e as linhas pretas tracejadas às bandas de spin \downarrow. . . .</i>	116
5.11	<i>Geometria usada para cálculo da transmitância eletrônica para a geometria ATopSE.</i>	117
5.12	<i>Transmitância eletrônica para as geometrias ATopSE, HoleE e AtopE. Em cada caso a linha vermelha cheia (com triângulos indicando os pontos) representa a transmitância do canal $\sigma \uparrow$ e a linha preta tracejada (com círculos) representa a transmitância do canal de $\sigma \downarrow$.</i>	118

5.13	<i>Densidade de estados total (DOS) para a região central de M, como mostrado na figura 5.11, para o átomo do Ni nas geometrias AtopSE (a), HoleE (b) e AtopE (c). Densidade de estados projetada (PDOS): No átomo de Ni, para esta na geometria AtopSE (d), HoleE (e) e AtopE (f). Nos átomos de carbono da região central de M, da figura 5.11, da borda onde o Ni foi adsorvido (C's in Ni edge), nas geometrias AtopSE (g), HoleE (h) e AtopE (i). Nos átomos de carbono da região central de M, da figura 5.11, da borda oposta a qual o Ni foi adsorvido (C's in opposite edge), nas geometrias AtopSE (j), HoleE (k) e AtopE (l).</i>	119
5.14	<i>Corrente (I), para cada componente de spin, em função da energia para o átomo de Ni adsorvido sobre a geometria ATopSE. A linha vermelha representa o canal de spin σ^\uparrow e a linha preta o canal de spin σ^\downarrow.</i>	120
5.15	<i>Geometria da adsorção de dois átomos de Ni sobre a fita (5,0). Em (a) temos a geometria AtopSE–AtopSE, em (b) a AtopSE–AtopE e em (c) é apresentada a estrutura para o dímero de Ni adsorvido sobre uma das bordas da fita.</i>	121
5.16	<i>Diagrama de spin para as duas geometrias com dois Ni adsorvidos sobre bordas opostas da nanofita (5,0) Ferro–A. Em (a) a geometria AtopSE–AtopSE e em (b) a geometria AtopSE–AtopE.</i>	122
5.17	<i>Diferença da densidade de carga de valência $\sigma = \rho^\uparrow - \rho^\downarrow$, para nanofitas (5,0) com nove células unitárias em comprimento. Configuração Ferro–F em (a) e Ferro–A em (b). As isosuperfícies são de $\pm 0.001V/\text{Å}^3$.</i>	123
5.18	<i>Diferença da densidade de carga de valência $\sigma = \rho^\uparrow - \rho^\downarrow$ para nanofitas (5,0) de nove células unitárias em comprimento. Átomos de Ni estão adsorvidos em AtopE e AtopSE (AtopE–AtopSE), em bordas opostas. Na configuração Ferro–F em (a) e Ferro–A em (b). A isosuperfície é de $\pm 0.00015V/\text{Å}^3$, negativas as azuis e positivas as vermelhas.</i>	123
5.19	<i>Transmitância eletrônica através de uma nanofita de carbono (5,0) com dois átomos de Ni adsorvidos nas geometrias ATopSE nas duas bordas. Em cada caso a linha vermelha cheia (com triângulos indicando os pontos) representa a o canal T^\uparrow e a linha preta tracejada (com círculos) representa o canal T^\downarrow.</i>	124
5.20	<i>Geometrias avaliadas na referência [50] para o átomo de Ni substitucional no grafeno.</i>	126
5.21	<i>Geometrias para o átomo de Ni substitucional na nanofita (5,0) com nove células em comprimento. Os sítios são nomeados como: Center (a), 2C (b), Edge–H (c), Edge–H2 (d) e Saturação em (e). As distâncias de ligação mostradas estão em Å.</i>	127

5.22	<i>Coeficiente de transmitância eletrônica para uma nanofita de carbono (5,0) dopada com um átomo de Ni substitucional na borda, ligado a um átomo de hidrogênio (a) (Edge-H) e com dois átomos de hidrogênio (b) (Edge-H2).</i>	130
6.1	<i>Nanofita (3,0) com bordas saturadas com hidrogênio. A nanofita possui doze células unitárias em comprimento (quatro mostradas na figura) e os sítios onde foi adsorvido um átomo de Mn estão indicados.</i>	132
6.2	<i>Detalhe da geometria da fita (3,0), com bordas saturadas com hidrogênio, tendo um átomo de Mn adsorvido no sítio de maior estabilidade (TopSubE). As distâncias de ligação mostradas estão em unidades de Å.</i>	134
6.3	<i>Densidade de estados total (DOS) e densidade de estados projetada (PDOS), para os orbitais 4s, 4p e 3d, do átomo de Mn isolado. O átomo exibe a configuração de valência 3d⁵, 4s² e as escalas adotadas são tais que possibilitam uma melhor visualização.</i>	134
6.4	<i>Bandas de energia para a nanofita de carbono (3,0), (a) não dopada e com polarização de borda ferro-F, (b) ferro-F, com Mn adsorvido em TopSubE, (c) não dopada e com polarização de borda ferro-A, (d) ferro-A, com átomo de Mn adsorvido em TopSubE. Bandas ao longo da direção $\Gamma \rightarrow K$.</i>	135
6.5	<i>Densidade de Estados (DOS) e Densidade de Estados Projetada (PDOS) no átomo de Mn (linha com preenchimento laranja), para nanofitas (a) ferro-F não dopada, (b) ferro-F com Mn adsorvido em TopSubE, (c) ferro-A não dopada e (d) ferro-A com Mn adsorvido em TopSubE. O nível de Fermi está em zero.</i>	136
6.6	<i>Diagrama de $\sigma(\vec{r})$ (diferença entre cargas de valência $\sigma(\vec{r}) = \rho^\uparrow(\vec{r}) - \rho^\downarrow(\vec{r})$) para a nanofita ferro-F com Mn adsorvido em TopSubE, em vista superior (a) e inferior (b) com relação ao Mn depositado sobre a nanofita. A isosuperfície mostrada representa a densidade de carga de 0.0005 elétrons/bohr³, onde a cor amarela indica valores positivos e preto valores negativos.</i>	137
6.7	<i>Geometria usada para obter as funções probabilidade de transmissão $T(E)$, da nanofita ferro-F com o átomo de Mn adsorvido em TopSubE. O sistema é composto pela região central, que contém o centro espalhador (Mn), mostrada em cinza claro, também temos as regiões de acoplamento aos eletrodos, mostradas em preto e por fim os eletrodos, nos extremos do sistema.</i>	138
6.8	<i>Funções probabilidade de transmissão (T) em função da energia, para canal de $spin^\uparrow$ (T^\uparrow) e canal de $spin^\downarrow$ (T^\downarrow), para uma nanofita ferro-F com um átomo de Mn adsorvido em TopSubE. O nível de Fermi está em zero.</i>	139

6.9	<i>Em (a) apresentamos os sítios de adsorção do átomo de Mn sobre a nanofita de grafeno (8,1), com as ligações σ pendentes nas bordas saturadas com hidrogênio. A célula unitária periódica da nanofita possui cinco células da nanofita de grafeno, na direção de crescimento z, conforme visto em (b).</i>	140
6.10	<i>Detalhe da geometria para o átomo de Mn adsorvido sobre a nanofita de grafeno (8,1), no sítio bE mostrado na figura 6.9. As distâncias mostradas estão em Å.</i>	141
6.11	<i>Densidade de estados para a nanofita (8,1) não dopada (a) e para a nanofita com um átomo de Mn adsorvido em bE (b), onde também apresentamos a densidade de estados projetada no átomo de Mn em laranja (linha com preenchimento, indicadas as contribuições orbitais do Mn). O nível de Fermi está em zero.</i>	142
6.12	<i>Figura indicativa dos sítios de substituição do átomo Mn na nanofita armchair (4,1) saturada por átomos de hidrogênio nas ligações pendentes das bordas.</i>	143
6.13	<i>Diagrama de densidade de spin $\sigma(\vec{r})$, para a nanofita armchair (8,1), com um átomo de Mn no sítio de mais baixa energia; adsorvido no sítio bE (a), e substitucional no sítio E (b) e (c). A configuração (b) possui um átomo de H ligado ao Mn, enquanto (c) não apresenta este hidrogênio. As isosuperfícies representam densidades de carga de 0.0005 elétrons/bohr³, sendo valores positivos em amarelo e negativos em preto.</i>	146
6.14	<i>Diagrama de cortes na densidade de carga total $\rho(\vec{r}) = \rho^\uparrow(\vec{r}) + \rho^\downarrow(\vec{r})$, para a nanofita armchair (8,1), com um átomo de Mn no sítio de mais baixa energia; adsorvido no sítio bE (a), e substitucional no sítio E (b).</i>	147
6.15	<i>Diagrama de densidade de spin para a nanofita armchair (8,1), com dois átomos de Mn substitucionais em sítios E localizados em bordas opostas, em sítios equivalentes (a) e não equivalentes (b) da rede do grafeno.</i>	148
6.16	<i>Bandas de energia $\Gamma \rightarrow M$ para nanofita armchair (8,1), com dois átomos de Mn substitucionais em sítios E localizados em bordas opostas, em sítios equivalentes (a) e não equivalentes (b) da rede do grafeno que compõem a nanofita.</i>	149
6.17	<i>Diagrama qualitativo de energia versus distância de ligação do Mn₂ na configuração de spin antiferromagnética (AF) (linha azul com símbolos quadrados) e ferromagnética (FM) (linha vermelha com símbolos circulares), para duas aproximações distintas do termo de troca e correlação (a) LDA e (b) GGA.</i>	151

6.18	<i>Energia versus distância de ligação do Mn_2 na configuração de spin antiferromagnética, AF, (linha azul com símbolos quadrados) e ferromagnética, FM, (linha vermelha com símbolos circulares). A região em torno do mínimo de energia aparece em inset na figura, para melhor visualização.</i>	152
6.19	<i>Diagrama esquemático dos níveis da molécula de Mn_2. São mostrados os níveis $4s$ e $3d$, para as configurações antiferromagnética (a) e ferromagnética (b). . . .</i>	153
6.20	<i>Densidade de estados projetada nos orbitais $4s$, $4p$ e $3d$, em cada um dos átomos de Mn do dímero (Mn_1 e Mn_2) no estado FM, para 2.6 \AA de distância interatômica. A linha pontilhada mostra a integral da PDOS, que no nível de Fermi (em zero) representa a ocupação eletrônica para cada caso.</i>	153
6.21	<i>Densidade de estados projetada nos orbitais $4s$, $4p$ e $3d$, em cada um dos átomos de Mn do dímero (Mn_1 e Mn_2) com polarização FM, para 3.2 \AA de distância interatômica. A linha pontilhada mostra a integral da PDOS, que no nível de Fermi (zero) nos fornece a ocupação eletrônica para cada PDOS.</i>	154
6.22	<i>Energia versus distância de ligação do Mn_2^{FM}. A energia é tomada como diferença com o estado fundamental. São apresentadas as curvas para os processo (i), (ii) e (iii) (veja o texto).</i>	156
6.23	<i>Energia versus distância de ligação do Mn_2^+ nas configurações ferromagnética (FM) e antiferromagnética (AF). A energia é tomada como diferença com o estado fundamental.</i>	157
6.24	<i>Geometrias de equilíbrio para o Mn_2 adsorvido sobre sítios bE, de uma nanofita zigzag (3,0) com polarização de spin nas bordas (a) ferro-A e (b) ferro-F. Em vermelho (azul) estão indicadas as distâncias de ligação em Å, para as configurações de spin FM(AF) do Mn_2, respectivamente.</i>	158
6.25	<i>Diagrama representativo do deslocamento da distância de ligação Mn-Mn do dímero sobre as nanofitas zigzags avaliadas.</i>	161
6.26	<i>Energia total do Mn_2 adsorvido na fita zigzag, com relação á variações na distância de ligação Mn-Mn do Mn_2. As energias são tomadas como diferença com o estado fundamental no equilíbrio. São mostradas as configurações (a) Mn_2^{FM}/ferro-F, (b) Mn_2^{FM}/ferro-A, (c) Mn_2^{AF}/ferro-F e (d) Mn_2^{AF}/ferro-A.</i>	162
6.27	<i>Gráficos de densidade de spin $\sigma(\vec{r})$ para as configurações Mn_2/nanofita (3,0); (a) Mn_2^{FM}/ferro-F, (b) Mn_2^{FM}/ferro-A, (c) Mn_2^{AF}/ferro-F e (d) Mn_2^{AF}/ferro-A. Estão representadas isosuperfícies de $0.0005 \text{ elétrons/borh}^3$, sendo valores positivos em cinza e negativos em azul.</i>	163

6.28	Gráfico de densidade de spin $\sigma(\vec{r})$ para a nanofita (3,0) com o Mn_2^{AF} adsorvido. Estão representadas isosuperfícies de 0.0005 elétrons/bohr ³ , sendo valores positivos em cinza e negativos em azul.	164
6.29	Bandas de energia para as nanofitas de carbono (3,0) não dopadas (a) com polarização ferro-A e (d) com polarização ferro-F. E para as nanofitas dopadas com Mn_2 (b) Mn_2^{AF} /ferro-A, (c) Mn_2^{FM} /ferro-A, (e) Mn_2^{AF} /ferro-F e (f) Mn_2^{FM} /ferro-F. As bandas em vermelho (linha contínua) representam estados de spin [↑] e as bandas em azul (linha tracejada) representam estados de spin [↓]	165
6.30	Geometrias das nanofitas com separação Mn_2-Mn_2 de $z = 12.48 \text{ \AA}$ acima e $z = 32.44 \text{ \AA}$ abaixo. A linha pontilhada indica a existência das nanofitas de z intermediário.	167
6.31	Energia de adsorção (E^{ads}/Mn) do dímero de Mn adsorvido na nanofita carbono (3,0) Mn_2^{AF} /ferro-A, em função da distância de separação Mn_2-Mn_2 (z) em \AA . A linha tracejada serve de guia aos olhos.	168
6.32	Parcelas da energia cinética ($k.$) e da energia de troca e correlação ($x.-c.$), da energia de adsorção (E^{ads}/Mn_2) do dímero de Mn adsorvido na nanofita grafeno (3,0) na configuração Mn_2^{AF} /ferro-A, em função da distância de separação periódica Mn_2-Mn_2 (z) em \AA . A linha tracejada serve de guia aos olhos.	169
6.33	Geometria de equilíbrio para o Mn_2 adsorvido sobre uma nanofita armchair (8,1). Em vermelho (azul) estão indicadas as distâncias de ligação em \AA , para as configurações de spin FM(AF) do Mn_2	170
6.34	Gráficos de polarização de spin $\sigma(\vec{r})$ para nanofitas armchair com Mn_2 adsorvido na borda, nas configurações de spin (a) Mn_2^{FM} e (b) Mn_2^{AF} . Estão representadas isosuperfícies de 0.0005 elétrons/bohr ³ , sendo valores positivos em amarelo e negativos em preto.	173
6.35	Bandas de energia para nanofitas de grafeno com bordas em formato armchair (a) não dopada, e com um dímero de Mn adsorvido na borda (sítio mais estável) com polarização (b) Mn_2^{FM} e (c) Mn_2^{AF}	174
6.36	Geometria da nanofita armchair com Mn_2 adsorvido junto à borda, no sítio de maior estabilidade, com seta representativa da direção e sentido do campo elétrico aplicado ao sistema.	174

6.37	<i>Bandas de energia na direção de simetria das nanofitas de grafeno com bordas em formato armchair, dopadas com dímero de Mn adsorvido na borda (sítio mais estável) com polarização (a) Mn_2^{FM} e (b) Mn_2^{AF}. É aplicado um campo elétrico \vec{E} transversal à nanofita, conforme a figura 6.36.</i>	175
7.1	<i>Geometria para uma monocamada de Si na estrutura hexagonal, plana (a) e corrugada com a superfície passivada por átomos de H dispostos sobre lados alternados da folha para cada Si vizinho (b). As linhas tracejadas delimitam duas células unitárias das monocamadas e em cada caso são apresentados ângulos das geometrias.</i>	183
7.2	<i>Estrutura de bandas para (a) grafeno, (b) folha de Si plana, (c) folha de Si corrugada, e (d) folha de Si corrugada, passivada com H. Os círculos vermelhos em (c) mostram os anti-cruzamentos na estrutura de bandas.</i>	184
7.3	<i>Geometrias para nanofitas com bordas em formato zigzag (zSiNR), planares (a) não passivada (n-), (c) passivada com um H por Si da borda (e-), e (e) com 2 átomos de H por Si da borda (2e-) e para nanofita corrugada (g) passivada com um H por Si da borda e mais um H por Si da nanofita (se-), da mesma forma para nanofitas com borda armchair planar (b) n-, (d) e-, e (f) 2e-, e (h) corrugada se-aSiNR. As geometrias se- (SiNR diamante) são apresentadas em vista superior e lateral.</i>	186
7.4	<i>Estrutura de bandas para aSiNRs e zSiNRs nas configurações planar não passivada (n-), passivada com um H em cada Si da borda (e-), passivada com 2 átomos de H para cada Si da borda (2e-), e para a configuração corrugada saturada na superfície e na borda com um H (se-). Nas aSiNRs, i.e. (a)-(d), a estrutura de bandas representa a direção $\Gamma \rightarrow K$ e para as zSiNRs, i.e. (e)-(h), $\Gamma \rightarrow M$.</i>	187
7.5	<i>Distribuição de densidade de spin ($\sigma = \rho^\uparrow - \rho^\downarrow$) para a nanofita zigzag planar, passivada com um átomo de H por Si das bordas (e-zSiNR), com polarização AF (a) e (b) e FM (c) e (d) entre as bordas opostas. Cada polarização é apresentada em vista superior e lateral. No caso da vista superior a linha pontilhada delimita uma célula unitária do sistema. As isosuperfícies apresentadas mostram isovalores de $0.0005 e/\text{bohr}^3$, com valores positivos em amarelo e negativos em azul.</i>	191

- 7.6 *Distribuição de densidade de spin ($\sigma = \rho^\uparrow - \rho^\downarrow$) para a nanofita zigzag corrugada, passivada com um átomo de H por Si das bordas (e -zSiNR), com polarização AF (a) e (b) e FM (c) e (d) entre as bordas opostas. Cada polarização é apresentada em vista superior e lateral. No caso da vista superior a linha pontilhada delimita uma célula unitária do sistema. As isosuperfícies apresentadas mostram isovalores de $0.0005 e/\text{bohr}^3$, com valores positivos em amarelo e negativos em azul. 192*
- 7.7 *Estrutura de bandas para zSiNRs, na configuração planar, passivada com um átomo de H para cada Si da borda (e -zSiNR), não polarizada (a), com acoplamento antiferromagnético (b) e ferromagnético (c) entre as bordas opostas. As bandas vermelhas e contínuas em (c) representam níveis de spin^\uparrow e as bandas azuis e tracejadas níveis de spin^\downarrow . Todos os gráficos representam a direção de simetria $\Gamma \rightarrow M$ 193*
- 7.8 *Estrutura de bandas para zSiNRs, com a estrutura corrugada, passivada com um átomo de H para cada Si da borda (e -zSiNR), não polarizada (a), com acoplamento antiferromagnético (b) e ferromagnético (c) entre as bordas opostas. As bandas vermelhas e contínuas em (c) representam níveis de spin^\uparrow e as bandas azuis e tracejadas níveis de spin^\downarrow . Todos os gráficos representam a direção de simetria $\Gamma \rightarrow M$ 193*

Lista de Tabelas

5.1	<i>Energias de ligação (E_L) e de formação (E_F). Entre parênteses, cálculo com correção de base (BSSE).</i>	104
5.2	<i>Tabela relacionando o número de coordenação do átomo de Ni, quando este está adsorvido sobre os sítios próximos à borda de uma fita de carbono (5,0), com a ocupação deste estado.</i>	108
5.3	<i>Ocupação eletrônica e momento magnético atômico, em μ_B, para o átomo de Ni nos sítios AtopE, AtopSE e HoleE, na fita carbono (5,0) Ferro-A.</i>	110
5.4	<i>Energias de ligação (E_L) por átomo de Ni, quando dois átomos estão adsorvidos sobre a nanofita (5,0) em bordas opostas, e para a existência de um dímero de Ni. A nanofita possui nove células unitárias em comprimento.</i>	122
5.5	<i>Energias de formação (E_F) para um átomo de Ni substitucional na nanofita (5,0).</i>	127
5.6	<i>Ocupação eletrônica e momento magnético atômico, em μ_B, para o átomo de Ni nos sítios AtopE, AtopSE e HoleE, na fita carbono (5,0) Ferro-A.</i>	128
6.1	<i>Energias de adsorção (E^{ads}) em eV, do Mn na nanofita de grafeno ferro-A e ferro-F, para os sítios indicados na figura 6.1.</i>	133
6.2	<i>Energias de adsorção (E_{ads}) do Mn na nanofita de grafeno (8,1), para os sítios indicados na figura 6.9.</i>	141
6.3	<i>Energias de formação (E_{for}) para o átomo de Mn substitucional na nanofita de grafeno (8,1), para sítios indicados na figura 6.12. * refere-se a energia de formação do Mn no sítio E, com um átomo de H ligado ao Mn.</i>	144
6.4	<i>Tabela com a ocupação eletrônica orbital 4s, 4p e 3d do Mn, para o caso do Mn adsorvido no sítio bE e substitucional em E, com um átomo de H ligado ao Mn e sem. Entre parênteses é apresentada a polarização de spin, em unidades de μ_B, para o orbital 3d.</i>	146
6.5	<i>Energia de adsorção E^{ads} e distância de ligação Mn-Mn no equilíbrio dos sistemas Mn_2/nanofitas.</i>	159

6.6	<i>Distância de ligação para o Mn_2^{FM} e o Mn_2^{AF} isolado, e quando eles estão adsorvidos sobre a nanofita zigzag/ferro-A e a nanofita armchair.</i>	169
6.7	<i>Ocupação eletrônica e momento magnético atômico, em μ_B, para cada átomo de Mn do Mn_2^{FM} e do Mn_2^{AF} adsorvido sobre a nanofita armchair e sobre a nanofita zigzag/ferro-A. Os índices 1 e 2 para os átomos de Mn são descritos na figura 6.33 para a nanofita armchair e na figura 6.24 (a) para a nanofita zigzag.</i>	171
7.1	<i>Energias de formação (em eV) para folhas de Si não passivadas e passivadas com H, nas configurações planar e corrugada.</i>	185
7.2	<i>Energia de formação (E_F) para a estrutura planar (p) e corrugada (c) das SiNRs com diferentes passivações: não passivada (n-), passivada com um átomo de H em cada Si da borda (e-), passivada com 2 átomos de H em cada Si da borda (2e-), e passivada na superfície e na borda com um H (se-). Sendo que NP, AF e FM indica os estados não polarizado, antiferromagnético e ferromagnético de acoplamento entre as bordas opostas da SiNR.</i>	189

Sumário

Resumo	6
Abstract	8
1 Introdução	27
1.1 Dopagem com Ni e Mn	33
1.2 Objetivos e apresentação	36
2 Metodologia–I: Cálculos <i>ab initio</i>	38
2.1 Fundamentos do Problema	38
2.2 Aproximação de Born-Oppenheimer	39
2.3 Teoria do Funcional da Densidade	41
2.3.1 Teoremas de Hohenberg e Kohn	41
2.3.2 Equações de Kohn-Sham	43
2.4 Termo de Troca e Correlação	45
2.5 Pseudopotencial	47
2.5.1 O Pseudopotencial de Troullier-Martins	51
2.5.2 Correção de Carço	52
2.6 Funções de Base	54
2.7 Hamiltoniano Eletrônico	57
3 Metodologia–II: Transporte Eletrônico	60
3.1 Introdução	60
3.2 Cálculo da Condutância: Abordagem de Landauer	60
3.3 Transporte: Abordagem inicial	63
3.4 Funções de Green Fora do Equilíbrio – <i>NEGF</i>	66
3.4.1 Funções de Green	67
3.4.2 Construção da Matriz Densidade	70

3.4.3	Continuidade do potencial nas fronteiras.	74
4	Carbono, Grafeno e Nanofitas	76
4.1	Introdução	76
4.2	Métodos	76
4.3	O Carbono	77
4.4	O Grafeno	80
4.4.1	Grafeno: Uma Impossibilidade	80
4.4.2	Estrutura de Bandas	83
4.4.3	Bicamadas de grafeno	85
4.4.4	<i>STM</i> do grafite	85
4.5	Nanofitas de Grafeno	88
4.5.1	Nomenclatura das Fitas	91
4.5.2	Nanofita <i>zigzag</i>	92
4.5.3	Nanofita <i>armchair</i>	98
4.6	Resumo do capítulo	100
5	Dopagem com Ni	101
5.1	Introdução	101
5.2	Ni adsorvido	102
5.3	Análise Energética	103
5.3.1	Propriedades Estruturais, Eletrônicas e Magnéticas	104
5.3.2	Propriedades de Transporte	115
5.4	Dois Ni Adsorvidos	120
5.5	Ni substitucional	124
5.5.1	Propriedades Energéticas, Geométricas e Eletrônicas	125
5.5.2	Propriedades de Transporte	129
5.6	Resumo do capítulo	129
6	Dopagem com Mn	131
6.1	Introdução	131
6.2	Mn adsorvido em nanofitas <i>zigzags</i>	131
6.2.1	Análise energética	132
6.2.2	Propriedades Estruturais, Eletrônicas e Magnéticas	133
6.3	Mn em nanofitas <i>armchairs</i>	138
6.3.1	Mn Adsorvido	139

6.3.2	Mn Substitucional	143
6.4	Dímero de Mn	148
6.4.1	Introdução	148
6.4.2	Mn ₂ Isolado	149
6.4.3	Mn ₂ Adsorvido na nanofita <i>zigzag</i>	157
6.4.4	Mn ₂ adsorvido na nanofita <i>armchair</i>	167
6.5	Resumo do capítulo	175
7	Conclusões	177
	Apêndice	181
	A Propriedades de Folhas e Nanofitas de Silício	181
	Bibliografia	194

Capítulo 1

Introdução

Recentemente vimos um interesse renovado por estruturas sub-microscópicas, como por exemplo moléculas especiais e pequenos aglomerados atômicos. Este interesse veio à tona por diversas razões, dentre as quais podemos destacar (i) a descoberta da molécula de *DNA* [1], num primeiro momento e (ii) a invenção da técnica de microscopia de varredura por tunelamento (*STM*), que originou as demais técnicas de de varredura de prova (*SPM*) [2]. Em primeiro lugar, a descoberta da estrutura de uma molécula de *DNA*, qual determina ou “gerencia” o funcionamento de um organismo vivo, foi algo que por si só chamou muita atenção para estes pequenos blocos moleculares. Por outro lado, as técnicas de *SPM* impulsionaram um grande avanço nas pesquisas científicas com objetos sub-microscópicos. Neste contexto, é comum tratar-se com distâncias da ordem de 1/1000000 do milímetro, ou a 1×10^{-9} parte do metro. Este comprimento chama-se um nanômetro, e a área cujo interesse é o desenvolvimento de técnicas, conhecimento ou produtos, que utilizam compostos nesta escala chama-se nanotecnologia.

A nanotecnologia pode trazer a melhoria das propriedades de um material ou ainda (e mais interessante) o surgimento de propriedades inteiramente novas para um material. Também uma significativa economia pode ser obtida com o uso da nanotecnologia. Um pequeno exemplo da economia que a nanotecnologia pode trazer é o uso de uma quantidade muito menor de material, para gerar um mesmo efeito desejado em um produto. Isto ocorre por um motivo muito simples: as reações químicas que determinam a maioria das propriedades dos materiais se dão a partir da superfície destes materiais. Ou seja, não importa o volume e sim à área superficial disponível do material. Neste contexto menor é melhor, pois quanto menor for um aglomerado de átomos por exemplo, maior será à quantidade de área superficial em relação ao número de átomos total do aglomerado. Logo, a mesma propriedade pode ser alcançada com o uso de um volume menor de material.

O mais surpreendente no campo da nanotecnologia é o uso de materiais na escala nanométrica para trazer melhorias nas propriedades e o aperfeiçoamento dos materiais e dispositivos, ou ainda o surgimento de novas propriedades que abrem um campo inteiramente novo e inexplorado para novos materiais. Neste tópico, um exemplo chama muito a atenção: a evolução da eletrônica. Poucas coisas se desenvolveram tanto em tão pouco tempo como a eletrônica. Com a evolução espantosa da eletrônica logo surgiria uma nova área, ou sub-área desta, a computação. O dispositivo que garantiu a rapidez na escalada da eletrônica e da computação de dados eletrônicos chama-se *MOSFET*, *i.e.* transistor de efeito de campo na estrutura metal óxido semiconductor. Este dispositivo utiliza o próprio silício como semiconductor e o óxido de silício como isolante em junções metal-óxido-semiconductor, que formam um transistor, e com isto trouxe a possibilidade de integração de muitos destes dispositivos em uma só bolacha de silício, obtendo assim um *chip*. Podemos ver na figura 1.1 um esboço esquemático de um MOSFET. Com a evolução das técnicas de fabricação, conseguiu-se fabricar *chips* com cada vez mais transistores integrados, obtendo assim mais transistores por área na bolacha de silício. O maior número de transistores acarretou em um melhor desempenho destes *chips*. Foi observado que a cada 18 meses, aproximadamente, a densidade de transistores por área em um *chip* dobra. Esta constatação foi feita em 1965 e recebeu o nome de lei de Moore [3]. Conforme o próprio Moore, inicialmente a integração era uma estratégia que buscava proteger o circuito contra danos em ambientes extremos, e mantê-lo em operação mesmo com falhas individuais em seus transistores. Seu principal emprego era a indústria militar, e o sucesso do projeto que almejava a chegada até a Lua foi considerado uma vitória espetacular da técnica [3].

O aumento da densidade de *FETs* em um *chip* de silício possui um limite superior. Uma das principais limitações advém da redução da espessura da camada de óxido de silício usada na junção *MOS*, concomitante com a redução do tamanho do canal. A redução da espessura do filme de óxido de silício é limitada pela distância em que começa a ocorrer tunelamento dos elétrons através desta barreira de óxido. Para contornar este problema pode-se reduzir a tensão de operação do dispositivo, podendo assim reduzir-se mais a espessura do óxido de Si, de modo a impedir à corrente de tunelamento. Mas a redução desta tensão é limitada pelo material, e no caso do silício, para manter o dispositivo operante, chega-se a um limite aquém do qual não há mais transporte eletrônico no dispositivo. Este limite inferior na tensão de operação do dispositivo, vai determinar uma espessura mínima para que não ocorra tunelamento através da camada de óxido. Não se tem nenhuma certeza de quando esta limitação não será mais contornada pela evolução da tecnologia baseada em Si. Entretanto, uma previsão feita pela extrapolação da lei de Moore, marca como limite o ano de 2018.

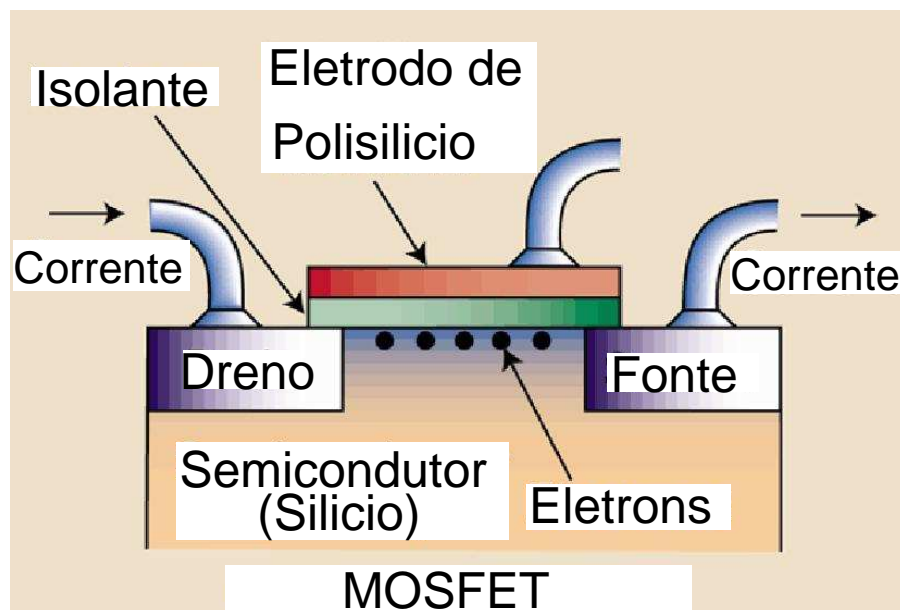


Figura 1.1: *Esboço esquemático de um MOSFET (transistor de efeito de campo na forma metal óxido semicondutor). Pela aplicação de um campo elétrico no terminal da Porta, obtemos uma corrente elétrica através do Canal, entre os terminais de Dreno e da Fonte. Figura obtida da referência [4].*

Paralelamente a isso, muitas alternativas são estudadas atualmente como possíveis sucessoras da tecnologia atual. Uma tem chamado muita atenção, não só pela melhoria das propriedades dos dispositivos, mas pela possibilidade de poder ser integrada em um *chip*, utilizando as técnicas industriais de litografia empregadas para o Si. Esta alternativa utiliza o grafeno como base para a construção dos dispositivos.

Denomina-se grafeno uma das camadas do grafite. Trata-se de uma folha de átomos de carbono, arranjados numa rede hexagonal, tipo favo-de-mel (*honeycomb*). O grafeno foi estudado já na primeira metade do século XX, mas foi observado experimentalmente em 2004 por Geim e Novoselov [5]. Na figura 5.14 observamos uma visualização de uma folha de grafeno obtida por microscopia de força atômica [6]. A folha está sobre um menisco de água, podendo-se ver dobras sobre si mesma nas bordas. Esta folha foi isolada através da esfoliação de uma amostra de grafite utilizando fita adesiva. Neste processo também é comum obter-se multicamadas de grafeno. Também foi usada a técnica de riscar grafite sobre um substrato de Óxido de Silício [6]. Até então havia pouco esforço em se tentar obter uma folha constituída por um único plano de átomos. Segundo Landau, uma folha atômica perfeitamente plana é termodinamicamente instável, idéia que foi revisitada por Mermin [7–9]. Ocorre que o grafeno não é perfeitamente plano, sendo sua estabilidade devida a flutuações térmicas [10]. As propriedades eletrônicas do grafeno são de particular interesse. Sua estrutura de bandas apresenta dispersão linear dos níveis

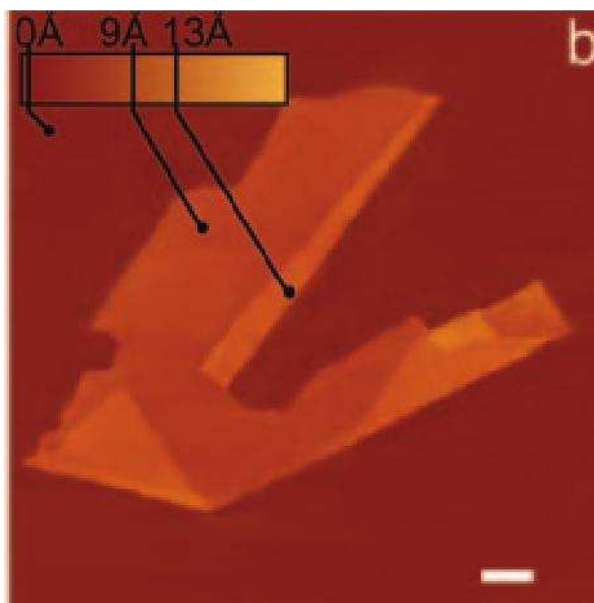


Figura 1.2: Imagem via microscopia de força atômica de uma folha de grafeno obtida pela referência [6]. A barra de escala mede $1 \mu\text{m}$.

π/π^* próximos ao ponto de Fermi [11], o que foi primeiro descrito por Wallace em 1947 [12].

Os portadores de carga no grafeno apresentam grande mobilidade, sendo esta fracamente dependente da temperatura, limitada apenas via espalhamento por impurezas. O transporte dos portadores de carga se mantém balístico em escala micrométrica mesmo sob dopagem química e à temperatura ambiente [10,13]. Devido às propriedades de transporte do grafeno, este despertou grande interesse para aplicações em eletrônica e spintrônica. Entretanto, para o uso do grafeno em um circuito, ou a sua implementação como uma porta lógica, é necessário cortar-se a folha. Ocorre, que quando a folha “infinita” de grafeno é cortada, um novo sistema surge, com novas propriedades. É a nanofita de grafeno (*GNR*, do inglês) [14]. Dependendo da direção de corte do grafeno podemos obter uma nanofita com as bordas em formato *zigzag* ou em formato de braço de cadeira (*armchair*), ou ainda uma mistura dos dois tipos de bordas [15]. Estas fitas seguem uma nomenclatura estabelecida [16]. Até o momento não existe uma maneira experimental exata de se obter uma *GNR armchair* ou *zigzag* [17,18]. As ligações pendentes nas bordas das nanofitas podem ser saturadas com átomos de hidrogênio, utilizando o mesmo processo usado para saturação de nanofios de Si [17]. Por este modo obtém-se *GNRs* com bordas saturadas com um átomo de hidrogênio para cada ligação σ^1 pendente, restando pendente a ligação π

¹Em uma ligação σ os orbitais que participam da ligação entre os carbonos estão orientados em paralelo com o eixo entre os dois átomos, de *spins* opostos, que participam da ligação. Na ligação π os orbitais que participam da ligação são ortogonais ao eixo que passa entre os dois átomos, de *spins* opostos, que

para os átomos de carbono somente na borda da nanofita *zigzag*. Como resultado, a nanofita *armchair* é menos reativa quimicamente que a nanofita *zigzag*.

Na formação da nanofita *zigzag* ocorre a quebra de uma ligação σ e uma ligação π entre os carbonos do grafeno. Estes orbitais π/π^* existentes nas bordas da nanofita *zigzag* propiciam o surgimento de estados localizados junto ao nível de Fermi, denominados estados de borda. A grande densidade de estados no nível de Fermi, advinda destes estados localizados, propicia uma instabilidade ao sistema, que é removida via polarização de *spin* das nanofitas *zigzag*. Existem dois estados estáveis para esta polarização, o estado Ferro-F e o Ferro-A [19]. Denomina-se Ferro-F o estado da *GNR* que apresenta a mesma polarização do momento magnético de *spin* dos átomos de carbono localizados nas bordas opostas da *GNR* e alinhamento paralelo entre os carbonos em uma mesma borda. Sendo nanofitas Ferro-A apresentam os átomos de carbono em bordas opostas com ordenamento antiparalelo dos momentos magnéticos de *spin* e alinhamento paralelo entre os carbonos em uma mesma borda. Existem diferenças marcantes entre as propriedades destes dois estados da nanofita *zigzag*. Dentre elas destacamos que a nanofita Ferro-A é semicondutora e apresenta bandas de energia idênticas para os *spins* $\sigma = \uparrow, \downarrow$. Já a nanofita Ferro-F é metálica e apresenta bandas de energia para os *spins* $\sigma = \uparrow, \downarrow$ não coincidentes. A ordem decrescente em estabilidade energética é dada por Ferro-A > Ferro-F > não polarizada [19, 20]. A existência de defeitos ou dopantes (impurezas), sobre as bordas das nanofitas *zigzags* reduzem o momento magnético das bordas das nanofitas. Estes defeitos quebram a simetria da borda, destruindo os estados de bordas localizados junto ao nível de Fermi nestes sistemas [21]. Já a nanofita com borda tipo *armchair* não apresenta estado magnético e é semicondutora [22]. Entretanto o formato da borda de uma nanofita é de difícil controle experimental e resultados experimentais indicam a existência de um *gap* de energia mesmo em nanofitas muito largas [23].

Todas estas propriedades do grafeno e das nanofitas de grafeno despertaram muito interesse nestes novos materiais. Para algumas aplicações eles podem substituir o Si como base da indústria eletrônica e superar o limite imposto pela lei de Moore, já que o transporte balístico de elétrons requer (no máximo) uma tensão próxima de zero para a operação do dispositivo. Assim, a barreira isolante no *FET* pode ser mínima e o tamanho do *gate* extremamente reduzido. Além disto, existe a possibilidade de reduzir o gasto energético e assim os efeitos de dissipação térmica. Também, o uso de dielétricos de alto k não reduz a mobilidade dos elétrons no grafeno, oposto do que se verifica com o Si [24, 25].

formam a ligação. É comum encontrar notações que reportam o conjunto de uma ligação σ e uma ligação π , entre dois átomos, como uma ligação dupla (=), e apenas uma ligação σ de ligação simples (–)

Outra grande vantagem é que uma amostra de grafeno pode ser litografada de modo semelhante ao já empregado atualmente. Assim, os processos industriais atuais podem ser mantidos para este novo material. Para isto é necessário construir amostras de grafeno com um tamanho mínimo para comportar um *chip*, e que possam ser reproduzidas em escala industrial. Neste aspecto também existem avanços recentes, um deles é a técnica de crescer filmes de grafeno sobre superfícies metálicas, onde se destaca o crescimento de grafeno sobre uma superfície de Ni [26] e Cu [27].

Podemos ver um circuito eletrônico constituído de grafeno obtido com esta técnica, utilizando superfície de Ni na figura 1.3 (a) e utilizando superfície de Cu na figura 1.3 (b). Também,

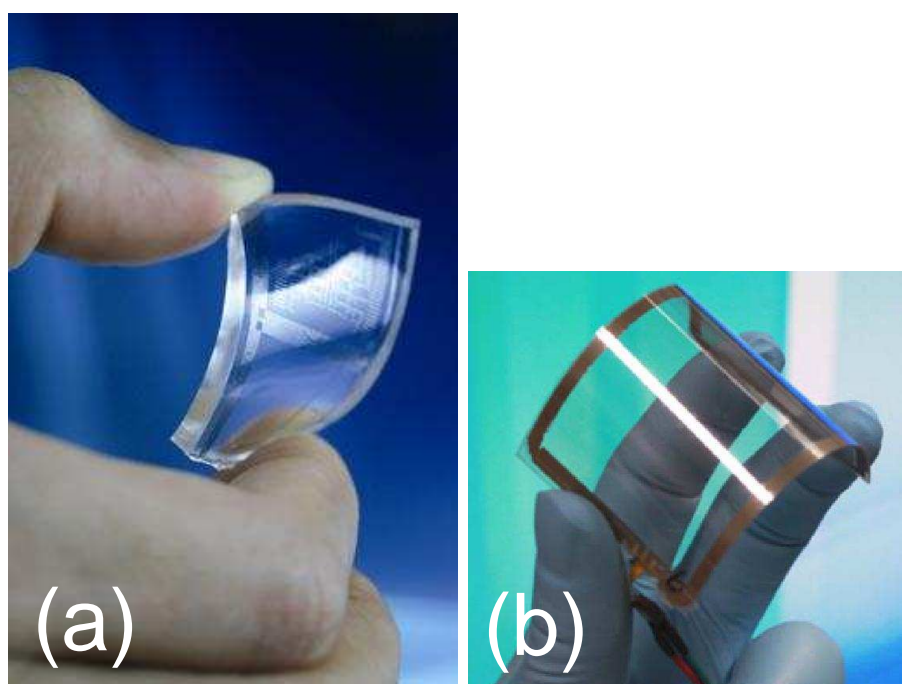


Figura 1.3: (a) Imagem de um *chip* construído com grafeno. O dispositivo está anexado a um polímero transparente e o conjunto é flexível e translúcido. Esta imagem foi obtida da referência [26]. (b) Painel de toque flexível, constituído por grafeno e um polímero base. Imagem obtida da referência [27].

a técnica de obter grafeno por meio do aquecimento de um cristal de SiC fornece amostras de grafeno compatíveis para a construção de dispositivos [24, 28–31]. A figura 1.4 apresenta uma circuito integrado construído utilizando esta técnica. Note que a técnica fornece um circuito em uma bolacha de grafeno.

O grafeno e as *GNRs* constituem um campo muito promissor para a spintrônica. Estes materiais são ideais para manter circulando correntes com polarização de *spin*. Entretanto, se estes materiais são ótimos para manter uma corrente *spin* polarizada, existe ainda a dificuldade inicial em formar uma corrente com polarização de *spin*. Para isto é preciso um elemento que

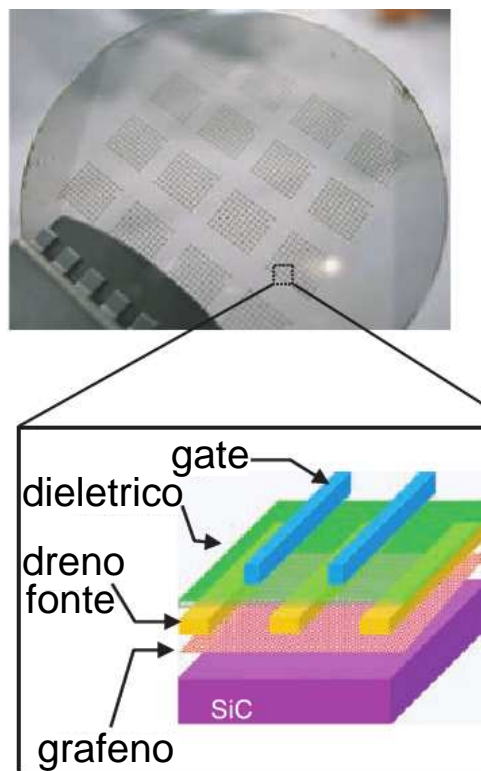


Figura 1.4: Circuito construído a partir do grafeno, onde o grafeno foi obtido pela técnica de aquecimento do cristal de SiC. A figura foi obtida da referência [31].

faça o papel de filtro de *spin*. Neste tópico as nanofitas, em particular as nanofitas *zigzags*, podem desempenhar um papel fundamental. A literatura reporta que uma nanofita *zigzag* pode filtrar uma das componentes de *spin* se sujeita a um campo elétrico elevadíssimo [32] ou com uma borda defeituosa [33], mas uma separação efetiva dos canais de $spin^\uparrow$ e $spin^\downarrow$, e a manipulação desta informação de *spin* pode ser feita de modo mais efetivo com o uso de metais de transição [34]. Nós acreditamos que a dopagem de nanofitas de grafeno com metais de transição, em especial o Ni e o Mn pode auxiliar na formação e manipulação de canais de *spin* nestes materiais.

1.1 Dopagem com Ni e Mn

As características físicas das *GNRs* podem variar com a dopagem por elementos externos [35,36]. Neste sentido é de particular interesse verificar a influência do Ni e do Mn sobre as propriedades das nanofitas. Além de entender as propriedades destes sistemas, estamos atentos a uma possível aplicação destes materiais em *spintrônica*, como filtros de *spin*.

(1) *Dopagem com Ni*: O Ni é um metal de transição que apresenta uma forma de interação muito peculiar com as formas derivadas do carbono. Em particular com os nanotubos de carbono (*CNTs*) e nanofibras de carbono (*CNFs*). Ele é o catalisador mais usado em reações para a obtenção dos *CNTs* e *CNFs* [37, 38], já havendo esforço teórico no estudo da sua participação na rota de formação dos nanotubos [39]. Em um nanotubo (já gerado), os sítios de adsorção do Ni apresentam energias de ligação muito próximas, com uma pequena barreira de energia entre os diferentes mínimos de energia. Isto implica que, durante a formação dos nanotubos, a energia térmica suplanta estas barreiras de energia existentes entre os sítios ao longo do nanotubo, migrando o átomo de Ni para a borda do nanotubo. Uma vez na borda do *CNT* o Ni desempenha papel fundamental para a formação do tubo [40, 41]. O modelo teórico do processo vapor-líquido-sólido de crescimento de nanotubos, o Ni ocupa inicialmente um sítio substitucional no extremo do tubo. Uma vez que um átomo de carbono, no estado gasoso, caia sobre este extremo, ele ligar-se-á ao Ni, ocupando o lugar deste, que por sua vez fica adsorvido sobre o extremo do tubo. Repetindo-se este processo muitas vezes, em fluxo constante durante o processo de crescimento do tubo, o átomo de Ni alterna entre as posições substitucional e adsorvido no extremo do *CNT*, durante seu processo de crescimento [39]. Experimentalmente, pode ser observado, em Microscopia Eletrônica de Transmissão (*TEM*), uma bola de Ni no topo da *CNF* em formação [42]. Imagens de *TEM* da *CNF* após seu crescimento, mostram átomos de Ni fixados sobre as bordas de nanofibras de carbono (*CNF*) [43], como podemos ver na figura 1.5. O metal de transição (*TM*) remanescente sobre a *CNF* pode ser removido por meio de lavagem ácida, porém, com eficiência limitada, devido à cobertura de carbono que existe sobre as partículas de Ni [44].

Existe grande variedade quanto aos sítios de estabilidade do Ni adsorvido, entre os alótropos de carbono com hibridização sp^2 . No *buckball* C_{60} o sítio mais estável para o Ni é sobre uma ligação entre carbonos (*bridge*) [45, 46]. Nos *CNTs* a energia de ligação apresenta pequenas mudanças entre os sítios, sendo obtido como mais estável o sítio *bridge* transversal ao eixo do tubo (10,0) e (5,5), apresentando maior estabilidade quando adsorvido sobre um defeito do tipo Stone–Wales [47]. O sítio sobre um carbono (*atop*) foi apresentado como o de maior estabilidade em um tubo (4,4) [48]. No grafeno o sítio sobre um hexágono (*hole*) é o mais estável [48].

Quando substitucional no nanotubo de carbono, o Ni tende a migrar para o centro do tubo [49]. No grafeno, a energia associada com a substituição de um átomo de carbono por um átomo de Ni é positiva (aproximadamente 9 eV, vide referência [49]), mas isto não exclui a possibilidade de esta forma ser encontrada. O átomo de Ni pode ocupar um sítio de carbono

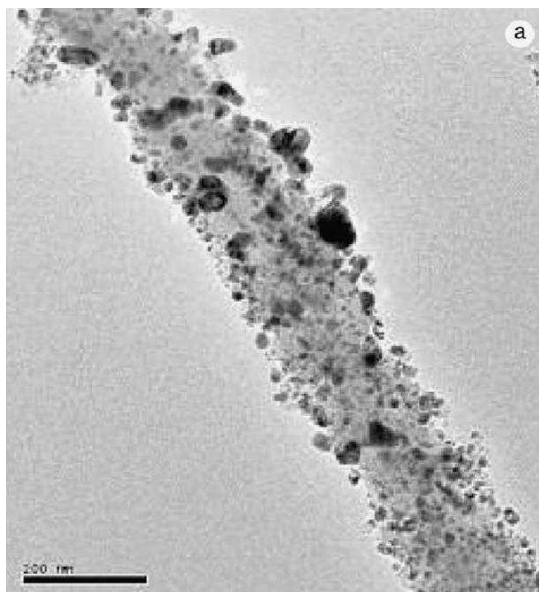


Figura 1.5: Imagem de uma nanofibra de carbono (CNF) obtida com microscopia eletrônica de transmissão (TEM). Pode-se observar diversas partículas de Ni remanescentes do processo de catálise, sobre a estrutura. Esta imagem foi obtida da referência [43]. A barra de escala mede 200 nm.

no grafeno, uma vez que exista uma vacância na folha, que pode ser criada por irradiação eletrônica [37]. Já foram propostos modelos para o Ni substitucional no grafeno, de modo a explicar os resultados experimentais para a espectroscopia de estrutura fina de absorção de raios-X (XAFS - *X-ray Absorption Fine Structure*) do Ni sobre as bordas das nanofitas [50]. Estes modelos, porém, devem ser olhados com mais cuidado, uma vez que não existem evidências determinantes para as suas aceitações ou refutações.

(2) *Dopagem com Mn*: O Mn também pode ser uma escolha interessante para a obtenção de um filtro de *spin*. Em particular este átomo possui um grande momento magnético d resultante ($5 \mu_B$ no caso atômico) e isto encoraja a nossa escolha com vistas a aplicações em *spintrônica*. Além disto, recentemente o uso de aglomerados e moléculas compostas por poucos átomos, tem despertado interesse para armazenagem de informação [51, 52] e também para uso em *spintrônica* [34]. Nestes sistemas, o controle da polarização de *spin* de moléculas individuais é algo altamente desejado, e os dímeros de metais de transição tem recebido grande atenção [53]. Entre estes dímeros, o dímero de Mn (Mn_2) é uma escolha muito interessante. Esta molécula apresenta um comportamento magnético complexo, onde uma pequena variação na distância de ligação Mn-Mn, faz com que o Mn_2 varie seu estado fundamental entre duas configurações com acoplamentos magnéticos distintos, ferromagnético (FM) \leftrightarrow antiferromagnético (AF) [54, 55].

Devido ao grande momento magnético d resultante no átomo de Mn, o Mn_2 é uma

molécula que maximiza a diferença de momento magnético entre os estados de polarização zero e estado totalmente polarizado, apresentando $\mu = 0$ e $\mu = 10\mu_B$ nestes estados. Esta grande diferença entre o momento magnético das configurações de auto *spin* e baixo *spin*, com um reduzido número de átomos, coloca os dímeros de Mn como candidatos para construção de nanomemórias magnéticas.

Devido as excelentes propriedades de transporte do grafeno e das nanofitas de grafeno, estes sistemas constituem um substrato ideal para depositar as moléculas o Mn_2 . Em particular pois, é de grande interesse que os diferentes estados de polarização do Mn_2 , tal qual obtidos na molécula livre, permaneçam quando ele está sobre o substrato. Isto otimizaria uma possível aplicação em armazenagem de informação.

1.2 Objetivos e apresentação

Nosso objetivo é estudar sistematicamente as propriedades de nanofitas de grafeno dopadas com Ni e Mn. Para isso usamos como metodologia a teoria do funcional da densidade (*DFT*) [56,57]². Os detalhes técnicos desta metodologia são apresentados ao longo dos capítulos 2 e 3. No capítulo 2 é apresentada a *DFT*, e no capítulo 3 é feita a conexão da *DFT* com a metodologia de funções de Green fora do equilíbrio (*DFT-NEGF*).

No capítulo 2 estudamos sistematicamente as propriedades do grafeno e das nanofitas de grafeno. Reproduzimos os principais resultados da literatura da área como forma de compreender e apresentar as propriedades destes materiais. Tendo em vista que o é o elemento base da indústria eletrônica, estudamos, em seguida, as monocamadas e nanofitas de Si. Esta etapa aprofundou a compreensão das propriedades do grafeno e assim como ressaltou diferenças que estas possuem com as suas contrapartidas de Si.

No terceiro capítulo estudamos as propriedades energéticas, geométricas, eletrônicas e de transporte eletrônico em nanofitas de grafeno *zigzag* dopadas com Ni. O estudo se deu nas configurações adsorvida e substitucional. O Ni é muito usado em catálise de compostos de carbono, e mais recentemente também foi empregado para crescimento de amostras de grafeno. Como já visto, impurezas de Ni permanecem nos compostos de carbono após a catálise e são resistentes

²Esta teoria tem sua base fundamentada nos trabalhos de Hohenberg e Kohn [58] e Kohn e Sham [59], sendo muito usada atualmente na simulação computacional em estado sólido. Ela transforma o problema de obter a equação de onda de N elétrons interagentes, sujeitos a equação de Schrödinger, em um onde o objeto fundamental é a densidade eletrônica total do sistema $\rho(r)$. Recentemente ela foi adaptada para obter as propriedades de transporte em um sólido [60], seguindo a abordagem de Landauer para o transporte em sistemas nanoscópicos [61, 62, 64].

frente a lavagem ácida. Assim, inicialmente o nosso interesse foi verificar o sítio de adsorção e de substituição do Ni nas *GNRs* por meio da análise energética das configurações. Nesta etapa revisitamos a literatura. Posteriormente às análises estrutural e eletrônica, obtivemos as propriedades de transporte dos sistemas Ni/*GNR* e verificamos a quebra de simetria dos canais de *spin*.

No quarto capítulo avaliamos as propriedades das nanofitas de grafeno dopadas com Mn. Para isto, realizamos todas as etapas descritas para o Ni, assim, avaliamos as propriedades de transporte eletrônico dependente do *spin* e a energética dos sistemas nas configurações de Mn substitucional e adsorvido. Tendo em vista as propriedades interessantes dos dímeros de Mn (Mn_2), estendemos o nosso estudo para estes dímeros adsorvidos sobre as nanofitas *zigzag* e *armchair*. Além da possibilidade de filtragem de *spin*, estes sistemas Mn_2 /*GNRs* despertam interesse para aplicação em nanomemórias.

O capítulo 7 apresenta nossas conclusões.

Capítulo 2

Metodologia—I: Cálculos *ab initio*

É objeto da física entender os fenômenos do mundo partindo de conceitos fundamentais. Seguindo este objetivo, quase sempre são necessárias eventuais aproximações, pois a compreensão de sistemas físicos complexos em termos de seus conceitos mais fundamentais é muitas vezes uma tarefa impraticável. Estas aproximações possibilitam portanto a solução de problemas que, de outra forma, não poderia ser resolvido. Desde que seja mantido um nível de precisão na resposta, que esteja dentro de certos parâmetros aceitáveis.

Neste capítulo, faremos um estudo da Teoria do Funcional da Densidade (*DFT*, do inglês), partindo do paradigma da física quântica, e usando as aproximações necessárias para a obtenção de uma resposta satisfatória. Usamos neste trabalho a *DFT* conforme implementada no código computacional *SIESTA* [57].

2.1 Fundamentos do Problema

Na descrição quântica de um sistema, um conjunto de elétrons e núcleos que interagem entre si são descritos por uma função de onda. A equação que descreve esta função de onda é, dentro da aproximação não relativística, a equação de Schrödinger, dada por:

$$i\frac{\partial\Psi}{\partial t} = H\Psi, \quad (2.1)$$

onde H é o operador Hamiltoniano do sistema, que é dado por,

$$H = T_e + T_n + V_{e-n} + V_{e-e} + V_{n-n}. \quad (2.2)$$

Sendo cada termo dado por,

$$H = -\underbrace{\frac{1}{2}\sum_i \nabla_i^2}_{T_e} - \underbrace{\frac{1}{2}\sum_j \frac{\nabla_A^2}{2M_A}}_{T_n} - \underbrace{\sum_i \sum_A \frac{Z_A}{r_{iA}}}_{V_{e-n}} + \underbrace{\sum_i \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}}}_{V_{e-e}} + \underbrace{\sum_A \sum_{B>A} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}}_{V_{n-n}}. \quad (2.3)$$

Usamos aqui unidades atômicas, onde a carga do elétron (e) ao quadrado, a constante de Planck (\hbar) e a massa do elétron (m) (não relativística), são iguais a unidade; $e^2 = \hbar = m = 1$. Na equação 2.3, M_A é a massa do núcleo A , Z_A é o número atômico do núcleo A e os laplacianos contém as coordenadas ora dos elétrons e ora dos núcleos. O primeiro termo representa a energia cinética dos elétrons e o segundo a energia cinética dos núcleos. O terceiro termo se refere a atração elétron-núcleo, e o quarto e quinto termos são as repulsões elétron-elétron e núcleo-núcleo, respectivamente.

Dado que o Hamiltoniano é independente do tempo, podemos escrever a função de onda total do sistema como um produto de uma função dependente somente das coordenadas espaciais e uma função somente do tempo,

$$\Psi(x, X, t) = \Phi(x, X)T(t). \quad (2.4)$$

Com 2.4 e 2.3 em 2.1 e separando devidamente as variáveis, obtemos:

$$H\Phi = E\Phi, \quad (2.5)$$

$$i\frac{\partial T}{\partial t} = ET, \quad (2.6)$$

onde E é a constante obtida no processo de separação de variáveis. A equação 2.6 tem solução geral da forma

$$T(t) = Ae^{(-iEt)}. \quad (2.7)$$

Uma vez resolvido o problema de autovalores dado pela equação 2.5, que é chamada de equação de Schrödinger independente do tempo, a dependência temporal da função de onda estará completamente determinada, sendo a constante E a energia total do sistema. Nosso problema consiste então em resolver a equação de Schrödinger independente do tempo.

O termo de interação Coulombiana elétron-núcleo, que é o responsável pela interação atrativa no sistema, acopla os movimentos eletrônicos e nucleares. Temos então um problema que não apresenta solução analítica, a menos do caso em que temos um núcleo (ou pseudo núcleo) e um elétron, como no átomo de Hidrogênio. Para podermos tratar este problema precisamos lançar mão de aproximações físicas. A primeira delas será a chamada aproximação de Born-Oppenheimer ou aproximação adiabática.

2.2 Aproximação de Born-Oppenheimer

A aproximação de Born-Oppenheimer se baseia no fato que os núcleos são muito mais pesados que os elétrons e assim movem-se muito mais lentamente. A aproximação consiste em

considerar este fato e supor que, em cada instante do movimento nuclear, os elétrons estarão sempre em seu estado de mais baixa energia, ou seja, sendo muito mais leves que os núcleos, os elétrons se adequam (quase que) instantaneamente às novas configurações assumidas pelos núcleos em seu movimento. Para os elétrons tudo se passa como se os núcleos estivessem parados. Dessa forma, nesta aproximação, os movimentos eletrônicos e nucleares são considerados desacoplados e podemos então escrever a função de onda espacial $\Phi(x, X)$ como um produto de uma função das coordenadas eletrônicas $\psi(x)$ e por uma função das coordenadas nucleares $\Omega(X)$,

$$\Phi(x, X) = \psi(x)\Omega(X). \quad (2.8)$$

Com 2.8 em 2.6, temos

$$H\psi(x)\Omega(X) = E\psi(x)\Omega(X). \quad (2.9)$$

Como dito anteriormente, na aproximação de Born-Oppenheimer os núcleos estão parados em relação aos elétrons. Desse modo, resolve-se o problema eletrônico ($\psi(x)$), tomando o termo de interação núcleo-núcleo como uma energia potencial constante e desprezando-se a energia cinética nuclear. Note que para o problema eletrônico, a função $\Omega(X)$ é constante, já que as posições nucleares são fixas, isto é, não são variáveis mas sim parâmetros. A equação 2.9 é escrita como duas equações:

$$H_e\psi(x) = E_e\psi(x). \quad (2.10)$$

$$H\Omega(X) = E\Omega(X). \quad (2.11)$$

Assim, resolve-se a equação eletrônica tomando-se as coordenadas nucleares como parâmetros e determina-se a função de onda eletrônica, $\psi(x)$, e a energia eletrônica E_e . O Hamiltoniano para o problema eletrônico pode ser escrito como:

$$H_e = T_e + V_{e-n} + V_{e-e}. \quad (2.12)$$

Já que $T_n = 0$ e $V_{n-n} = \text{constante}$, para o problema eletrônico. Desta forma, a energia eletrônica E_e passa a atuar como uma energia potencial para o problema nuclear, dado pela equação 2.11.

Uma vez resolvido o problema eletrônico, passa-se então à resolução do problema nuclear. O problema nuclear pode ainda ser separado em partes rotacionais, vibracionais e translacionais. Utilizando-se o referencial do centro de massa, o problema se resume à descrição do movimento do centro de massa e do movimento relativo a este. O movimento relativo terá componentes vibracionais e rotacionais. Escrevendo a função de onda dos termos vibracionais e rotacionais como um produto de um termo radial e dos harmônicos esféricos, a parte rotacional fica completamente determinada. Do tratamento da parte vibracional resultam os modos normais de vibração do sistema.

Após esta primeira aproximação (aproximação de Born-Oppenheimer) [65], o problema quântico está mais simples que originalmente. No entanto, esta não é a única aproximação a ser usada, uma vez que o problema eletrônico ainda apresenta grande dificuldade devido à interação elétron-elétron. A partir deste ponto, uma das possíveis abordagens é usar a aproximação de Hartree-Fock (HF), na qual a função de onda é escrita como um determinante dos orbitais de partícula única (determinante de Slater). O método de HF despreza a correlação entre os elétrons. Correções ao método de HF (métodos pós HF) costumam ser onerosos computacionalmente, tendo sua hora e vez em várias aplicações, como em química quântica. Um outro caminho é o uso da Teoria do Funcional da Densidade (*DFT*). Esta teoria, que foi usada neste trabalho, é muito usada atualmente no tratamento de primeiros princípios de sistemas moleculares e cristalinos. Ela possui certas limitações, como veremos a seguir, mas é bastante eficiente computacionalmente, podendo ser eventualmente simulados, atualmente, sistemas próximos de até mil átomos.

2.3 Teoria do Funcional da Densidade

Uma maneira de atacarmos o problema de muitos elétrons interagentes é tomando como variável básica do problema não a função de onda de muitos elétrons, mas a densidade eletrônica do sistema. Esta definição do problema traz de partida uma simplificação bastante grande, pois muda o foco do problema de uma função de onda de muitas variáveis, definida no espaço de Hilbert, de dimensão infinita, para uma função escalar de três variáveis (x, y, z), a posição no espaço tridimensional.

Esta abordagem teve sua origem nos trabalhos de Thomas e Fermi em 1927. Porém alcançou sua forma definitiva com os trabalhos de Hohenberg e Kohn [58] e Kohn e Sham [59] na década de 1960. A Teoria do Funcional da Densidade (*DFT*) se baseia em dois teoremas expostos e demonstrados por Hohenberg e Kohn, posteriormente tornado prático seguindo o método auto-consistente de Kohn e Sham.

2.3.1 Teoremas de Hohenberg e Kohn

Apresentamos a seguir os teoremas de Hohenberg e Kohn, nos quais estão baseados a *DFT*.

[Primeiro teorema] *A densidade eletrônica do estado fundamental $\rho(\mathbf{r})$ é uma função unívoca do potencial externo $v(\mathbf{r})$, a menos de uma constante aditiva trivial.*

Este teorema pode ser provado por *reductio ad absurdum*, onde a mínima energia do

estado fundamental do sistema é considerada não degenerada.

Considera-se que existam dois potenciais externos $v(\mathbf{r})$ e $v'(\mathbf{r})$, diferentes por mais que uma contante que levem a uma mesma densidade do estado fundamental $\rho(\mathbf{r})$. Estes dois potenciais, definem dois Hamiltonianos H e H' , que possuem estados fundamentais descritos por ψ e ψ' . E energias do estado fundamental E_0 e E'_0 , respectivamente. Com isso temos que:

$$E_0 = \langle \psi | H | \psi \rangle \quad (2.13)$$

$$E_0 < \langle \psi' | H | \psi' \rangle = \langle \psi' | H' | \psi' \rangle + \langle \psi' | H - H' | \psi' \rangle \quad (2.14)$$

$$E_0 < E'_0 + \int \psi'^*(\mathbf{r})[v(\mathbf{r}) - v'(\mathbf{r})]\psi'(\mathbf{r})d\mathbf{r}. \quad (2.15)$$

Por outro lado, temos também que:

$$E'_0 = \langle \psi' | H' | \psi' \rangle \quad (2.16)$$

$$E'_0 < \langle \psi | H' | \psi \rangle = \langle \psi | H | \psi \rangle + \langle \psi | H' - H | \psi \rangle \quad (2.17)$$

$$E'_0 < E_0 + \int \psi^*(\mathbf{r})[v'(\mathbf{r}) - v(\mathbf{r})]\psi(\mathbf{r})d\mathbf{r}. \quad (2.18)$$

Adicionando 2.15 e 2.18 temos que

$$E_0 + E'_0 < E_0 + E'_0, \quad (2.19)$$

o que é absurdo. Assim, dois potenciais diferentes levam necessariamente a densidades diferentes e o primeiro teorema está demonstrado.

O segundo teorema afirma que:

[Segundo teorema] *A densidade do estado fundamental $\rho_0(\mathbf{r})$ é aquela que minimiza o funcional da densidade $E_v[\rho]$.*

Para um sistema de N partículas o funcional da energia é:

$$E_v[\rho] = T[\rho] + U[\rho] + V[\rho] = F[\rho] + \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (2.20)$$

onde $F[\rho]$ é o funcional universal de Hohenberg-Kohn e $\int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}$ representa a contribuição do potencial externo.

Como mostrado por Hohenberg e Kohn, a função de onda do sistema, ψ , é um funcional de $\rho(\mathbf{r})$. Assim, para dois potenciais externos diferentes $v(\mathbf{r})$ e $v'(\mathbf{r})$ com estados fundamentais descritos por ψ e ψ' , temos os funcionais da energia $E_v[\psi]$ e $E_{v'}[\psi']$, de modo que:

$$E_v[\psi'] > E_v[\psi], \quad (2.21)$$

$$E_v[\psi'] = \int v(\mathbf{r})\rho'(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F[\rho'] > E_v[\psi] = \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F[\rho]. \quad (2.22)$$

Traduzindo em palavras, a densidade $\rho'(\mathbf{r})$ não é a densidade do estado fundamental para o potencial $v(\mathbf{r})$, logo $E_v[\psi']$ não é um mínimo de energia; $E_v[\psi'] > E_v[\psi]$.

2.3.2 Equações de Kohn-Sham

Buscando soluções para o problema de elétrons interagentes, em 1965 Kohn e Sham propuseram substituir a energia cinética do sistema de elétrons interagentes, por aquela de um sistema equivalente, de partículas não interagentes. Este sistema não interagente é o gás de elétrons chamado de sistema de Kohn-Sham.

Neste contexto tem-se o pressuposto de que existe um sistema não interagente, possuidor de uma densidade eletrônica do estado fundamental igual a densidade do sistema interagente.

Segundo Hohenberg e Kohn [58], a energia do estado fundamental de um gás de elétrons interagentes não homogêneo, sob a ação de um potencial externo $v(\mathbf{r})$, pode ser escrita como

$$E = \int v(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + G[\rho], \quad (2.23)$$

onde $\rho(\mathbf{r})$ é a densidade e $G[\rho]$ é um funcional universal da densidade dado por:

$$G \equiv T_R[\rho] + E_{xc}[\rho], \quad (2.24)$$

sendo $T_R[\rho]$ a energia cinética do sistema de elétrons não interagentes com densidade $\rho(\mathbf{r})$ e $E_{xc}[\rho]$ é a energia de troca e correlação de um sistema interagente com densidade $\rho(\mathbf{r})$. Desta forma Kohn e Sham trazem a idéia de separar a energia cinética dos elétrons ($T[\rho]$) como a soma de duas componentes:

$$T[\rho] = T_R[\rho] + T_C[\rho]. \quad (2.25)$$

O índice R diz respeito ao sistema de referência (de elétrons não interagentes). Este gás de elétrons não interagente é aqui usado como uma construção teórica, que torna possível a representação do termo da energia cinética como um funcional da densidade. Já $T_C[\rho]$ é a parte devida a correlação entre os elétrons. T_C fará parte então da energia de correlação E_c , sendo $E_c + E_x = E_{xc}$. Em sistemas onde os elétrons são fracamente correlacionados, o termo de correlação é várias vezes menor que o termo de troca. Uma razão prática desta separação é que, em sistemas fracamente correlacionados, o termo de troca e correlação é bem menor, em magnitude, que cada uma das outras contribuições presentes no Hamiltoniano. O uso de uma aproximação apenas para E_{xc} traz melhores resultados do que se fossem aproximados termos de maior magnitude.

Para o caso onde a densidade varia suavemente no espaço, podemos escrever a energia de troca e correlação ($E_{xc}[\rho]$) em termos da energia de troca e correlação por elétron, de um gás de elétrons não interagente de densidade ρ , $\epsilon_{xc}(\rho)$:

$$E_{xc}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r})\epsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r})). \quad (2.26)$$

A minimização do funcional¹ da energia E , sujeito ao vínculo de conservação do número de partículas,

$$\int \delta\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} = 0, \quad (2.29)$$

em relação à densidade, leva á seguinte equação:

$$\int \delta\rho(\mathbf{r}) \left[\varphi(\mathbf{r}) + \frac{\delta T_R[\rho]}{\delta\rho(\mathbf{r})} + \mu_{xc}(\rho(\mathbf{r})) - \epsilon \right] d\mathbf{r} = 0, \quad (2.30)$$

onde ϵ é o multiplicador de Lagrange associado ao vínculo 2.29.

Resolver a equação 2.30 é equivalente a solucionar a equação de autovalores similar à equação de Schrödinger, dada por

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{ef}^{KS} \right) \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}), \quad (2.31)$$

sendo $\rho(\mathbf{r})$ dada por:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2. \quad (2.32)$$

Onde,

$$v_{ef}^{KS} = \varphi(\mathbf{r}) + \mu_{xc}(\rho). \quad (2.33)$$

e μ_{xc} , que representa o potencial químico do sistema é dado por

$$\mu_{xc}(\rho) = \frac{\delta E_{xc}}{\delta\rho} = d(\rho\epsilon_{xc}(\rho))/d\rho. \quad (2.34)$$

A solução das equações de Kohn-Sham (2.31, 2.32) devem ser obtidas autoconsistentemente, seguindo as etapas gerais:

1 – Parte-se de uma densidade tentativa inicial ρ_1 , com a qual determina-se o potencial efetivo de Kohn-Sham v_{ef}^{KS} , dado pela equação 2.33.

¹Como o próprio nome diz, a teoria trabalha com funcionais da densidade (da densidade eletrônica). Mais especificamente, a teoria é formulada tomando a energia eletrônica total como um funcional da densidade eletrônica. Falando de forma livre, sem preocupação com o rigor matemático, um funcional é uma função cujo argumento é também uma função. Comparativamente uma função usual tem como argumento uma variável, por exemplo, na função $f(x)$, o argumento da função "f" é a variável "x". Um funcional pode ser escrito de forma geral como

$$F[f] = \int g(f(x))dx, \quad (2.27)$$

onde $g(x)$ é uma função bem definida.

O diferencial de um funcional é a parte da diferença $F[f + df] - F[f]$ que depende de df linearmente

$$\delta F = \int ((\delta F[f]/\delta f(x))\delta(x - x'))dx', \quad (2.28)$$

onde $(\delta F[f]/\delta f(x))$ é a derivada funcional de F com respeito a f no ponto x .

2 – Com v_{ef}^{KS} obtém-se os i orbitais de partícula única de Kohn–Sham (ψ_i), usando a equação 2.31,

3 – Com os orbitais de Kohn–Sham (ψ_i) obtém-se uma nova densidade ρ_2 , através da equação 2.32.

4 – Com ρ_2 , volta-se ao item 1 e o processo recomeça, até que $\rho_i = \rho_{i+1} + \kappa$, sendo κ um valor pequeno, adotado como critério de convergência.

Usando a densidade auto consistente, e uma vez que $T_R(\rho) + \int v_{ef}^{KS} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \sum_i \epsilon_i$, calculamos a energia total de Kohn–Sham

$$E_{KS}[\rho] = \sum_{i=0}^N \epsilon_i - \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho_0(\mathbf{r})\rho_0(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + \int \rho(\mathbf{r})[\epsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r})) - \mu_{xc}(\rho(\mathbf{r}))] d\mathbf{r}. \quad (2.35)$$

Quod erat demonstrandum.

2.4 Termo de Troca e Correlação

O maior problema para descrever a física dos sólidos é descrever de modo eficaz a interação de muitos elétrons interagindo entre si. Na descrição de Kohn–Sham, toda a complicação adicional gerada pela interação entre os elétrons é separada da parte não interagente do problema e localiza-se no termo de troca e correlação (xc). A forma exata deste funcional não é conhecida e possivelmente nunca seja, ao menos na forma atual de separação do problema. Desta forma, faz-se uso de aproximações, sendo as mais usuais a aproximação da Densidade Local (*LDA* - do inglês *Local Density Approximation*) e a aproximação do Gradiente Generalizado. (*GGA* - do inglês *Generalized Gradient Approximation*).

Na aproximação *LDA*, a energia de xc , ($E_{xc}[\rho]$), do sistema eletrônico é obtida assumindo que a energia de xc por elétron do sistema real, no ponto (\mathbf{r}) (v_{xc}), é igual a energia de xc por elétron do gás de elétrons homogêneo que possui a mesma densidade ρ em \mathbf{r} ;

$$E_{xc}[\rho] \simeq E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}^{homogeneo} d\mathbf{r}. \quad (2.36)$$

onde $\varepsilon_{xc}^{homogeneo}$ é a densidade de energia de xc . Convém separar as contribuições de troca e de correlação da seguinte forma,

$$\varepsilon_{xc} = \varepsilon_x + \varepsilon_c. \quad (2.37)$$

O termo de troca ε_x para o gás de elétrons homogêneo, é obtido através da energia de troca de Hartree Fock, usando a energia média de troca de Slater [56],

$$E_x = \frac{-N3e^2 k_F}{4\pi}, \quad (2.38)$$

com $k_F = (3\pi^2\rho)^{\frac{1}{3}}$, a energia por unidade de volume é:

$$\varepsilon_x = \frac{E_x}{V} = \frac{-3}{4}e^2 \frac{(3\pi)^{\frac{1}{3}}}{\pi} \rho^{\frac{4}{3}}, \quad (2.39)$$

escrevendo ρ em função do raio de Wigner-Seitz r_s ,

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{3}{4\pi r_s^3}, \quad (2.40)$$

temos,

$$\varepsilon_x = \frac{-0,4582}{r_s}. \quad (2.41)$$

O termo de correlação é mais complexo, e é parametrizado segundo a expressão introduzida por Ceperley e Alder em 1980 [66]. Eles utilizaram simulação de Monte Carlo aplicada a um gás de elétrons homogêneo, descrito pela equação de Schrödinger, para obter a energia do gás homogêneo em várias fases, em função de r_s . Usando o método de Ceperley e Alder, Perdew e Zunger parametrizaram a energia de correlação [67] para altas ($r_s < 1$) e baixas ($r_s \geq 1$) densidades. A expansão para baixas densidades ($r_s \geq 1$), para cada elétron i é dada por:

$$\varepsilon_C^i = \frac{\gamma_i}{1 + \beta_1^i \sqrt{r_s} + \beta_2^i r_s}, \quad (2.42)$$

já a expressão para altas densidades ($r_s < 1$), é escrita na forma:

$$\varepsilon_C^i = A_i \ln r_s + B_i + C_i r_s \ln r_s + D_i r_s, \quad (2.43)$$

sendo os parâmetros de um gás de elétrons homogêneo polarizado dados por:

$$\gamma = -0,0843, \beta_1 = 1,3981, \beta_2 = 0,2611, C = 0,0007, D = -0,0048, A = 0,01555, B = -0,0269.$$

Para o gás de elétrons não polarizado os parâmetros são:

$$\gamma = -0,1423, \beta_1 = 1,0529, \beta_2 = 0,3334, C = 0,0020, D = -0,0116, A = 0,0311, B = -0,048.$$

Entre outras peculiaridades, citamos que de uma maneira geral: (i) ela superestima as energias de ligação e dissociação em moléculas e sólidos e de ionização em átomos. (ii) O *bulk modulus* é superestimado entre 8 e 18%. (iii) O *gap* de energia é subestimado em 50% ou até mais em semicondutores e isolantes. (iv) As distâncias de ligação e geometrias são subestimadas entre 1 e 3%.

Em sistemas reais a densidade é não homogênea. Onde a densidade é extremamente não uniforme, a *LDA* não é uma boa aproximação. Um refinamento ao método *LDA* é expressar o funcional $E_{xc}[\rho]$ em termos da densidade de carga total e do seu gradiente. Esta aproximação chama-se *GGA*, tendo a forma funcional geral:

$$E_{xc}[\rho] \simeq E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int f(\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r}. \quad (2.44)$$

Dentre as propostas para o funcional E_{xc}^{GGA} , uma das mais conhecidas e usada neste trabalho, é a de Perdew, Bunke e Erzenhof [68].

2.5 Pseudopotencial

A idéia (aproximação) na qual se baseia a teoria do pseudopotencial é simples. Nela considera-se que os elétrons que estão nas camadas eletrônicas mais internas de um átomo, não participam das ligações químicas quando este átomo está presente em diferentes meios. Chama-se estes elétrons de elétrons inertes, ou também de elétrons de caroço. Assim, as ligações formadas em diferentes ambientes químicos são devidas aos elétrons mais externos, chamados elétrons de valência. Desse modo, substitui-se o potencial nuclear mais o potencial dos elétrons do caroço por um pseudopotencial, o qual atua sobre os elétrons de valência. Esta aproximação é embasada por resultados experimentais, que mostram que em muitos casos os elétrons das camadas eletrônicas mais internas se comportam como no caso atômico [69].

Esta aproximação aumenta a eficiência computacional no tratamento numérico das equações envolvidas na descrição do problema eletrônico. Isto ocorre por duas razões: (i) os elétrons de caroço não são tratados explicitamente, sendo apenas incluídos na densidade de carga do pseudopotencial e (ii) a expansão da pseudofunção de onda suave pode ser feita em uma malha (*grid*) uniforme, a qual é a principal vantagem no uso de pseudopotenciais [57]².

Os pseudopotenciais são gerados partindo-se de cálculos com átomos isolados (caso atômico) com todos os elétrons [57, 70–72]. Na *DFT* isto é feito assumindo-se uma aproximação esférica (átomo isolado) e resolvendo-se de modo autoconsistente as equações de Kohn-Sham [70–72],

$$[T + V^{KS}(r)]\psi_i(r) = \varepsilon_i\psi_i(r). \quad (2.45)$$

Considerando apenas a parte radial, podemos escrever esta equação da seguinte forma,

$$\left(\frac{-1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V^{KS}[\rho, r] \right) rR_{nl}(r) = \varepsilon_{nl}rR_{nl}(r), \quad (2.46)$$

sendo $V^{KS}[\rho, r]$ (que chamaremos de $V[\rho, r]$ de agora em diante) o potencial autoconsistente para um elétron,

$$V[\rho, r] = \frac{-Z}{r} + V_H[\rho, r] + V_{xc}[\rho(r)], \quad (2.47)$$

²Caso fossem incluídas as variações abruptas da função de onda e do potencial, advindas dos elétrons de caroço, seria necessário uma malha muito fina para a integração numérica necessária à solução das equações. O uso de tal malha seria impraticável se considerado todo espaço de simulação, e seria necessário o uso de uma malha mais esparsa para os elétrons mais externos e para a região entre os átomos. Advém que, o casamento de duas malhas diferentes em uma simulação tridimensional não é um problema simples e acarreta grandes complicações. Assim, o uso de uma pseudofunção de onda e um pseudopotencial suave na região de caroço simplifica a descrição e traz grandes vantagens na eficiência computacional, pois é necessário apenas uma malha uniforme.

com $\rho(r)$ a soma das densidades eletrônicas, $V_H[\rho, r]$ o potencial de Hartree e $V_{xc}[\rho(r)]$ a aproximação do termo de troca e correlação (xc)³. Quando se resolve a equação de Kohn-Sham se acham as funções de onda. Partindo deste potencial e da função de onda, obtém-se o pseudopotencial e a pseudofunção de onda. As pseudofunções de onda de valência não devem ter nodos. Desta forma obtém-se pseudofunções de onda suaves (conforme exemplificado para o orbital 4s do Mn, visto na figura 2.1). A obtenção deste pseudopotencial e desta pseudofunção se dá por meio da imposição de algumas condições de contorno gerais. São elas:

(i) A pseudofunção de onda atômica normalizada (R_l^{PP}), com momento angular l , é igual a função de onda de todos elétrons normalizada (R_l^{AE}), além de um dado raio de corte r_{cl} (conforme visto na figura 2.1):

$$R_l^{PP}(r) = R_l^{AE}(r) \quad \text{para } r > r_{cl}. \quad (2.48)$$

(ii) A carga contida dentro do raio r_{cl} , para as funções de onda R_l^{PP} e R_l^{AE} são iguais,

$$\int_0^{r_c} |R_l^{PP}(r)|^2 r^2 dr = \int_0^{r_c} |R_l^{AE}(r)|^2 r^2 dr. \quad (2.49)$$

(ii) Os autovalores de valência, de todos os elétrons e do pseudopotencial são iguais,

$$\varepsilon_l^{PP} = \varepsilon_l^{AE}. \quad (2.50)$$

(iv) As derivadas logarítmicas da função de onda e da pseudofunção de onda e as suas primeiras derivadas da energia devem concordar para $r > r_{cl}$.

Estes quesitos definem um pseudopotencial de norma conservada e transferível.

De posse destas condições, é obtida uma pseudofunção de onda radial (que por ora chamaremos de w_{ll}^{PP}), aplicando apenas a primeira condição (i) à função de onda radial. Faz-se isto por meio da inclusão de uma constante multiplicativa γ_l :

$$\begin{aligned} \gamma_l w_{ll}^{PP}(r) &\rightarrow R_l^{AE} \\ \text{para } r &\geq r_{cl} \end{aligned} \quad (2.51)$$

Com o potencial V , equação 2.47, definimos um pseudopotencial suave e sem singularidade na origem (que por ora chamaremos de V_{ll}^{PP}):

$$V_{ll}^{PP} = V(1 - f(r/r_{cl})) + c_l f(r/r_{cl}) \quad \text{com } f(r/r_{cl}) = e^{[-(r/r_{cl})^{3.5}]}, \quad (2.52)$$

$$\text{onde } \begin{cases} f(r/r_{cl}) \rightarrow 1 & \text{se } r \rightarrow 0 \\ f(r/r_{cl}) \rightarrow 0 & \text{se } x \rightarrow \infty. \end{cases} \quad (2.53)$$

³A mesma aproximação ao termo de troca e correlação (xc) usada para gerar o pseudopotencial deve ser usada posteriormente, para cálculos autoconsistentes em diferentes ambientes químicos, onde é usado este pseudopotencial.

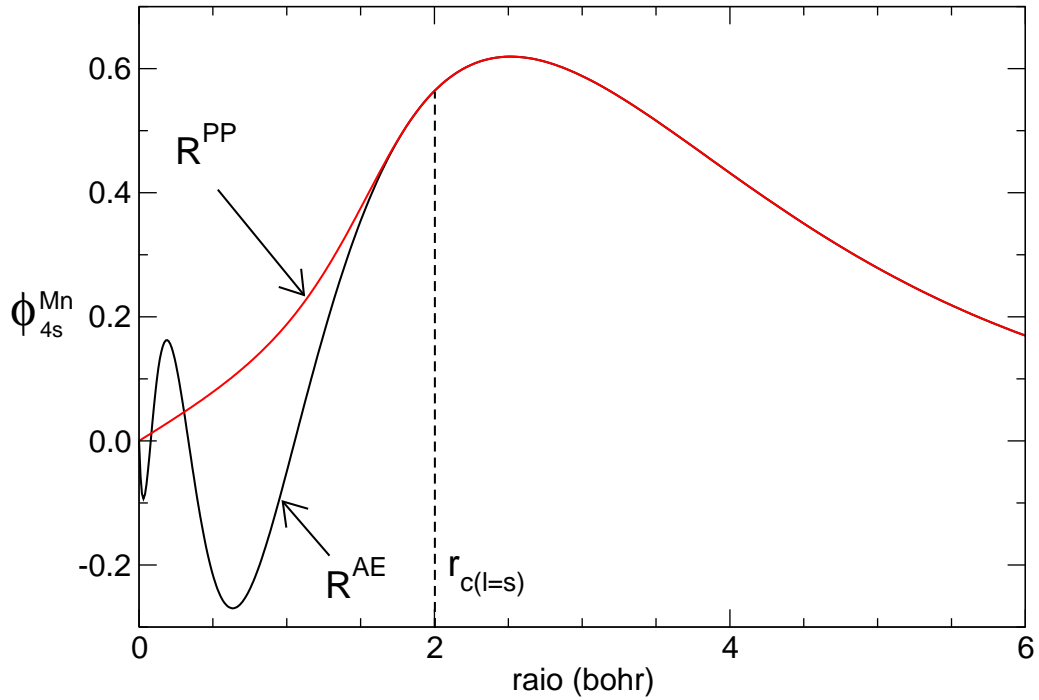


Figura 2.1: Pseudofunção de onda radial R^{PP} e função de onda radial R^{AE} , para o orbital $4s$ do átomo de Mn. r_{cl} representa o raio de corte para R^{PP} para $l = s$ (vide texto).

Aplicando a condição de normalização à pseudofunção de onda w_{1l}^{PP} definida acima, obtemos a pseudofunção de onda definitiva (que respeita todas as condições de contorno):

$$R_l^{PP} = \gamma_l [w_{1l} + \delta_l r^{l+1} f(r/r_d)] \varepsilon_l^{PP} = \varepsilon_l^{AE}. \quad (2.54)$$

onde, conforme descrito em [70, 71], δ_l é a solução de menor valor da equação quadrática resultante da condição de normalização:

$$(\gamma_l)^2 \int_0^\infty [w_{1l} + \delta_l r^{l+1} f(r/r_d)]^2 dr = 1. \quad (2.55)$$

Assim, obtém-se a pseudofunção de onda, pela aplicação das condições de contorno à função de onda.

Uma vez obtida a pseudofunção de onda, obtemos um potencial utilizando esta pseudofunção de onda (R_l^{PP}). Notem que este é um potencial não iônico, mas obtido com a pseudofunção de onda. Chamamos este potencial de pseudopotencial blindado⁴. E ele é obtido via inversão da equação tipo Schrödinger radial.

⁴Ele recebe este nome, pois nesta etapa trata-se de um potencial iônico blindado pela valência. Entretanto este é um caso atômico, e neste contexto é comum encontrar textos que rejeitam o uso do termo “blindado” [73].

$$V_{blindado,l}^{PP}(r) = \varepsilon_l - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2rR_l^{PP}(r)} \frac{d^2}{dr^2} [rR_l^{PP}(r)]. \quad (2.56)$$

De forma geral, para uma pseudofunção de onda sem nodos, temos um pseudopotencial sem singularidades, a menos da origem. Também, uma pseudofunção de onda, com primeira e segunda derivadas contínuas, fornece um pseudopotencial contínuo. Também é importante evitar um pseudopotencial de caroço duro, com uma singularidade na origem, por meio de uma pseudofunção de onda que se comporte com r^l próximo a origem.

A blindagem do caroço iônico, devida aos elétrons de valência, depende fortemente do ambiente no qual são postos os átomos. Removido os efeitos da blindagem dos elétrons de valência e gerado um pseudopotencial iônico, podemos então usar este potencial em um procedimento autoconsistente para determinar a blindagem eletrônica em outros ambientes. Isto é feito subtraindo os potenciais de Hartree, $V_H^{PP}(r)$, e de troca e correlação, $V_{xc}^{PP}(r)$, calculados a partir da pseudofunção de onda de valência do potencial blindado, para gerar o pseudopotencial iônico⁵.

$$V_{ion,l}^{PP}(r) = V_{blindado,l}^{PP}(r) - V_H^{PP}(r) - V_{xc}^{PP}(r). \quad (2.57)$$

Neste procedimento, cada componente do momento angular da função de onda verá um potencial diferente. Assim, o pseudopotencial iônico é

$$\hat{V}_{ion}^{PP}(r) = V_{ion,local}^{PP}(r) + \sum_l V_{nlocal,l}(r) \hat{P}_l, \quad (2.58)$$

onde $V_{ion,local}^{PP}(r)$ é o potencial local, e

$$V_{nlocal,l}(r) = V_{ion,l}^{PP}(r) - V_{ion,local}^{PP}(r) \quad (2.59)$$

é o potencial não local (semilocal) para a componente l do momento angular. \hat{P}_l projeta a l -ésima componente do momento angular da função de onda.

O potencial local pode ser definido arbitrariamente, mas desde que a soma em l é truncada em um valor finito, o potencial local deve ser definido de modo a reproduzir o espalhamento atômico para canais de alto momento angular.

O potencial semilocal pode assumir uma forma não local, usando o procedimento de Kleiman e Bylander [74],

$$V_{nlocal,l}^{KB}(r) = \frac{|V_{nlocal,l}(r)\Phi_l^{PP,0}(r)\langle\Phi_l^{PP,0}(r)|V_{nlocal,l}(r)|\rangle|}{\langle\Phi_l^{PP,0}(r)|V_{nlocal,l}(r)|\Phi_l^{PP,0}(r)\rangle}, \quad (2.60)$$

⁵No contexto das equações de Kohn-Sham o pseudopotencial iônico é definido como potencial externo. Neste contexto, o potencial externo, atuante sobre elétrons independentes, é um modo de tratar com a correlação eletrônica. Já o pseudopotencial é um meio de tratar com as rápidas oscilações dos elétrons de caroço. Note que nesta etapa subtraímos um do outro. Isto pode ser feito, ainda que sejam objetos conceitualmente diferentes. Mais detalhes na referência [73].

onde $V_{nlocal,l}(r)$ é o potencial semilocal e $\Phi_l^{PP,0}(r)$ é a pseudofunção de onda atômica de referência, inclusa a componente do momento angular para a qual o pseudopotencial foi calculado. Esta separação do potencial não local traz mais eficiência computacional.

Dado um potencial blindado de todos os elétrons e uma energia ε , a solução da equação de Schrödinger radial é definida em qualquer ponto r_0 pelo valor da função de onda $R(r)$ e sua derivada $R'(r)$. Se desprezarmos a normalização, a função de onda é então determinada por sua derivada logarítmica em r_0

$$\frac{d}{dr} \ln[R_l(r, \varepsilon)]|_{r=r_0} = \frac{1}{R_l(r, \varepsilon)} \frac{dR_l(r, \varepsilon)}{dr} |_{r=r_0}. \quad (2.61)$$

Sendo o potencial blindado de todos os elétrons igual ao pseudopotencial além do raio r_{cl} , então as funções de onda de todos os elétrons e a pseudofunção de onda são proporcionais além de r_{cl} se

$$\frac{1}{R_l^{PP}(r, \varepsilon)} \frac{dR_l^{PP}(r, \varepsilon)}{dr} = \frac{1}{R_l^{AE}(r, \varepsilon)} \frac{dR_l^{AE}(r, \varepsilon)}{dr}. \quad (2.62)$$

A comparação entre as derivadas logarítmicas para todos os elétrons e o pseudopotencial, para $r_0 \geq r_{cl}$, para energias de valência e primeiras bandas de energia de condução, representa um primeiro teste da qualidade do pseudopotencial. Em cada caso, r_0 pode ser tomado como o raio de Wigner-Seitz, mas outro raio também pode ser usado.

O pseudopotencial será tão melhor tanto mais reproduza resultados obtidos com todos os elétrons em diferentes ambientes. Chama-se este, de pseudopotencial transferível. Um meio simples de testar a transferibilidade do pseudopotencial iônico é a comparação entre os estados excitados de cálculos de todos os elétrons e do pseudopotencial.

Outro método para obter um pseudopotencial mais transferível é gerar o pseudopotencial usando uma configuração atômica de valência que seja a mais próxima possível do ambiente no qual ele é posto.

Ainda, a simples redução do raio de corte r_{cl} , do pseudopotencial e das pseudofunções de onda, reduz as diferenças entre resultados do pseudopotencial e de todos os elétrons. Mas o limite inferior de r_{cl} é limitado pelo último nodo na função de onda de todos os elétrons.

2.5.1 O Pseudopotencial de Troullier-Martins

O pseudopotencial de N. Troullier e José Martins [72] é um pseudopotencial que apresenta uma rápida convergência da energia total do sistema, e por conseguinte, uma rápida convergência das demais propriedades do sistema, em relação ao aumento do número de funções de base. Esta convergência deve ser obtida sem considerar a escolha da estrutura cristalina,

constante de rede ou posições atômicas. Esta rápida convergência é obtida devido à suavidade deste pseudopotencial.

Para gerar pseudopotenciais parametrizados e de norma conservada, Troullier e Martins partiram do procedimento de Kerker e tornaram-no mais suave [72]. Para isto, começa-se estendendo a pseudofunção de onda para dentro do raio de corte r_{cl} , com uma função analítica que varia com r^l e que não tenha nós. A pseudofunção de onda definida tem o comportamento

$$R_l^{PP}(r) = \begin{cases} R_l^{AE} & \text{se } r \geq r_{cl} \\ r^l \exp[p(r)] & \text{se } r \leq r_{cl}. \end{cases} \quad (2.63)$$

Onde $p(r)$ é um polinômio de ordem $n = 4$

$$p(r) = c_0 + \sum_{i=2}^n c_i r^i, \quad (2.64)$$

sendo excluído c_1 para evitar a singularidade do pseudopotencial blindado em $r = 0$. Os demais coeficientes são determinados a partir da imposição da condição de conservação da carga dentro do r_{cl} , da continuidade da função de onda e das suas duas derivadas em r_{cl} . Então, o pseudopotencial blindado, para $r < r_{cl}$, é obtido invertendo a equação de Schrödinger radial

$$V_{blindado,l}(r) = \begin{cases} V_{AE}(r) & \text{se } r \geq r_{cl} \\ \varepsilon_l + \frac{l+1}{r} \frac{p''(r) + [p'(r)]^2}{2} & \text{se } r \leq r_{cl}. \end{cases} \quad (2.65)$$

Assim obtém-se uma pseudofunção de onda $R_l^{PP}(r)$ e um pseudopotencial blindado $V_{blindado,l}(r)$ como funções analíticas de r_{cl} . O pseudopotencial de Troullier e Martins ganhou suavidade em relação á Kerker, devido ao aumento da ordem n do polinômio $p(r)$, sem elevar o raio de corte. Foi utilizado $n = 6$ em r^2 , fornecendo

$$p(r) = c_0 + c_2 r^2 + c_4 r^4 + c_6 r^6 + c_8 r^8 + c_{10} r^{10} + c_{12} r^{12}. \quad (2.66)$$

Para elevarmos a suavidade do pseudopotencial, devemos elevar o raio de corte r_{cl} . Mas elevando r_{cl} , perdemos na transferibilidade do pseudopotencial. Assim, é necessária a otimização do raio de corte, para uma melhor suavidade, sem comprometer sua transferibilidade.

2.5.2 Correção de Carço

Conforme visto anteriormente, o raio de corte para cada momento angular l , r_{cl} , separa as regiões de carço e de valência das pseudofunções de onda eletrônicas. Assim, por definição, para valores de r maiores que o raio de corte temos a valência e para r menor, temos o carço. Esta separação faz com que as contribuições em energia dos elétrons de valência e dos elétrons de carço sejam contabilizadas de modo diferente na energia total obtida na *DFT*.

Sem levarmos em conta o uso de pseudopotenciais, na *DFT* obtemos a energia do estado fundamental por

$$E_T = T[\rho] + E_{ion}[\rho] + E_H[\rho] + E_{xc}[\rho], \quad (2.67)$$

onde temos os termos de energia cinética, contribuição iônica, termo de interação eletrostática (Hartree) e energia de troca e correlação (*xc*). A energia cinética é obtida do gradiente das funções de onda de partícula única.

Com o uso de pseudopotenciais, os elétrons de caroço são contabilizados dentro de potencial iônico. Conforme a equação 2.57, este termo é obtido do pseudopotencial. Assim, a interação de *xc* devido aos elétrons de caroço é (seria) incluída no pseudopotencial. Já o termo de troca e correlação $E_{xc}[\rho]$ é avaliado tomando apenas os elétrons de valência (ele é dependente das densidades de carga de valência v dos dois *spins*; $E_{xc}[\rho^{v,\uparrow}, \rho^{v,\downarrow}]$). Logo, o potencial de troca e correlação, que é uma função não linear da densidade eletrônica, é linearizado implicitamente em relação os elétrons de caroço e valência. Para tratar este fato, podemos utilizar uma correção não linear no caroço para o termo de de troca [75, 76].

Em um pseudopotencial sem esta correção, o pseudopotencial iônico é extraído do potencial neutro, tomando a diferença deste com os termos Coulombiano e o termo de troca e correlação, contabilizados com a densidade de carga de valência ρ^v . Assim, para um *spin* σ e momento angular l , temos

$$V_{ion,l}^\sigma(r) = V_l^\sigma(r) - V_{e-e}[\rho^v(r)] - V_{xc}[\rho^v(r), \beta^v(r)], \quad (2.68)$$

onde β pode ser escrito como

$$\beta^v(r) = \frac{\rho^{v,\uparrow}(r) - \rho^{v,\downarrow}(r)}{\rho^v(r)} \quad (2.69)$$

e representa a polarização de carga de valência. $\beta = 0$ representa o caso não magnético.

Podemos ainda usar uma aproximação que considera

$$V_{xc}^\sigma(\rho^v + \rho^c, \beta) = [V_{xc}^\sigma(\rho^v + \rho^c, \beta) - V_{xc}^\sigma(\rho^v, \beta^v)] + V_{xc}^\sigma(\rho^v, \beta^v), \quad (2.70)$$

sendo β dado por

$$\beta(r) = \frac{\rho^{v,\uparrow}(r) - \rho^{v,\downarrow}(r)}{\rho^v(r) + \rho^c(r)}. \quad (2.71)$$

O procedimento das equações 2.68 e 2.69 implicitamente considera a carga de caroço como congelada, durante a determinação do potencial de troca e correlação sentido pelos elétrons de valência. Logo, temos um pseudopotencial iônico que é insensível a alterações de valência, provocadas por diferentes ambientes.

Assim, o pseudopotencial iônico gerado a partir de dada configuração atômica é

$$V_{ion,l} = V_{blindado,l} - V_{e-e}[\rho_{at}^v] - V_{xc}[\rho_{at}^v] \quad (2.72)$$

Já quando $V_{ion,l}$ é inserido em um diferente ambiente, obtemos o potencial blindado

$$\tilde{V}_{blindado,l} = V_{ion,l} + V_{e-e}[\rho^v] + V_{xc}[\rho^v]. \quad (2.73)$$

Logo, no ambiente diferente, teremos um potencial de troca e correlação $\tilde{V}_{xc}[\rho^v]$ com diferenças em relação ao $V_{xc}[\rho_{at}^v]$ subtraído de $\tilde{V}_{blindado,l}$ para obter o $V_{ion,l}$. Obviamente isto não ocorre se a densidade de carga de valência é nula $\rho_{at}^v = 0$, ou a densidade de caroço $\rho_{at}^c = 0$. Esta situação só ocorre em regiões do espaço onde temos uma densidade de carga de valência e de caroço não nulas, em especial quando elas são de magnitudes iguais.

A idéia, de aplicar uma correção não linear de caroço, parte da construção de um potencial iônico utilizando o potencial de troca e correlação da densidade total $V_{xc}[\rho_{at}^v + \rho_{at}^c]$, ao invés de subtrair apenas a contribuição de valência $V_{xc}[\rho_{at}^v]$,

$$V_{ion,l}^\sigma = V_{blindado,l}^\sigma - V_{e-e}[\rho_{at}^v] - V_{xc}^\sigma[\rho_{at}^v + \rho_{at}^c]. \quad (2.74)$$

Podendo ser obtido o novo pseudopotencial blindado

$$\tilde{V}_{blindado,l}^\sigma = V_{ion,l}^\sigma + V_{e-e}[\rho^v] + V_{xc}^\sigma[\rho^v + \rho_{at}^c]. \quad (2.75)$$

Assim, é substituída a densidade de carga total de caroço, por uma densidade de carga de caroço parcial, que seja igual a verdadeira densidade de carga fora de um dado raio r_0 e que seja arbitraria dentro. Dentro de r_0 é construída uma densidade parcial de caroço igual a uma função que concorda com a verdadeira densidade de carga em r_0 , sendo escolhida a função esférica de Bessel j_0 [75]. Assim, a densidade de caroço é substituída por

$$\rho_{parcial}^c(r) = \begin{cases} A \text{sen}(Br)/r & \text{se } r < r_0 \\ \rho^c(r) & \text{se } r > r_0, \end{cases} \quad (2.76)$$

onde A e B são determinados pelo valor e pelo gradiente da densidade de carga de caroço em r_0 , sendo então aplicados nas equações 2.70 e 2.71.

No nosso caso, o uso da correção de troca (*exchange*) de caroço não linear se aplica para os metais de transição utilizados, sendo utilizados $r_0 = 0,58$ e $0,70$ bohr para o caso do Ni e do Mn, respectivamente.

2.6 Funções de Base

Para garantir uma maior eficiência do método de cálculo e simplificar a descrição de um sistema atomístico, tal qual uma molécula ou sólido, é conveniente limitar o alcance dos orbitais de Kohn-Sham [eq. 2.39] em um certo raio. Este confinamento dos orbitais de Kohn-Sham traz uma grande simplificação da complexidade existente na descrição do material, pois,

teremos interação direta entre dois orbitais apenas se estes apresentam uma sobreposição⁶ das suas funções de onda. Assim, as matrizes de sobreposição e do Hamiltoniano apresentam muitos termos nulos (a matriz é dita esparsa). Este procedimento de confinamento do alcance dos orbitais de Khon-Sham traz consigo a possibilidade de tratar sistemas com centenas e até milhares de átomos, pois, as matrizes esparsas fazem a complexidade do problema escalar com o número de átomos (N) do sistema⁷. Este é o caso do código SIESTA.

Dentro do seu raio de alcance, um orbital atômico é dado pelo produto de uma função radial e um harmônico esférico,

$$\phi_{lmn} = R_{ln}Y_{lm}. \quad (2.77)$$

A parte radial é centrada no núcleo atômico e por sua vez pode ser descrita por uma ou por mais funções. Caso seja utilizada apenas uma função numérica para descrever a parte radial (base mínima), chama-se esta base de *SZ* (zeta simples). Uma melhor descrição radial pode ser obtida pela adição de uma segunda função (segunda zeta) para o mesmo momento angular. Chama-se esta base de duplo zeta (*DZ*). A inclusão de uma terceira função chamar-se-á tripla zeta e assim por diante.

Para o caso da base mínima (*SZ*), os orbitais de base são as autofunções $\phi_l(r)$ obtidas utilizando o pseudopotencial para o átomo isolado⁸ V_l , para uma energia $\epsilon_l + \delta\epsilon_l$.

$$\left(-\frac{1}{2r} \frac{d^2}{dr^2} r + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V_l(r) \right) \phi_l(r) = (\epsilon_l + \delta\epsilon_l) \phi_l(r). \quad (2.78)$$

Sendo que $\delta\epsilon_l$ é o incremento em energia (*energy shift*) que sofre o orbital, devido ao seu confinamento dentro de um dado raio. Este é utilizado, pois cada orbital de cada pseudoátomo tem um raio de alcance diferente e neste contexto, este é um modo de definir todos os raios de alcance de todos os orbitais por meio de apenas um simples parâmetro. Este parâmetro chama-se *energy shift*, $\delta\epsilon$ [77–79], e representando o deslocamento em energia, $\delta\epsilon$, que cada orbital experimenta quando é confinado em uma esfera finita (*energy shift*). Ou seja, ao orbital atômico (de alcance infinito) é imposto um dado raio de confinamento r_c . Assim, para que seja mantida a normalização da função de onda do orbital em questão, ela deve sofrer um aumento em energia, de modo a compensar a redução ocorrida pelo seu “corte” para longos raios. Atribuir este incremento em energia, ao invés de um r_c para cada orbital, em cada átomo, é um modo eficiente e sistemático de impor o confinamento.

⁶Também chamada de *overlap*, do inglês no original.

⁷Chama-se estes de métodos de ordem-N

⁸Quando é obtida a solução da equação tipo Schrödinger para o átomo isolado, chamamos de caso atômico.

As funções de base são obtidas através de um procedimento em que primeiro se obtém um solução para a equação de Schrödinger radial, onde o potencial é dado pela soma do pseudopotencial não local total correspondente ao momento angular do orbital desejado, mais um potencial de confinamento como na equação 2.80. Esta solução é então escrita como a contração de varias funções gaussianas. Se desejarmos escrever esta solução em termos de duas funções gaussianas independentes (duplo zeta), o que o *SIESTA* faz é separar uma gaussianas daquelas que se somam para formar a primeira zeta. Toma-se a gaussianas com decaimento mais suave, segundo o esquema *split valence*, comum em química quântica.

Neste contexto, a segunda zeta $\phi_l^{2\zeta}$ apresenta a mesma cauda da solução original *NAO* (*numerical atomic orbital*), porém, muda seu comportamento para raios menores que um dado raio de separação r_l^s .

$$\phi_l^{2\zeta}(r) = \begin{cases} r^l(a_l - b_l r^2) & \text{se } r < r_l^s \\ \phi_l^{1\zeta}(r) & \text{se } r \geq r_l^s. \end{cases} \quad (2.79)$$

Sendo a_l e b_l determinados de forma a garantir a continuidade da função e da sua derivada em r_l^s . Define-se assim a primeira e segunda zeta. Porém, dado o longo alcance destas funções, é útil fazer uso da diferença entre as zetas, $\phi_l^{1\zeta} - \phi_l^{2\zeta}$, no lugar de $\phi_l^{2\zeta}$. Diferença esta que é zero após r_l^s , garantindo assim uma menor sobreposição das funções de base dentro do sólido.

O raio de corte r_c de cada função de base deve ser definido de modo a não gerar discontinuidades da função e da sua derivada em r_c . Assim, opta-se por uma função de confinamento, de modo a gerar um confinamento suave. Entretanto esta função de confinamento deve estar limitada exclusivamente a parte próxima de r_c , de modo a não interferir na região do pseudopotencial. Uma função que satisfaz estas condições é:

$$V(r) = V_0 \frac{e^{-\frac{(r_c - r_i)}{(r - r_i)}}}{r_c - r}. \quad (2.80)$$

Esta função vai a zero na região de caroço e cresce a partir de um dado raio r_i , mantendo suas derivadas contínuas e diverge no raio de corte r_c , mantendo assim a função de base localizada.

Quando forma-se uma ligação química em um material, isto tende a alterar os orbitais em relação ao caso atômico. Esta deformação não é bem descrita pelas funções de valência, pois elas são obtidas para o caso atômico. Desta forma, uma solução possível é aplicar um pequeno campo elétrico como perturbação do Hamiltoniano, para polarizar um dado pseudo orbital atômico $\phi_{l,m}(\vec{r}) = R_l(r)Y_{l,m}(\hat{r})$, desde que não existam componentes $l + 1$.

Assim, de acordo com a teoria de perturbação de primeira ordem [57], a equação

$$\left(-\frac{1}{2r} \frac{d^2}{dr^2} r + \frac{(l+1)(l+2)}{2r^2} + V_l(r) - E_l \right) \varphi_{l+1}(r) = -r\phi_l(r) \quad (2.81)$$

nos fornece o orbital de polarização $\varphi_{l+1}(r)$, do último orbital de valência ocupado $\phi_l(r)$.

Teremos assim orbitais de polarização, $\phi_{l+1,m}(\vec{r}) = N\varphi_{l+1}(r)Y_{l+1,m}(\hat{r})$, onde N é uma constante de normalização, que podem ser adicionados à base.

2.7 Hamiltoniano Eletrônico

Utilizando o formato do pseudopotencial apresentado anteriormente, o Hamiltoniano para um elétron é escrito como:

$$\hat{H} = \hat{T} + \sum_I V_I^{local}(r) + \sum_I \hat{V}_I^{KB} + V^H(r) + V^{xc}(r). \quad (2.82)$$

Sendo $\hat{T} = -\frac{1}{2}\nabla^2$ a energia cinética, $V^H(r)$ e $V^{xc}(r)$ são os potenciais de Hartree e de troca e correlação (de todos os elétrons), respectivamente. $V_I^{local}(r)$ e \hat{V}_I^{KB} são as partes local e não local (KB) do pseudopotencial do átomo I .

A parte local do pseudopotencial, $V_I^{local}(r)$, é gerada por uma distribuição de cargas positivas, cuja integral é igual a carga de valência do íon em questão. Ela não é blindada e desta forma assume um comportamento para longo alcance de $-Z/r$. De forma a eliminar este longo alcance de $V_I^{local}(r)$, e manter o confinamento dos orbitais de base sem divergências no raio de corte, opta-se por usar o potencial do átomo neutro, $V_I^{AN}(r)$, no lugar de $V_I^{local}(r)$, conforme a literatura [57]. Sendo $V_I^{AN}(r)$, o pseudopotencial local blindado por uma distribuição de carga eletrônica, gerada pelo preenchimento da primeira função zeta do orbital, com a ocupação de valência do átomo isolado (caso atômico). Ou seja, faz-se:

$$V_I^{AN} \equiv V_I^{local} + V_I^{atomico}. \quad (2.83)$$

Este procedimento blindar V_I^{local} pela simples adição de carga, até obter o átomo neutro (blindado), o que mantém V_I^{AN} localizado. Entretanto, é necessário compensar esta adição de carga ao sistema. Faz-se isto alterando o termo de Hartree, $V^H(r)$, do sistema.

Para isto, tomamos a diferença entre a densidade eletrônica obtida de modo autoconsistente, $\rho(r)$, e a soma das densidades atômicas (considerando os átomos isolados), $\rho^{atomico} = \sum_I \rho_I^{atomico}$, i.e.

$$\delta\rho(r) = \rho(r) - \rho^{atomico}. \quad (2.84)$$

Então, utilizando esta $\delta\rho(r)$, obtemos o potencial eletrostático $\delta V^H(r)$. Este potencial é de fato muito menor que o obtido com $\rho(r)$, como havia de se esperar. Então, o Hamiltoniano eletrônico fica:

$$\hat{H} = \hat{T} + \underbrace{\sum_I V_I^{KB}(r)}_k + \underbrace{\sum_I V_I^{AN}(r)}_r + \delta V^H(r) + V^{xc}(r). \quad (2.85)$$

Os termos de energia cinética \hat{T} e a parte não local do pseudopotencial, $\sum_I \hat{V}_I^{KB}$ (marcadas pela chave nomeada com k na equação 2.85), são obtidos no espaço recíproco. Este é um modo de simplificar o problema, pois, por exemplo, para tomar uma matriz de sobreposição do sistema no espaço real, necessitamos integrar em todo o espaço:

$$S(R) \equiv \langle \psi_1 | \psi_2 \rangle = \int \psi_1^*(r) \psi_2(r - R) dr. \quad (2.86)$$

Já se tomar-mos a transformada de Fourier,

$$\psi(k) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int \psi(r) e^{-ikr} dr, \quad (2.87)$$

e utilizando a expansão da função função delta de Dirac,

$$\int e^{i(k' - k)r} dr = (2\pi)^3 \delta(k' - k), \quad (2.88)$$

obtemos

$$S(R) = \int \psi_1^*(k) \psi_2(k) e^{-ikR} dk. \quad (2.89)$$

Onde neste caso $\psi_1^*(k)$ e $\psi_2(k)$ são tomadas como um produto simples e a integral é feita em k , o que exige muito menos pontos que a integral na malha real. Os elementos de matriz da energia cinética são obtidos usando de

$$T(R) \equiv \langle \psi_1^* | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \psi_2 \rangle. \quad (2.90)$$

Já os termos de potencial de átomo neutro, $\sum_I V_I^{AN}(r)$, de Hartree, $\delta V^H(r)$, e de troca e correlação, $V^{xc}(r)$ (marcados pela chave nomeada com r na equação 2.85), são calculados no espaço real, resolvendo numericamente as equações com a divisão do espaço de simulação em uma malha, sendo $V_I^{AN}(r)$ tabelado em função da distância do átomo I e interpolado para todos os pontos da malha. Para os demais termos, obtemos a densidade eletrônica na malha,

$$\rho(r) = \sum_i n_i |\psi_i(r)|^2, \quad (2.91)$$

onde os autoestados do Hamiltoniano, ψ_i , são escritos em termos de bases atômicas, $\psi_i(r) = \sum_\mu \phi_\mu(r) c_{\mu i}$, e n_i é a ocupação do estado ψ_i . Entretanto, dada a localização dos orbitais, apenas um número reduzido de orbitais de base é não nulo em um dado ponto da malha. Assim a densidade eletrônica pode ser obtida por

$$\rho(r) = \sum_{\mu\nu} \rho_{\mu\nu} \phi_\nu(r) \phi_\mu(r) \quad (2.92)$$

(onde foi omitido o índice $*$ em $\phi_\nu(r)$, já que ela é obtida no espaço real).

Apenas a densidade de valência é avaliada na malha, sendo adicionada a esta uma carga esférica para avaliar os estados de caroço, para os casos onde usou-se correção de caroço.

A espessura da malha é controlada por uma energia de corte E_c , definida como a máxima energia cinética das ondas planas que podem ser representadas na malha sem distorções. Para uma célula unitária com vetores ortogonais, E_c é

$$E_c = \frac{1}{2} \left(\frac{\pi}{\Delta x} \right)^2, \quad (2.93)$$

onde Δx é o espaçamento da malha.

Capítulo 3

Metodologia–II: Transporte Eletrônico

3.1 Introdução

Neste capítulo abordaremos a teoria usada nos cálculos de transporte eletrônico em um sistema de nano dimensões. Inicialmente apresentaremos o tema com a visão quântica do problema, proposta por Rolf Landauer [61–63], seguindo posteriormente ao uso de técnicas de cálculo necessárias para a solução matemática do problema, e por fim explicaremos sua implementação numérica.

3.2 Cálculo da Condutância: Abordagem de Landauer

Nos anos 80 cresceu a importância dos contatos (em particular da resistência de contato) no transporte eletrônico e o modelo introduzido por Rolf Landauer ganhou notoriedade [61–63].

Do ponto de vista quântico, a descrição do transporte pode ser encarada como elétrons incidindo sobre uma barreira de potencial, onde uma fração (R) é refletida e uma fração (T) é transmitida, conforme a ilustração 3.1.

Consideremos a figura 3.1 como representação de um condutor unidimensional perfeito, que está sob a influência de dois reservatórios de elétrons á sua direita e esquerda, e que é ligado por meio de condutores ideais ao obstáculo (barreira de potencial) que se apresenta no caminho destes elétrons. Os coeficientes de transmissão T e reflexão R caracterizam o espalhamento

elástico da barreira e geram uma condutância (resistência) g (r) através do sistema [61–63]:

$$g = \frac{1}{R} = \frac{e^2}{\pi\hbar} T, \quad (3.1)$$

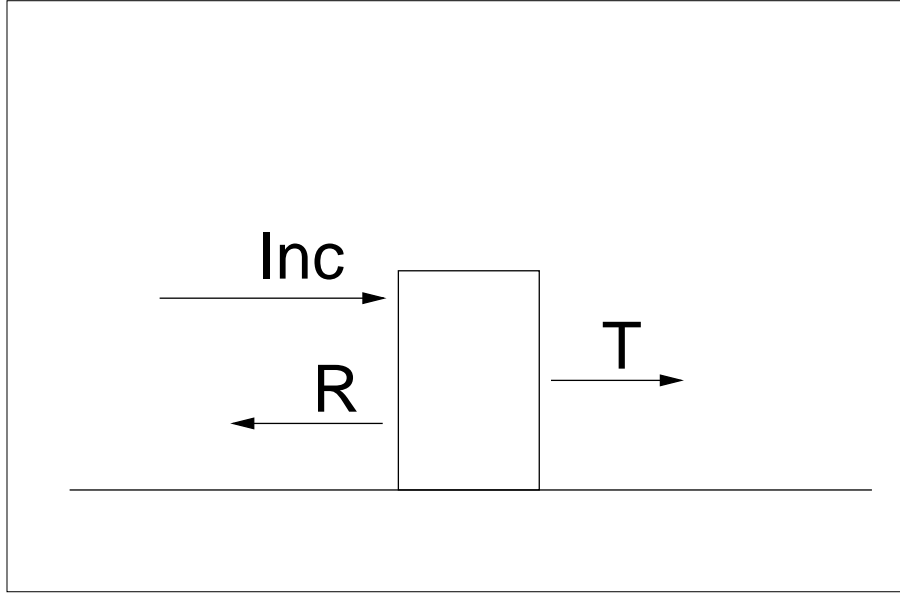


Figura 3.1: Parte dos elétrons incidentes Inc é refletida R e outra é transmitida T pela barreira.

Se os condutores ideais à esquerda e direita da barreira da figura 3.1 são mantidos a potenciais químicos μ_E e μ_D diferentes, de maneira que $\mu_E > \mu_D$, uma diferença de potencial (ddp) V surge entre os dois lados da barreira:

$$eV = \mu_E - \mu_D \quad (3.2)$$

Consideremos que a diferença entre μ_E e μ_D é pequena o suficiente para que a dependência na energia em T e R possa ser desconsiderada.

Usando a expressão geral da condutância g em função da corrente I e da tensão V , $g = I/V$, a corrente I que surge através do condutor unidimensional ideal é dada por:

$$I = \frac{e^2}{\pi\hbar} TV \quad (3.3)$$

$$I = \frac{e}{\pi\hbar} T(\mu_E - \mu_D). \quad (3.4)$$

Até aqui foi assumido que os reservatórios preenchem todos os estados até a energia de Fermi (E_F) igualmente. Já para temperaturas elevadas, assume-se que os reservatórios são preenchidos de acordo com a distribuição de Fermi-Dirac. Assim, para os reservatórios da

esquerda (E) e direita (D), temos:

$$f(E - \mu_E) = \frac{1}{e^{\beta(E - \mu_E)} + 1} \quad (3.5)$$

$$f(E - \mu_D) = \frac{1}{e^{\beta(E - \mu_D)} + 1} \quad (3.6)$$

Desse modo, temos que o fluxo líquido de corrente da esquerda para a direita é dado por:

$$I = \frac{e}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} T(E)[f(E - \mu_E) - f(E - \mu_D)]dE \quad (3.7)$$

No limite de baixas $ddps$ ($V \rightarrow 0$) e baixas temperaturas ($T \rightarrow 0$), a integral em (??), em um pequeno intervalo de energia, pode ser tomada no valor médio $T(\bar{E})$. Teremos então:

$$I_{V, T_{emp} \rightarrow 0} = \frac{e}{2\pi\hbar} T(\bar{E})(E_F^E - E_F^D) \quad (3.8)$$

$$= \frac{e}{2\pi\hbar} T(\bar{E})(\mu_E - \mu_D) \quad (3.9)$$

$$= \frac{e^2}{2\pi\hbar} T(\bar{E})V \quad (3.10)$$

Usando

$$g = \frac{I}{V}, \quad (3.11)$$

temos a condutância do fio ideal unidimensional:

$$g = \frac{e^2}{\pi\hbar} T(E_F). \quad (3.12)$$

É comum expressar a condutância g em unidades do *quanta* da condutância g_0 , dado por:

$$g_0 = 2e^2/h = (25.8k\Omega)^{-1}, \quad (3.13)$$

sendo e a carga do elétron e o fator 2 é devido ao uso de dois canais de *spin* (g^σ ; $\sigma = \uparrow, \downarrow$).

A generalização para N canais condutores independentes é feita levando em conta algumas considerações. Uma unidade de corrente que incida no canal i (na direita), é refletida no canal j (também na direita) com probabilidade R_{ji} e tem probabilidade de ser transmitida no canal j (para a esquerda) com probabilidade T_{ji} . Os índices i e j vão de 1 a N . Considera-se que os canais são incoerentes entre si, ou seja, a unidade de corrente incidente em i pode ser refletida ou transmitida em qualquer um dos N canais j .

É conveniente representar as probabilidades de transmissão e reflexão em termos de uma matriz de espalhamento S . Esta apresenta dimensão de $2N \times 2N$:

$$S = \begin{pmatrix} r & t' \\ t & r' \end{pmatrix} \quad (3.14)$$

t e r são os coeficientes de transmissão e reflexão. Sendo t' e r' seus valores complementares ($t + r = 1$ e $t' + r' = 1$). Das probabilidades podem-se obter os coeficientes e vice-versa, pela sua relação: $T_{ji} = |t_{ji}|^2$ e $R_{ji} = |r_{ji}|^2$.

No formalismo de Landauer [61–63], uma forma análoga á expressão para canal único é recuperada no caso de multicanais, desde que o número de canais seja elevado. Para isto, tomamos em conta que quanto mais elevamos a largura do sistema, com uma condutância fixa, maior será o número de canais N presentes. Neste caso a probabilidade de transmissão escala com $1/N$ *i.e.* ($T \sim 1/N$) e temos o limite $T \ll 1$ e $R \rightarrow 1$. Nesta situação a equação (3.1) pode ser escrita como

$$g = \frac{e^2}{\pi\hbar} \text{Tr}(tt^\dagger), \quad (3.15)$$

sendo o traço em (3.15) a soma sobre os canais de um condutor ideal (aqui é considerado um condutor ideal como um condutor balístico).

3.3 Transporte: Abordagem inicial

O sistema do qual queremos obter as propriedades de transporte consiste em dois eletrodos, um a esquerda L e outro a direita R , e uma região central onde os elétrons sofrem espalhamento M . Esta região central de espalhamento M é dividida em três partes, duas regiões de acoplamento com os eletrodos esquerdo L e direito R e uma região central, da qual queremos obter as propriedades de transporte. Esta geometria está esboçada na figura 3.2.

Para simular a condução, os eletrodos são mantidos a dois potenciais químicos diferentes. Eles também devem possuir caráter metálico e uma estrutura regular, não possuidora de defeitos cristalinos, que possam interferir na obtenção das propriedades de transporte da região central M . A regularidade dos eletrodos também é importante para tornar o problema tratável, visto que a estrutura regular irá simplificar grandemente o Hamiltoniano do sistema.

Outro fato de relevância é que o sistema é assimétrico na direção de transporte, devido a ddp entre os dois lados eletrodos. A célula unitária do sistema na direção de transporte é então simulada, com as fronteiras descritas por condições abertas de contorno (CAC). As CAC são obtidas neste caso através das propriedades de simetria do Hamiltoniano, como veremos a seguir.

A divisão em diferentes regiões ($L|M|R$), como podemos ver na figura (3.2), bem como o uso de CAC , e a simplificação do Hamiltoniano (que torna possível o trato do problema), só são possíveis devido ao uso de orbitais atômicos localizados $LCAO$. A grande vantagem do uso de orbitais localizados é que o intervalo de alcance do Hamiltoniano é limitado. Isto permite

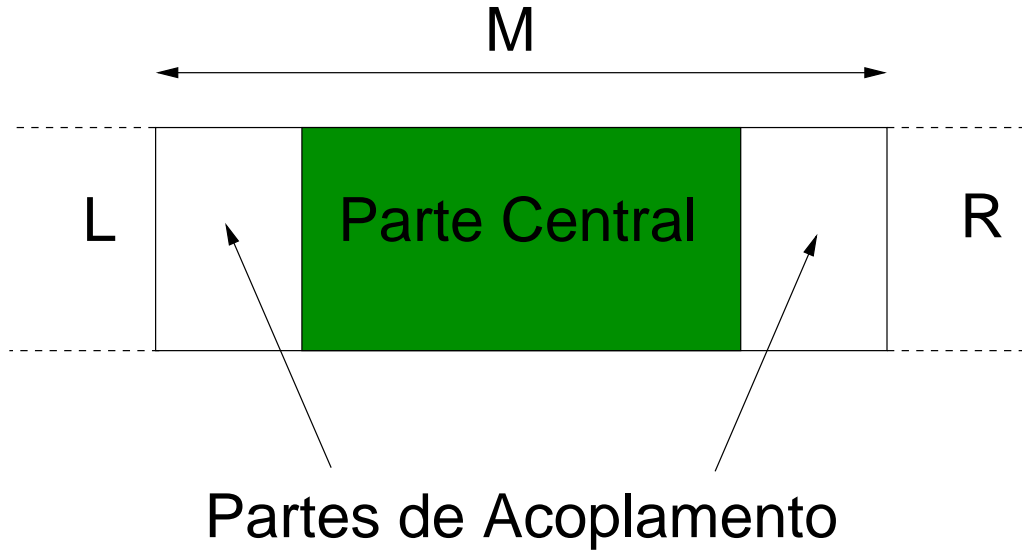


Figura 3.2: Representação do sistema usado para obter as propriedades de transporte de nanoestruturas. A região M , onde existe o espalhamento de elétrons é ligada a dois eletrodos L e R . Duas partes de acoplamento ligam os eletrodos à região central de M , em verde.

simplificar o cálculo e a aplicação de condições de contorno abertas.

O uso de $LCAO$'s torna possível a divisão do sistema em uma seqüência de PL 's (do inglês *Principal Layers*), onde uma PL é definida de forma que, dado uma base de alcance finito, apenas haja interação entre PL 's vizinhas. Assim, por exemplo, a PL 1 interage apenas com a PL 2. Dentro de cada PL podem existir várias células unitárias (do inglês *Unit Cell - UC*) do material analisado.

Cada PL , interagindo apenas com suas vizinhas, confere a forma tridiagonal para o hamiltoniano do sistema:

$$H = \begin{pmatrix} \ddots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \\ \cdots & H_{1,1} & H_{1,2} & 0 & 0 & \cdots \\ \cdots & H_{2,1} & H_{2,2} & H_{2,3} & 0 & \cdots \\ \cdots & 0 & H_{3,2} & H_{3,3} & H_{3,4} & \cdots \\ \cdots & 0 & 0 & H_{4,3} & H_{4,4} & \cdots \\ \ddots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \quad (3.16)$$

onde cada elemento é também uma matriz de tamanho igual ao número de bases na PL . Ou seja, cada elemento $H_{I,J}$ tem uma dimensão N , dada pelo produto do número de átomos ($N_{átomos}$) na PL vezes o número de funções de base para cada átomo N_{bases} , $N = N_{átomos} * N_{bases}$. As matrizes com $I \neq J$ representam os termos de acoplamento entre PLs I e J diferentes. Os $H_{I,I}$ são iguais (PLs iguais), a menos da região de espalhamento M . Na figura (3.3) apresentamos a representação da região de espalhamento M , constituída por duas regiões de acoplamento

aos eletrodos L e R , e a região central, em verde, da qual queremos obter as propriedades de transporte. As PLs do sistema estão enumeradas de 1 até 9. O alcance dos orbitais localizados faz com que apenas as PLs vizinhas interajam. Note que os termos com $I \neq J$ (abaixo e a

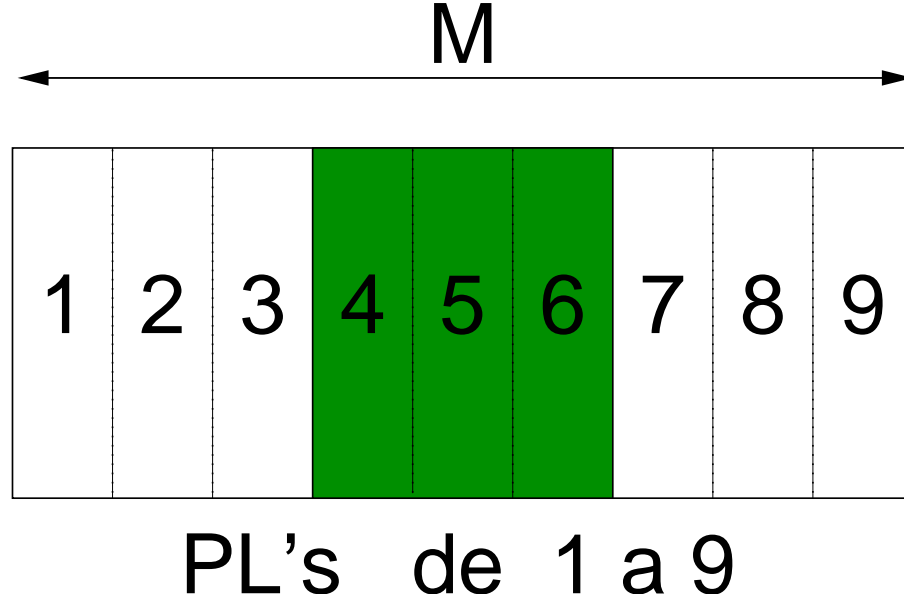


Figura 3.3: Esboço das PLs da região de espalhamento M . As PLs do sistema estão enumeradas de 1 até 9. O alcance finito dos orbitais localizados faz com que apenas as PLs vizinhas tenham interação direta.

cima da diagonal principal) da matriz representam a interação entre as PLs . E os termos com $I = J$ (na diagonal principal) representam o Hamiltoniano da PL . Excluindo a parte central, em verde na figura (3.3), todos os Hamiltonianos são iguais entre si. Da mesma forma, apenas a interação entre as PLs dos eletrodos com M são distintas das demais. Todos os outros termos de interação entre PLs são idênticos, haja vista que os eventuais defeitos estão na parte central, sendo as demais PLs idênticas. Este "truncamento" da matriz confere a característica de sistema aberto (CAC) ao sistema, uma vez que a parte central de M "vê" apenas as $PL's$ das regiões de acoplamento aos eletrodos que são suas primeiras vizinhas. Temos assim a matriz Hamiltoniana H na forma geral:

$$H = \begin{pmatrix} H_L & H_{L,M} & 0 \\ H_{M,L} & H_M & H_{M,R} \\ 0 & H_{R,M} & H_R \end{pmatrix} \quad (3.17)$$

havendo a simetria $H_{M,L} = H_{L,M}^\dagger$ e $H_{M,R} = H_{R,M}^\dagger$. Eventualmente esta simetria pode ser quebrada por defeitos esparsos, muito próximos do eletrodo ou outro meio que quebre a simetria,

como um campo eletromagnético por exemplo. Para evitar que a alteração de eventuais defeitos na região central de M perturbe a simetria da região de acoplamento aos eletrodos, é conveniente inserir algumas células unitárias da estrutura da região de acoplamento aos eletrodos em M , de forma a manter a perturbação localizada na parte central de M e as regiões de acoplamento aos eletrodos não perturbadas.

Esta prática também é interessante para casar os potenciais dos eletrodos e das regiões de acoplamento com a parte central de M , pois quando uma ddp é aplicada aos eletrodos metálicos, os seus níveis são movidos para cima ou para baixo, dependendo do sinal do potencial, de forma rígida. Este potencial será estendido para M por meio de um cálculo auto-consistente. Adentra a função das células unitárias não perturbadas (*bulk*, como as regiões de acoplamento aos eletrodos) adicionais na parte central de M , que têm a função de tornar suave este casamento entre os potenciais das regiões de acoplamento aos eletrodos e da parte central em M .

Como veremos em maiores detalhes na próxima seção, as bases não são ortogonais e assim temos a matriz de *overlap* S entre as bases, que tem forma análoga a matriz Hamiltoniana:

$$S = \begin{pmatrix} S_L & S_{L,M} & 0 \\ S_{M,L} & S_M & S_{M,R} \\ 0 & S_{R,M} & S_R \end{pmatrix} \quad (3.18)$$

Na próxima seção apresentamos o método de cálculo via funções de Green usado neste trabalho.

3.4 Funções de Green Fora do Equilíbrio – *NEGF*

Neste trabalho fazemos uso da *DFT*, usando o formalismo de funções de Green fora do equilíbrio (do inglês *DFT – NEGF*) para o cálculo da probabilidade de transmissão de carga através de um sistema fora do equilíbrio, acoplado a eletrodos em diferentes potenciais químicos.

Faremos uso da *DFT*, um método *ab-initio*, que tem no funcional de troca e correlação sua única aproximação teórica ao cálculo eletrônico.

Como visto anteriormente, a *DFT* é construída para fornecer a energia total do sistema atômico. Já no caso do cálculo do transporte, as funções de onda auxiliares de partícula única (funções de onda de Kohn-Sham) são usadas para obter a probabilidade de transmissão eletrônica, como se fossem pertencentes a um sistema real. Podemos ver que os problemas da *DFT*, como erros de auto interação e valor subestimado do *gap* em semicondutores, são carregados aqui [80, 81].

Para o cálculo da probabilidade de transmissão de um sistema atômico, usando a *DFT*, usou-se uma implementação já testada, que utiliza orbital atômico localizado (*LCAO*). Trata-se

do pacote *Siesta*, onde o alcance dos orbitais e por conseguinte o tamanho das *PLs*, são definidos de forma única, por meio do parâmetro *Energy Shift*. Uma das implementações computacionais feita com base no *Siesta*, usando funções de Green recebe o nome *Transampa* [82].

3.4.1 Funções de Green

O método de funções de Green fora do equilíbrio (*NEGF*) constituiu-se em uma abordagem possível para equacionar o problema, em termos da *DFT*. Opta-se por este tipo de abordagem uma vez que calcular a função de Green é usualmente mais fácil do que resolver a totalidade do problema de autovalores. Antes de definir a função de Green, partimos do paradigma fundamental da equação de Schrödinger independente do tempo, não relativística;

$$H\psi_i = \varepsilon_i\psi_i \quad (3.19)$$

onde, usando bases localizadas, escrevemos ψ em termos das funções de bases finitas;

$$\psi_i(\mathbf{r}) \cong \sum_{\nu=1}^N c_{i,\nu}\varphi_{\nu}(\mathbf{r}), \quad (3.20)$$

sendo N é o número de funções de base. Os coeficientes $c_{i,\nu}$ da expansão não são ortogonais, resultando na matriz de *overlap* $S_{\mu,\nu}$ entre as funções de base μ e ν :

$$S_{\mu,\nu} = \int_V \varphi_{\mu}^*(\mathbf{r})[H_{KS}]\varphi_{\nu}(\mathbf{r})dV \quad (3.21)$$

Na equação 3.21, H_{HK} é o Hamiltoniano de Kohn-Sham, sendo as matrizes H e S obtidas através do cálculo tradicional de *DFT*, como já citado.

Partimos agora para a definição de função de Green do sistema:

$$(E^{+(-)} - \hat{H})\hat{G}^{r(a)}(E) = \hat{1} \quad (3.22)$$

com

$$E^{+(-)} = \lim_{\delta \rightarrow 0^{+(-)}} E^{+(-)}i\delta \quad (3.23)$$

sendo δ um valor pequeno, da ordem de $10^{-5}Ry$, necessário e suficiente para evitar o pólo de divergência da integral complexa, como veremos adiante. G^r e G^a são as funções de Green retardada e avançada, obtidas tomando o limite pela esquerda e direita de E , em torno da variação infinitesimal δ . Elas representam a saída e a entrada de ondas nos contatos. Da mesma forma para a interação entre as regiões de eletrodo–molécula, usamos a designação de “retardada” para eletrodo→molécula e “avançada” para molécula→eletrodo. Este conceito pode ser visualizado na figura (3.4). Tomando o limite em E^+ , trabalhamos com a função de Green retardada do sistema. Deste ponto em diante, suprimimos o índice r para a função de Green

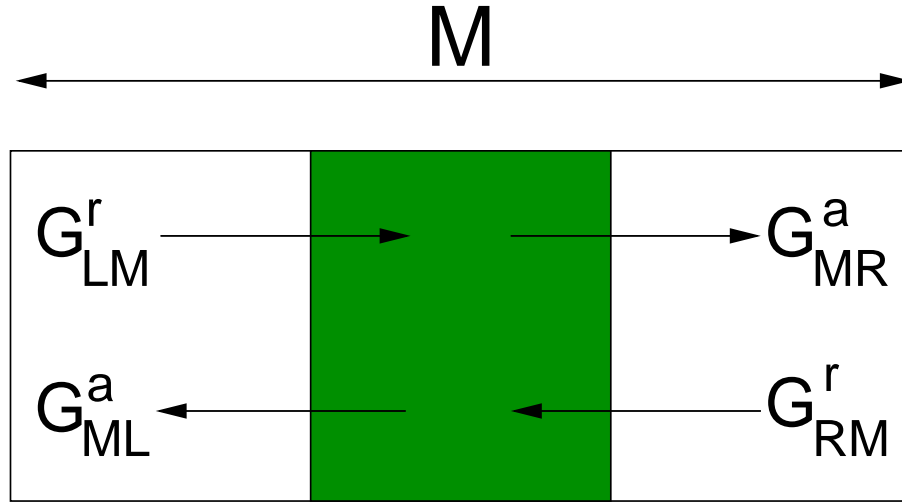


Figura 3.4: Representação esquemática da nomenclatura de função de Green avançada (sobrescrito a) e retardada (sobrescrito r) para a região de espalhamento M . As funções retardadas (r) vão dos eletrodos para a molécula, e as funções avançadas (a) vão da molécula para os eletrodos.

retardada, salvo quando expressamente dito o contrário. Desta maneira apresentamos a definição de função de Green (3.22) na sua forma de matriz:

$$\begin{pmatrix} E^+S_L - H_L & E^+S_{LM} - H_{LM} & 0 \\ E^+S_{ML} - H_{ML} & E^+S_M - H_M & E^+S_{MR} - H_{MR} \\ 0 & E^+S_{RM} - H_{RM} & E^+S_R - H_R \end{pmatrix} \begin{pmatrix} G_L & G_{LM} & G_{LR} \\ G_{ML} & G_M & G_{MR} \\ G_{RL} & G_{RM} & G_R \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (3.24)$$

Partimos para isolar a função de Green na molécula (G_M). Para isso primeiro tomamos as três equações na segunda coluna de (3.24):

$$(E^+S_L - H_L)G_{LM} + (E^+S_{LM} - H_{LM})G_M = 0 \quad (3.25)$$

$$(E^+S_{ML} - H_{ML})G_{LM} + (E^+S_M - H_M)G_M + (E^+S_{MR} - H_{MR})G_{RM} = 1 \quad (3.26)$$

$$(E^+S_{RM} - H_{RM})G_M + (E^+S_R - H_R)G_{RM} = 0 \quad (3.27)$$

Isolando G_{LM} em (3.25) e G_{RM} em (3.27):

$$G_{LM} = - \left[\frac{1}{(E^+S_L - H_L)} \right] (E^+S_{LM} - H_{LM})G_M \quad (3.28)$$

$$G_{RM} = - \left[\frac{1}{(E^+S_R - H_R)} \right] (E^+S_{RM} - H_{RM})G_M \quad (3.29)$$

e substituindo G_{LM} e G_{RM} em (3.26) temos:

$$\begin{aligned} & -(E^+S_{ML} - H_{ML}) \left[\frac{1}{(E^+S_L - H_L)} \right] (E^+S_{LM} - H_{LM})G_M + \\ & (E^+S_M - H_M)G_M - \\ & (E^+S_{MR} - H_{MR}) \left[\frac{1}{(E^+S_R - H_R)} \right] (E^+S_{RM} - H_{RM})G_M = 1 \end{aligned} \quad (3.30)$$

Aonde isolando G_M em 3.30 temos:

$$G_M = ((E^+ S_M - H_M) - \left[(E^+ S_{ML} - H_{ML}) \left(\frac{1}{(E^+ S_L - H_L)} \right) (E^+ S_{LM} - H_{LM}) \right] - \left[(E^+ S_{MR} - H_{MR}) \left(\frac{1}{(E^+ S_R - H_R)} \right) (E^+ S_{RM} - H_{RM}) \right])^{-1} \quad (3.31)$$

De (3.31), vemos que:

- 1- O primeiro termo fornece a interação entre o dispositivo e os eletrodos $ML; MR$. Esta é a parte avançada da interação entre o dispositivo M e o eletrodo $L; R$.
- 2- O termo do meio diz respeito somente aos eletrodos isolados $L; R$. Esta é a função de Green Retardada de superfície, sendo obtida da última PL de cada eletrodo $L; R$, que faz fronteira com M .
- 3- O terceiro termo diz respeito à interação eletrodos-molécula ($LM; RM$), sendo esta chamada de parte retardada da interação de contato entre as sub-partes.

Definimos estes termos como auto-energias dos eletrodos esquerdo Σ_L e direito Σ_R :

$$\Sigma_L = (E^+ S_{ML} - H_{ML})g_L(E^+ S_{LM} - H_{LM}) \quad (3.32)$$

$$\Sigma_R = (E^+ S_{MR} - H_{MR})g_R(E^+ S_{RM} - H_{RM}) \quad (3.33)$$

com g_L e g_R definidos como:

$$g_L = \left[\frac{1}{(E^+ S_L - H_L)} \right] \quad (3.34)$$

$$g_R = \left[\frac{1}{(E^+ S_R - H_R)} \right] \quad (3.35)$$

Temos assim G_M em função das auto-energias dos eletrodos Σ_L e Σ_R :

$$G_M = [E^+ S_M - H_M - \Sigma_L - \Sigma_R]^{-1} \quad (3.36)$$

Como já dito Σ_L e Σ_R são conhecidas como auto-energia do eletrodo esquerdo e direito. Elas são obtidas a partir de um cálculo anterior ao cálculo de G_M , usando condições periódicas de contorno e armazenadas para uso no momento do cálculo de G_M .

O coeficiente de probabilidade de transmissão, também chamado de transmitância, é obtido por meio da equação de Caroli e outros [82, 83]:

$$T(E) = Tr[\Gamma_L G^r(E) \Gamma_R G^a(E)]. \quad (3.37)$$

Onde

$$\Gamma_{L(R)}(E) = i(\Sigma_{L(R)}^r(E) - (\Sigma_{L(R)}^a(E))^\dagger), \quad (3.38)$$

contém a diferença entre as partes retardada (r) e avançada (a) das auto energias dos eletrodos. Este termo contém a informação representativa dos eletrodos semi-infinitos.

3.4.2 Construção da Matriz Densidade

Olhando a matriz representativa do sistema, notamos que as partes referentes aos eletrodos $L(R)$ são determinadas de um cálculo do sistema na sua fase *bulk*, sujeito a condições periódicas de contorno na direção z (direção na qual se deseja obter as propriedades de transporte).

As partes restantes, que incluem os termos de interação eletrodo ($L; R$)–molécula (M) e o termo do Hamiltoniano da molécula (M), dependem da densidade eletrônica fora do equilíbrio, que devem ser obtidas de modo autoconsistente.

A densidade eletrônica, tradicionalmente obtida em cálculos de *DFT*, que considera um potencial externo auxiliar para elétrons independentes, não é aqui utilizada. Parte-se assim para a obtenção da matriz densidade via funções de Green.

Segundo as referências [60, 82], podemos expressar a matriz densidade em termos da função de Green “menor” da molécula:

$$G_M^< = iG_M^r(E)[f_{FDL}(E)\Gamma_L(E) + f_{FDR}(E)\Gamma_R(E)]G_M^a(E) \quad (3.39)$$

onde usamos a definição de Γ :

$$\Gamma_{L(R)} = i[\Sigma_{L(R)}^r(E) - \Sigma_{L(R)}^a(E)] \quad (3.40)$$

Note que $\Gamma_{L(R)}$ fornece a diferença entre as partes retardada (sobre índice r) e a avançada (sobre índice a) das auto-energias $\Sigma_{L(R)}$, sendo presente a simetria reversa $\Sigma^a = (\Sigma^r)^\dagger$.

Apresentamos, segundo [60, 82], a matriz densidade da molécula M , escrita em função de $G_M^<$:

$$\rho_M = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} G_M^<(E) dE \quad (3.41)$$

Usando (3.39) temos:

$$\rho_M = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} G_M^r[f_{FDL}\Gamma_L + f_{FDR}\Gamma_R]G_M^a dE, \quad (3.42)$$

onde foi suprimido o símbolo da dependência na energia (E), presente em todos os termos. Caso volte a ocorrer a dependência em (E) em apenas alguns termos, tornaremos a escrevê-lo explicitamente.

No caso de haver equilíbrio, temos as distribuições de Fermi-Dirac iguais nos dois eletrodos $f_{FDL}(E) = f_{FDR}(E)$. Assim teremos:

$$\rho_M = \frac{1}{2\pi} \int G_M^r[f_{FDL}\Gamma_L + f_{FDR}\Gamma_R]G_M^a dE, \quad (3.43)$$

$$\rho_M = \frac{1}{2\pi} \int G_M^r[f_{FDL}\Gamma_L + f_{FDR}\Gamma_R]G_M^a dE, \quad (3.44)$$

$$\rho_M = \frac{1}{2\pi} \int if_{FDL}[G_M^r(\Gamma_L - \Gamma_R)G_M^a]dE, \quad (3.45)$$

$$\rho_M = \frac{1}{2\pi} \int if_{FDL}[G_M^r(\Sigma^r - \Sigma^a)G_M^a]dE, \quad (3.46)$$

$$\rho_M = \frac{1}{2\pi} \int if_{FDL}[G_M^r((G_M^a)^{-1} - (G_M^r)^{-1})G_M^a]dE, \quad (3.47)$$

$$\rho_M = \frac{1}{2\pi} \int if_{FDL}(G_M^r - G_M^a)dE, \quad (3.48)$$

$$\rho_M = -\frac{1}{\pi} \int if_{FDL}Im(G_M^r)dE, \quad (3.49)$$

$$\rho_M = -\frac{1}{\pi} Im \int if_{FDL}G_M^r dE. \quad (3.50)$$

Na passagem de 3.43 para 3.44 foi isolado f_{FDL} . Na segunda passagem foi usada a relação (3.40) e na terceira foram escritas as auto-energias em termos das funções de Green avançada e retardada ($G_M^{r(a)} = [E^{+(-)}S_M - \Sigma_L - \Sigma_R]^{-1}$, ainda $G_M^r = G_M^a \dagger$), com o objetivo de simplificarmos a relação por meio do cancelamento de termos iguais.

Para o caso fora do equilíbrio, quando os eletrodos estão submetidos a uma diferença de potencial (ddp), não podemos igualar as distribuições de Fermi-Dirac ($f_{FDL} = f_{FDR}$) como na situação de equilíbrio. Considerando que os eletrodos são bons condutores, o efeito da diferença de potencial aplicada aos eletrodos causará nestes uma mudança rígida nas suas estruturas eletrônicas, elevando e abaixando a energia em relação ao sistema em equilíbrio (eq):

$$\mu_L = \mu_{Leq} + \frac{eV}{2} \quad (3.51)$$

$$\mu_R = \mu_{Req} + \frac{eV}{2} \quad (3.52)$$

assim, a partir de (3.39) temos:

$$G_M^< = iG_M^r[f_{FDL}\Gamma_L + f_{FDR}\Gamma_R]G_M^a, \quad (3.53)$$

Para isolarmos uma expressão de ρ_M que seja igual a expressão para o equilíbrio, usamos uma abordagem semelhante, sendo adicionada a esta um termo fora do equilíbrio. (que contém termos das distribuições de FD dos dois eletrodos). Assim, ρ_M é escrito como soma dos termos:

$$\rho_M = \rho_{Leq} + \Delta_{L,R}. \quad (3.54)$$

Uma forma equivalente seria isolar em um único termo a distribuição de Fermi-Dirac do eletrodo R , que representaria o termo do equilíbrio, e outro termo as duas distribuições R e L , este seria o termo fora do equilíbrio. Desta forma a expressão apresentaria a forma

$$\rho_M = \rho_{Req} + \Delta_{R,L}, \quad (3.55)$$

que é totalmente equivalente a expressão (3.54), a qual estaremos usando. Na equação 3.54, ρ_L é a densidade eletrônica no equilíbrio (quando $f_{FD_L} = f_{FD_R}$). Usando processo de substituição de $\Gamma_{L;R}$ por $G_M^{a;r}$ como no caso do equilíbrio, obtemos:

$$\rho_M = \rho_{Leq} + \Delta_{L,R} \quad (3.56)$$

onde

$$\rho_L = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \left[\int G_M^r(E) f_{FD_L}(E) \right] dE \quad (3.57)$$

$$\Delta_{R,L} = \frac{1}{2\pi} \int G_M^r(E) \Gamma_R(E) G_M^a(E) [f_{FD_L}(E) - f_{FD_R}(E)] dE \quad (3.58)$$

A integral (3.58), referente à contribuição da parte fora do equilíbrio para a densidade eletrônica, pode ser resolvida no seu eixo real, sendo os limites de integração definidos na região de energia entre os dois potenciais químicos dos eletrodos μ_L e μ_R . As contribuições acima e abaixo da energia de Fermi, vindas do alargamento da função de Fermi-Dirac devido ao uso de uma temperatura eletrônica, podem ser desconsideradas, uma vez que os dois eletrodos estão submetidos à mesma temperatura eletrônica. Isso leva ao cancelamento das contribuições do eletrodo L com a do eletrodo R . Desta forma a equação (3.57) fica com os seguintes limites de integração:

$$\rho_L = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \left[\int_{E_F^L}^{E_F^R} G_M^r(E) f_{FD_L}(E) \right] dE. \quad (3.59)$$

A contribuição do equilíbrio para densidade eletrônica (integral (3.57)) deve ser resolvida aplicando um contorno complexo, como na figura 3.5. Isto se deve a existência de pólos em $E = E_F$ na distribuição de Fermi-Dirac.

$$f_{FD} = -\frac{1}{1 + e^{E-E_F/kT}} \quad (3.60)$$

Na figura 3.5 existem três pólos situados abaixo da linha vertical do contorno complexo. Usa-se o método de cálculo da integral pelo método dos resíduos.

Os limites da integração são tomados pela energia abaixo da última banda de valência da molécula e dos eletrodos EB (os dois (L, R) estão no mesmo potencial, possuindo limites inferiores da banda de valência igual). Quando a integral é resolvida, ela é substituída via teorema dos resíduos por:

$$\oint G_z f_{FD} = -2\pi i kT \sum_{z_\nu} G(z_\nu) \quad (3.61)$$

obtendo

$$\int_{EB}^{E_F} G_M^r(E + i\delta) f_{FD_{L;R}}(E + i\delta) dE = - \int_{C+L} G_M^r(z) f_{FD}(z - \mu_{L;R}) - 2\pi i kT \sum_{z_\nu} G(z_\nu). \quad (3.62)$$

O contorno pode ser obtido numericamente. Uma vez definido o valor de ε , sabem-se quantos pólos existem na distribuição de Fermi-Dirac, dentro do contorno. No restante da curva C , longe

do eixo real, a função de Green se comporta de modo bastante suave e são necessários poucos pontos para definir a curva [60]. Na figura 3.5 é apresentado um exemplo de contorno. Este foi usado para obter as auto energias dos eletrodos, que posteriormente foram usadas no cálculo do transporte.

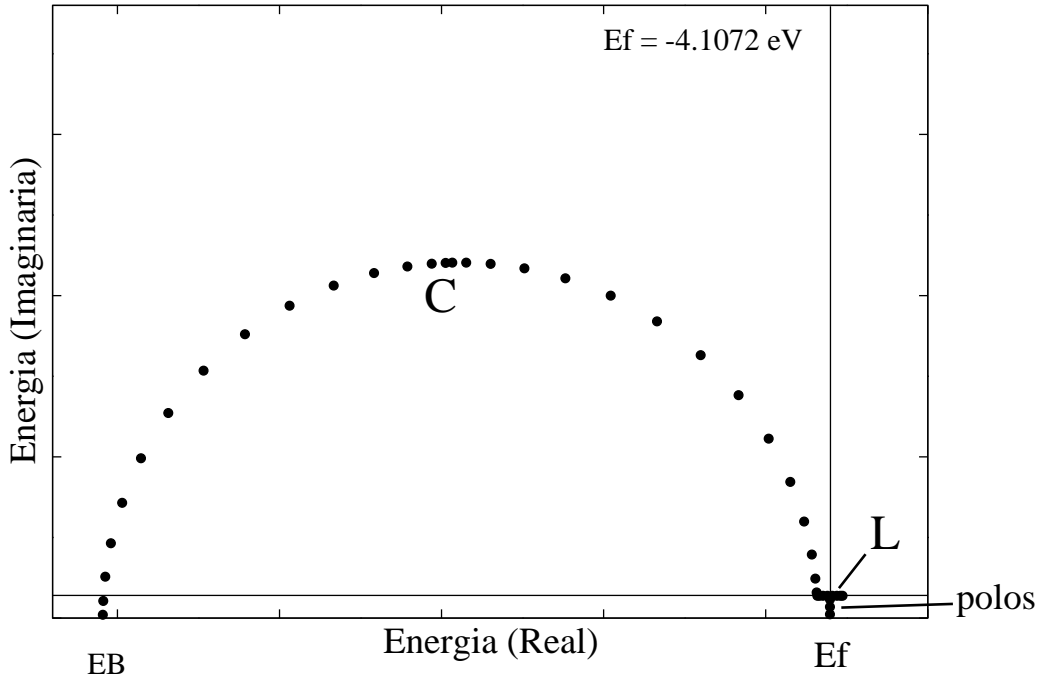


Figura 3.5: Contorno complexo usado para resolver a equação (3.57). Referente à parte do equilíbrio da densidade de carga eletrônica. Este exemplo foi calculado para os eletrodos que foram usados para obter as propriedades de transporte de uma nanofita de carbono dopada com Ni. O contorno é constituído por três pólos abaixo do zero em y , onde está a energia de Fermi do sistema. O contorno tem prosseguimento com a curva L , onde foram usados oito pontos para sua descrição. Na curva C existem trinta pontos, que fecham o contorno de forma satisfatória com 41 pontos no total. EB é a energia abaixo da energia da última banda de valência do sistema.

Do modo como definimos as equações (3.54) e (3.55), elas são completamente equivalentes para efeito de cálculo. Desta forma a diferença entre elas deve ser nula.

Entretanto, no procedimento numérico isto não ocorre necessariamente, resultando em um valor de e (erro) que é devido a erro numérico nas integrações

$$e = (\rho_R + \Delta_{R,L}) - (\rho_L + \Delta_{L,R}). \quad (3.63)$$

Desta forma, no procedimento numérico, definimos uma forma equivalente de cálculo, que leva em conta os pesos das duas formas de cálculo:

$$\rho_M = w(\rho_L + \Delta_{L,R}) + (1 - w)(\rho_R + \Delta_{R,L}), \quad (3.64)$$

com w sendo:

$$w = \frac{(\Delta_L)^2}{(\Delta_L)^2 + (\Delta_R)^2}. \quad (3.65)$$

Para obter a matriz densidade para o caso fora do equilíbrio, via *NEGF*, como visto até aqui, foi implementado computacionalmente uma função delta $\Theta(E_F - E)$ no lugar da distribuição de Fermi-Dirac ($f_{FD}(E)$) (para os dois eletrodos). Isto facilita a implementação e a convergência autoconsistente da matriz.

3.4.3 Continuidade do potencial nas fronteiras.

As interfaces na direção do transporte z entre as regiões de acoplamento ao eletrodo esquerdo e a região central da molécula e esta com a região de acoplamento ao eletrodo direito, devem estar geometricamente casadas *i.e.* as configurações atômicas das interfaces devem reproduzir a geometria de *bulk* do sistema. Para que isto ocorra devemos inserir uma ou mais células unitárias do sistema *bulk*, nas regiões de acoplamento dos eletrodos, com a parte central da molécula.

Para uma dada diferença de potencial (*ddp*) V aplicada entre os eletrodos, temos a situação de não equilíbrio do sistema. Neste caso (como já visto na seção anterior) os potenciais do eletrodo esquerdo e direito são deslocados rigidamente de $+V/2$ e $-V/2$ respectivamente. Assim, o potencial do sistema apresentará uma descontinuidade nas interfaces entre as regiões de acoplamento e central.

Na *DFT* o potencial efetivo é dividido em três partes, que podem ser nomeadas da seguinte forma: o pseudopotencial V_{ps} , o potencial de troca e correlação V_{xc} , e o potencial de Hartree V_H . Para o termo do pseudopotencial V_{ps} usamos o pseudopotencial de norma conservada de Troullier e Martins e para o termo de troca e correlação V_{xc} usamos a parametrização *GGA - PBE* [68]. O termo do potencial de Hartree V_H é não local e é determinado através da equação de Poisson, que em unidades atômicas é escrita como.

$$\nabla^2 V_H(\mathbf{r}) = -4\pi\rho(\mathbf{r}). \quad (3.66)$$

No nosso caso, resolve-se a equação de Poisson usando a técnica *fast Fourier Transform* (*FFT*) como em [60]. O potencial de Hartree pode ser escrito como:

$$V_H(\mathbf{r}) = \hat{\phi}(\mathbf{r}) - V \left(\frac{z}{L_z} - 0.5 \right), \quad (3.67)$$

onde $\hat{\phi}(\mathbf{r})$ é a solução da equação de Poisson em toda super célula, obtida via *FFT*. Como em [60], testou-se o método calculando o potencial de Hartree por dois modos diferentes: (1) pelo modo aqui descrito (*DFT - NEGF*), e (2) adicionando um campo elétrico via cálculo de

DFT tradicional. No caso 2, obteve-se o potencial de Hartree de duas placas de ouro, separadas por 12 \AA , sujeitas a um potencial de 2 V entre elas, simulando dois eletrodos carregados, como fosse um capacitor. O mesmo sistema foi estudado colocando-se um campo elétrico em z , de modo a simular igual condição do capacitor. Verificou-se a consistência dos potenciais de Hartree pelos dois modos de cálculo.

Capítulo 4

Carbono, Grafeno e Nanofitas

4.1 Introdução

Neste capítulo revemos a “breve” história do grafeno. Abordaremos sua descoberta e alguns dos aspectos interessantes deste material. Sempre que possível, fazemos uso da metodologia apresentada para expor suas propriedades e comparar nossos resultados com a literatura. Finalmente citaremos as aplicações mais interessantes aplicações do grafeno e as peculiaridades relacionadas a este trabalho. Sendo o grafeno constituído de carbono (este versátil elemento químico), partimos da descrição do átomo de carbono e seguimos citando brevemente alguns dos materiais mais conhecidos formados a partir do carbono.

4.2 Métodos

Sempre que são apresentados resultados de cálculos nesta seção, utilizamos cálculos que foram baseados na teoria do funcional da densidade [58, 59], utilizando a aproximação do gradiente generalizado para o termo de troca e correlação [68]. Foram utilizados pseudopotenciais de norma conservada [72] para descrever a interação entre os caroços iônicos e os elétrons de valência, sendo estes elétrons de valência representados por um conjunto de base do tipo duplo-zeta, mais uma função de polarização, conforme implementado no código SIESTA [57]. Utilizamos um número de pontos k para representar a zona de Brillouin, tanto para as folhas como para as nanofitas, tal que obtivemos uma convergência na energia total menor ou igual a 3 meV por célula unitária, sempre com a amostragem de Monkhorst-Pack [84]. Sempre que a geometria de cada sistema foi otimizada, adotou-se o critério de que as forças sobre os átomos

fossem menores que $0.02 \text{ eV}/\text{\AA}$, e também em alguns casos adotou-se o critério de que o tensor de *stress* da célula unitária fosse menor que 1 GPa.

4.3 O Carbono

O carbono é o elemento mais versátil existente na natureza. Ele é o elemento fundamental da vida no planeta Terra. Outro sinal de sua versatilidade é o fato de materiais com propriedades bastante distintas, como o diamante e o grafite, serem constituídos ambos de carbono. Sendo estes materiais compostos exclusivamente de carbono, o que lhes confere propriedades diferentes é a forma com que estes átomos estão ligados em cada material. Para estudar a grande quantidade de compostos baseados no carbono, a química guarda para ele toda uma ramificação, a Química Orgânica.

A distribuição em camadas, dos elétrons nos átomos de carbono no estado fundamental, é dada por $1s^2, 2s^2, 2p^2$, onde os níveis em negrito constituem a camada de valência e o primeiro representa a camada de caroço do átomo. Na figura 4.1 apresentamos a densidade de estados projetada (PDOS) nos orbitais de valência do átomo de carbono isolado. Nela vemos os picos da PDOS para cada orbital. O zero de energia foi tomado como sendo aquele correspondente ao HOMO (O mais alto orbital molecular ocupado, do inglês *highest occupied molecular orbital*). Quando os átomos estão arranjados em um sólido, os orbitais de valência se reordenam. Esta organização leva à hibridização dos orbitais. A possibilidade de diferentes hibridizações é o que confere diferentes propriedades aos compostos de carbono. Estas hibridizações podem ser do tipo sp , sp^2 ou sp^3 , como visto na figura 4.2.

A hibridização sp^3 é formada pela combinação do orbital $2s$ com os três orbitais $2p$ do carbono, formando quatro orbitais híbridos, como visto na figura 4.2(b). Ela ocorre quando um átomo de carbono está ligado a quatro outros, como no caso da fase diamante ou na molécula de CH_4 . No diamante são formadas quatro ligações direcionadas ao longo dos vértices de um tetraedro (ligações σ), como visto na figura 4.3. Estas ligações são extremamente rígidas e conferem alta dureza ao diamante. A distância de ligação entre os átomos de carbono neste caso é de $1,56 \text{\AA}$. O diamante é um isolante de eletricidade, pois todos os elétrons estão localizados nas ligações σ .

No caso da hibridização sp^2 , o orbital $2s$ e dois orbitais $2p$ de cada carbono formam três orbitais híbridos, como visto na figura 4.2(c). No grafite ocorre este tipo de hibridização e cada átomo é conectado a três vizinhos por ligações do tipo sigma (σ), de $1,44 \text{\AA}$, no mesmo plano. Já o orbital p restante, que não participa da hibridização, fica orientado para fora do plano. É

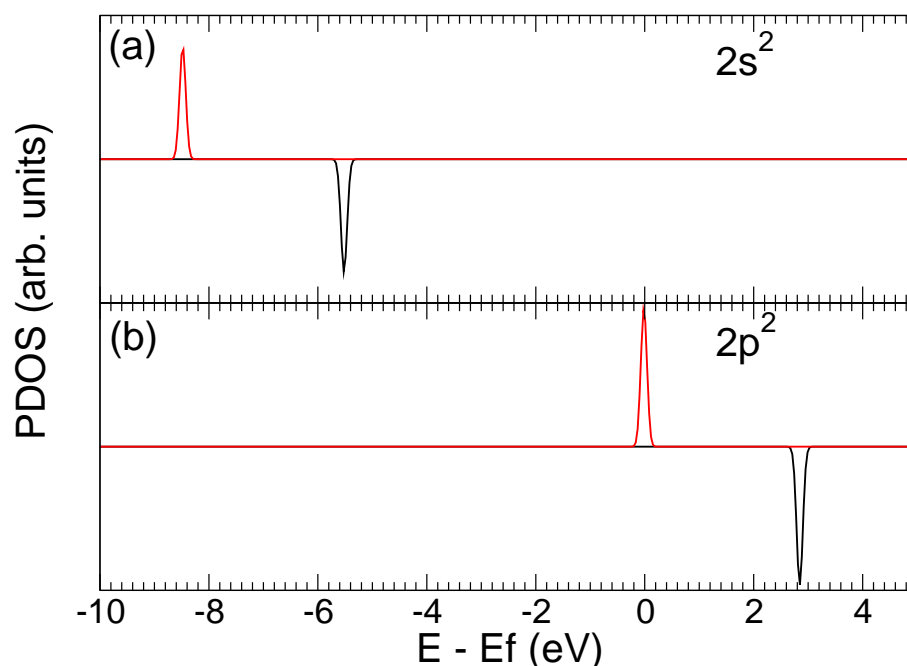


Figura 4.1: Densidade de estados parcial (PDOS) de um átomo de Carbono isolado. Em (a) mostramos os orbitais $2s^\uparrow$ e $2s^\downarrow$ e em (b) os orbitais $2p^\uparrow$ e $2p^\downarrow$. O zero de energia foi tomado como aquele do HOMO.

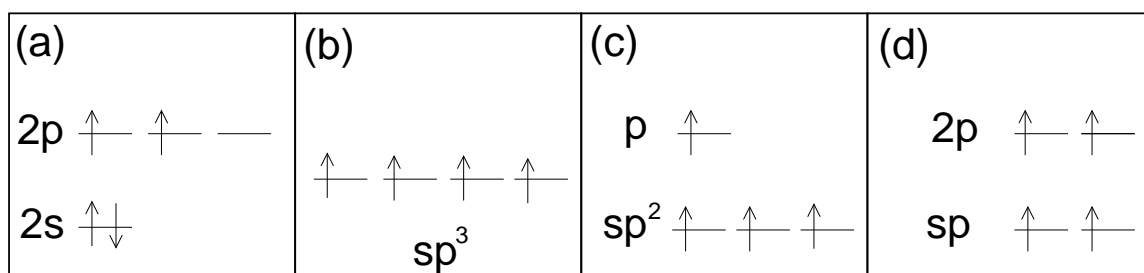


Figura 4.2: Esboço do diagrama de energia para as diferentes hibridizações do átomo de carbono. (a) níveis de valência para o átomo, (b) hibridização sp^3 , (c) hibridização sp^2 e (d) hibridização sp .

comum chamar este orbital de p_z (se considerarmos que p_x e p_y participaram da hibridização), ligando fracamente com o mesmo tipo de orbital do átomo vizinho. Como a direção de ligação não está na mesma direção que os orbitais (90°), esta ligação é chamada π . Este orbital também é responsável pelo fraco acoplamento van der Waals entre os planos de átomos no grafite, e pelo fato do grafite ser condutor de eletricidade, visto que o ele é deslocalizado. Na figura 4.4 observamos a estrutura atômica do grafite. A distância entre os planos atômicos é de 3.354 \AA [85], e o parâmetro de rede entre os planos para a célula unitária mínima (região delimitada pelas linhas pontilhadas) é de 6.708 \AA .

Quando o orbital de valência s e um orbital p formam dois orbitais híbridos, temos a

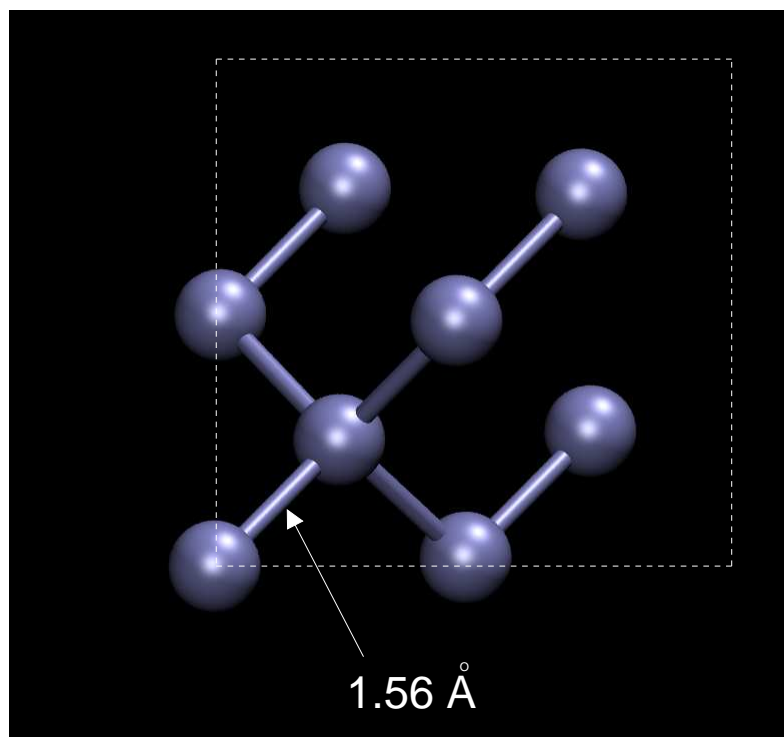


Figura 4.3: *Estrutura atômica do diamante. A região delimitada pelas linhas pontilhadas, representam uma célula unitária cúbica de oito átomos. A distância C-C é de 1.56 \AA .*

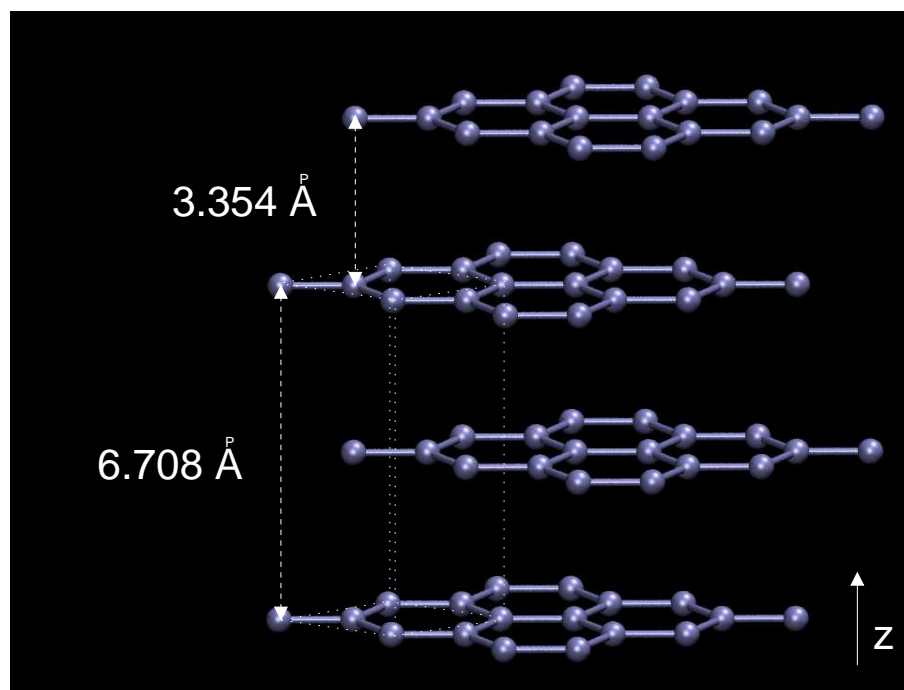


Figura 4.4: *Estrutura atômica do grafite. A região delimitada pelas linhas pontilhadas, representam uma célula unitária mínima para o grafite.*

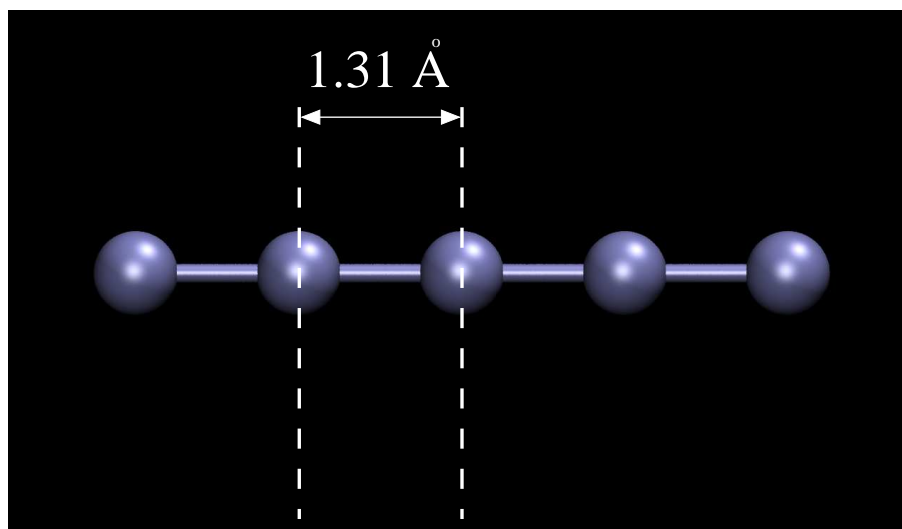


Figura 4.5: *Estrutura atômica de uma linha de átomos de carbono. A região delimitada pelas linhas pontilhadas, representam uma célula unitária mínima para o sistema.*

hibridização sp , como visto na figura 4.2(d). Ela ocorre por exemplo, quando os átomos de carbono formam uma linha atômica, como vemos na figura 4.5. Neste caso cada átomo está ligado com apenas dois outros carbonos. E os dois orbitais p que não participam da hibridização no carbono, ficam com seus eixos direcionais orientados perpendicularmente entre si e com a linha de átomos, formando ligações π com os carbonos vizinhos na linha de átomos. A distância de ligação C–C neste caso é de 1.31 \AA .

4.4 O Grafeno

Chama-se de grafeno uma única folha de átomos de carbono arranjados em uma rede tipo favo-de-mel (*honeycomb*). Este plano bidimensional de átomos é a folha mais fina que pode ser feita. Ela foi isolada experimentalmente em 2004 por André Geim e Kostya Novoselov e outros [6], usando fita adesiva sobre uma amostra de grafite. Até então, isolar uma única folha de qualquer material era tido como algo ineficaz. Abordaremos em maiores detalhes esta possibilidade no próximo tópico.

4.4.1 Grafeno: Uma Impossibilidade

No início do século XX Peierls e Landau concluíram que não poderia existir um sólido bidimensional (vide ref. [7]). Este seria destruído por flutuações térmicas do sistema, mesmo a baixíssimas temperaturas. Em 1968 Mermin reavalia a validade dos trabalhos originais de

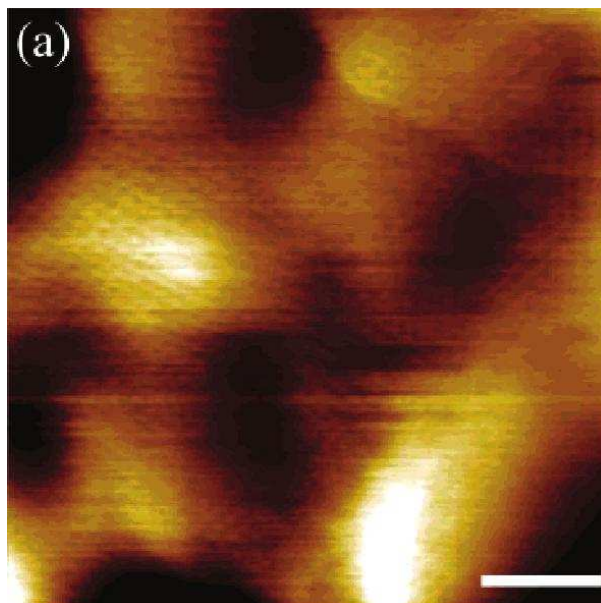


Figura 4.6: Imagem de microscopia de tunelamento por varredura (*STM*) de uma amostra de grafeno sobre óxido de silício SiO_2 . A barra de escala é de 2 nm e a distância aproximada entre os picos da folha de grafeno (pontos claros na imagem) é de 2.5 nm. A existência de picos e vales na folha de grafeno é creditada a flutuações térmicas. A figura foi obtida da referência [87].

Peierls e Landau [7–9]. Ele obtém como resultado a possibilidade de existência de um sólido bidimensional para condições específicas de ordenamento cristalino. Entretanto flutuações com grande comprimento de onda destruiriam a ordem cristalina para longas distâncias.

Uma membrana bidimensional, no espaço, possui a tendência de colapso sobre si mesma, fundindo e formando um aglomerado de átomos [86]. Este fato mostra a tendência da natureza em minimizar a superfície do sólido. Entretanto este fenômeno pode ser minimizado pelo acoplamento entre modos de coesão e dispersão na membrana, levando a existência de flutuações no tecido da membrana. A observação experimental de flutuações sobre membranas de grafeno trouxe maior atenção para esta possibilidade. Na figura 4.6 podemos ver uma imagem de *STM* de uma folha de grafeno sobre um substrato de SiO_2 . A barra de escala é de 2nm. Nela observamos a existência de picos e vales (regiões claras e escuras) que evidenciam a observação das flutuações no tecido da membrana [87]. Visando obter teoricamente o valor da distância entre picos, de uma membrana de grafeno, sugerido pela referência [87], mostrado na figura 4.6, simulamos uma folha de grafeno de 12 mil átomos através do Método Monte Carlo, usando o amostragem de Metrópolis [56]. A caixa onde se passa a simulação exhibe condições periódicas de contorno (*CPC*), e na direção perpendicular à folha não existe interação entre os carbonos. Garantimos isto usando um lado de caixa suficientemente grande, de modo a não haver interação

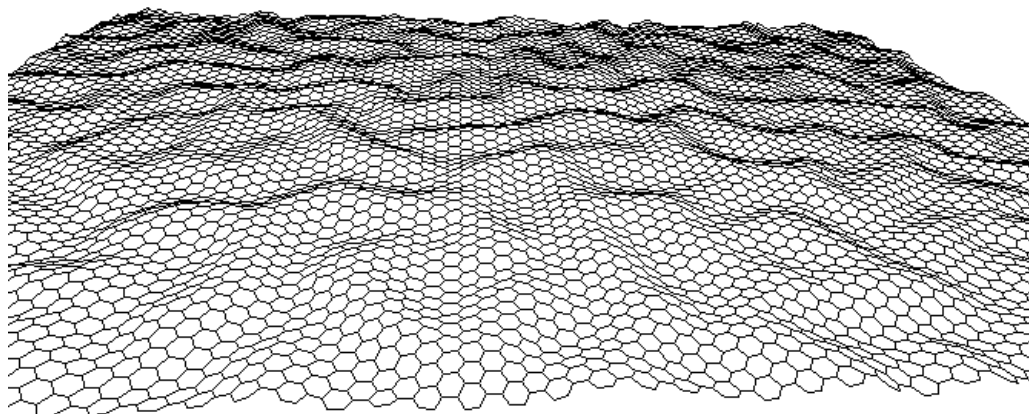


Figura 4.7: Imagem da estrutura atômica de uma folha de grafeno com 12 mil átomos. Esta estrutura foi obtida por nós através de simulação computacional de Monte Carlo com a amostragem de Metrópolis, partindo de uma folha totalmente lisa. A simulação transcorreu-se com um total de 20 mil passos de Monte Carlo. A distância entre os picos na membrana (~ 2 nm) se aproxima do resultado experimental de 2.2 nm mostrado na figura 4.6.

entre carbonos nesta direção, mesmo após a formação de picos e vales na folha. Foi usado o potencial de interação entre átomos de Tersoff com a devida parametrização para o Carbono e Hidrogênio [88–91]. Como resultado obtemos uma membrana rugosa, com distâncias entre picos de 1.8–2.2 nm, sendo 0.2 nm em altura. Um trabalho semelhante, usando *MC* com o potencial efetivo *LCBOPII* obteve 8 nm de distância entre picos da folha [92].

Os efeitos da corrugação da folha do grafeno nas propriedades de transporte eletrônico já foram avaliadas pela literatura, ainda que pouco estudadas para o caso das nanofitas. Em particular a literatura reporta que uma grande amplitude da corrugação na superfície do grafeno pode alterar o caráter π e σ das ligações entre os átomos de carbono da folha [93]. Geim e outros [94] também estudaram as alterações nas propriedades de transporte devido ao surgimento de um potencial devido às ondulações, onde neste caso os citados autores relacionam as alterações na resistividade do grafeno com a dimensão fractal das ondulações. Nos capítulos posteriores consideramos nanofitas sem corrugação dopadas com Ni e Mn. Assim, não consideramos os eventuais efeitos da rugosidade nas propriedades eletrônicas dos sistemas estudados. Estas rugosidades podem estar presentes em um experimento que envolva nanofitas dopadas, entretanto podemos desconsiderar seus efeitos uma vez que a alta concentração de dopantes considerada torna seu efeito desprezível para as propriedades de transporte das nanofitas.

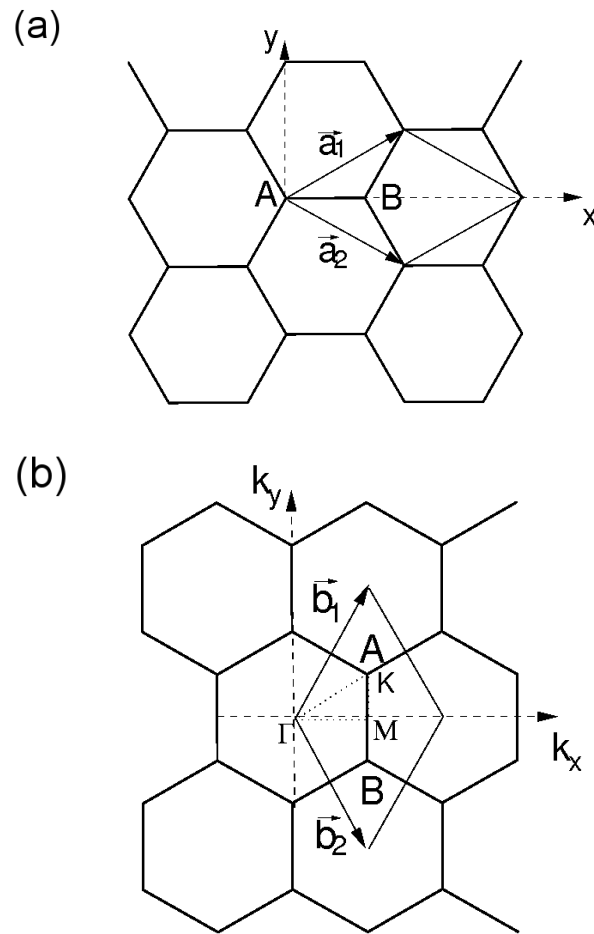


Figura 4.8: (a) Representação do grafeno no espaço real. A região dentro dos vetores \mathbf{a}_1 e \mathbf{a}_2 é a célula unitária mínima que contém os átomos A e B. (b) Representação do grafeno no espaço recíproco. A região dentro dos vetores \mathbf{b}_1 e \mathbf{b}_2 é a primeira Zona de Brillouin, onde são mostrados alguns dos seus pontos de alta simetria (Γ , M e K).

4.4.2 Estrutura de Bandas

Podemos ver a célula unitária mínima para o grafeno, com dois átomos de carbono, na figura 4.8 (a). A e B são os dois átomos dentro da célula mínima e \mathbf{a}_1 e \mathbf{a}_2 são os vetores desta célula unitária. Eles possuem o mesmo módulo $a = |\mathbf{a}_1| = |\mathbf{a}_2| = d_{c-c}\sqrt{3}$, onde $d_{c-c} = 1.42 \text{ \AA}$ é a distância experimental entre os átomos de carbono. Os vetores \mathbf{a}_1 e \mathbf{a}_2 são escritos como na referência [56]:

$$\mathbf{a}_1 = \left(a \frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{a}{2} \right) \quad \mathbf{a}_2 = \left(a \frac{\sqrt{3}}{2}, -\frac{a}{2} \right). \quad (4.1)$$

Os vetores \mathbf{b}_1 e \mathbf{b}_2 da rede recíproca do grafeno são dados por:

$$\mathbf{b}_1 = \left(\frac{2\pi}{a\sqrt{3}}, \frac{2\pi}{a} \right), \quad \mathbf{b}_2 = \left(\frac{2\pi}{a\sqrt{3}}, -\frac{2\pi}{a} \right). \quad (4.2)$$

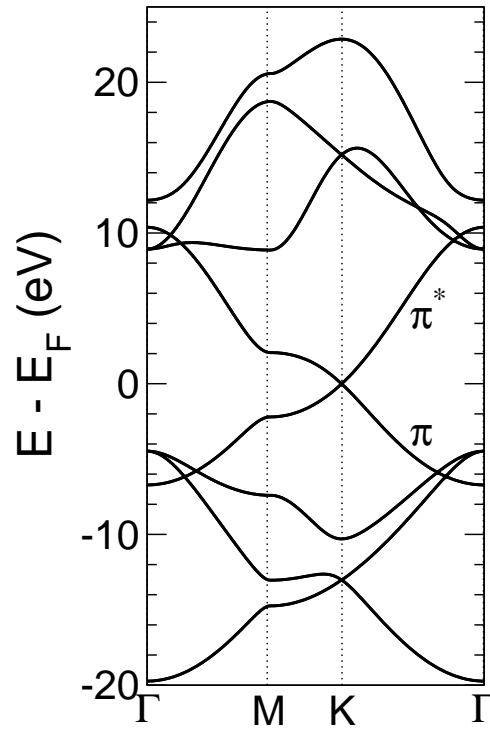


Figura 4.9: Espectro de bandas de energia para a célula unitária mínima do grafeno na direção $\Gamma \rightarrow M \rightarrow K \rightarrow \Gamma$. As bandas π^* e π estão indicadas.

A célula unitária do grafeno no espaço recíproco está indicada na figura 4.8(b). Os pontos especiais da rede designamos Γ, M, K . A direção $\Gamma \rightarrow M \rightarrow K \rightarrow \Gamma$, em unidades dos vetores da rede, é dada por $(0, 0, 0) \rightarrow (1/2, 1/2, 0) \rightarrow (2/3, 1/3, 0) \rightarrow (1, 1, 1)$

Seguindo este caminho obtemos a estrutura de bandas, da célula mínima do grafeno, como mostrada na figura 4.9, assim como na literatura [11]. No fundo da banda de valência e no topo da banda de condução temos três bandas σ/σ^* , respectivamente. Por estarem longe do nível de Fermi (em zero) estas bandas não participam do transporte eletrônico no grafeno. As bandas π e π^* se “cruzam” em K (Ponto de Fermi) e são responsáveis pela condutividade no grafeno. Próximo a este ponto de cruzamento a energia dos elétrons é linearmente dependente do vetor de onda k ($E = \hbar v_F k$).

A interação dos elétrons com a rede hexagonal do grafeno se dá de tal forma que, nesta região de dispersão linear, os elétrons apresentam massa zero, como no caso de partículas relativísticas, ainda que aqui, $v_F = c/300$. É comum encontrar textos que chamam estes elétrons de elétrons de Dirac. Neste contexto o Ponto de Fermi separa duas regiões. Na região a cima do Ponto de Fermi os portadores de carga são elétrons. Na região de energia abaixo do ponto de Fermi, no caso da banda de valência não estar totalmente ocupada, temos os estados de buraco. O que chama a atenção é que no grafeno estes dois tipos de portadores estão conectados. Temos

assim Fermions de Dirac carregados, ao oposto do que normalmente ocorre, quando se descreve o problema com a abordagem de condução por elétrons ou buracos, separadamente [13].

De fato os elétrons no grafeno apresentam efeitos interessantes, que normalmente são características de partículas relativísticas. Um deles é o paradoxo de Klein. Nele, os elétrons no grafeno, que encontram uma barreira de potencial, são transmitidos com uma probabilidade igual a unidade, independente da intensidade da barreira. Ao oposto de partículas não relativísticas, onde a probabilidade de transmissão depende exponencialmente da intensidade da barreira [13].

4.4.3 Bicamadas de grafeno

Uma bicamada são duas folhas de grafeno empilhadas. Evidentemente as duas folhas podem ser arranjadas uma sobre a outra de diversas formas, sendo o chamado estaqueamento A–B a forma mais estável. Nele, os átomos de carbono de uma folha ficam localizados sobre os átomos e os centros dos hexágonos da folha a cima. Na figura 4.10 (a) podemos ver a vista superior de uma bicamada com este empilhamento. Nas pesquisas com o grafeno, as bicamadas ganharam destaque devido à possibilidade de controle do *gap*, através da aplicação de um campo elétrico externo V perpendicular a folha [95]. Isto permitiria a implementação, com maior facilidade, de portas lógicas integradas em uma amostra que contivesse bicamadas. Com o objetivo de reproduzir este resultado [95], obtemos a estrutura de bandas da bicamada, seguindo a direção $\Gamma \rightarrow M \rightarrow K \rightarrow \Gamma$ da rede recíproca. Partimos do sistema em seu estado não perturbado, na figura 4.11(a). Em seguida aplicamos um campo elétrico transversal ao plano da bicamada. Começando com $1.7V/\text{Å}$ na figura 4.11(b), depois $5.1V/\text{Å}$ na figura 4.11(c) e finalmente $10.2V/\text{Å}$ na figura 4.11(d). Podemos ver que a degenerescência das bandas é levantada pelo campo, principalmente nas bandas σ . Para melhor visualizar o *gap*, fazemos uma ampliação das imagens da figura 4.12, com janela de ± 3 eV. Podemos ver esta ampliação do caso da bi-camada não perturbada na figura 4.12(a). Notamos na figura 4.12(b) a abertura de um *gap* de aproximadamente 0.12 eV com a aplicação de um campo de $1.7 V/\text{Å}$. Com a elevação do campo para $5.1 V/\text{Å}$ (figura 4.12(c)) e $10.2 V/\text{Å}$ (figura 4.12(d)) ocorre uma variação de décimos de eV no *gap*. Pode ainda ser notado que a relação de dispersão linear, presente no grafeno é perdida no caso da bicamada.

4.4.4 STM do grafite

Nesta seção expomos imagens de *STM* uma amostra de grafite [96]. Citamos na seção anterior que os planos de grafeno podem ser empilhados de diferentes maneiras, sendo a mais estável o chamado empilhamento A–B. Neste empilhamento, metade dos átomos do plano A

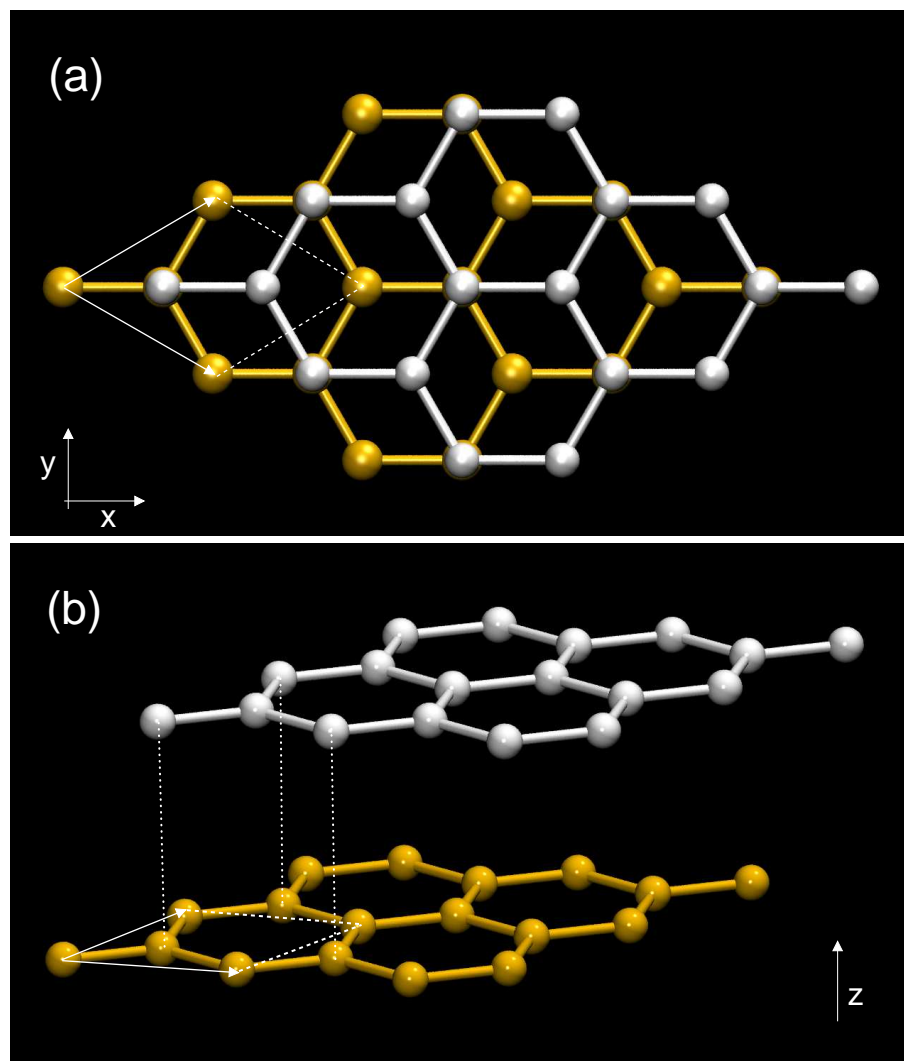


Figura 4.10: *Vista superior (a) e lateral (b) de uma bicamada de grafeno.*

estão localizados sobre átomos do plano B, e a outra metade sobre o centro dos hexágonos. Outra maneira de descrever este estacamento é pensar que o plano B está rodado de 30° do plano A. Como resultado interessante da estrutura eletrônica deste estaqueamento, citamos o fato das imagens de *STM* do grafite mostrarem apenas metade dos átomos constituintes da sua superfície. Isto ocorre devido ao aumento da localização dos elétrons nos átomos da superfície que possuem um átomo de carbono logo abaixo, no plano vizinho. Esta localização aumentada ocorre devido a presença do átomo vizinho, no plano abaixo. Na imagem de *STM* vemos apenas os átomos de carbono que estão sobre o centro de um hexágono do plano inferior. Exploraremos neste tópico, em maiores detalhes, a visualização do grafite via imagens de *STM*. É comum o uso do grafite nos laboratórios de *STM* para calibração dos aparelhos, pois ele possuiu uma superfície bastante inerte e é raro danificar uma ponta de *STM*.

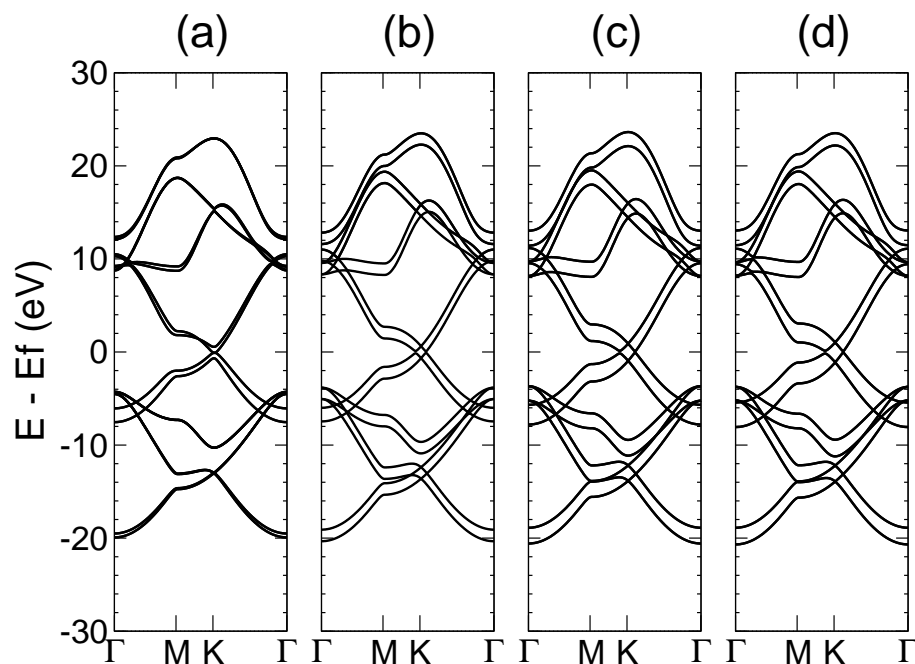


Figura 4.11: *Estrutura de bandas para uma bicamada de grafeno. Em (a) temos a bicamada não perturbada. Na seqüência um campo elétrico uniforme transversal à bicamada é aplicado. Em (b) o campo é de $1.7V/\text{Å}$, em (c) $5.1V/\text{Å}$, e em (d) $10.2V/\text{Å}$.*

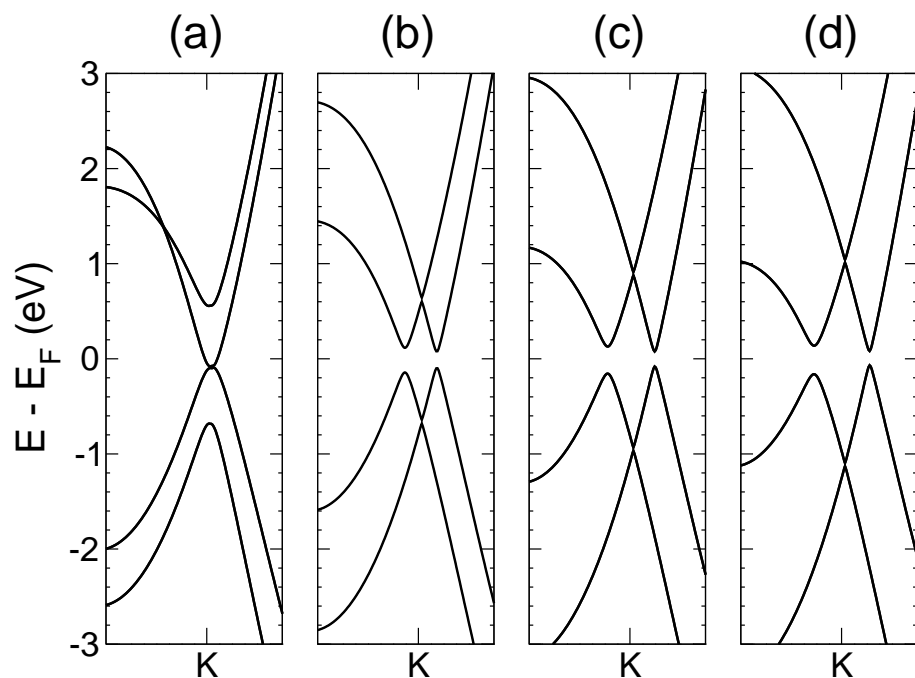


Figura 4.12: *Estrutura de bandas para uma bicamada de grafeno visto como ampliação da figura 4.11. Em (a) temos a estrutura para a bicamada não perturbada. Na seqüência um campo elétrico uniforme transversal à bicamada é aplicado. Em (b) o campo é de $1.7V/\text{Å}$, em (c) $5.1V/\text{Å}$, e em (d) $10.2V/\text{Å}$.*

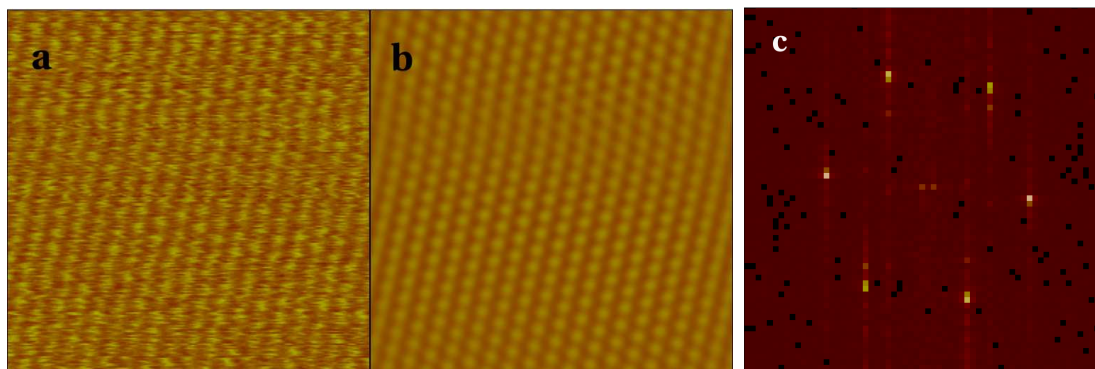


Figura 4.13: Em (a) temos uma imagem de *STM* de uma amostra de grafite de $5 \times 5 \mu\text{m}$. Em (b) temos a mesma imagem de (a), submetida ao processo de transformada de Fourier, e transformada para o espaço real, usando somente as frequências principais. Em (c) temos a transformada de Fourier de (a), que retransformada, usando apenas os pontos principais, nos fornece a imagem (b). Este processo elimina os ruídos da imagem.

Para obter uma imagem de *STM*, usa-se fita adesiva para remover eventuais impurezas da superfície de uma amostra de grafite. No microscópio, foi usada tensão de 50 mV entre ponta e amostra, e corrente de tunelamento de 3 nA para início da varredura. Estes parâmetros indicam que a amostra está próxima da superfície. Foi varrida uma área de $(5 \times 5 \mu\text{m}^2)$, usando 256 linhas e 256 colunas de varredura, na modalidade de altura fixa (variando a corrente), resultando na figura 4.13 (a). A imagem apresenta ruídos, que podem ser eliminados. Para isso faz-se a Transformada de Fourier da imagem, que resulta na imagem 4.13 (c). Selecionando apenas os pontos principais da Transformada (os seis pontos brilhantes da imagem), e então transformando para o espaço real, obtemos a figura 4.13 (b), com menos ruídos. Para obter a constante de rede a do grafite, selecionamos 10 períodos na imagem 4.14(a). Verificamos que a distância é de 2.4 nm entre as setas selecionadas, com a qual obtém-se o módulo do parâmetro de rede $a = 2.44 \text{ \AA}$. Este resultado nos fornece uma distância entre os átomos de carbono de 1.401 Å .

4.5 Nanofitas de Grafeno

Para usar o grafeno em um dispositivo (como um circuito integrado, por exemplo) é necessário cortar a folha, de tal modo que obtemos assim uma nanofita de grafeno [14]. O uso das nanofitas também constitui-se em um meio de abrir um *gap* no sistema por meio do confinamento. Isto é útil para aplicações em eletrônica digital. Em geral as ligações pendentes dos átomos de carbono das bordas são saturadas com hidrogênio. A nanofita pode apresentar

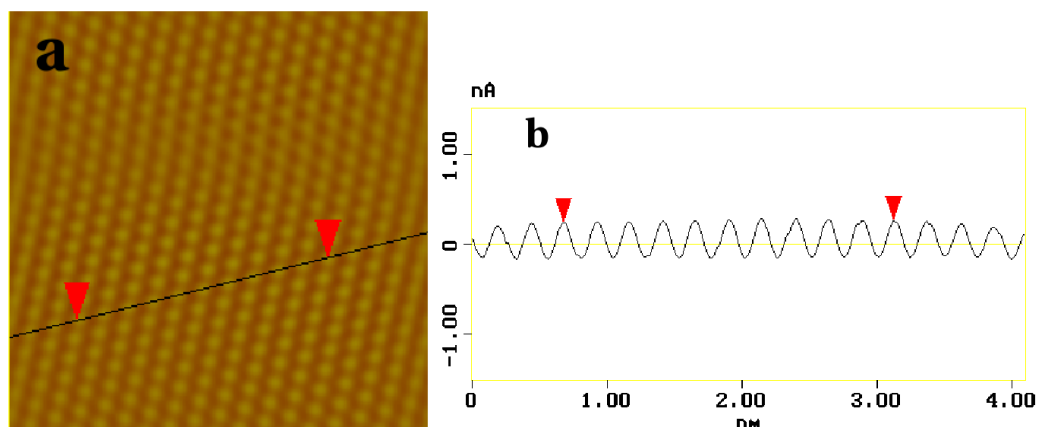


Figura 4.14: Em (a) temos uma imagem de STM de uma amostra de grafite. Em (b) temos a seção da corrente pela distância na amostra, da marca indicada em (a).

bordas de diferentes formatos, sendo compostos por bordas de formato *zigzag* ou *armchair*. A forma da borda destas fitas controla muitas de suas propriedades.

Na formação de uma nanofita *zigzag* ocorre a quebra de uma ligação σ e uma π para cada carbono da borda 4.15(a). A passivação com um átomo de H por carbono da borda satura a ligação σ , restando uma ligação π . Na figura 4.15(b) vemos a representação de um elétron no orbital p_z . Pela simetria do grafeno, os átomos da borda em uma nanofita *zigzag* são equivalentes (A e A' na figura 4.15(a)). Desta forma os elétrons p_z dos carbonos da borda podem alinhar-se magneticamente, formando um estado de borda na nanofita *zigzag* com bandas localizadas próximo ao nível de Fermi e a um acoplamento magnético entre as bordas. As bordas opostas da nanofita *zigzag* podem estar alinhadas ferromagneticamente ou antiferromagneticamente, sendo metálica e semicondutora, respectivamente [19].

Para a nanofita com bordas *armchair* ocorre a quebra de uma ligação σ , para cada carbono da borda, durante a formação da nanofita, figura 4.15(c). Esta ligação pendente é saturada por um átomo de H. Os átomos da borda de uma nanofita *armchair* (A e A' na figura 4.15(c)) são equivalentes (pertencem à mesma sub-rede) e estão ligados por uma ligação σ e uma π , como visto na figura 4.15(d). Estas nanofitas não apresentam ferromagnetismo entre as bordas. Sendo neste caso mais inertes quimicamente [22].

Os dois formatos de borda, *armchair* ou *zigzag*, apresentam diferentes valores de energia de borda associados, indicando uma maior estabilidade para a borda *armchair*, para o caso de bordas não passivadas. Entretanto quando se considera bordas passivadas por um átomo de H por carbono da borda, os efeitos de stress de borda podem ser desconsiderados para as duas classes de nanofitas [97]. Considerando diferentes reconstruções das bordas para fitas *armchair*

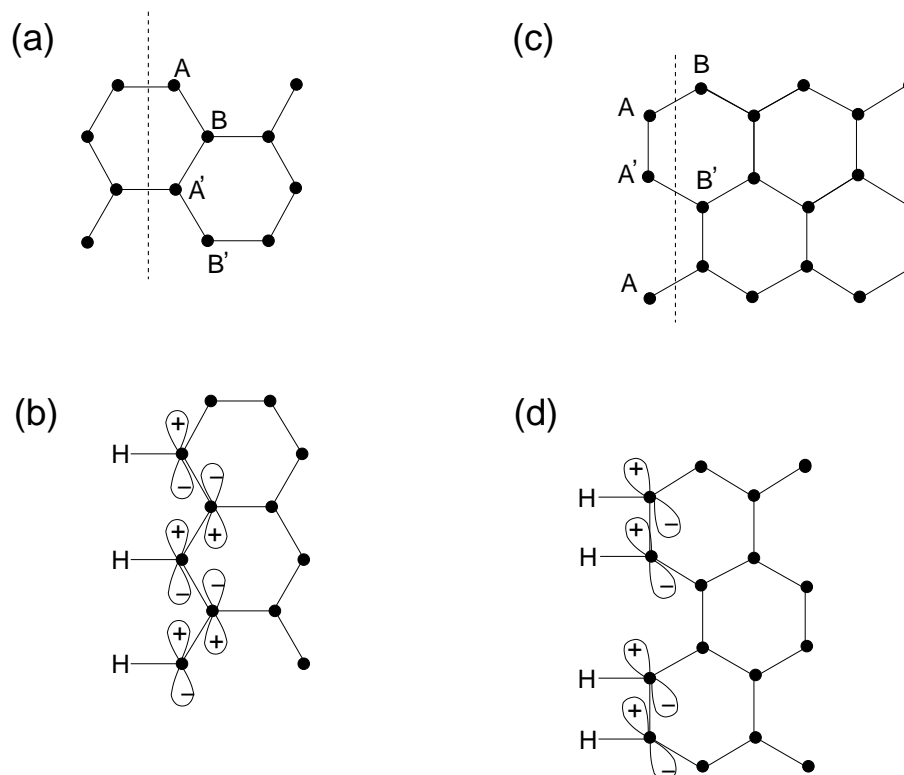


Figura 4.15: Em (a) a linha tracejada indica a região onde o grafeno é cortado para obter uma nanofita zigzag. Em (b) temos a nanofita zigzag saturada por átomos de H nas ligações pendentes na borda, tendo indicado o orbital p_z . Em (c) temos a indicação do corte do grafeno para obter uma borda armchair. Em (d) indicamos os orbitais p_z da borda, que formam uma ligação π entre os carbonos da borda.

e zigzags a literatura reporta que uma fita zigzag não passivada, com sua borda reconstruída formando um arranjo atômico constituído por pentágonos e heptágonos minimizaria a energia de borda da nanofita, e seria a borda mais estável [98,99]. Contudo, novamente, quando se considera uma nanofita passivada por átomos de H nas suas bordas, as nanofitas com bordas zigzag e armchair não reconstruídas são obtidas como as estruturas favoráveis energeticamente [98]. Também, mais recentemente, as reconstruções de borda para diversos formatos, entre eles formas com pentágonos e hexágonos, foram obtidas como desfavoráveis termodinamicamente, se comparadas às nanofitas com bordas armchair e zigzag sem reconstrução [99].

Entre os diversos aspectos relacionados à passivação das bordas das nanofitas, a passivação com um átomo de H por átomo de C da borda gera uma nanofita com todos os carbonos, inclusive os carbonos da borda, com ligações tipo sp^2 . A passivação com dois átomos de H por carbono da borda, fornece ligações tipo sp^3 para estes átomos de carbono. Recentemente estes dois tipos de passivação foram avaliados [36, 99–102]. A terminação de borda com átomos de O [36, 101, 103] e N [36, 103] também foram consideradas na literatura, entretanto

estas configurações apresentam-se com aspecto de defeitos, ao invés de passivação.

Para a terminação com átomos de H, a literatura mostra que as duas terminações, com um ou dois H por carbono da borda, são possíveis para determinadas condições termodinâmicas [99,100]. Em particular, a configuração com um H por carbono da borda é reportada como mais estável para a fita *zigzag* para baixas pressões, com um aumento da quantidade de terminações com dois H para maiores pressões [99,100]. Para a condição ambiente, é reportada a configuração com um H de saturação por carbono da borda como a mais favorável [100], entretanto é de se esperar que experimentalmente exista uma população de ligações sp^2-sp^3 nas bordas das nanofitas *zigzags* [100].

Para uma nanofita com saturação de um H por carbono da borda, a introdução de um segundo átomo de H em um dos carbonos da borda formará um defeito na borda desta nanofita. Este defeito é chamado pela literatura de defeito π . Ao passo que a remoção de um átomo de H, deixando sem passivação uma ligação σ na borda, irá introduzir também um defeito na nanofita. Este defeito é chamado de defeito tipo σ . Conforme já avaliado na literatura estes defeitos podem auxiliar na obtenção de um filtro de *spin*, sem necessariamente utilizar metais de transição para a quebra da simetria dos canais de *spin* [36]. Entretanto, os efeitos de uma pequena variação da concentração destes defeitos na quebra da simetria entre os canais de *spin* para o transporte eletrônico, não foi ainda avaliada, não havendo até o momento maiores provas da robustez deste efeito para condições em que ocorram pequenas variações na passivação com H, que segundo a literatura devem ocorrer [100].

4.5.1 Nomenclatura das Fitas

Conforme as características das nanofitas, lhes são conferidos nomes específicos, que seguem a proposta de Ezawa [16]. Nesta proposta as nanofitas são nomeadas por dois inteiros (p, q) que dizem respeito à forma da borda e sua largura.

Para entendermos esta nomenclatura, observemos na figura 4.16 uma nanofita arbitrária. Ela é construída a partir de m (4) hexágonos conectados (em cinza escuro), que são transladados na direção de periodicidade da fita (cinza claro). A translação é dada pelo vetor

$$\mathbf{T} = \pm q\mathbf{a} + \mathbf{b} \quad (4.3)$$

Os inteiros p e q são definidos como $p = m - q$ (no exemplo temos $m = 4$, $q = 2$ e $p = 2$). O inteiro q nos dá a informação de quantas vezes a próxima célula é deslocada de \mathbf{a} da anterior (uma fita com $q = 0$ tem a próxima célula deslocada apenas de \mathbf{b} , da anterior, apresentando assim uma borda *zigzag*). O índice p contém a informação da largura da fita (m), em hexágonos.

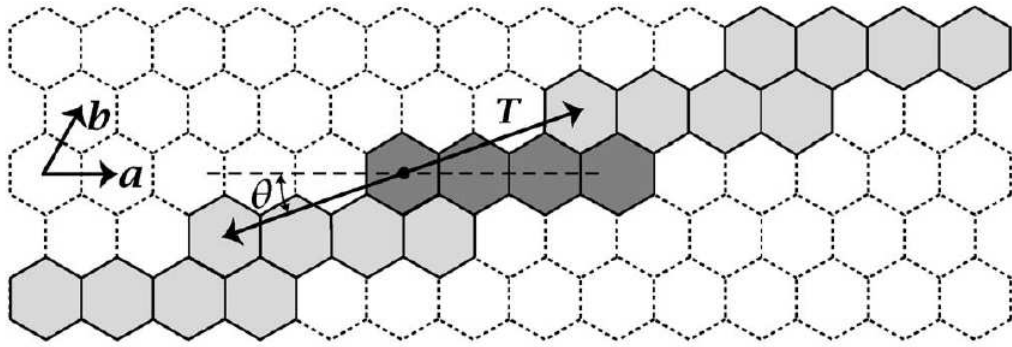


Figura 4.16: Folha de grafeno com uma célula básica, esboçada em cinza escuro, e suas repetições periódicas em cinza claro. \mathbf{a} e \mathbf{b} são os vetores primitivos da rede, sendo T o vetor translação da fita com θ o ângulo entre T e a célula básica da fita. Figura da referência [16].

No nosso exemplo a fita apresenta quatro hexágonos de largura ($m = 4$).

Um ponto na nanofita será descrito pelo vetor

$$\mathbf{R} = x\mathbf{a} + y\mathbf{b} \quad (4.4)$$

Sendo \mathbf{a} e \mathbf{b} os vetores primitivos da célula e x e y são números inteiros.

Podemos ver que a largura w da fita pode ser obtida a partir do ângulo θ entre o vetor translação T e a célula básica da fita

$$w = 2m\text{sen}\theta \quad (4.5)$$

4.5.2 Nanofita zigzag

As nanofitas de carbono com bordas *zigzag* apresentam polarização de *spin* [19]. Esta polarização é devida a grande densidade de estados localizada no nível de Fermi destas fitas, originária dos orbitais p_z não ligados dos carbonos da borda. Ao contrário dos orbitais p_z , as ligações tipo σ entre carbonos, que são quebradas na formação da fita, podem ser saturadas com um átomo de hidrogênio. Como resultado surgem estados π localizados na região da borda da fita.

Os estados próximos ao nível de Fermi são altamente degenerados e por isso o magnetismo nas *GNRs* requer a existência de simetria na fita. A existência de eventuais defeitos irá quebrar esta simetria dos estados e tenderá a aniquilar o magnetismo da fita. Em geral uma nanofita (5,0) torna-se não magnética com uma concentração de impurezas ou defeitos, da ordem de 0,1 \AA^{-1} [21].

Para obter a nanofita de carbono, primeiramente otimizamos uma folha de grafeno pura, usando uma célula unitária com 36 átomos. Otimizada a estrutura desta folha de grafeno, simulamos vácuo na direção x , aumentando o lado da caixa em 15 Å, saturando as ligações dos átomos de carbono das bordas com um átomo de H, postos inicialmente a 1.1 Å distante do carbono, conforme a referência [104]. Utilizando esta nanofita (5, 0), com três células unitárias na direção de simetria, obtemos 0.610 eV como diferença entre as energias totais entre a nanofita não polarizada e a nanofita com a polarização de *spin* Ferro–F e 0.645 eV entre o caso sem polarização e o caso com polarização Ferro–A. Entre as polarizações Ferro–F e Ferro–A temos uma diferença energética total de 0.035 eV. Assim, as energias totais das nanofitas polarizadas são menores da nanofita não polarizada e o sistema é magnético em seu estado fundamental. Para as nanofitas *spin* polarizadas, a fita Ferro–A constitui-se no estado fundamental, como já citado pela literatura [19]. Na figura 4.17 (a) temos a estrutura de bandas para uma nanofita (5,0) não polarizada. A relação linear de dispersão em K , presente no grafeno, é perdida quando este é cortado e saturado com H nas suas bordas *zigzags*, caso da fita de grafeno. Estes estados localizados no nível de Fermi ($E = 0$) são devidos as ligações π , não saturadas pelo hidrogênio, nas bordas da fita. A localização deste estado semi-preenchido em E_F dá origem ao magnetismo nas fitas de grafeno. Na figura 4.17 (b) temos as bandas para a fita com polarização de *spin* Ferro–F. As bandas vermelhas cheias representam as bandas \uparrow e as linhas pretas tracejadas as bandas \downarrow . Notamos que a degenerescência de *spin* é quebrada, e temos um estado \uparrow localizado logo abaixo do nível de Fermi, e um \downarrow a cima. O sistema é metálico, com as bandas \uparrow e \downarrow se cruzando no nível de Fermi. Na figura 4.17 (c) temos as bandas para a fita com polarização Ferro–A. Neste caso as bandas \uparrow e \downarrow são degeneradas e temos a abertura de um *gap* de 0.6 eV. Na figura 4.18(a) temos a densidade de estados *DOS* para a fita Ferro–F e em figura 4.18(b) para a fita Ferro–A. Podemos observar a quebra da degenerescência de *spin* para a fita Ferro–F. O mesmo não ocorrendo para a fita Ferro–A, em concordância com as bandas presentes na figura 4.17(b) e na figura 4.17(c).

Na figura 4.19, apresentamos a variação do *gap* com a largura das nanofitas (5,0) Ferro–A. As nanofita (3,0), (5,0) e (7,0) equivalem as larguras de 7.20 Å, 11.50 Å e 15.84 Å, respectivamente. Estes valores obtidos para o *gap* das nanofitas são aproximadamente três vezes menor que os valores experimentais [23] e [105]. Esta diferença era esperada, uma vez que a metodologia empregada (como descrito nos capítulos de métodos) subestima em 50% ou mais o *gap* de energia para muitos materiais em comparação com os resultados experimentais (veja os capítulos sobre a metodologia).

Nas figura 4.20(a) apresentamos as diferenças, σ , entre as densidades de carga de valência

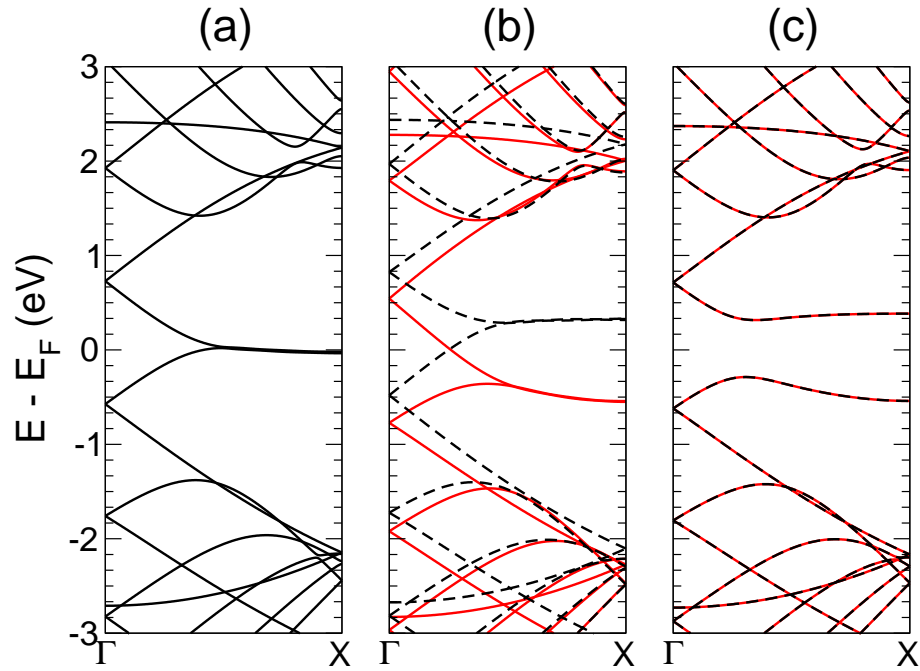


Figura 4.17: Estruturas de bandas da fita (5,0) não polarizada (a), Ferro-F (b) e Ferro-A (c), com três células unitárias em comprimento.

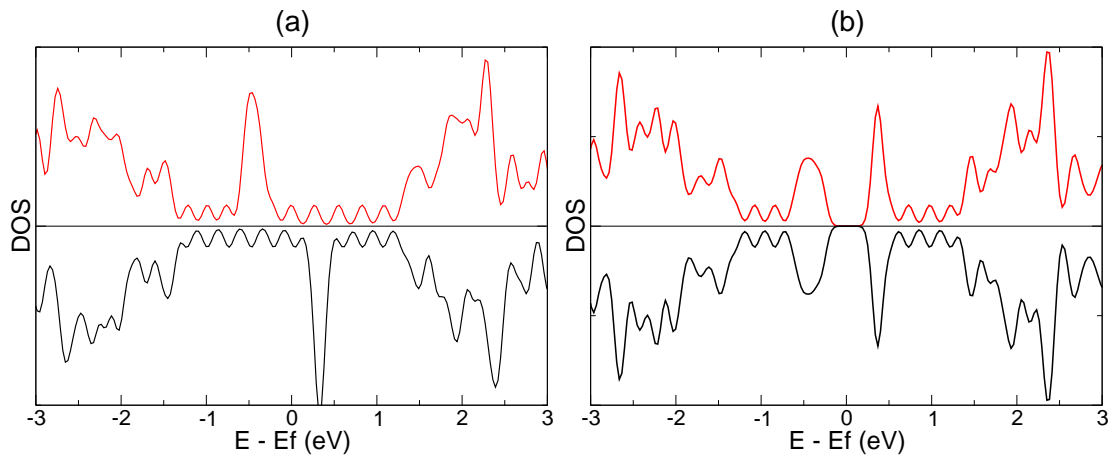


Figura 4.18: Densidade de estados (DOS) da fita (5,0) com polarização Ferro-A (a) e Ferro-F (b).

up ($\rho \uparrow$) e $down$ ($\rho \downarrow$), isto é, $\sigma = \rho \uparrow - \rho \downarrow$, para a nanofita (5,0). A cor vermelha indica a densidade \uparrow e a azul \downarrow . A isosuperfície usada nos gráficos é de $\pm 0.00015 \text{ V}/\text{\AA}^3$. Vemos que na fita Ferro-F os $spins$ majoritários dos carbonos nas bordas das fitas estão alinhados ferromagneticamente entre as bordas opostas. Na figura 4.20(b) temos a distribuição de $spin$ para a fita Ferro-A, onde os $spins$ majoritários dos carbonos das bordas opostas das fitas apresentarem alinhamento antiferromagnético. No caso da fita Ferro-F, os $spins$ majoritários de mesmo sinal na bordas das fitas induzem a um alinhamento de $spin$ no meio da fita, onde vemos na

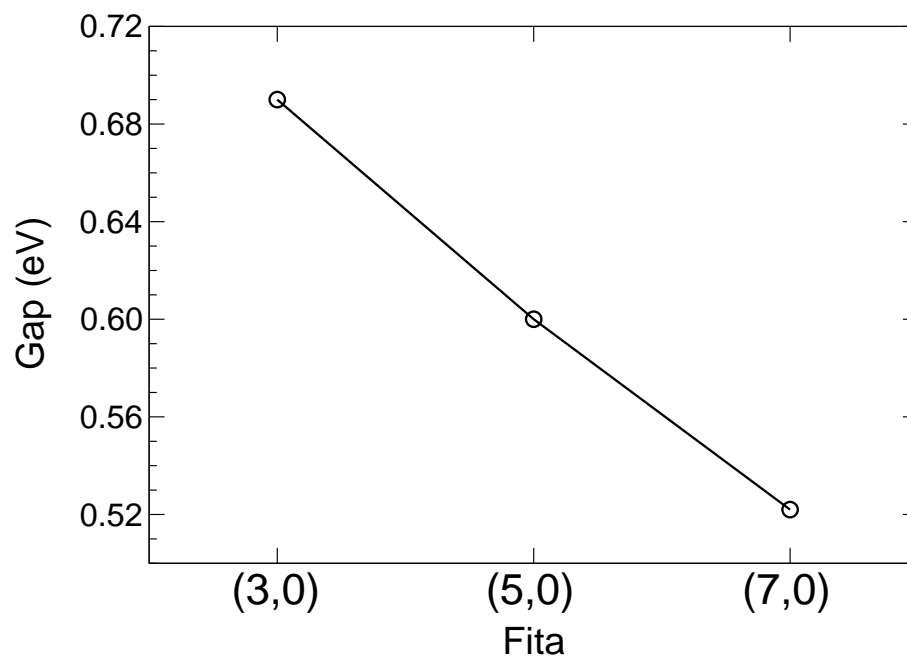


Figura 4.19: Valor do gap de energia para nanofitas Ferro-A.

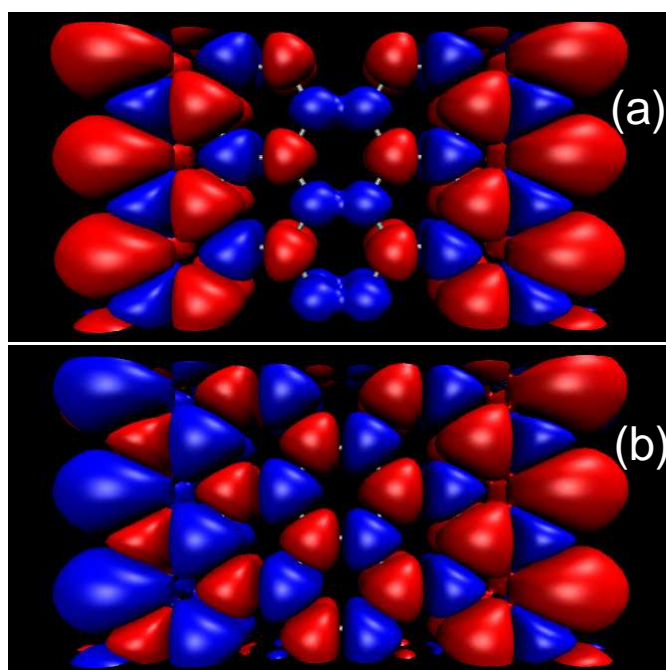


Figura 4.20: Diferença da densidade de carga de valência $\uparrow - \downarrow$, para fitas (5,0). Em (a) temos a fita Ferro-F e em (b) a fita Ferro-A. Nos dois casos a cor vermelha indica $\sigma \uparrow$ e a cor azul $\sigma \downarrow$, para isosuperfície de $\pm 0.0015 \text{ V/\AA}^3$.

figura 4.20(a) uma parede \downarrow .

Na figura 4.21 apresentamos o momento magnético local, sobre um átomo de carbono da

borda nas fitas (3,0), (5,0) e (7,0). Notamos que o momento magnético local tem módulo maior nas fitas Ferro-A, existindo tendência à saturação das duas orientações (Ferro-A e Ferro-F), para um mesmo valor. Conforme sugerem as densidades de estados na figura 4.20, a maior diferença

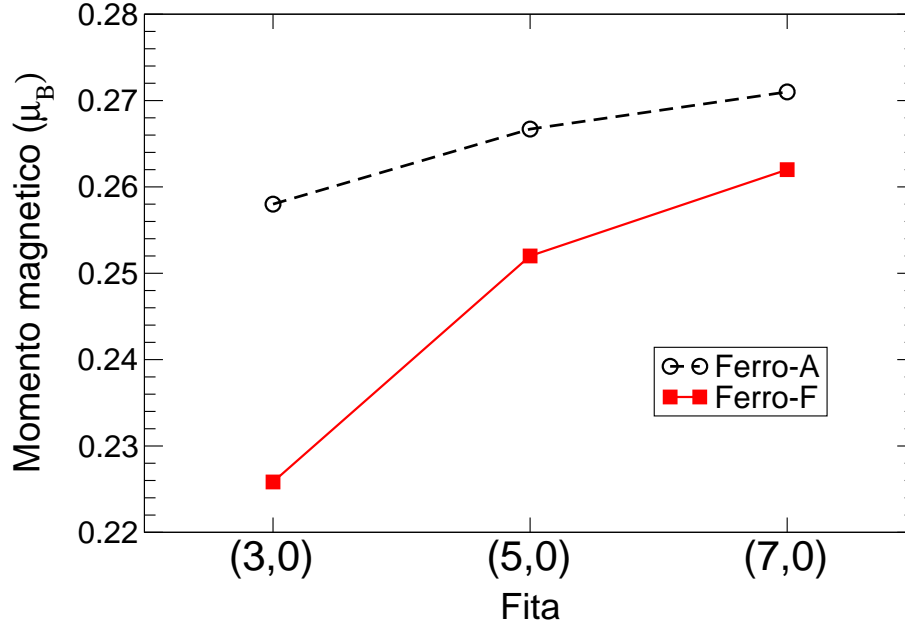


Figura 4.21: Momento magnético local sobre o carbono da borda, para fitas (3,0), (5,0) e (7,0), nas orientações de spin Ferro-A e Ferro-F.

entre os momentos magnéticos locais das fitas Ferro-A e Ferro-F, ocorre nos carbonos do centro da fita. Apresentamos na figura 4.22 a diferença λ , entre o módulo do momento magnético local, sobre os átomos de carbono na seção transversal da fita (5,0), da Fita Ferro-F $|\mu_{Ferro-F}|$ e a fita Ferro-A $|\mu_{Ferro-A}|$. *i.e.* $\lambda = |\mu_{Ferro-A}| - |\mu_{Ferro-F}|$. Temos assim que a diferença λ é maior sobre os carbonos no centro da fita. A densidade de estados localizada (*LDOS*) sobre as bordas das fitas contribuem para sua identificação, via imagens de Microscopia de Varredura por Tunelamento (do inglês, (*STM*)). Os estados localizados nas bordas contribuem de modo mais acentuado para o tunelamento de elétrons da amostra (fita) para a ponta de *STM*. Assim os estados localizados nas bordas tendem a aparecer como pontos brancos (de maior intensidade que o restante da fita) em uma imagem de *STM*. Por outro lado as fitas *armchairs* não possuem estes estados localizados nas bordas, assim, aparecem mais apagadas. Na figura 4.23(a), vemos uma imagem de *STM* de uma fita *armchair*. Nela podemos ver alguns pontos claros. Estes pontos claros não se mostram em uma simulação de *STM* de uma borda *armchair*, e são creditados a eventuais impurezas que se ligam a fita, como oxigênio (O), ou defeitos [17, 18]. Já na figura 4.23(b), temos a imagem de *STM* de uma fita *zigzag*. Como se pode observar a fita apresenta diversos defeitos em sua borda, como vemos no modelo ao lado, proposto pela

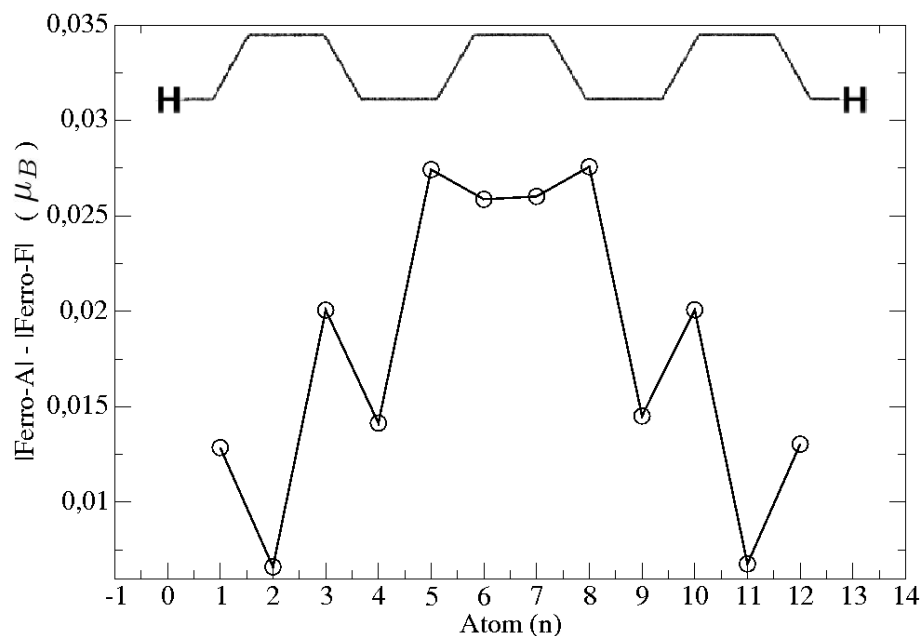


Figura 4.22: Diferença λ entre os módulos do momento magnético local da Fita Ferro-F $|\mu_{Ferro-F}|$ e a fita Ferro-A $|\mu_{Ferro-A}|$, sobre os átomos de carbono da seção transversal da fita (5,0). .e. $\lambda = \mu_{Ferro-A} - \mu_{Ferro-F}$. Os maiores valores de λ ocorrem no interior da fita.

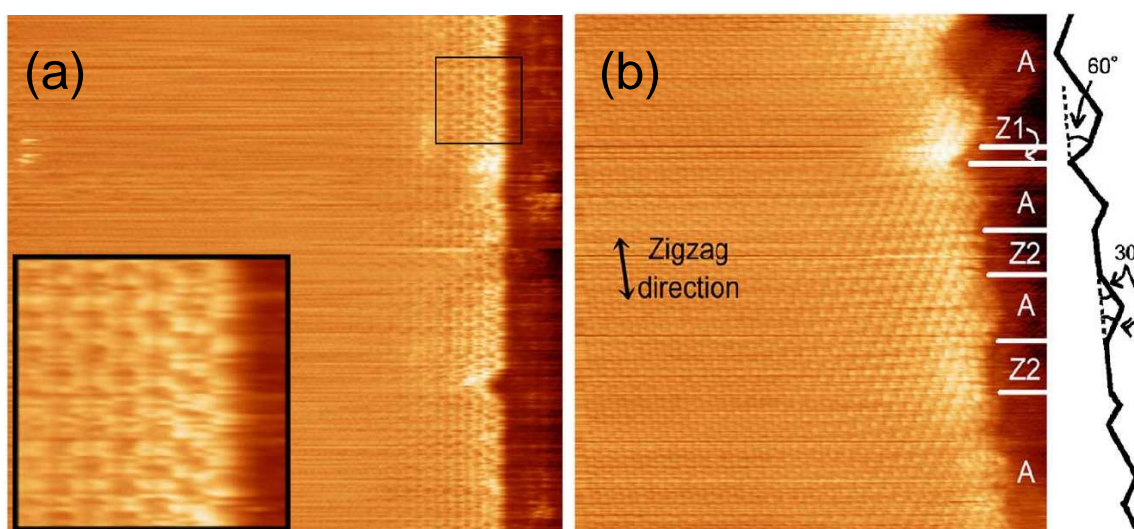


Figura 4.23: Imagens de STM de uma nanofita de carbono com borda armchair (a), e zigzag (b). A borda armchair apresenta pontos claros, indicando estados localizados, que se acredita a impurezas (como O), ou defeitos. A borda zigzag é mais clara devido à ocorrência de estados p_z localizados na borda. Nota-se que a borda armchair é mais contínua e livre de defeitos, se comparada a borda zigzag [17].

referência [17]. Ao contrário, a borda *armchair* se mostra estável por vários *nm*.

4.5.3 Nanofita *armchair*

Para obter uma nanofita *armchair*, inicialmente otimizamos a estrutura de uma nanofita (8,1), saturada com um átomo de H nas ligações σ pendentes nas bordas. Esta nanofita pode ser vista na figura 4.24, onde a linha pontilhada delimita a célula unitária mínima na direção periódica z . Esta célula mínima possui 22 átomos de carbono e o parâmetro de rede em z , que fornece a menor energia, é 4.34 Å, como podemos ver na figura 4.25.

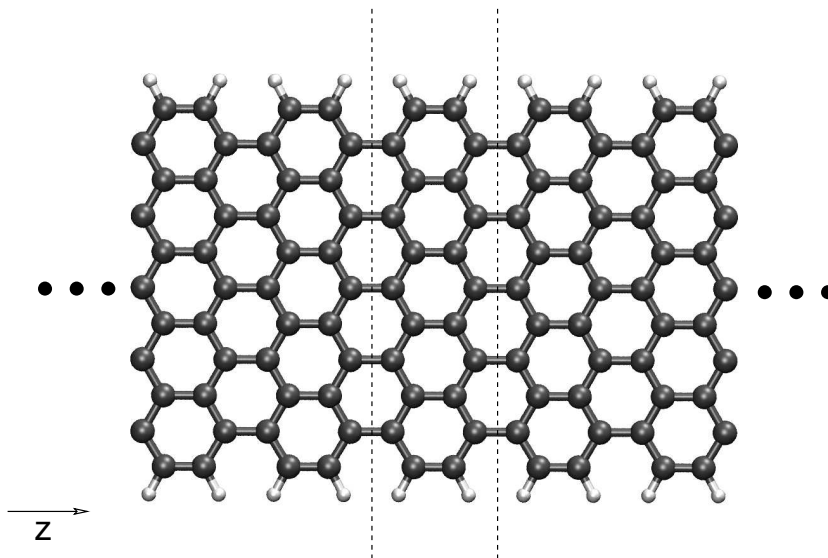


Figura 4.24: Geometria de uma nanofita *armchair*. Os átomos de C podem ser vistos em cinza e os átomos de H em branco. A linha tracejada delimita uma célula unitária mínima da fita em comprimento.

As nanofitas de carbono com bordas *armchair* não apresentam polarização de *spin*, ao oposto do verificado para as fitas com borda *zigzag* [19]. Cálculos utilizando a *DFT* obtêm as nanofitas *armchair* como semicondutoras, com um *gap* de energia que diminui com o aumento da largura das nanofitas [106, 107]. As bandas de energia obtidas para uma nanofita *armchair*, constituída por uma supercélula com uma célula unitária em comprimento, conforme a figura 4.24, podem ser vistas na figura 4.26, onde observamos um *gap* de energia de aproximadamente 0.2 eV, em concordância com o já obtido pela literatura [106, 107].

Entretanto, cálculos *Tight – Binding* que consideram a interação de primeiros vizinhos, apresentam as nanofitas *armchair* com uma oscilação entre o caráter semicondutor e metálico dependente da sua largura. Neste contexto, conforme a notação apresentada anteriormente, uma nanofita é caracterizada por dois inteiros (p, q) , onde $q = 1$ representa uma nanofita com borda *armchair*. Conforme a literatura, geralmente as nanofitas *armchairs* são metálicas com p em um período de 3, partindo da fita (2, 1). Assim, para nanofitas finas, a seqüência (2, 1), (5, 1), (8, 1) etc. representa nanofitas metálicas, enquanto as demais são semicondutoras, com

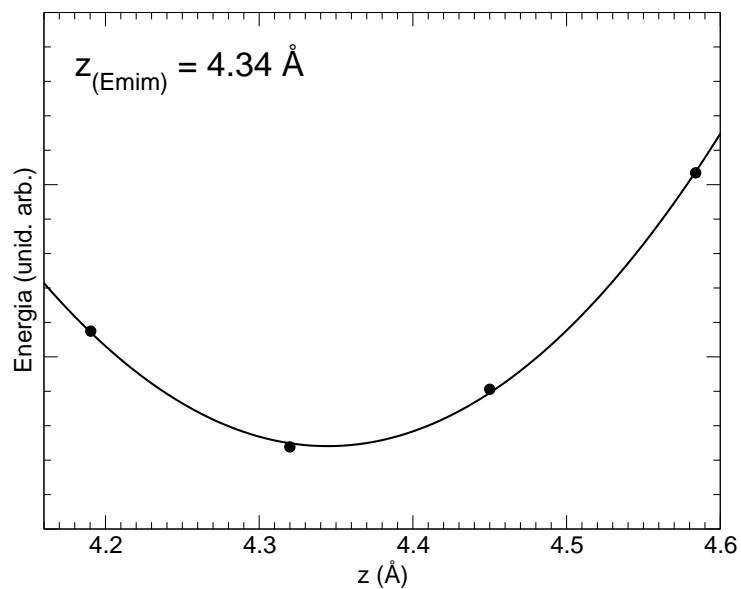


Figura 4.25: Energia em função do comprimento z na direção periódica, de uma célula mínima da nanofita de grafeno (8,1), com bordas saturadas por hidrogênios nas ligações σ pendentes. A curva é representativa de um ajuste quadrático.

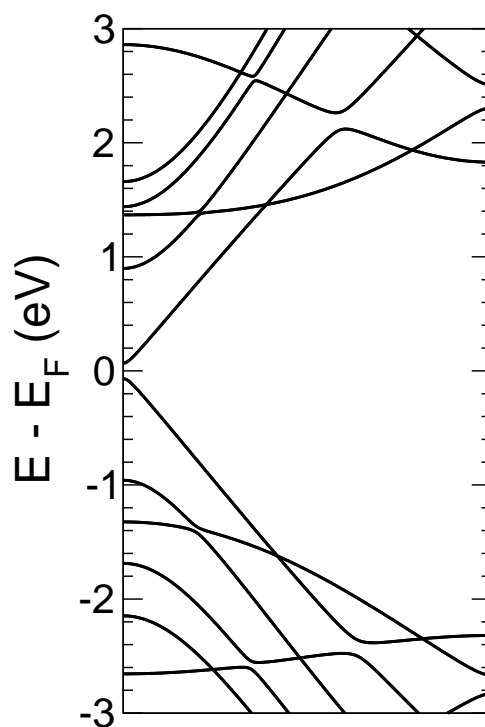


Figura 4.26: Bandas de energia para a nanofita armchair definida pela célula unitária da figura 4.24.

um *gap* de energia que se aproxima de zero para o limite de uma fita muito larga, onde o limite do grafeno é atingido [16, 106, 108]. Para uma nanofita quiral (nanofita com a borda formada

por trechos *zigzag* e *armchair*), esta oscilação sofre uma alteração em seu período [15], sendo que as nanofitas *armchair* metálicas apresentam uma dispersão linear dos níveis na energia de Fermi [109]. Zhenge outros [108], assim como Son e outros [106] explicam as oscilações entre o caráter semicondutor e metálico das nanofitas em termos de variações da distância de ligação dos carbonos da borda, devido a formação da borda. Onde esta variação proporcionaria um aumento na sobreposição dos orbitais destes átomos [106, 108]. Entretanto, este caráter metálico das nanofitas *armchair* é muito sensível a deformações na estrutura da nanofita, onde reporta-se que mesmo para pequenas perturbações na borda estas nanofitas tornam-se semicondutoras [108]. Finalmente, cálculos *Tight – Binding* que consideram a interação de primeiros, segundos e terceiros vizinhos obtiveram as nanofitas *armchair* como semicondutoras, de maneira semelhante aos resultados utilizando a *DFT* [107]. Por todas estas peculiaridades as nanofitas *armchair* tem despertado atenção e tem sido muito estudadas recentemente.

4.6 Resumo do capítulo

Em resumo, nós revisamos as principais propriedades do grafeno e das nanofitas de grafeno, e também apresentamos uma investigação teórica de monocamadas e nanofitas de Silício. Confirmamos a existência da rugosidade do grafeno, com picos e vales separados por aproximadamente 2 nm. Obtivemos a estrutura de bandas para o grafeno e confirmamos a dispersão linear dos níveis π/π^* que cruzam o nível de Fermi. Também estudamos as bicamadas de grafeno. Apresentamos imagens da estrutura atômica do grafite, obtidas com microscopia de varredura por tunelamento (*STM*), que nos forneceram a separação entre os átomos de carbono na superfície deste material como 1.401 Å. A nomenclatura e as propriedades das nanofitas de grafeno com bordas em formato *zigzag* e *armchair* foram apresentadas a seguir. Os diferentes magnetizações para as nanofitas *zigzags* foram apresentadas, sendo que o acoplamento magnético determina o caráter condutor-metálico do sistema. Já as nanofitas *armchairs* não são *spin* polarizadas e apresentam característica semicondutora.

Capítulo 5

Dopagem com Ni

5.1 Introdução

É nosso interesse verificar a influência do Ni sobre as propriedades das nanofitas, pois este elemento apresenta uma forma de interação muito peculiar com as formas derivadas do carbono. Como já visto na introdução desta tese, o Ni é o catalisador mais usado em reações para a obtenção de nanotubos (*CNTs*) e nanofibras (*CNFs*) de carbono [37,38]. A sua participação na formação dos *CNTs* já foi sistematicamente estudada, e para um nanotubo (já gerado) os sítios de adsorção do Ni apresentam energias de ligação muito próximas. Isto implica que, durante a formação dos nanotubos, a energia térmica suplanta estas diferenças energéticas existentes entre os sítios ao longo do nanotubo, migrando o átomo de Ni para a borda do nanotubo. Uma vez na borda do *CNT* o Ni desempenha papel fundamental para a formação do tubo [40,41]. Um modelo teórico para o do processo vapor-líquido-sólido (VLS) de crescimento de nanotubos, o Ni ocupa inicialmente um sítio substitucional no extremo do tubo. Uma vez que um átomo de carbono, no estado gasoso, caia sobre este extremo, ele liga-se ao Ni, ocupando o lugar deste, que fica adsorvido sobre a copa do tubo. Num regime de fluxo constante, o átomo de Ni alterna as posições substitucional/adsorvido no extremo do *CNT*, durante seu processo de crescimento [39]. Experimentalmente, pode ser observado, em Microscopia Eletrônica de Transmissão (*TEM*), um aglomerado de Ni no topo da *CNF* em formação [42]. Imagens de *TEM* da *CNF* após seu crescimento, mostram átomos de Ni fixados sobre as bordas de nanofibras de carbono (*CNF*) [43]. O metal de transição remanescente sobre a *CNF* pode ser removido por meio de lavagem ácida, porém, com eficiência limitada, devido à cobertura de carbono que existe sobre as partículas de Ni [44].

Existe grande variedade quanto aos sítios de estabilidade do Ni adsorvido para os alótropos de carbono com hibridização sp^2 . No *buckball* C_{60} o sítio mais estável para o Ni é sobre uma ligação entre carbonos (*bridge*) [45, 46]. Nos *CNTs* a energia de ligação apresenta pequenas mudanças entre os sítios, sendo obtido como mais estável o sítio *bridge* transversal ao eixo do tubo (10,0) e (5,5), apresentando maior estabilidade quando adsorvido sobre um defeito do tipo Stone–Wales [47]. O sítio sobre um carbono (*top*) foi apresentado como o de maior estabilidade em um tubo (4,4) [48]. No grafeno o sítio sobre um hexágono (*hole*) é o mais estável [48].

Quando substitucional no nanotubo de carbono, o Ni tende a migrar para o centro do tubo [49]. No grafeno, a energia associada com a substituição de um átomo de carbono por um átomo de Ni é elevada, mas isto não exclui a possibilidade de esta forma ser encontrada. O átomo de Ni pode ocupar um sítio de carbono no grafeno, uma vez que exista uma vacância na folha, que pode ser criada por irradiação eletrônica [37]. Já foram propostos modelos para o Ni substitucional no grafeno, de modo a explicar os resultados experimentais para a espectroscopia de estrutura fina de absorção de raios-X (*XAFS- X – ray Absorption Fine Structure*) do Ni sobre as bordas das nanofitas [50]. Nós acreditamos que estes modelos merecem mais atenção, uma vez que eles não verificam alguns sítios que julgamos importantes.

A literatura apresenta uma técnica inovadora para a produção do grafeno em larga escala, que utiliza uma superfície de Ni [26] e também para cortar a folha de grafeno para obter nanofitas estreitas [113]. Neste contexto é de primeira importância saber a influência que o Ni terá sobre as fitas de grafeno que formam o circuito eletrônico. Assim, de uma forma geral, queremos entender sistematicamente as propriedades dos sistemas com Ni adsorvido e substitucional, e posteriormente verificarmos uma possível aplicação em *spintrônica*, por meio de filtros de *spin*.

5.2 Ni adsorvido

Para estudar os efeitos do Ni adsorvido em uma nanofita de carbono com bordas *zigzag*, utilizamos uma nanofita de carbono (5, 0) com as bordas saturadas com hidrogênio. Como visto anteriormente, experimentalmente as bordas das *GNRs* podem apresentar irregularidades, bem como outras formas de saturação. Já foi estudada a influência da presença de H, B, N e O dopando as bordas da *GNR* [35, 36]. As conseqüências de cada saturação particular não é aqui avaliada, existindo perspectivas neste tema. Na figura 5.1 mostramos a fita (5,0), tendo indicados os sítios onde um átomo de Ni foi adsorvido. Como podemos ver foi usada uma fita com três células unitárias em comprimento na direção de simetria (z).

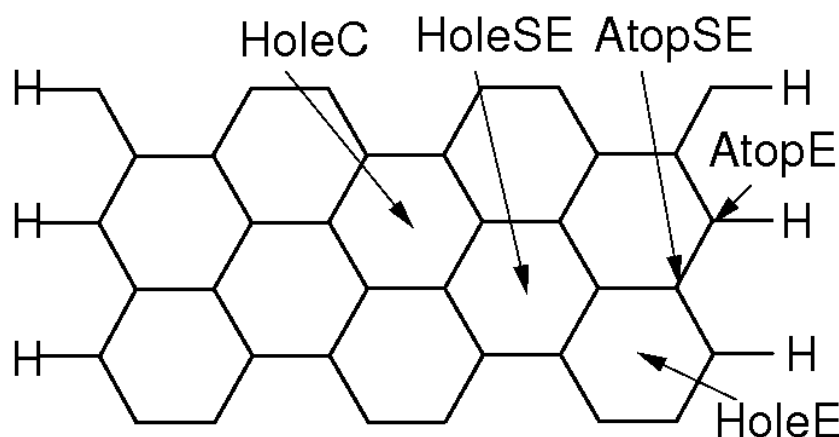


Figura 5.1: Nanofita (5,0) com bordas saturadas com hidrogênio. A fita tem três células unitárias em comprimento e os sítios onde foi adsorvido um átomo de Ni estão indicados.

5.3 Análise Energética

As energias de ligação e de formação, para cada uma das geometrias não equivalentes, AtopE, AtopSE, HoleE, HoleSE e HoleC da figura 5.1, estão indicadas na tabela 5.1. Sítios *bridge*, onde o Ni encontra-se sobre as ligações entre os carbonos, são instáveis, o mesmo ocorrendo com sítios atop no centro da fita. As energias de ligação foram obtidas com a equação:

$$E_L = E[\text{Ni/GNR}] - E[\text{GNR}] - E[\text{Ni}]. \quad (5.1)$$

com $E[\text{Ni/GNR}]$ e $E[\text{GNR}]$ sendo a energia total com o Ni adsorvido e a energia da fita pura em seu estado de mais baixa energia (estado fundamental) (*Ferro-A*). $E[\text{Ni}]$ é a energia total do átomo de Ni isolado, na configuração de valência ($3d^84s^2$). Para o cálculo da energia de formação (E_F) foi usado o potencial químico do Ni ($E[\text{Ni}]$) na sua fase mais estável (a formação *fcc*).

Observando as energias de ligação (E_L) vemos que a preferência energética da configuração *Ferro-A* se mantém por cerca de 30 meV, com exceção da geometria *AtopE*, onde a fita na configuração *Ferro-F* converge para a *Ferro-A*. As geometrias com o átomo de Ni próximo a borda da nanofita tem preferência energética, sendo o sítio *AtopSE* o mais estável, seguido pelo *HoleE* e *AtopE*. A maior estabilidade do Ni, quando adsorvido sobre a borda da nanofita, é justificada pela maior localização de carga relacionada aos orbitais π dos carbonos das bordas da nanofita. Já ao centro da nanofita os orbitais π dos átomos de carbono estão delocalizados, fato que propicia uma menor interação com o dopante, gerando uma menor energia de ligação para o Ni adsorvido nos sítios centrais da nanofita, em comparação à borda. Conforme avançamos para o meio da fita temos um aumento da energia de ligação, que tende para a energia de ligação

Tabela 5.1: *Energias de ligação (E_L) e de formação (E_F). Entre parênteses, cálculo com correção de base (BSSE).*

Config.	AtopE	AtopSE	HoleE	HoleSE	HoleC
E_L Ferro-A (eV)	-1,98	-2,21 (-2,17)	-2,17	-1,95	-1,92
E_L Ferro-F (eV)	instável	-2,17 (-2,13)	-2,14	-1,92	-1,89
E_F Ferro-A (eV)	2,79	2,56	2,60	2,82	2,85
E_F Ferro-F (eV)	instável	2,60	2,14	2,85	2,88

do Ni no grafeno. Neste caso, obtemos $E_L = -1.76$ e $1.31eV$ para a geometria *Hole* e *Atop* no grafeno, que concordam com o resultado da referência [114]. A preferência do sítio *hole*, para a adsorção de um átomo de Ni sobre um hexágono da rede do grafeno, também é obtida na referência [48], com energia de ligação de $E_L = -1,53$ eV. No grafeno, a preferência energética do sítio *hole* se justifica dada a maior coordenação do Ni neste sítio, que aproxima o átomo da fase de *bulk*. Uma vez que o átomo de Ni adsorvido no centro da nanofita (5,0) encontra um ambiente próximo ao grafeno, temos a indicação que a largura da nanofita adotada no estudo é mais que suficiente para estudar os efeitos da adsorção de Ni.

5.3.1 Propriedades Estruturais, Eletrônicas e Magnéticas

Na figura 5.2 apresentamos as geometrias de equilíbrio para cada um dos sítios não equivalentes de adsorção do Ni sobre a fita (5,0) e as geometrias para adsorção do Ni sobre o grafeno, sendo em AtopE (a), AtopSE (b), HoleE (c), HoleSE (d), HoleC (e), e no grafeno Hole (f) e Atop (g). As distâncias de ligação indicadas nas figuras estão em Å. Partindo do sítio mais à borda (AtopE) em direção ao centro da nanofita (HoleC), as distâncias de ligação do Ni com os carbonos vizinhos aproximam-se das distâncias de ligação do Ni com o grafeno. Esta é uma primeira indicação de que os átomos de carbono da nanofita rapidamente encontram um ambiente próximo ao grafeno para sítios mais afastados da borda. As distâncias de ligação Ni-C na fita são características de ligações de caráter covalente. Para confirmar este caráter, realizamos cortes em z na densidade de carga total ($\rho = \rho \uparrow + \rho \downarrow$), na região da ligação Ni-C. Uma vez que a concentração de carga localizada, sobre os átomos que se ligam, indica uma ligação de caráter iônico. Já carga distribuída entre a ligação é a assinatura de uma ligação com caráter covalente. Carga homogeneamente distribuída no espaço indica uma ligação tem caráter metálico predominante. Na figura 5.3 temos cortes na densidade de carga total ρ para

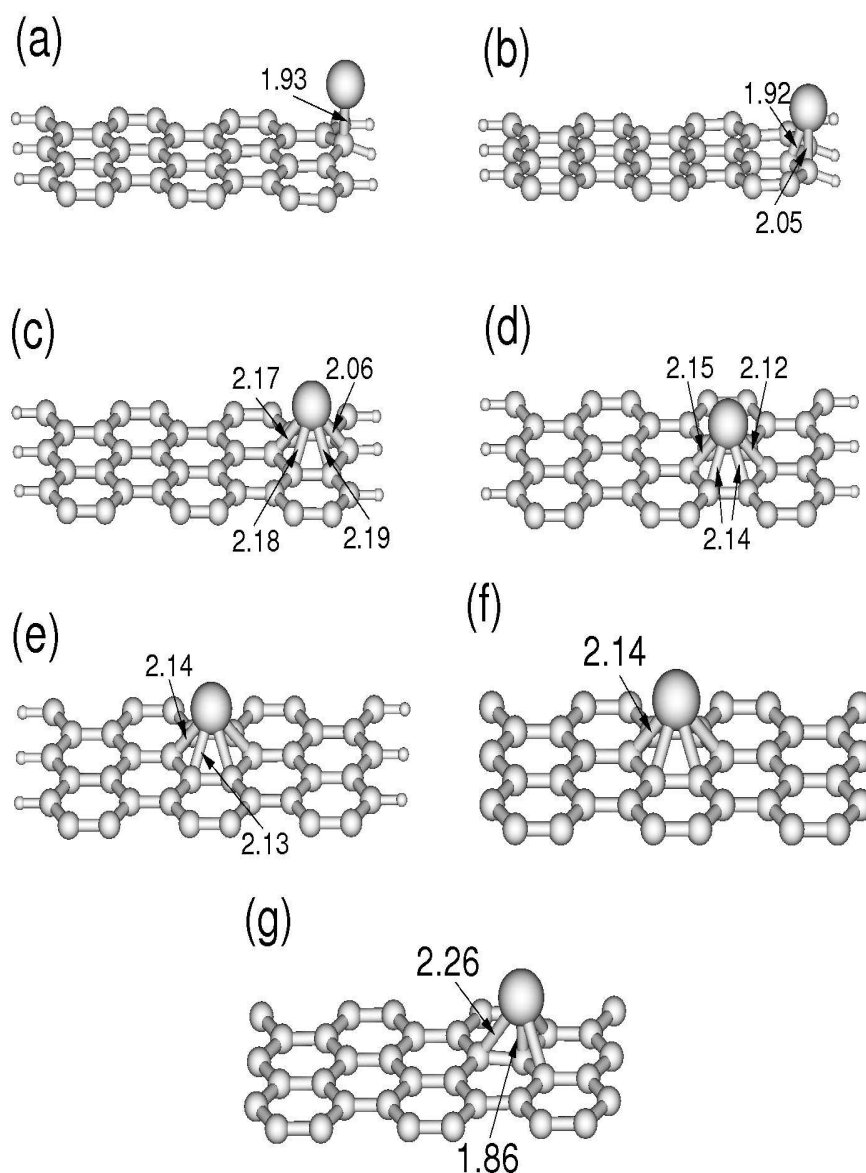


Figura 5.2: Geometrias de equilíbrio para os sítios de adsorção do Ni na nanofita (5,0) e no grafeno. As distâncias atômicas estão em \AA .

o Ni sobre a fita nas geometrias AtopSE (a) e HoleE (b), no estado Ferro-F. A concentração de carga entre a ligação mostra que as ligações Ni-C nas bordas *zigzag* das nanofitas, são de caráter predominante covalente.

O átomo de Ni possui nove orbitais, onde cinco fazem parte do pseudo potencial, como caroço, e quatro são descritos como valência. Os orbitais de valência tem população $4s^2, 3d^8$. O átomo isolado mantém esta configuração eletrônica de valência ($3d^8, 4s^2$), conforme vemos na figura 5.4. Nota-se também que os orbitais (*s* e *d*) estão muito próximos em energia, havendo uma sobreposição entre eles. Devido a esta sobreposição, usa-se correção de exchange não

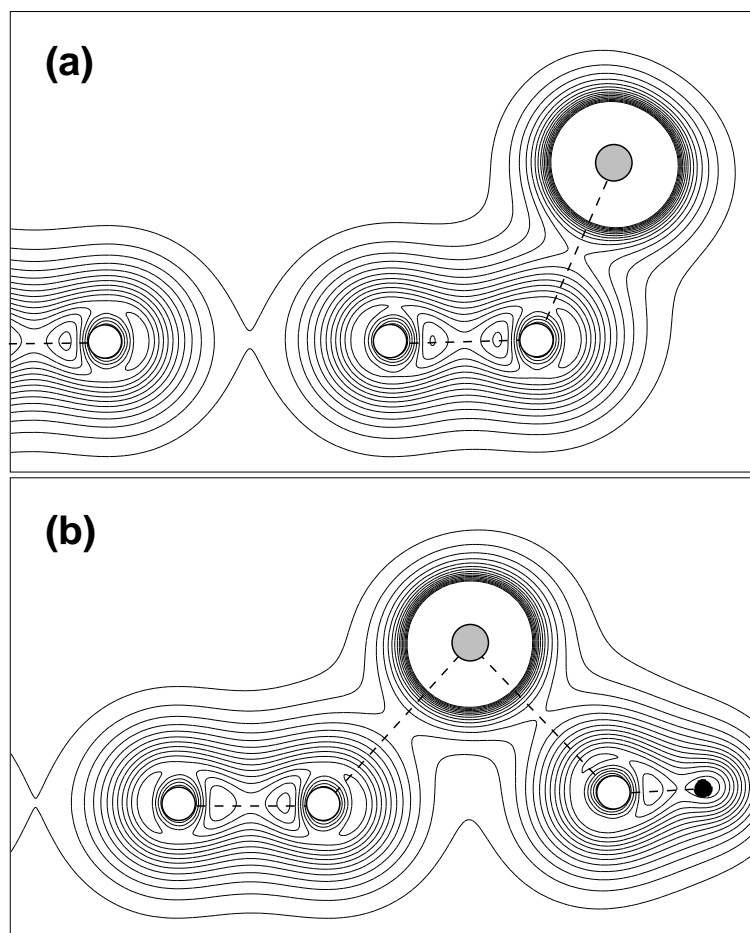


Figura 5.3: Cortes em z na densidade de carga total ($\rho = \rho \uparrow + \rho \downarrow$) para o átomo de Ni adsorvido na nanofita (5,0) Ferro-F em AtopSE (a) e HoleE (b).

linear para os orbitais de caroço (*NLCC*) de 0.58 bohr, no pseudopotencial do Ni [75]. De modo semelhante, o átomo de carbono exibe a configuração de valência $4s^2, 4p^2$, como vemos na figura 5.5, quando livre.

Quando o Ni é adsorvido sobre a nanofita de carbono (5,0) observamos uma mudança da estrutura eletrônica. É particularmente interessante acompanhar estas mudanças nas posições mais estáveis do Ni, quando ele está adsorvido próximo às bordas da nanofita. Nestas posições o número de carbonos vizinhos ao Ni muda, afetando de diferentes maneiras a população do Ni e dos carbonos vizinhos. Quando o Ni está na posição AtopE, ele está ligado de modo predominante a um átomo de C, que é seu vizinho mais próximo. Podemos ver na figura 5.6(a) a densidade de estados projetada (*PDOS*) no átomo de Ni quando este está sobre o sítio AtopE. Na figura 5.6(b) apresentamos a densidade de estados projetada (*PDOS*) no átomo de Ni na posição AtopSE, onde ele possui três carbonos vizinhos, com os quais se liga. Na geometria HoleE, existem seis carbonos vizinhos, aproximadamente à mesma distância do Ni, com os quais

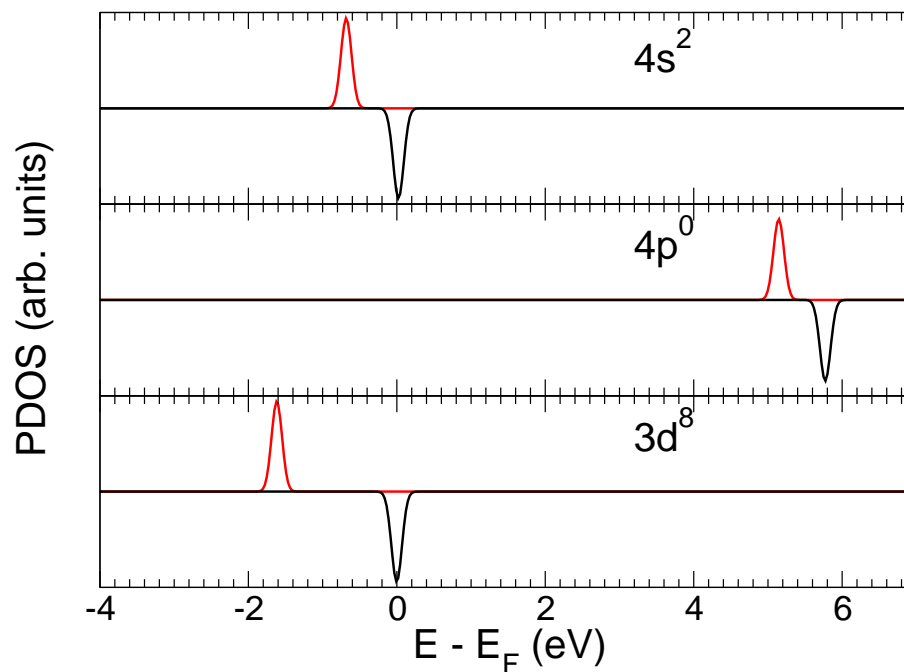


Figura 5.4: Densidade de estados projetada (PDOS) do átomo de Ni livre. O átomo exibe a configuração de valência $3d^8, 4s^2$.

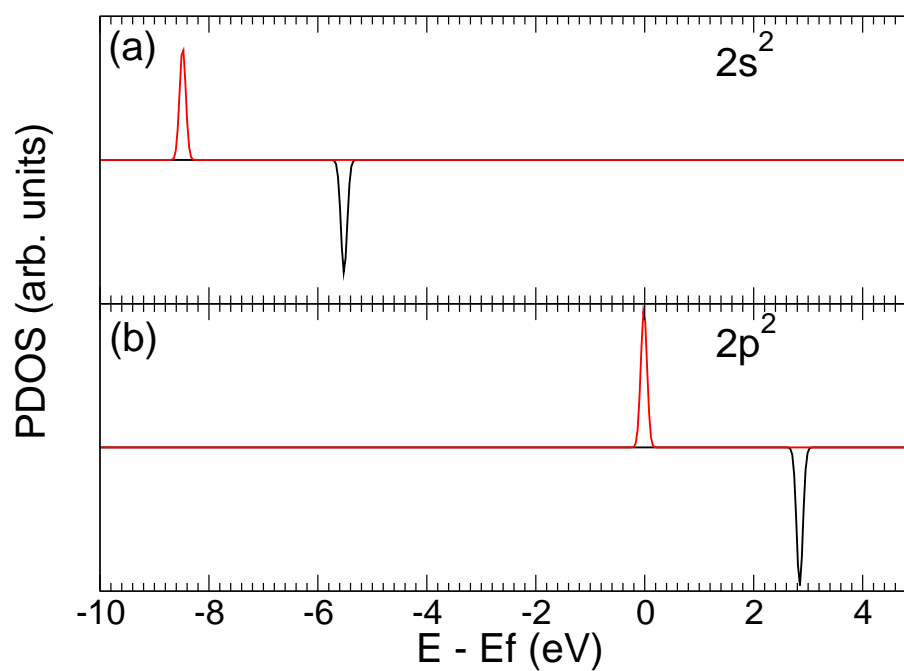


Figura 5.5: Densidade de estados projetada (PDOS) do átomo de C livre. O átomo exibe a configuração de valência $4s^2, 4p^2$.

se liga, sendo apresentada na figura 5.6(c) a densidade de estados projetada (PDOS) no átomo de Ni, para esta geometria.

Os gráficos da *PDOS* mostram que, a transferência de carga e as hibridizações, principalmente do orbital $3d$, variam com o número de coordenação do átomo de Ni.

A transferência de carga para o orbital $4p$ do Ni é maior quanto maior a coordenação do Ni, seguindo a ordem HoleE > AtopSE > AtopE. Esta transferência de carga é pequena, não ultrapassando $0.28e$ na geometria HoleE. Também vemos que quanto maior o número de coordenação, tanto menor é a localização dos orbitais $3d$ do Ni, tendo a localização maior em AtopE e menor em HoleE. Seguindo a ordem de menor localização, temos: HoleE > AtopSE > AtopE. Desta forma temos na geometria HoleE a maior hibridização do orbital d do Ni, e em AtopE a menor.

A ocupação do orbital $4s$ varia sensivelmente nos diferentes sítios de adsorção. Pelos diagramas da *PDOS* vemos que em HoleE, os dois picos ($Up(\uparrow)$ e $Down(\downarrow)$) estão bem definidos em torno de 1 eV acima do nível de Fermi. Neste caso os dois estados estão desocupados e o nível $4s$ do Ni está desocupado. No sítio AtopSE a situação é semelhante, sendo que agora os níveis estão mais próximos do nível de Fermi, em torno de 0.25 eV acima deste. Neste caso o nível não está totalmente desocupado. Em AtopE a ocupação do nível aumenta sensivelmente e o nível esta preenchido à metade.

Realizando a integral das *PDOS* das figuras 5.6(a), 5.6(b) e 5.6(c) e tomando a diferença ($\uparrow - \downarrow$) temos a carga de cada orbital. Sendo assim, em AtopE o Ni se apresenta na configuração $4s^{1.00}, 4p^{0.08}, 3d^{8.60}$. Em HoleE temos a configuração $4s^{0.18}, 4p^{0.28}, 3d^{8.70}$. Em AtopSE temos $4s^{0.49}, 4p^{0.18}, 3d^{8.70}$. Podemos ver que a transferência de carga para o orbital $4p$ aumenta com o número de coordenação. O caráter deste aumento é linear, embora seja complexa uma análise desta espécie. O oposto se dá com o orbital $4s$. Neste, quanto maior o número de coordenação, mais carga o orbital retém. A tabela 5.2 resume estes dados para o caso da fita Ferro-A.

Tabela 5.2: Tabela relacionando o número de coordenação do átomo de Ni, quando este está adsorvido sobre os sítios próximos à borda de uma fita de carbono (5,0), com a ocupação deste estado.

Geometria	Num. Coord.	Carga 4s	Carga 4p	Carga 3d
AtopE	1	1.00	0.08	8.60
AtopSE	2	0.49	0.18	8.70
HoleE	3	0.18	0.28	8.70

A tabela 5.3 resume as ocupações e os momentos magnéticos do átomo de Ni, nos diferentes sítios próximos à borda da fita (AtopE, AtopSE e HoleE). O número de coordenação do

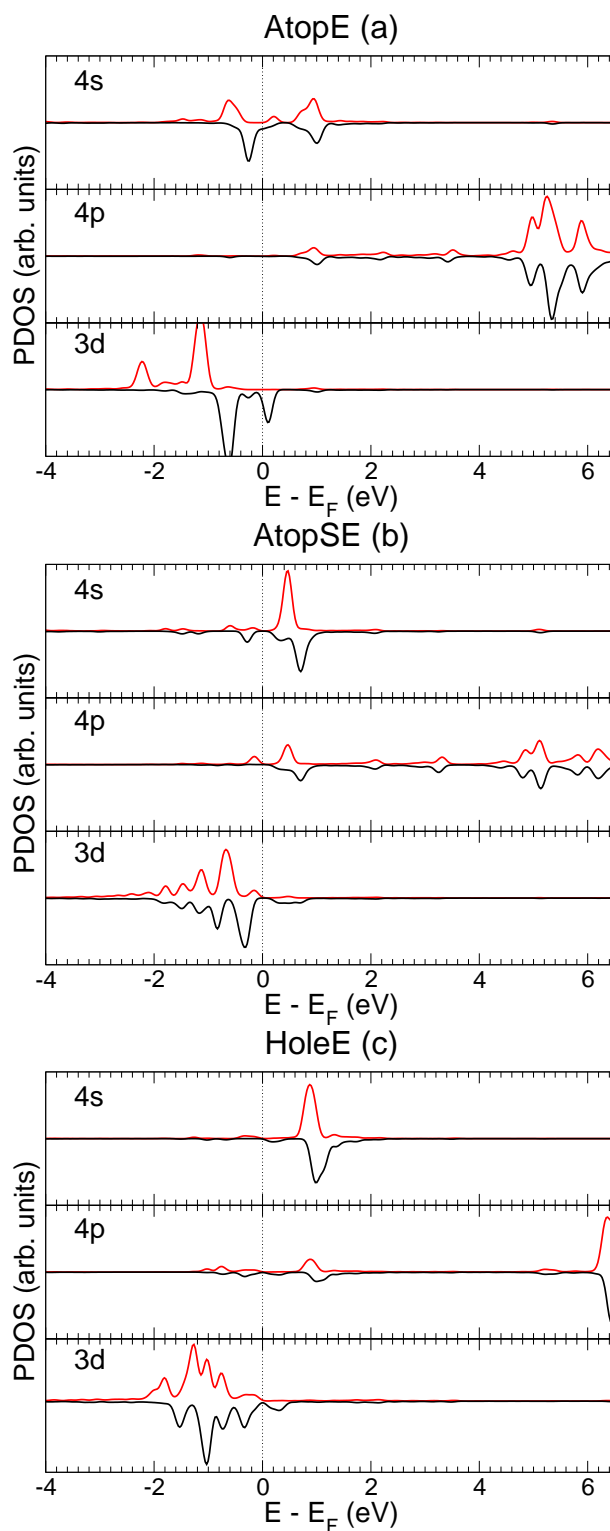


Figura 5.6: Densidade de estados projetada (PDOS) no átomo de Ni, para os sítios próximos à borda, *AtopE* em (a), *AtopSE* em (b) e *HoleE* em (c). A linha pontilhada em zero indica o nível de Fermi.

átomo de Ni afeta diretamente estes valores. Na tabela 5.3 estão os dados para a configuração Ferro-A, sendo os valores da configuração Ferro-F muito próximos em cada caso. Por exemplo,

na geometria mais estável, AtopSE, a magnetização total para o átomo de Ni é de $0.525\mu_B$ na fita de configuração Ferro-A e $0.469\mu_B$ na configuração Ferro-F.

No caso em que o Ni possui número de coordenação um, na geometria AtopE, o momento magnético é maior, ficando em aproximadamente $0.9\mu_B$. Este valor está bem acima daquele para o sítio mais estável energeticamente, onde o Ni possui coordenação três, AtopSE, onde o Ni apresenta momento magnético da ordem de $0.525\mu_B$. Quando o número de coordenação é seis, caso do sítio HoleE, o momento magnético decresce para $0.464\mu_B$. Podemos notar que o Ni, no sítio de coordenação um (AtopE), possui um momento magnético significativamente maior que nos sítios de menor coordenação (AtopSE e HoleE). Entre os sítios AtopE e AtopSE, entre os quais o número de coordenação é três vezes maior, existe uma diferença entre os momentos magnéticos totais de $0.373\mu_B$. Entre os sítios AtopE e HoleE, onde o número de coordenação muda de seis vezes, os momentos magnéticos diferem de $0.434\mu_B$. Já entre os sítios AtopSE e HoleE, onde a coordenação muda também de três vezes, a diferença entre os momentos magnéticos é de apenas $0.061\mu_B$.

Tabela 5.3: Ocupação eletrônica e momento magnético atômico, em μ_B , para o átomo de Ni nos sítios AtopE, AtopSE e HoleE, na fita carbono (5,0) Ferro-A.

Geometria	AtopE	AtopSE	HoleE
ocupação			
4s	1.008	0.486	0.179
4p	0.076	0.178	0.281
3d	8.567	9.375	8.651
Total	9.651	10.039	9.111
magnetização			
4s	-0.017	-0.013	0.031
4p	0.002	0.085	0.040
3d	0.944	0.453	0.393
Total	0.898	0.525	0.464

Como já discutido, as bordas das fitas puras apresentam polarização de *spin* em seu estado fundamental. Sabemos que impurezas ou defeitos destroem a simetria dos estados de borda destas nanofitas, que estão próximos ao nível de Fermi, e quebram o magnetismo presente [21]. Na figura 5.7 apresentamos as diferenças σ entre as densidades de carga de valência *up* ($\rho \uparrow$)

e dn ($\rho \downarrow$) *i.e.* $\sigma = \rho \uparrow - \rho \downarrow$, para a fita pura no estado Ferro-F (a) e no Ferro-A (b) e com o Ni na geometria AtopE Ferro-A (c) (o estado Ferro-F é instável e converge para o estado Ferro-A), AtopSE Ferro-F (d) Ferro-A (e), HoleE Ferro-F (f) Ferro-A (g), HoleSE Ferro-F (h) Ferro-A (i) e HoleC Ferro-F (j) e Ferro-A (k). Aqui é necessário e oportuno esclarecer o uso da nomenclatura das distribuições de σ e seu estado Ferro-A ou Ferro-F, quando possuem o Ni adsorvido. As distribuições de σ se rearranjam nestes casos, e a nanofita perde o seu caráter Ferro-A ou Ferro-F, como o apresentava na fita pura. Nestes casos, optamos por continuar a chamar esta nova distribuição de Ferro-A ou de Ferro-F, sempre que os carbonos das bordas das fitas apresentam estados majoritários de *spin* em sinais opostos ou iguais, ainda que, agora, em grau e forma distintos das fitas imperturbadas. Portanto, devemos estar sempre atentos que o uso da nomenclatura Ferro-A ou Ferro-F, quanto está o Ni sobre a nanofita, faz menção ao estado que é característico das nanofitas puras.

Em todos os casos (figura 5.7) observamos a elevação de momento magnético local na borda das fitas onde o Ni é adsorvido. São evidentes as diferenças no meio da fita e a supressão da polarização de *spin* nos carbonos da borda na qual o Ni foi adsorvido. Em todas as geometrias com Ni adsorvido (figuras 5.7(c)-(k)) observa-se que o estado Ferro-A é menos perturbado que o estado Ferro-F, principalmente no meio da fita. Na geometria AtopE não observamos a existência da fita na configuração Ferro-F. Após a adsorção do Ni obtemos que a fita no estado Ferro-F colapsa em seu estado fundamental (Ferro-A).

Na geometria AtopSE, a distribuição de σ no estado Ferro-F (figura 5.7(d)) é mais afetada pela presença do Ni em comparação com o Ferro-A (figura 5.7(e)), principalmente no miolo da fita. Como já visto anteriormente, nas geometrias dos estados Ferro-F e Ferro-A, não nota-se mudança significativa para todas as geometrias estáveis. Assim, a diferença energética de aproximadamente 35.1 meV existente entre os dois estados, para as geometrias estáveis, é devida às mudanças nas distribuições de σ . A adsorção do Ni tende a aproximar a diferença de energia entre os dois estados, aproximando a distribuição de *spins* do estado Ferro-F para a do estado Ferro-A, como podemos ver no carbono central, na linha do Ni, na figura 5.7(d).

O arranjo de *spin* no miolo da nanofita é responsável pela diferença energética entre os dois estados, sendo de interesse verificar as alterações deste arranjo quando o Ni é adsorvido sobre o hexágono do meio da nanofita, na geometria HoleC, visto que a diferença energética entre os estados Ferro-A e Ferro-F mantem-se próxima do encontrado entre na nanofita pura. Na figura 5.7(j) e (k) apresentamos as distribuições das diferenças de carga de valência (σ) para o Ni em HoleC. Observamos que a presença do Ni não chega a inverter os *spins* majoritários dos carbonos vizinhos ao Ni, justificando o valor numérico de 35.3 meV na diferença de energia

entre os estados Ferro-F e Ferro-A, próximo á 36.7 meV obtido na nanofita pura. O mesmo ocorre nas distribuições HoleE e HoleSE, figuras 5.7(f) e (g) e 5.7(h) e (i), onde as diferenças energéticas entre os estados Ferro-F e Ferro-A é de 34.6 meV e 31.0 meV, respectivamente.

O estado Ferro-A é mais estável que o Ferro-F por aproximadamente 36 meV e esta diferença é mantida após a adsorção do Ni nas fitas, conforme a tabela 5.1. Como já visto, quando tratadas as características das fitas puras, o mesmo *spin* majoritário nos carbonos do meio da fita, nas diferentes sub-redes do grafeno que compõe a fita, eleva a energia cinética, em relação a energia Coulombiana, da fita na configuração Ferro-F, em comparação com a fita Ferro-A [19]. Nas fitas com Ni esta diferença persiste, indicando que o arranjo de *spin* majoritários no meio da fita Ferro-F é mantido após a adsorção do Ni. Temos a indicação deste fato nos gráficos de σ , mesmo na fita HoleC, onde o Ni é adsorvido no meio da fita. Para verificar com mais acurácia esta característica, na figura 5.8 apresentamos o momento magnético local dos átomos de carbono em uma cadeia transversal na fita com um átomo de Ni adsorvido na geometria AtopSE Ferro-F. A linha tracejada representa a fita pura e a linha cheia representa a fita com Ni adsorvido. A posição do Ni e o centro da fita são indicados no gráfico.

Os átomos do centro da fita são pouco perturbados pela presença do Ni, sendo que este altera apenas o momento magnético dos átomos mais próximos. No lado da fita oposto ao Ni, os momentos magnéticos locais dos carbonos da fita com Ni (linha cheia) recuperam os valores da fita pura (linha tracejada).

Como podemos observar a magnetização nos átomos da fita é localmente reduzida após a adsorção do Ni. A perturbação criada pela impureza quebra a simetria dos estados de borda próximos ao nível de Fermi e a modificação destes estados contribui para a redução do momento magnético local nos carbonos junto as bordas e na sub-borda da fita. Desta forma é de interesse acompanhar a alteração do momento magnético dos carbonos da borda e da sub-borda da fita, após a adsorção do átomo de Ni. Na figura 5.9 apresentamos o momento magnético local dos átomos de carbono para a geometria mais estável (AtopSE). Sendo que neste caso, para melhor visualização do efeito, o comprimento da supercélula foi alongado para nove células unitárias da fita (5,0) na direção de simetria (z). A linha tracejada representa a magnetização da fita pura e a linha cheia a fita com o átomo de Ni, sendo nesta indicada a posição do Ni na fita.

A redução da polarização de *spin* nas bordas da fita de carbono por defeitos ou impurezas foi previamente estudada na referencia [21]. Neste trabalho os autores obtém uma concentração de impurezas de 0.081\AA^{-1} para redução total da magnetização na fita (5,0). Este resultado foi obtido para o átomo de boro (B) substitucional e para vacâncias na borda da fita. No nosso caso a concentração de Ni é aproximadamente 0.045\AA^{-1} , não suprimindo completamente

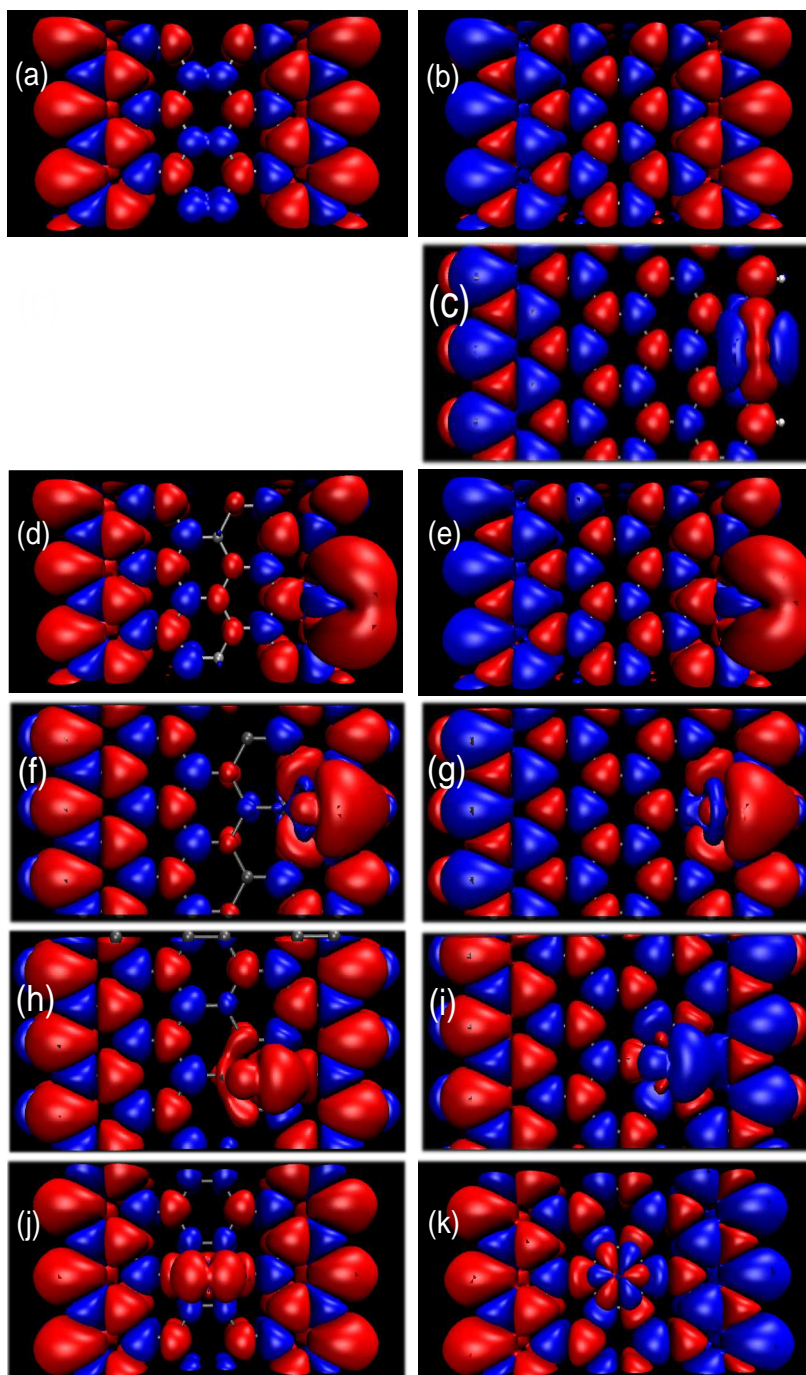


Figura 5.7: Diferença entre as densidades de carga de valência $\sigma = \rho \uparrow - \rho \downarrow$, para nanofitas $(5,0)$ com três células unitárias em comprimento. A nanofita pura no estado Ferro-F encontra-se em (a) e o Ferro-A em (b), seguindo as fitas com Ni adsorvido em AtopE na configuração Ferro-A (c) (Ferro-F é instável e converge para Ferro-A), AtopSE Ferro-F (d) e Ferro-A (e), HoleE Ferro-F em (f) e Ferro-A (g), HoleSE Ferro-F em (h) e Ferro-A em (i) e finalmente a geometria HoleC Ferro-F em (j) e Ferro-A em (k). Todas as figuras são apresentadas com isosuperfícies de $\pm 0.00015V/\text{Å}^3$, positivas na parte vermelha e negativa quando é apresentada em azul.

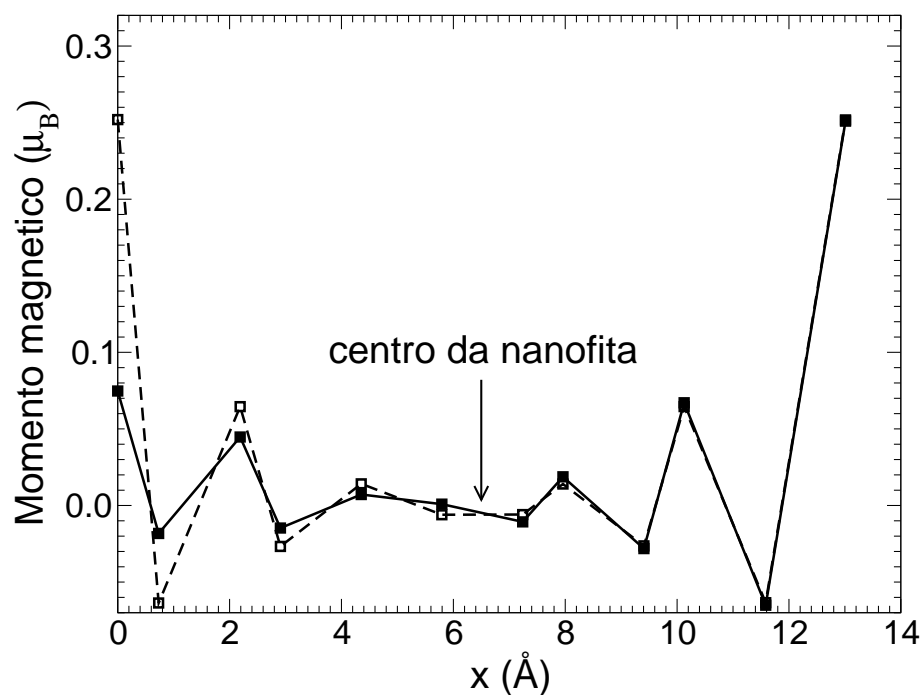


Figura 5.8: Momento magnético local dos átomos de carbono transversais da fita Ferro-F. A linha tracejada corresponde à fita pura e a linha cheia a fita com um átomo de Ni adsorvido em AtopSE.

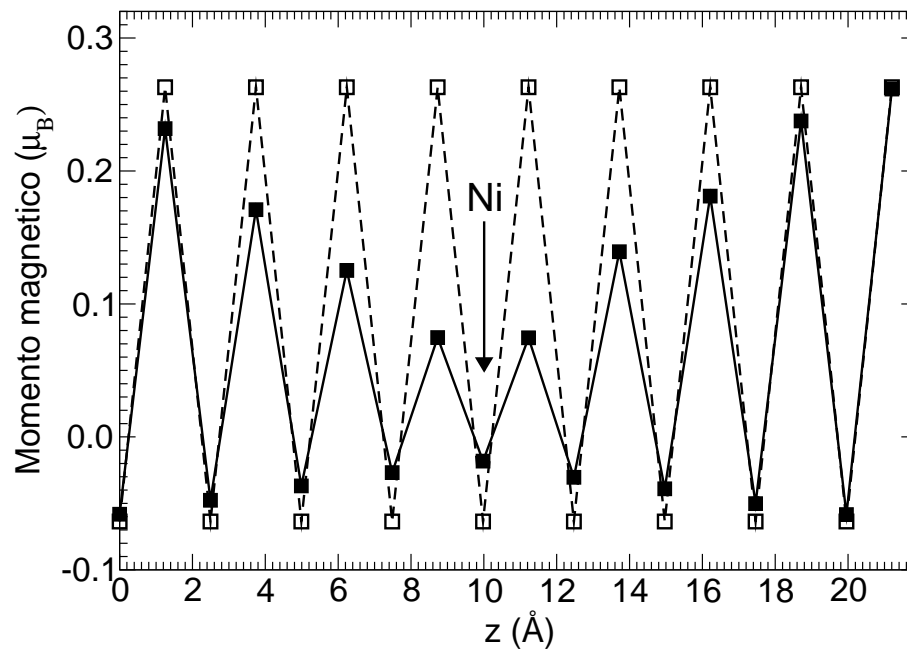


Figura 5.9: Momento magnético local dos átomos de carbono ao longo da borda e da sub-borda da fita pura (linha tracejada) e da fita com Ni adsorvido em AtopSE (linha cheia). As fitas estão na configuração de spin Ferro-F.

a magnetização dos carbonos na borda da fita. Desta forma o Ni adsorvido suprime de forma mais tênue a polarização de *spin* das bordas da fita, comparado à presença do boro substitucional ou de vacâncias [21]. Ainda, a nanofita pura com nove células em comprimento propicia uma diferença entre as energias totais dos estados Ferro–A e Ferro–F de 43.0 meV (36.7 meV na nanofita com três células). Creditamos esta alteração à diferença no confinamento quântico nos dois casos. Ainda não estudado em maiores detalhes este efeito nas nanofitas.

Os estados π/π^* localizados nas bordas da fita pura Ferro–A e Ferro–F originam bandas localizadas próximo ao nível de Fermi, como podemos ver na figura 5.10. A fita Ferro–A é semicondutora, enquanto a fita Ferro–F é metálica. Quando o átomo de Ni é adsorvido no sítio AtopSE, o estado Ferro–A mantém seu caráter semicondutor e deixa de ter bandas \uparrow e \downarrow degeneradas. Chama a atenção que as bandas \downarrow (linhas tracejadas pretas), próximas ao nível de Fermi (*zero*) são perturbadas pela presença do Ni. Enquanto a última banda de valência e a primeira banda de condução \uparrow (linhas cheias vermelhas) são pouco perturbadas e permanecem localizadas. Estas bandas são relacionadas à borda oposta à qual o Ni foi adsorvido na fita. Isto também ocorre para o Ni no sítio HoleE, onde temos apenas as bandas \downarrow perturbadas pelo Ni. No sítio AtopE ocorre a formação de um semi-metal *i.e.* o caráter metálico é devido ao cruzamento no nível de Fermi apenas as bandas de *spin* \downarrow . Nas fitas Ferro–F notamos que a posição do ponto de cruzamento no nível de Fermi, ao longo da direção $\Gamma \rightarrow K$, é mantido após a adsorção do Ni nas fitas puras, para as geometrias AtopSE e HoleE.

5.3.2 Propriedades de Transporte

Para obter as propriedades de transporte das nanofitas, calculamos a transmitância (T^σ ; $\sigma = \uparrow, \downarrow$) ao longo da fita com Ni adsorvido. Seguindo os detalhes da metodologia exposta no capítulo 2, o sistema usado é composto por dois eletrodos, esquerdo L e direito R , e uma região central de espalhamento M , composta por duas regiões de acoplamento aos eletrodos e uma região central. As nanofitas de grafeno ($GNRs$) usadas na região de acoplamento aos eletrodos e nos eletrodos são Ferro–F, metálicas, justamente por estas fornecerem eletrodos metálicos. Por isso não obtemos as propriedades de transporte das fitas Ferro–A, pois estas convergem para o estado usado nos eletrodos (Ferro–F). A geometria de M , usada para os cálculos resume-se como: $(GNR - F)_3 / (Ni/GNR)_5 / (GNR - F)_3$ e pode ser vista na figura 5.11, para a geometria AtopSE. Diferindo, as geometrias HoleE e AtopE, apenas no sítio de adsorção do átomo de Ni. Conforme a figura 5.2.

Uma nanofita não dopada apresenta $T^\uparrow = T^\downarrow = 0.5$ em $E = E_F$. A figura 5.12(a), 5.12(b) e 5.12(c) apresentam as transmitâncias para o Ni adsorvido em AtopSE, HoleE e AtopE res-

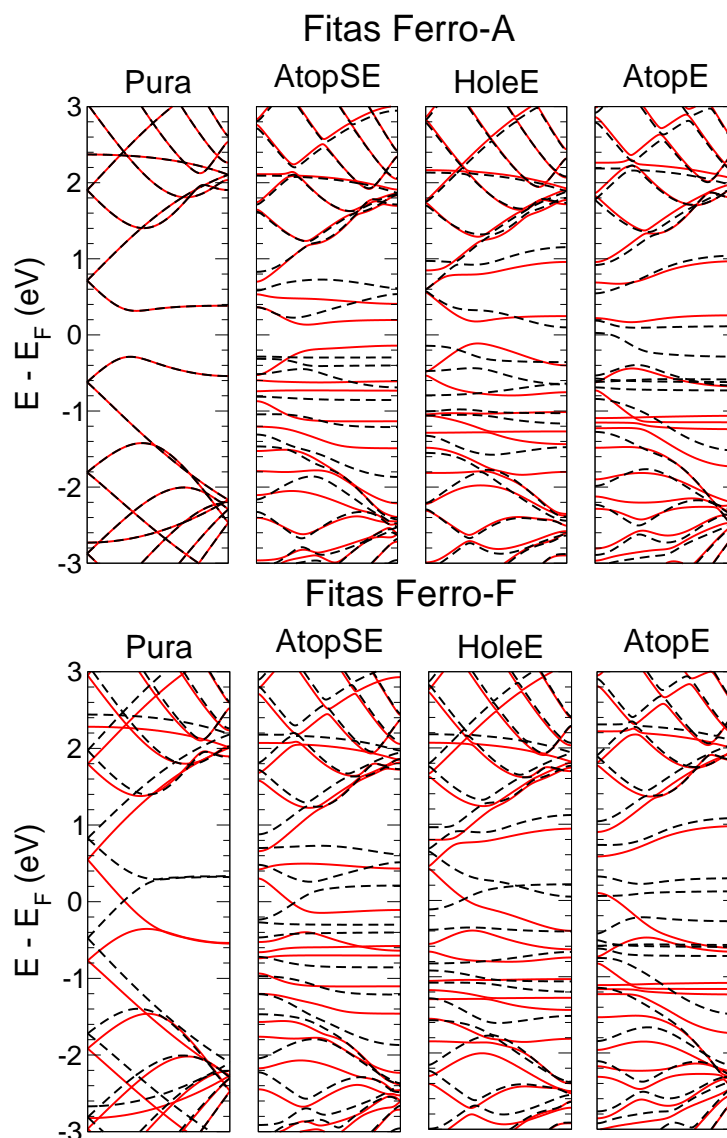


Figura 5.10: Estruturas de bandas das fitas Ferro-A e Ferro-F, da fita pura e com um átomo de Ni adsorvido nas geometrias AtopSE, HoleE e AtopE. As linhas cheias vermelhas correspondem às bandas \uparrow e as linhas pretas tracejadas às bandas de spin \downarrow .

pectivamente. Como podemos ver, a degenerescência de *spin* para T^\uparrow e T^\downarrow é quebrada após a adsorção do Ni e temos uma transmitância dependente de *spin*.

As quedas nas curvas de transmitância podem ser atribuídas á interação dos estados da impureza com as ondas de propagação, compostas pelos orbitais $2p \pi/\pi^*$ dos átomos de carbono da nanofita. A posição dos picos e quedas nas curvas de transmitância mostradas pelas figuras 5.12(a), 5.12(b) e 5.12(c) são relacionadas com os picos da densidade de estados (DOS) do sistema, obtidas também via *NEGF*. Na figura 5.13(a), 5.13(b) e 5.13(c) nós apresentamos a densidade de estados total (DOS) da região central de M , mostrada pela linha tracejada

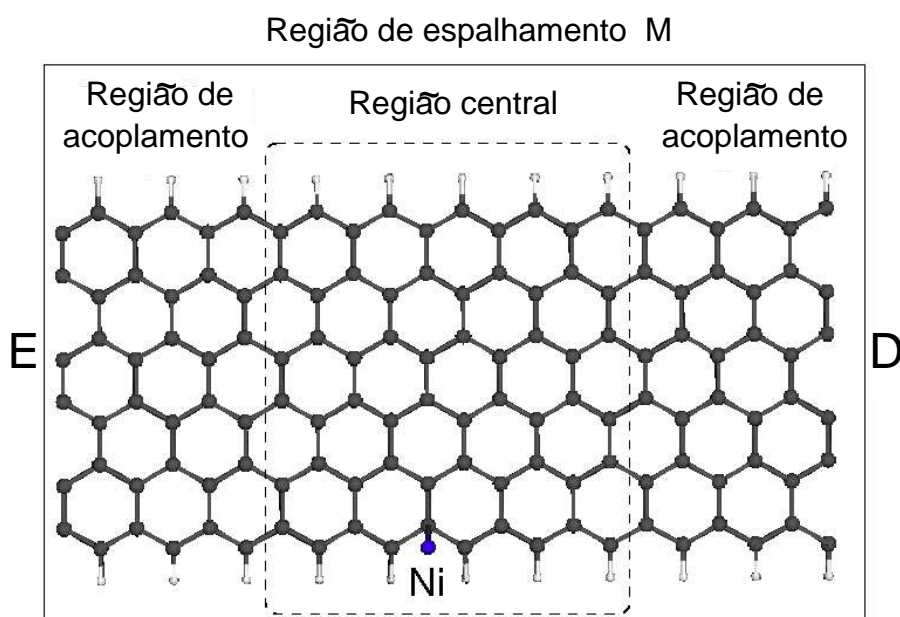


Figura 5.11: Geometria usada para cálculo da transmitância eletrônica para a geometria *AtopSE*.

na figura 5.11, calculada usando funções de Green [115], para as geometrias *AtopSE*, *HoleE* e *AtopE*, respectivamente. Para obter a contribuição do átomo de Ni, nós obtemos a densidade de estados projetada (PDOS) no Ni (orbitais $4sp$ e $3d$), mostrada na figura 5.13(d), 5.13(e) e 5.13(f), para o Ni nas geometrias *AtopSE*, *HoleE* e *AtopE*, respectivamente. Para obter a contribuição dos estados de borda da fita, obtemos a PDOS dos cinco átomos de carbono ($2s$ e $2p$), situados na região central de M , localizados na mesma borda que o átomo de Ni (*C's in Ni edge*), para as geometrias *AtopSE*, *HoleE* e *AtopE*, mostradas na figura 5.13(g), 5.13(h) e 5.13(i), respectivamente. Finalmente, na figura 5.13(j), 5.13(k) e 5.13(l) temos a PDOS para os átomos de carbono situados na borda oposta ao sítio de adsorção do átomo de Ni, nos sítios *AtopSE*, *HoleE* e *AtopE*, respectivamente.

Como pode ser visto na figura 5.12, os picos e quedas nas transmitâncias ocorrem em uma janela entre ± 0.6 eV de E_F . As quedas podem ser relacionadas aos estados do Ni e os picos com os estados de borda das nanofitas. Por exemplo, na geometria *AtopSE*, a partir da PDOS de $\sigma\uparrow$ no Ni, na figura 5.13(d) é possível ver que existe um pico em ~ -0.08 eV para baixo de E_F e outro em -0.3 eV. Devido à hibridização com os átomos de carbono, estes picos também aparecem na PDOS nos átomos de carbono da borda do Ni. Para os estados de $\sigma\uparrow$ do Ni, temos dois picos similares entre -0.1 eV e -0.24 eV. Que acabam por bloquear totalmente a transmitância nestas energias.

Em uma janela de energia que contenha muitos estados a dependência em σ de T^σ ;

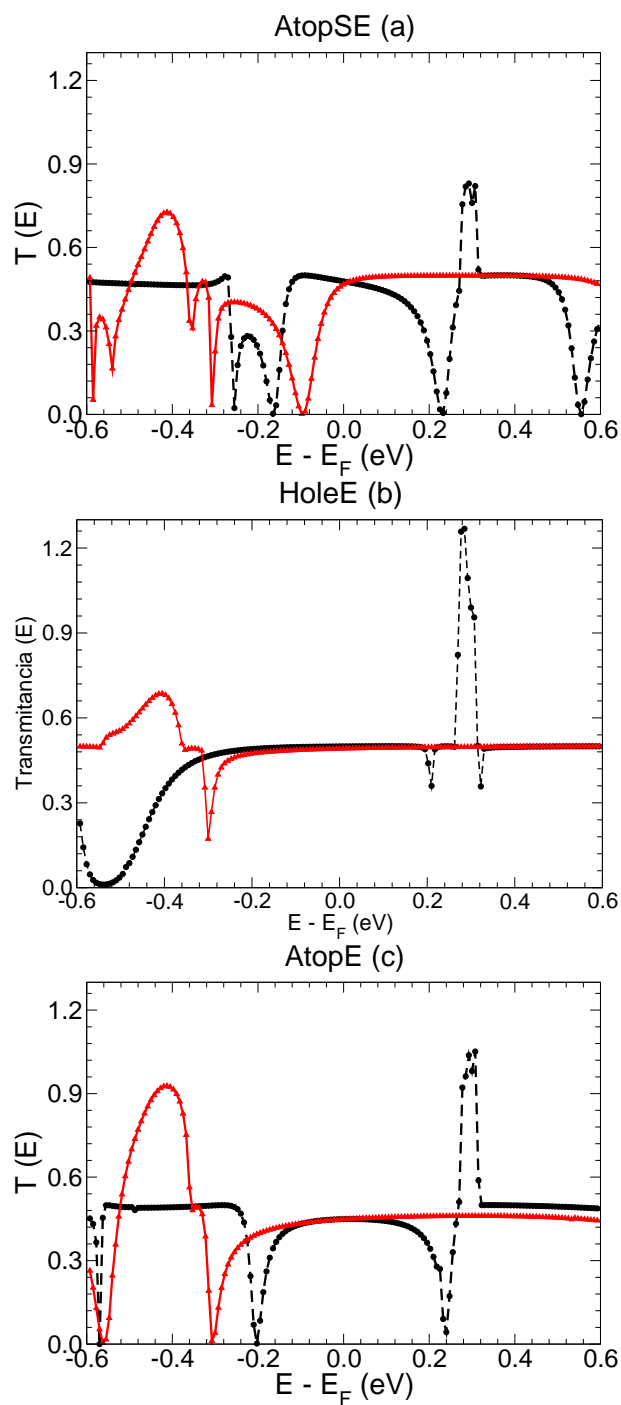


Figura 5.12: Transmitância eletrônica para as geometrias *ATopSE*, *HoleE* e *AtopE*. Em cada caso a linha vermelha cheia (com triângulos indicando os pontos) representa a transmitância do canal σ^\uparrow e a linha preta tracejada (com círculos) representa a transmitância do canal de σ^\downarrow .

$\sigma = \uparrow, \downarrow$ pode mudar, porém, em intervalos menores, teremos uma corrente com polarização de *spin*. Para a geometria *AtopSE* este efeito ocorre próximo ao nível de Fermi, sendo as ressonâncias em T^σ mais localizadas em energia. Já para *HoleE*, onde a hibridização do átomo

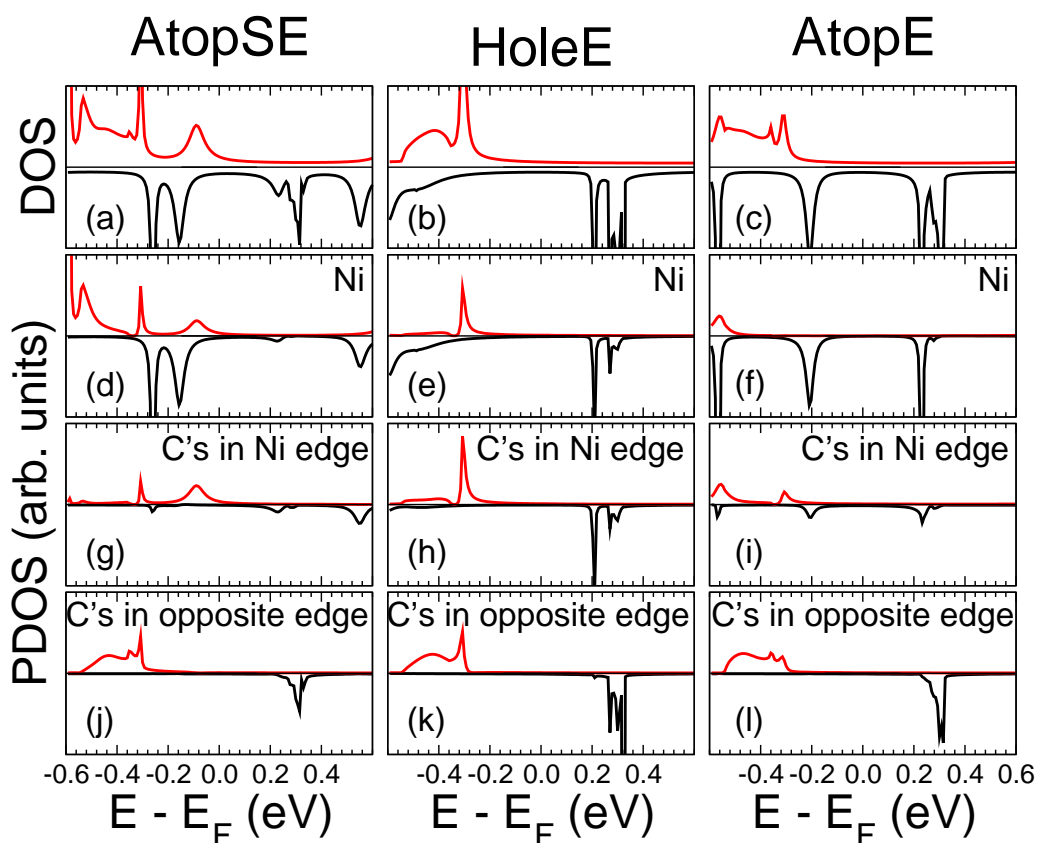


Figura 5.13: Densidade de estados total (*DOS*) para a região central de *M*, como mostrado na figura 5.11, para o átomo do *Ni* nas geometrias *AtopSE* (a), *HoleE* (b) e *AtopE* (c). Densidade de estados projetada (*PDOS*): No átomo de *Ni*, para este na geometria *AtopSE* (d), *HoleE* (e) e *AtopE* (f). Nos átomos de carbono da região central de *M*, da figura 5.11, da borda onde o *Ni* foi adsorvido (*C's in Ni edge*), nas geometrias *AtopSE* (g), *HoleE* (h) e *AtopE* (i). Nos átomos de carbono da região central de *M*, da figura 5.11, da borda oposta a qual o *Ni* foi adsorvido (*C's in opposite edge*), nas geometrias *AtopSE* (j), *HoleE* (k) e *AtopE* (l).

de *Ni* é maior, as quedas na transmitância são mais largas e são mais distantes da energia de Fermi que os casos onde a coordenação do *Ni* é menor (*AtopE* e *AtopSE*). Outro fator que tende a reduzir o efeito da filtragem de *spin* é a ocorrência de temperaturas extremas.

Usando a equação 3.7, podemos ter uma indicação aproximada do valor da corrente através do sistema. Para isto consideramos que a diferença de potencial V não altera os níveis de energia do sistema. Assim podemos integrar a transmitância em função da energia, com a carga eletrônica em Coulombs, obtendo a corrente I através do sistema nanoscópico em Ampères A , em função da energia em eV (que é proporcional a V vide equação 3.2). O gráfico de corrente através de cada canal de *spin* para a geometria *AtopSE* pode ser visto na figura 5.14.

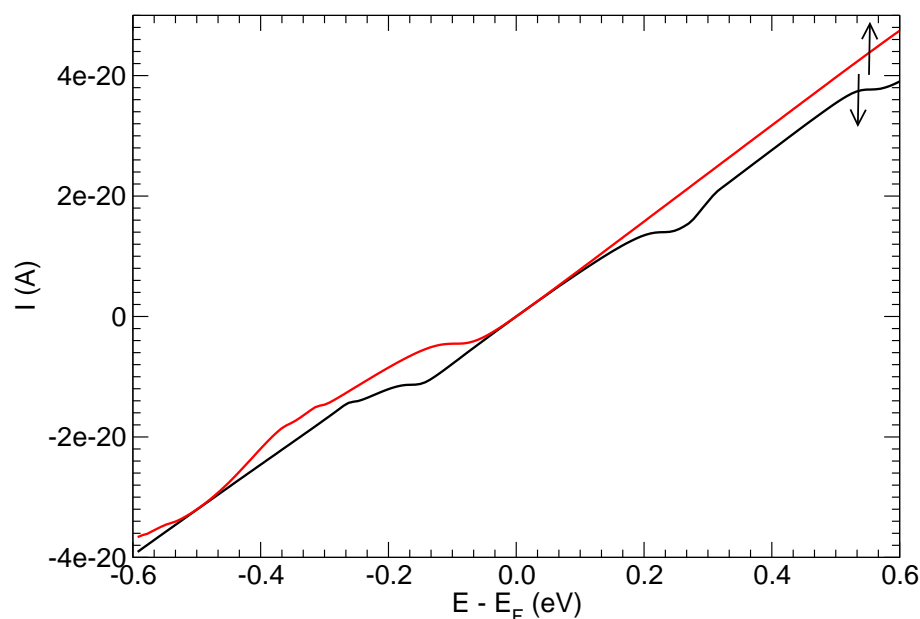


Figura 5.14: Corrente (I), para cada componente de spin, em função da energia para o átomo de Ni adsorvido sobre a geometria ATopSE. A linha vermelha representa o canal de spin σ^\uparrow e a linha preta o canal de spin σ^\downarrow .

5.4 Dois Ni Adsorvidos

Passamos agora ao estudo da adsorção de dois átomos de Ni sobre a nanofita de grafeno. Nós abordamos a adsorção de dois átomos de Ni em bordas opostas da nanofita, em duas configurações diferentes e em forma de dímero na mesma borda. Em bordas opostas da nanofita, as duas configurações distintas foram analisadas: *i* Na primeira, os dois átomos de Ni foram adsorvidos sobre sítios ATopSE (AtopSE–AtopSE), em bordas opostas, simetricamente dispostos em relação ao centro da nanofita, como visto na figura 5.15(a). *ii* Na segunda configuração os dois átomos de Ni foram dispostos sobre um sítio ATopSE em uma borda e sobre um sítio AtopE na borda oposta (AtopSE–AtopE), como visto na figura 5.15(b). Para o dímero de Ni nós adsorvemos dois átomos de Ni sobre dois sítios ATopSE vizinhos, como visto na figura 5.15(c). A distância de ligação, em Å, do dímero de Ni é indicada na mesma figura.

A interação entre os átomos de Ni, em bordas opostas, não é nula, podendo ser antiferromagnética (AF) ou ferromagnética (FF). Notamos inicialmente que adsorvendo sobre a fita Ferro–A, dois níqueis na configuração AtopSE–AtopSE, como visto na figura 5.15(a), temos uma energia de ligação por átomo de Ni de -2.32 eV. Quando apenas um Ni está sobre um sítio ATopSE da mesma fita, temos -2.37 eV de energia de ligação por Ni. A diferença entre estas energias de ligação é de 150 meV. A interação entre os dois átomos de Ni situados em bordas

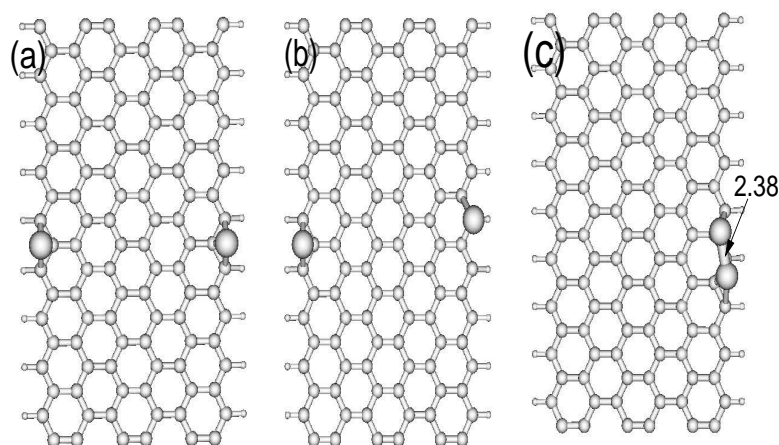


Figura 5.15: Geometria da adsorção de dois átomos de Ni sobre a fita (5,0). Em (a) temos a geometria *AtopSE-AtopSE*, em (b) a *AtopSE-AtopE* e em (c) é apresentada a estrutura para o dímero de Ni adsorvido sobre uma das bordas da fita.

opostas, propicia uma diferença de 150 meV na energia de ligação por Ni.

Para obter um alinhamento FF entre os dois átomos de Ni situados em bordas opostas da nanofita Ferro-A, usamos a geometria *AtopSE-AtopE*, como visto na figura 5.15(b), atentando que existe abaixo do Ni em *AtopE*, um carbono. Com esta geometria temos os dois átomos de Ni alinhados ferromagneticamente se a nanofita for Ferro-A. Temos o alinhamento antiferromagnético se a nanofita for Ferro-F. Para melhor visualizar expomos na figura 5.16(a) o esquema representativo do ordenamento de *spin* para a fita Ferro-A com os Ni em alinhamento AF (setas em vermelho). Na figura 5.16(b) temos o esquema do ordenamento de *spin*, também para a fita no estado Ferro-A, com os Ni FF entre si.

Fazendo a diferença entre as energias de ligação por Ni, das geometrias *AtopSE-AtopSE* (níqueis AF) e a geometria *AtopSE-AtopE* (níqueis FF), sobre a nanofita Ferro-A, temos uma diferença de 130 meV. Desta forma a geometria *AtopSE-AtopSE*, com os dois Ni AF entre si, é mais estável que a *AtopSE-AtopE*, com os Ni alinhados FF.

Também obtemos a energia de ligação do dímero de Ni sobre a borda, em sítios *AtopSE*, para a nanofita Ferro-A. A energia de ligação do dímero de Ni, por átomo de Ni, é aproximadamente 95 meV menor que a estrutura mais estável para os dois Ni em bordas opostas *AtopSE-AtopSE*, na nanofita Ferro-A. Existe assim a tendência dos átomos de Ni de formarem aglomerados sobre a nanofita, para o caso destes átomos serem evaporados sobre a nanofita por uma fonte. As energias de ligação estão resumidas na tabela 5.4.

Através da tabela 5.4 notamos ainda que a geometria *AtopSE-AtopSE* é aproximadamente 200 meV mais estável que a *AtopSE-AtopE* nos dois estados de *spin*.

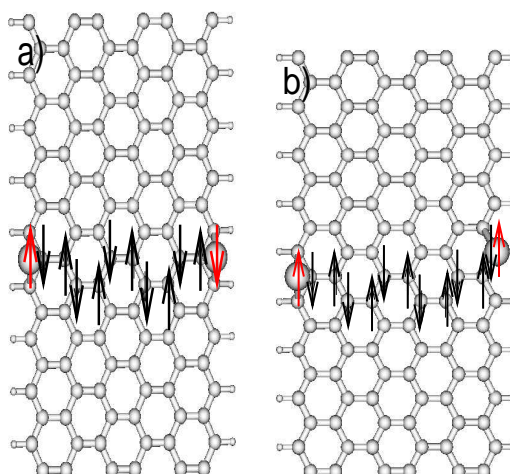


Figura 5.16: Diagrama de spin para as duas geometrias com dois Ni adsorvidos sobre bordas opostas da nanofita (5,0) Ferro-A. Em (a) a geometria AtopSE-AtopSE e em (b) a geometria AtopSE-AtopE.

Tabela 5.4: Energias de ligação (E_L) por átomo de Ni, quando dois átomos estão adsorvidos sobre a nanofita (5,0) em bordas opostas, e para a existência de um dímero de Ni. A nanofita possui nove células unitárias em comprimento.

Config.	Ferro-A (eV)	Ferro-F (eV)
AtopSE-AtopSE	-2.32	-2.28
AtopE-AtopSE	-2.19	-2.15
dímero	-2.36	não obtida

Na figura 5.17 temos os gráficos σ da diferença entre as densidades de valência \uparrow e \downarrow *i.e.* $\sigma = \rho \uparrow - \rho \downarrow$ para a geometria AtopSE-AtopSE, com a configuração Ferro-F em (a) e a Ferro-A em (b). A configuração Ferro-F, na figura 5.17(a), apresenta valores reduzidos de σ , em comparação à nanofita Ferro-A, na figura 5.17(b), principalmente no meio da nanofita. Como no caso de um Ni adsorvido. Os átomos de Ni estão ordenados ferromagneticamente com os carbonos das bordas. Sendo que os carbonos, primeiros vizinhos de Ni na sub-borda da fita estão ordenados antiferromagneticamente com os átomos de Ni.

Na geometria AtopSE-AtopE também observamos que os momentos magnéticos localizados nos átomos de carbono, primeiros vizinhos dos átomos de Ni, estão orientados em sentido oposto ao Ni, conforme as figuras 5.18(a) e 5.18(b). Mas, diferentemente da geometria AtopSE-AtopSE, agora os átomos de Ni estão sobre um sítio da borda, e sub-borda da fita. Na fita Ferro-F, na figura 5.18(a), para manter o caráter ferromagnético do alinhamento de *spin* entre

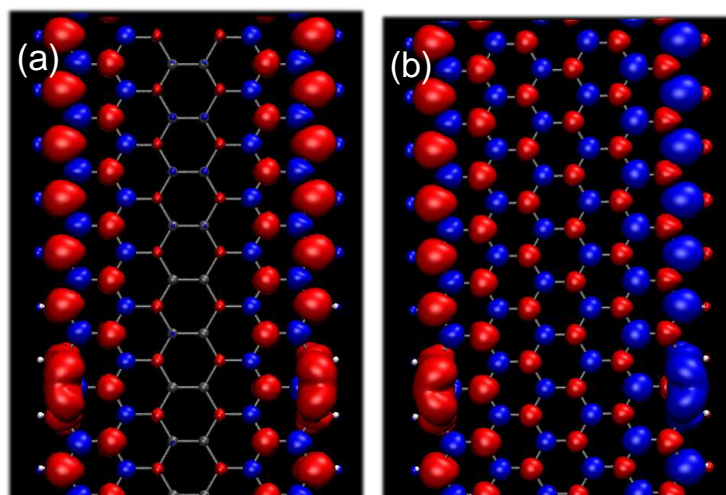


Figura 5.17: Diferença da densidade de carga de valência $\sigma = \rho \uparrow - \rho \downarrow$, para nanofitas (5,0) com nove células unitárias em comprimento. Configuração Ferro-F em (a) e Ferro-A em (b). As isosuperfícies são de $\pm 0.001V/\text{Å}^3$.

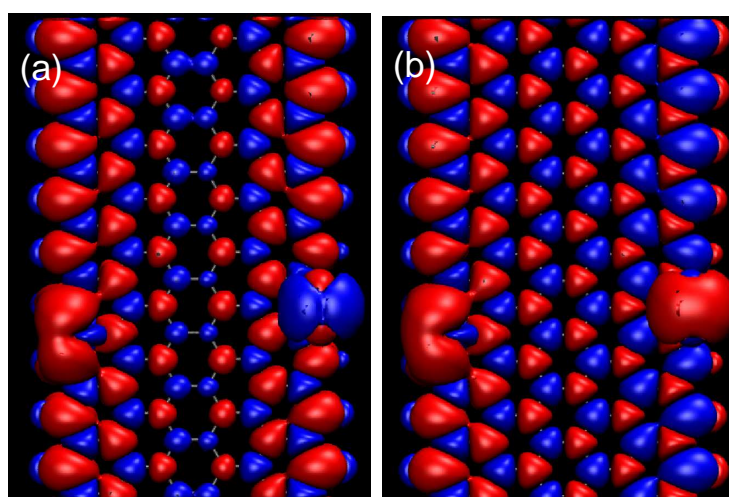


Figura 5.18: Diferença da densidade de carga de valência $\sigma = \rho \uparrow - \rho \downarrow$ para nanofitas (5,0) de nove células unitárias em comprimento. Átomos de Ni estão adsorvidos em AtopE e AtopSE (AtopE-AtopSE), em bordas opostas. Na configuração Ferro-F em (a) e Ferro-A em (b). A isosuperfície é de $\pm 0.00015V/\text{Å}^3$, negativas as azuis e positivas as vermelhas.

as bordas é necessário que o momento magnético sobre um dos átomos de Ni inverta, ficando \downarrow . No caso da fita Ferro-A, na figura 5.18(b), para manter o caráter Ferro-A da fita, os dois átomos de Ni estão \uparrow , o que mantém o acoplamento antiferromagnético entre o átomo de Ni e o átomo de carbono que é seu primeiro vizinho. A fita Ferro-A, na figura 5.18(b), é mais estável por 80.5 meV.

Na figura 5.19 apresentamos a curva para o coeficiente de transmitância eletrônica na nanofita de carbono, no estado Ferro-F com onze células unitárias em comprimento, para a geometria AtopSE-AtopSE. A linha vermelha cheia indica o canal $T\sigma^\uparrow$ e a linha preta tracejada representa o canal $T\sigma^\downarrow$. Assim como no caso da adsorção de um átomo de Ni, no nível de Fermi ($E = 0.0$ eV), temos uma transmitância de aproximadamente $T^{\uparrow,\downarrow} = 0.45$. Notamos que a primeira queda de T^\uparrow ocorre junto a primeira T^\downarrow , sendo mantida a queda T^\downarrow a cima do nível de Fermi ($E = 0.0$ eV). Comparando a curva da transmitância para um átomo de Ni adsorvido sobre o sítio AtopSE, temos agora uma degenerescência em zero dos canais $T^{\uparrow,\downarrow}$ próximo a 0.15 eV abaixo do nível de Fermi. Este fato inexistente na fita com um Ni adsorvido, onde temos a primeira queda T^\uparrow abaixo do nível de Fermi e a primeira queda T^\downarrow a cima.

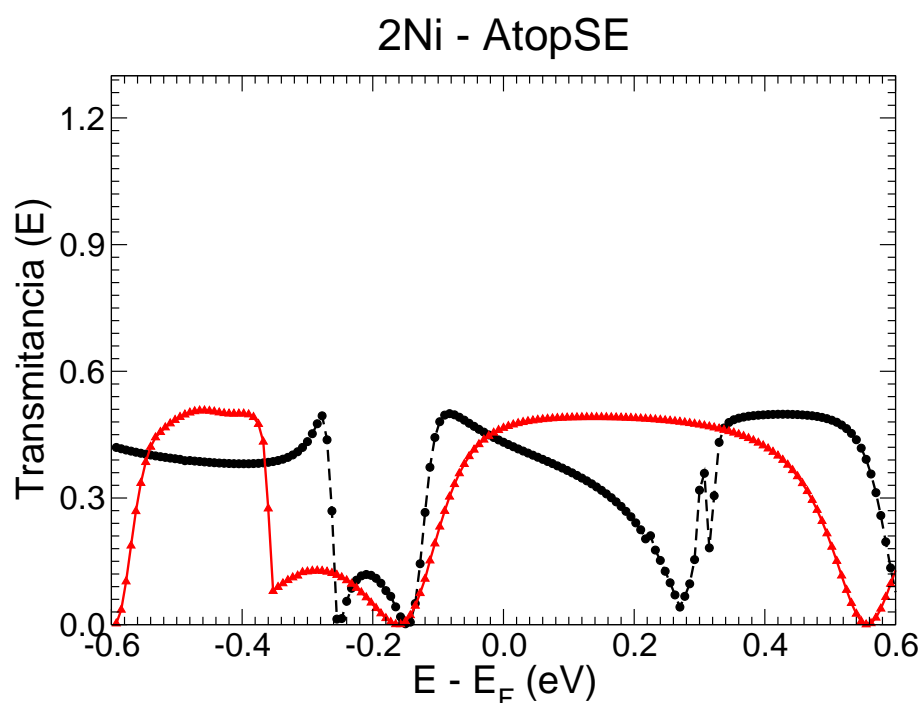


Figura 5.19: *Transmitância eletrônica através de uma nanofita de carbono (5,0) com dois átomos de Ni adsorvidos nas geometrias ATopSE nas duas bordas. Em cada caso a linha vermelha cheia (com triângulos indicando os pontos) representa a o canal T^\uparrow e a linha preta tracejada (com círculos) representa o canal T^\downarrow .*

5.5 Ni substitucional

Nas estruturas de carbono com ligações tipo sp^2 , como é o caso do grafeno, o níquel fica adsorvido sobre a superfície do mesmo. Como calculado neste trabalho, em concordância com a

literatura, as energias de ligação para o átomo de Ni sobre o grafeno indicam a estabilidade do sistema Ni-grafeno. Quando o átomo de Ni entra substitucional na folha de grafeno a energia de ligação é positiva, levando em consideração a energia do átomo de carbono que é removido. Isto não significa que o Ni substitucional no grafeno não exista. De fato ele existe desde que haja uma vacância na estrutura de carbono, o Ni ligar-se-á nela [37].

A referência [50] mostra a espectroscopia de estrutura fina de absorção de raios-X (*XAFS* - *X-ray absorption fine structure*) de impurezas de Ni em nanofibras de carbono. No mesmo trabalho os autores analisam vários modelos para o Ni substitucional no grafeno, na tentativa de reproduzir as curvas experimentais por meio da simulação da (*XAFS*) e determinar o sítio mais favorável para o átomo de Ni no grafeno constituinte da nanofibra. Podemos ver as geometrias propostas na referência na figura 5.20. Os autores determinam que nenhum dos sítios modelos propostos reproduz com exatidão as curvas de absorção de estrutura fina experimentais. Sendo o sítio (e) da figura 5.20, com um átomo de Ni substitucional ao centro do grafeno, o melhor modelo, dentre os propostos, para os dados experimentais. Os autores ainda descartam totalmente o Ni ligado a borda do grafeno, como em (c) e (d) da figura 5.20.

5.5.1 Propriedades Energéticas, Geométricas e Eletrônicas

É de nosso interesse verificar o sítio de maior estabilidade para o átomo de Ni substitucional na fita de grafeno. Esclarecendo qual sítio é mais favorável energeticamente para isto. Para achar a geometria mais estável, obtemos as energias de formação para o Ni substitucional na fita de grafeno. Podemos ver na figura 5.21 os sítios de substituição do Ni na fita de carbono em suas geometrias otimizadas. Para calcular a energia de formação destas estruturas utilizamos a expressão:

$$E_F = E[\text{Ni/GNR}] - E[\text{GNR}] + n_C E[\text{C}] + n_H E[\text{H}] - n_{\text{Ni}} E[\text{Ni}]. \quad (5.2)$$

Com $E[\text{Ni/GNR}]$ a energia total da nanofita com o átomo de Ni adsorvido e $E[\text{GNR}]$ a energia total da nanofita pura em seu estado de mais baixa energia (*Ferro-A*). $E[\text{Ni}] = -1266.31$ eV é o potencial químico (energia total em $T = 0$) por átomo de Ni na fase *fcc* (forma mais estável). $E[\text{C}] = -154.81$ eV é o potencial químico para um átomo de carbono no grafeno. Quando o átomo de Ni substitui um H na borda da fita, usa-se $E[\text{H}] = -15.68$ eV Sendo $E[\text{H}]$ metade do potencial químico da molécula de H_2 . A tabela 5.5 contém as energias de formação para as geometrias estudadas.

Na estrutura com o átomo de Ni substituindo um átomo de carbono do centro da fita temos uma grande distorção na estrutura. O átomo de Ni é forçado a relaxar fora do plano da fita até que ligações Ni-C de 1.83 e 1.82 Å sejam formadas. Esta estrutura lembra o Ni

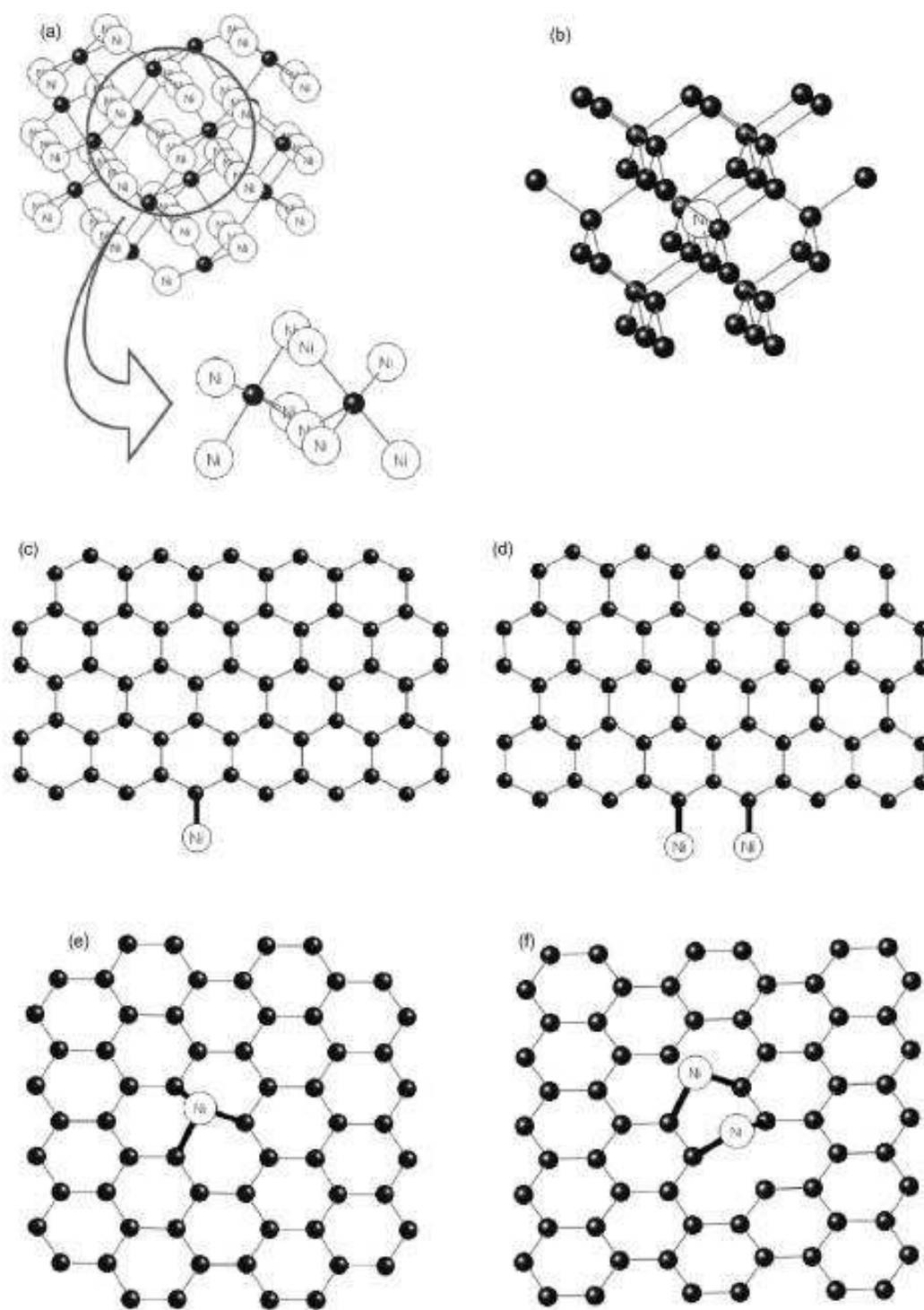


Figura 5.20: Geometrias avaliadas na referência [50] para o átomo de Ni substitucional no grafeno.

substitucional na folha de grafeno [37]. Sendo a distância de 1.83 Å, para a ligação Ni–C, igual a referência experimental [50], já comentada à cima. A energia de formação desta estrutura é de 5.31 eV. Quando substituímos o Ni por dois átomos de carbono, a relaxação estrutural da fita é menor. Neste caso as distâncias de ligação Ni–C são de 1.93 e 1.87 Å, 5.5 e 2.2% maiores

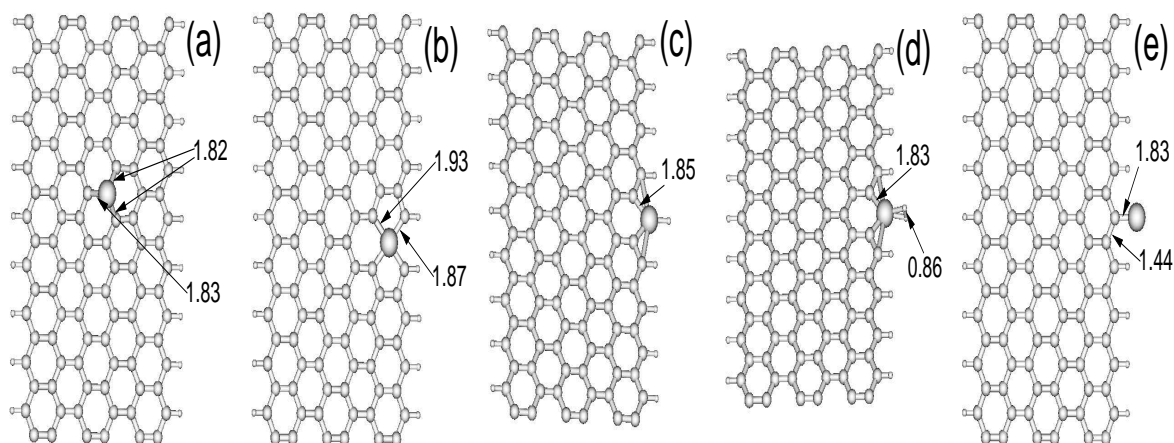


Figura 5.21: Geometrias para o átomo de Ni substitucional na nanofita (5,0) com nove células em comprimento. Os sítios são nomeados como: Center (a), 2C (b), Edge-H (c), Edge-H2 (d) e Satura em (e). As distâncias de ligação mostradas estão em Å.

Tabela 5.5: Energias de formação (E_F) para um átomo de Ni substitucional na nanofita (5,0).

Config.	Center	2C	Edge-H	Edge-H2	Satura
E_F (eV)	5.31	5.61	3.44	2.41	3.49

que o valor de equilíbrio (1.83 Å). Isto eleva a energia de formação da estrutura 2C para 5.61 eV. Neste sítio o Ni possui quatro carbonos como primeiros vizinhos. Na estrutura com o átomo de Ni na borda, mantendo o átomo de H da saturação da fita, o Ni tem coordenação três, com a distância de ligação Ni-C de 1.85 Å e energia de formação de 3.44 eV. Quando dois átomos de H estão ligados ao Ni a energia de formação reduz de aproximadamente 1 eV (2.41 eV). Esta redução da energia de formação é devida ao aumento na coordenação do Ni, mantendo a distância de ligação Ni-C em 1.83 Å, situação que aproxima a condição do átomo de Ni da sua fase de mais baixa energia. Quando o átomo de Ni é colocado no lugar de um átomo de H da saturação da fita, a relaxação estrutural da fita é mínima. A distância de ligação Ni-C é de 1.83 Å. Porém a energia de formação de 3.49 eV.

Comparando nossos resultados com a referência [50], percebemos que: (i)– O átomo de Ni substitucional ao carbono no centro da fita não representa uma geometria favorável. Situação contrária à proposta da referência. Sendo o Ni ligado à borda da fita uma geometria mais estável que o Ni substitucional ao carbono no centro. Situação também contrária a proposta na referência. De fato verificamos que entre a geometria Edge-H e Satura, temos uma diferença de

apenas 0.05 eV, favorável a primeira. Situação que aponta o sítio Satura como possível geometria para a existência do Ni, uma vez que a energia térmica associada à temperatura ambiente é de aproximadamente 0.026 eV, sendo 0.051 eV a 600 K. (ii)– A geometria com o Ni substitucional na borda da fita constituiu-se na geometria mais estável energeticamente. Esta geometria não é levada em conta no modelo que explica os dados experimentais do trabalho [50]. Recai nesta geometria uma possível explicação, da inconformidade de todos os sítios analisados na referência, em ajustar as curvas experimentais de espectroscopia de estrutura fina de absorção de raios-X.

Na tabela 5.6 apresentamos a magnetização local sobre o átomo de Ni (em unidades de μ_B) e a ocupação orbital para os sítios com o Ni adsorvido, tri, hepta e mono coordenado, AtopSE, HoleE e AtopE respectivamente, e para o Ni substitucional no sítio Edge-H. A ocupação do orbital d é menor quando o Ni entra substitucional na fita, existindo uma maior transferência de carga para o orbital p . O átomo de Ni substitucional na borda da fita encontra-se na configuração eletrônica $3d^{8.48}, 4p^{0.46}, 4s^{0.89}$. O átomo de Ni substitucional à borda da fita apresenta uma pequena magnetização do orbital s , sendo esta contribuição desprezível nos sítios adsorvidos.

Tabela 5.6: Ocupação eletrônica e momento magnético atômico, em μ_B , para o átomo de Ni nos sítios AtopE, AtopSE e HoleE, na fita carbono (5,0) Ferro-A.

	adsorvido			substitucional
Config.	AtopSE	HoleE	AtopE	Edge H
ocupação				
4s	0.47	0.18	1.01	0.89
4p	0.18	0.28	0.08	0.46
3d	9.38	8.65	8.57	8.48
magnetização				
4s	-0.01	0.03	-0.02	0.19
4p	0.09	0.04	0.00	0.02
3d	0.45	0.39	0.94	0.49
Total	0.53	0.46	0.90	0,69

5.5.2 Propriedades de Transporte

Passamos a estudar os efeitos do Ni substitucional nas características de transporte das *GNRs*. Na figura 5.22 apresentamos as curvas do coeficiente de transmissão para as nanofitas com Ni substitucional nas geometrias Edge-H e Edge-H2. Para a geometria Edge-H, temos uma diferença de aproximadamente 0.14 entre os coeficientes de transmitância $T^{\uparrow,\downarrow}$ no nível de Fermi ($E = 0$). Em toda a janela de -0.2 a 0.3 eV, temos uma anisotropia dos canais $T^{\uparrow,\downarrow}$. Quando colocamos mais um átomo de H ligado ao Ni, notamos uma sensível diferença nas propriedades do sistema. Podemos ver na figura 5.22 que a transmitância para a geometria Edge-H2 apresenta um vale e um pico em T^{\downarrow} em 0.22 e 0.28 eV, respectivamente, em energias acima do nível de Fermi. Situação que é espelhada abaixo do nível de Fermi para T^{\uparrow} , onde temos um vale e um pico em -0.3 e 0.42 eV, respectivamente. Esta característica implica que, o sistema estando submetido a uma tensão *bias* de 0.44 V, teremos uma maior transmissão via o canal T^{\uparrow} , estando semi bloqueado o canal T^{\downarrow} . Já em um *bias* de 0.56 V, temos uma T^{\downarrow} incrementada pelo pico em 0.28 eV e T^{\uparrow} reduzida pelo vale em -0.28 eV. Temos assim um sistema favorável ao uso e aplicação em filtros de *spin*.

5.6 Resumo do capítulo

Resumindo, nós estudamos sistematicamente as propriedades de nanofitas de grafeno com bordas *zigzag* dopadas com Ni, nas geometrias adsorvido e substitucional. Verificamos que quando adsorvido o átomo de Ni encontra os sítios de maior estabilidade junto à borda das nanofitas. Obtemos que as propriedades magnéticas do Ni são fortemente dependentes da sua coordenação nos sítios de maior estabilidade. Já as propriedades magnéticas das nanofitas são afetadas apenas localmente pelo Ni. Também constatamos a quebra de simetria dos canais de transporte eletrônico para as nanofitas dopadas com Ni, fato que credita estes sistemas para possível uso em filtros de *spin*. Verificamos que a literatura da área desconsiderou uma geometria importante para a compreensão do Ni substitucional nas estruturas de carbono, onde este metal permanece como remanescente do processo de catálise, de forma que nós verificamos que o Ni substituindo um carbono da borda nas nanofitas representa a geometria mais estável. As propriedades de transporte com o Ni substitucional apresentam características marcantes para a quebra da simetria para os canais de *spin*. Mais recentemente foi reportado um método inovador de crescimento de filmes de grafeno, que pode levar a produção em larga escala deste material. Esta técnica utiliza uma superfície de Ni para a formação da folha de grafeno [26]. Esta técnica traz ainda mais interesse para o entendimento nanoscópico de nanofitas dopadas

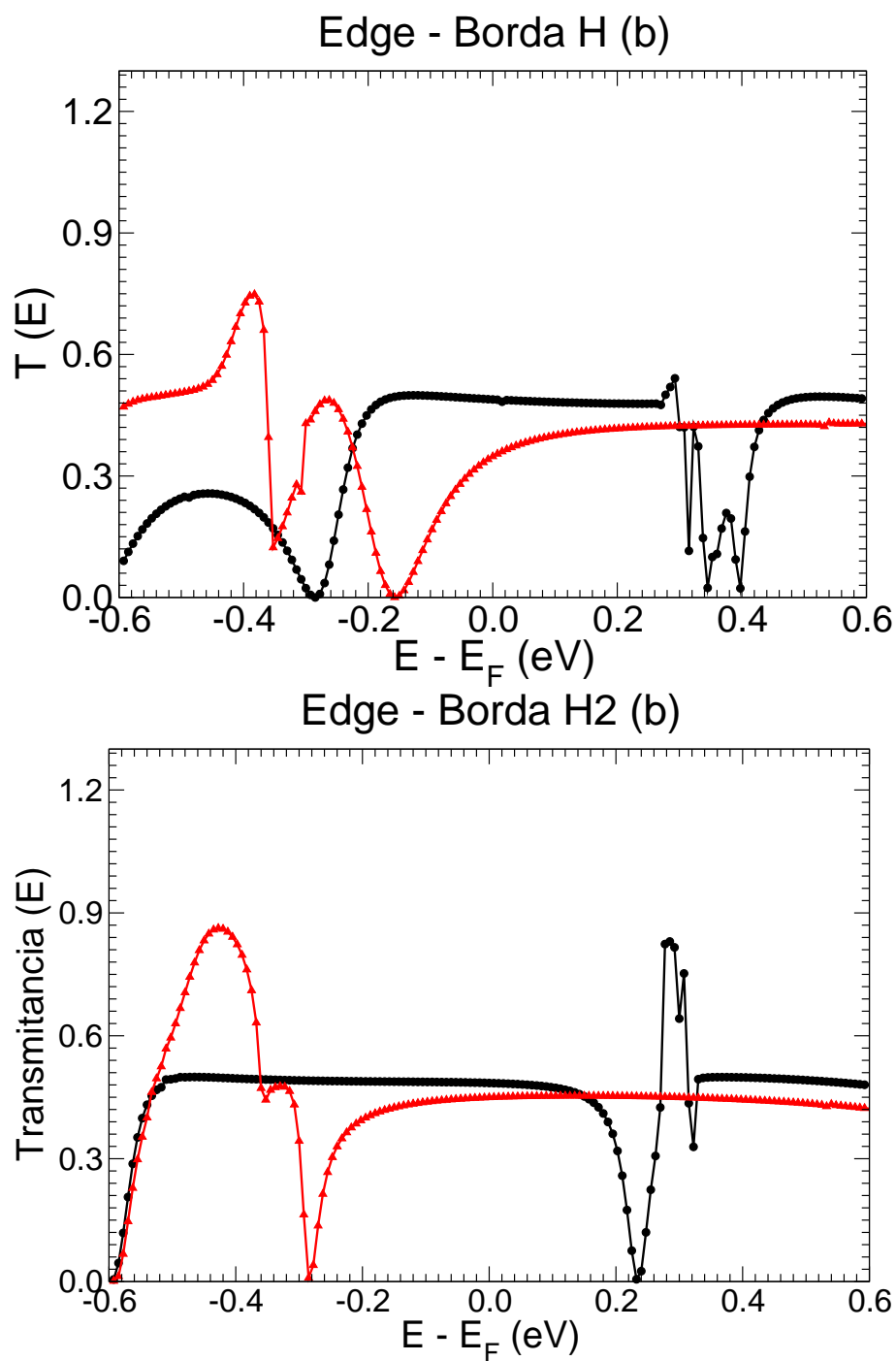


Figura 5.22: Coeficiente de transmitância eletrônica para uma nanofita de carbono (5,0) dopada com um átomo de Ni substitucional na borda, ligado a um átomo de hidrogênio (a) (Edge-H) e com dois átomos de hidrogênio (b) (Edge-H2).

com átomos de Ni. De forma geral este estudo pode servir como uma primeira indicação para o estudo experimental de pequenos aglomerados de Ni sobre o grafeno e as nanofitas. Parte da pesquisa apresentada neste capítulo foi publicada na referência [116].

Capítulo 6

Dopagem com Mn

6.1 Introdução

Passamos agora a descrever os resultados obtidos para nanofitas de carbono dopadas com Manganês, tendo sido avaliadas nanofitas de grafeno com bordas em formato *zigzag* e *armchair*. Inicialmente expomos os resultados para o átomo de Mn adsorvido e substitucional nos dois formatos de borda. Posteriormente apresentamos os dados para as nanofitas dopadas com um dímero de Mn (Mn_2). Além da compreensão das propriedades físicas que envolvem os sistemas Mn/nanofitas, a utilização destes sistemas desperta interesse na área de *spintrônica*, como possível aplicação em dispositivos de filtro de *spin* e também na área de armazenagem de informação, como aplicação em dispositivos de nanomemória, conforme veremos em cada seção.

6.2 Mn adsorvido em nanofitas *zigzags*

Os resultados aqui expostos foram obtidos através de cálculos usando a Teoria do Funcional da Densidade (*DFT*), como descrito na seção de métodos. A menos quando explicitamente exposto no texto, usamos o código computacional SIESTA [57], com a aproximação GGA [68] para o termo de troca e correlação. Utilizamos pseudopotenciais de Troullier-Martins para descrever a interação elétron-íon. As funções de onda de Kohn-Sham foram expandidas em um conjunto de orbitais pseudoatômicos com funções de polarização, sendo ao todo utilizadas duas funções zetas ζ mais uma função de polarização (DZP) por orbital atômico. Todas as posições atômicas foram otimizadas (não utilizamos vínculos) através do algoritmo de gradiente conjugado, até que as forças atingissem o critério de serem menores que 0.02 eV/Å.

Para determinar os sítios de adsorção mais favoráveis energeticamente, utilizamos uma

fitas de grafeno (3,0), saturadas por átomos de H nas ligações σ pendentes nas suas bordas. Tendo sido avaliadas nanofitas com polarização de *spin* ferromagnética (ferro-F) e antiferromagnética (ferro-A) entre as bordas opostas. Nos dois casos a supercélula foi construída utilizando doze células da nanofita (3,0) na direção periódica de comprimento (z), totalizando 29.95 Å em comprimento. Para esta fita foi utilizado o esquema de Monkhorst e Pack [84] $1 \times 1 \times 8$ para mapear a zona de Brillouin. Para o estudo do dímero de Mn adsorvido nas nanofitas de grafeno, foi também utilizada uma célula unitária contendo doze células da nanofita em comprimento. Posteriormente, utilizamos células unitárias com diversos comprimentos na direção periódica. Isto nos possibilitou avaliar o efeito da concentração de Mn nas nanofitas de grafeno.

Na figura 6.1 mostramos a nanofita (3,0), e os sítios onde um átomo de Mn foi adsorvido. A geometria usada para adsorção do Mn contém doze células unitárias da nanofita em comprimento, na direção periódica z , sendo mostradas quatro na figura, por conveniência.

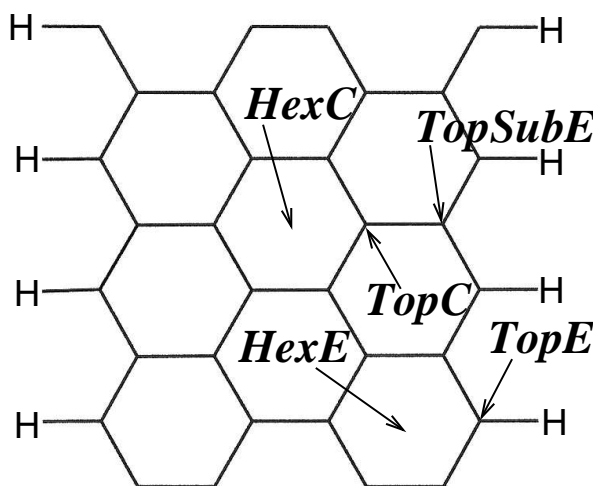


Figura 6.1: Nanofita (3,0) com bordas saturadas com hidrogênio. A nanofita possui doze células unitárias em comprimento (quatro mostradas na figura) e os sítios onde foi adsorvido um átomo de Mn estão indicados.

6.2.1 Análise energética

As energias de adsorção, para cada uma das geometrias não equivalentes, $TopE$, $TopSubE$, $TopC$, $HexE$ e $HexC$, indicadas na figura 6.1, foram obtidas com a equação:

$$E^{ads} = E[\text{GNR}^\sigma] + E[\text{Mn}] - E[\text{Mn}/\text{GNR}^\sigma], \quad (6.1)$$

com $E[\text{Mn}/\text{GNR}^\sigma]$ e $E[\text{GNR}^\sigma]$ sendo a energia total da nanofita com o átomo de Mn adsorvido e da nanofita não dopada, respectivamente, onde σ representa a configuração da nanofita (ferro-A ou ferro-F), conforme já definido nos capítulos anteriores. $E[\text{Mn}]$ é a energia total do átomo de Mn isolado, na configuração de valência $3d^5, 4s^2$.

Tabela 6.1: Energias de adsorção (E^{ads}) em eV, do Mn na nanofita de grafeno ferro-A e ferro-F, para os sítios indicados na figura 6.1.

Config.	$E^{ads}/\text{ferro-F}$	$E^{ads}/\text{ferro-A}$
<i>TopSubE</i>	0.62	0.56
<i>TopE</i>	0.53	0.47
<i>HexE</i>	0.53	instável
<i>TopC</i>	instável	instável
<i>HexC</i>	0.16	instável

As geometrias com o átomo de Mn próximo a borda da nanofita tem preferência energética, sendo o sítio *TopSubE* o mais estável, seguido pelos demais sítios junto a borda, como visto no caso do *TopE*. No meio da nanofita temos uma elevação dos valores de E^{ads} , como visto no sítio *HexC*, que tende para a energia de ligação do Mn no grafeno [114, 117–119]. O átomo de Mn adsorvido em *TopC*, migra para a posição *TopSubE* durante o processo de otimização das forças.

6.2.2 Propriedades Estruturais, Eletrônicas e Magnéticas

Na figura 6.2 apresentamos a geometria de equilíbrio para o sítio de maior estabilidade do Mn sobre a fita de grafeno (*TopSubE*). As distâncias de ligação indicadas nas figuras estão em Å.

O átomo de Mn isolado mantém a configuração eletrônica de valência ($3d^5, 4s^2$), conforme vemos na figura 6.3. Quando o Mn foi adsorvido sobre a fita de carbono, observamos uma mudança na sua estrutura eletrônica. Existe a transferência de carga intra-atômica $s \rightarrow d$ no Mn, e a transferência de carga inter-atômica Mn→nanofita. No caso do Mn adsorvido em *TopSubE* sobre a fita ferro-A, obtemos uma transferência de 0.33 elétrons Mn→nanofita. Assim, o Mn comporta-se como um doador de elétrons para a nanofita de grafeno (dopante tipo n).

Na figura 6.4 apresentamos as bandas de energia para a nanofita de grafeno (3,0), ao longo da direção periódica. As figuras 6.4(a) e 6.4(b) mostram as bandas para a nanofita

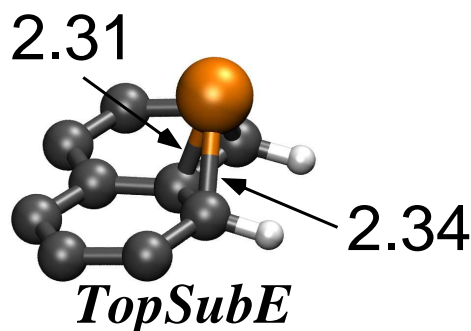


Figura 6.2: Detalhe da geometria da fita (3,0), com bordas saturadas com hidrogênio, tendo um átomo de Mn adsorvido no sítio de maior estabilidade (*TopSubE*). As distâncias de ligação mostradas estão em unidades de Å.

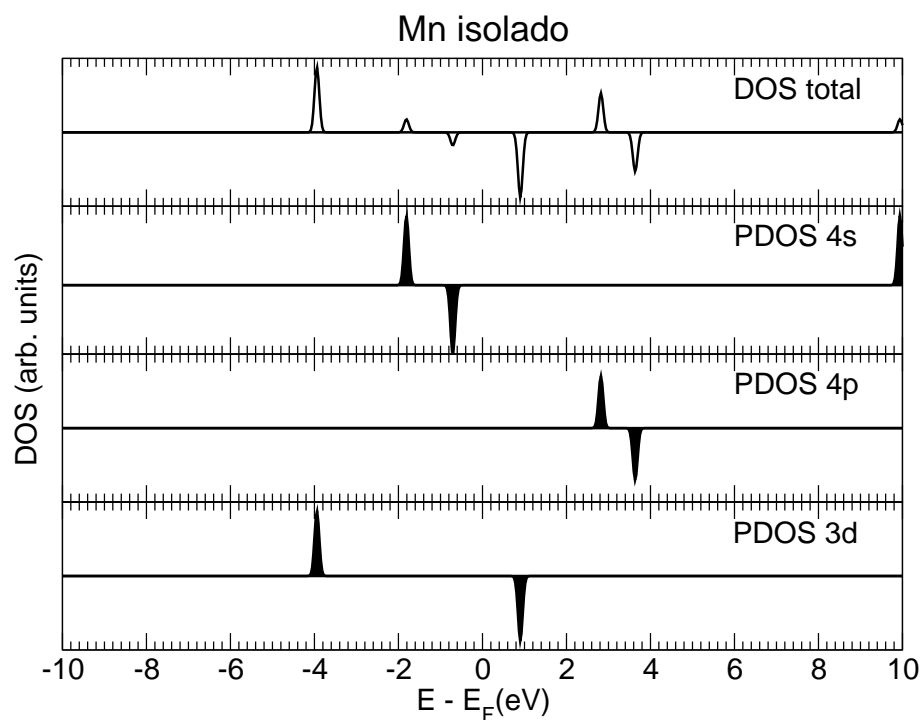


Figura 6.3: Densidade de estados total (DOS) e densidade de estados projetada (PDOS), para os orbitais $4s$, $4p$ e $3d$, do átomo de Mn isolado. O átomo exibe a configuração de valência $3d^5, 4s^2$ e as escalas adotadas são tais que possibilitam uma melhor visualização.

ferro-F não dopada e dopada com Mn adsorvido em *TopSubE*, respectivamente. Da mesma forma, na figura 6.4(c) e 6.4(d) as bandas para a nanofita ferro-A não dopada e dopada com Mn adsorvido em *TopSubE*, respectivamente. Podemos observar que a nanofita ferro-F, [figura 6.4(a)], mantém o caráter metálico após a adsorção do Mn [figura 6.4(b)]. Para a nanofita

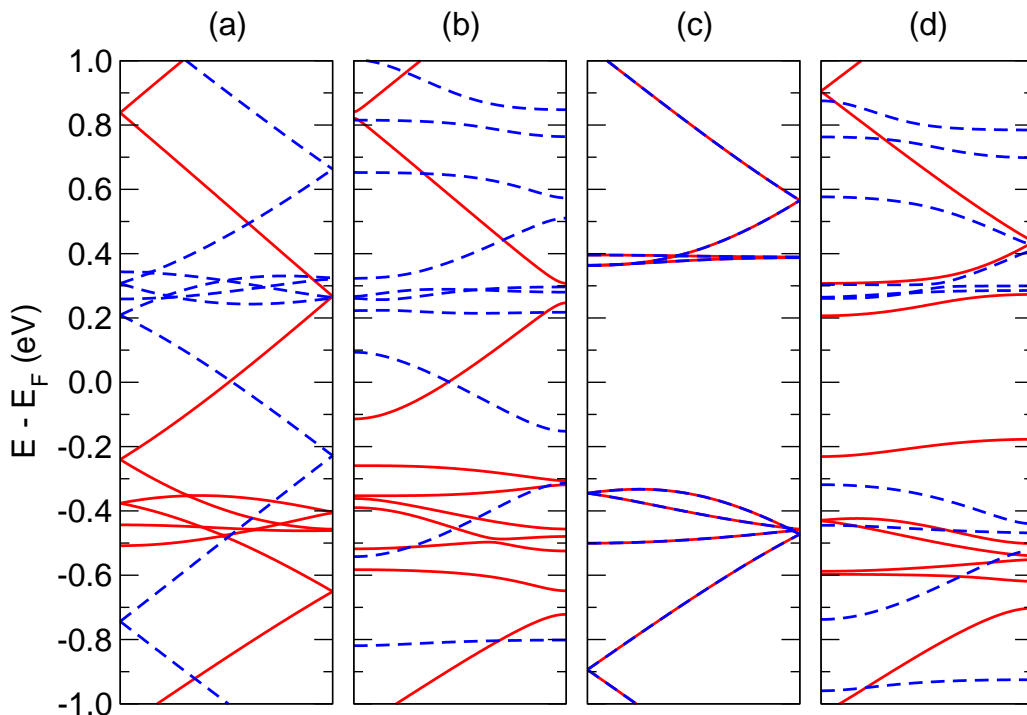


Figura 6.4: Bandas de energia para a nanofita de carbono (3,0), (a) não dopada e com polarização de borda ferro-F, (b) ferro-F, com Mn adsorvido em TopSubE, (c) não dopada e com polarização de borda ferro-A, (d) ferro-A, com átomo de Mn adsorvido em TopSubE. Bandas ao longo da direção $\Gamma \rightarrow K$.

com polarização ferro-A, [figura 6.4(c)], o caráter semiconductor é preservado após a adsorção do Mn [figura 6.4(d)], com redução do *gap* de energia.

Para observarmos a localização dos níveis do Mn nos sistemas dopados, optamos por estudar a Densidade de Estados (*DOS*) dos sistemas, uma vez que existe um significativo dobramento (*folding*) das bandas, devido ao grande comprimento no espaço real, da célula unitária utilizada na direção periódica. Apresentamos assim, na figura 6.5(a) a *DOS* para a nanofita (3,0) com polarização ferro-F, não dopada. Na figura 6.5(b) temos a *DOS* para a nanofita ferro-F com um átomo de Mn adsorvido em TopSubE, juntamente com a Densidade de Estados Projetada (PDOS) no átomo de Mn (linha com preenchimento, em laranja). Na figura 6.5(c) temos a *DOS* da nanofita ferro-A, e na figura 6.5(d) a *DOS* da nanofita ferro-A com o Mn adsorvido em TopSubE, com a PDOS do Mn (linha com preenchimento laranja). Pela PDOS do Mn nas fitas ferro-F [Fig. 6.5(b)] e ferro-A [Fig. 6.5(d)], notamos que os níveis $3d^\uparrow$ do Mn estão espalhados entre -3 e -4.2 eV. Já o nível $3d^\downarrow$ apresenta uma maior hibridização e fica mais espalhado em energia no entorno de 1 eV.

As figuras 6.6(a) e 6.6(b) mostram o gráfico da polarização $\sigma(\vec{r})$ ¹, do sistema composto

¹ $\sigma(\vec{r}) = \rho^\uparrow(\vec{r}) - \rho^\downarrow(\vec{r})$

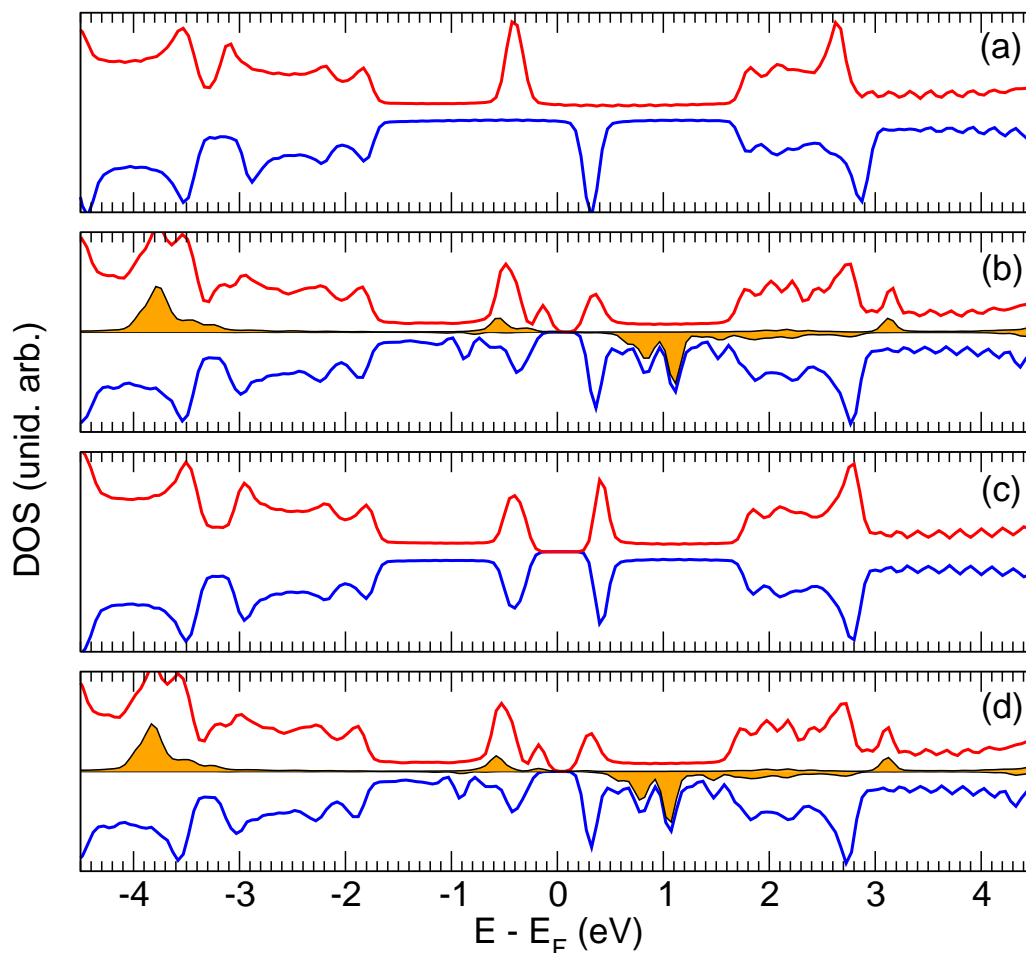


Figura 6.5: Densidade de Estados (DOS) e Densidade de Estados Projetada (PDOS) no átomo de Mn (linha com preenchimento laranja), para nanofitas (a) ferro-F não dopada, (b) ferro-F com Mn adsorvido em *TopSubE*, (c) ferro-A não dopada e (d) ferro-A com Mn adsorvido em *TopSubE*. O nível de Fermi está em zero.

pela nanofita ferro-F com o átomo de Mn na posição *TopSubE*, em vista superior e inferior relativamente ao Mn sobre a nanofita, respectivamente. Notamos que os átomos envolvidos na ligação Mn-C apresentam a mesma polarização; $\text{Mn}^\uparrow\text{-C}^\uparrow$.

Para a construção de um dispositivo nanoeletrônico, como um filtro de *spin* por exemplo, é interessante separar de forma controlada os canais de condução para spin^\uparrow e spin^\downarrow . Neste sentido, na adsorção de átomos de Mn sobre a nanofita, estes podem agir como espalhadores de carga, possibilitando o uso deste sistema como filtro de *spin*. Para isso, utilizamos a configuração Mn/nanofita com o sítio de adsorção de maior estabilidade, *TopSubE*, onde neste caso, os orbitais do Mn podem agir como espalhadores de carga.

Para testar essa proposta, utilizamos o sistema indicado na figura 6.7 para obter a função probabilidade de transmissão eletrônica $T(E)$, para cada canal de *spin*, do sistema nanofita-

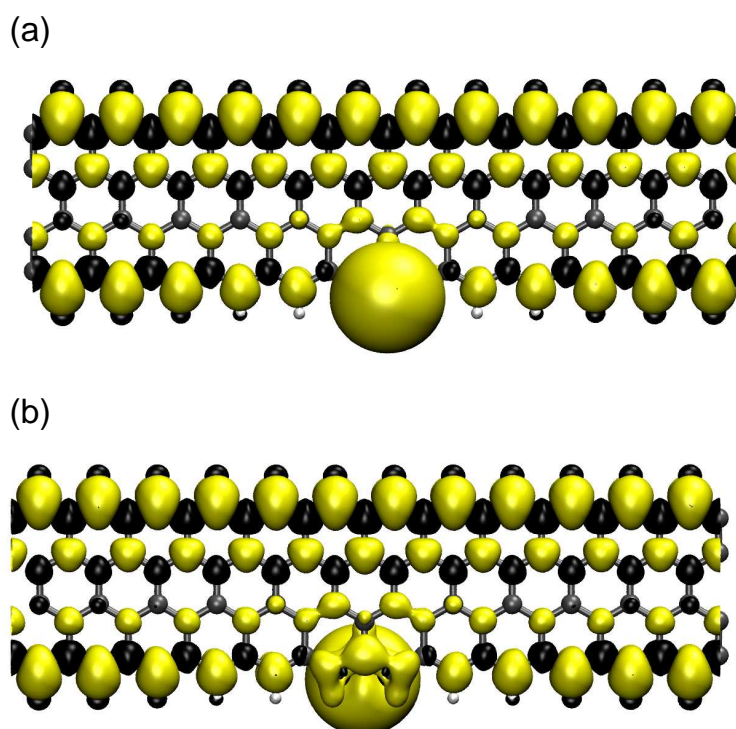


Figura 6.6: Diagrama de $\sigma(\vec{r})$ (diferença entre cargas de valência $\sigma(\vec{r}) = \rho^\uparrow(\vec{r}) - \rho^\downarrow(\vec{r})$) para a nanofita ferro-F com Mn adsorvido em *TopSubE*, em vista superior (a) e inferior (b) com relação ao Mn depositado sobre a nanofita. A isosuperfície mostrada representa a densidade de carga de 0.0005 elétrons/bohr³, onde a cor amarela indica valores positivos e preto valores negativos.

ferro-F/Mn-*TopSubE*. Escolhemos o sistema com o Mn adsorvido em *TopSubE* sobre a nanofita ferro-F, pois ele apresenta característica metálica. Neste caso podemos usar nanofitas ferro-F como eletrodos para o sistema, garantindo que haverá um forte acoplamento (via regiões de acoplamento Molécula-Eletrodo, que aparecem em preto na figura) entre a região que possui o defeito espalhador (Molécula), que aparece em cinza claro na figura, e os reservatórios de cargas (Eletrodos).

Na figura 6.8 apresentamos a função probabilidade de transmissão $T(E)$ (também chamada de transmitância) do sistema apresentado na figura 6.7. Existem quedas e picos na curva de $T(E)$, em função da energia, atribuídos a interferências construtivas ou destrutivas dos elétrons de transporte, com os níveis eletrônicos do defeito. Como podemos ver pela figura 6.5(b), entre $-1 \leftrightarrow 0$ eV, temos apenas densidade de estados Mn^\uparrow . Já entre $0 \leftrightarrow 1$ eV, existe apenas densidade de estados do Mn^\downarrow . Isso implica na curva de $T^\uparrow(E)$ apresentar maior oscilação para energias abaixo do nível de Fermi, e $T^\downarrow(E)$ maior oscilação em energias acima do nível de Fermi. Focando

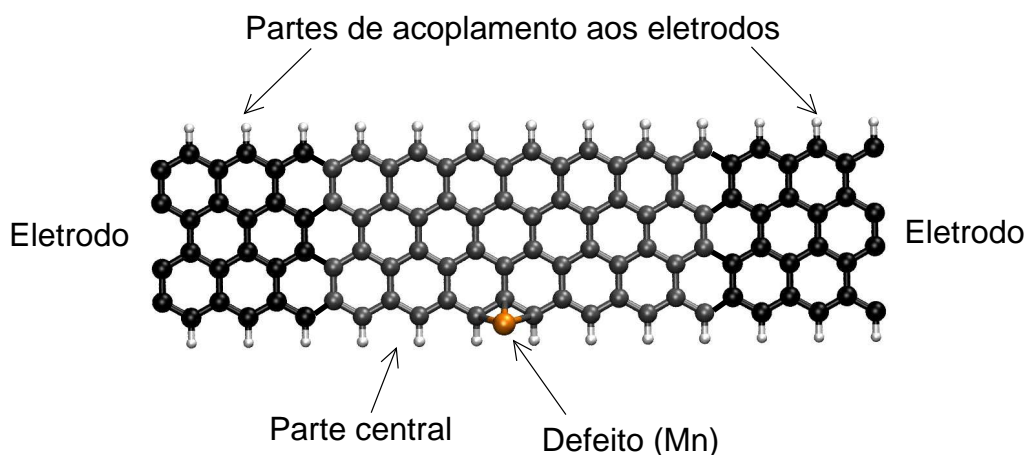


Figura 6.7: Geometria usada para obter as funções probabilidade de transmissão $T(E)$, da nanofita ferro- F com o átomo de Mn adsorvido em $TopSubE$. O sistema é composto pela região central, que contém o centro espalhador (Mn), mostrada em cinza claro, também temos as regiões de acoplamento aos eletrodos, mostradas em preto e por fim os eletrodos, nos extremos do sistema.

no regime de zero *bias* ($E - E_F = 0$), onde melhor se aplica a teoria (veja o capítulo referente ao método teórico), observamos que existe uma maior probabilidade de transmissão para elétrons de $spin^\uparrow$, comparativamente aos de $spin^\downarrow$. Assim podemos concluir preliminarmente que o Mn pode provocar uma quebra de simetria no transporte eletrônico, entre os dois canais de $spin$ do sistema $Mn/nanofita$, o que torna este elemento químico um candidato para ser usado em filtros de $spin$. Entretanto a probabilidade de transmissão no nível de Fermi, para os dois canais de $spin$, apresenta valores próximos, ainda que não idênticos.

6.3 Mn em nanofitas *armchairs*

Nesta seção, apresentamos os resultados obtidos para um átomo de Mn adsorvido sobre uma nanofita de grafeno com borda *armchair*. Os métodos utilizados aqui foram os mesmos, e seguiram os mesmos critérios utilizados anteriormente na seção das nanofitas *zigzags*

Inicialmente otimizamos a estrutura de uma nanofita (8,1), saturada com H nas ligações σ pendentes nas bordas, com uma célula unitária em comprimento, na direção periódica z . Esta célula possui 22 átomos de carbono e a nanofita *armchair* (8,1) saturada com H não apresenta polarização de $spin$ (oposto da nanofita *zigzag*), ou seja, a polarização de $spin$ é zero: $\sigma(\vec{r}) = 0$.

Para estudar o efeito do Mn nas nanofitas *armchairs* nós construímos uma célula unitária composta por cinco células primitivas da nanofita, em comprimento. Esta célula contém 110 átomos de carbono, sendo utilizado o esquema de Monkhorst e Pack [84] com $1 \times 1 \times 6$, para

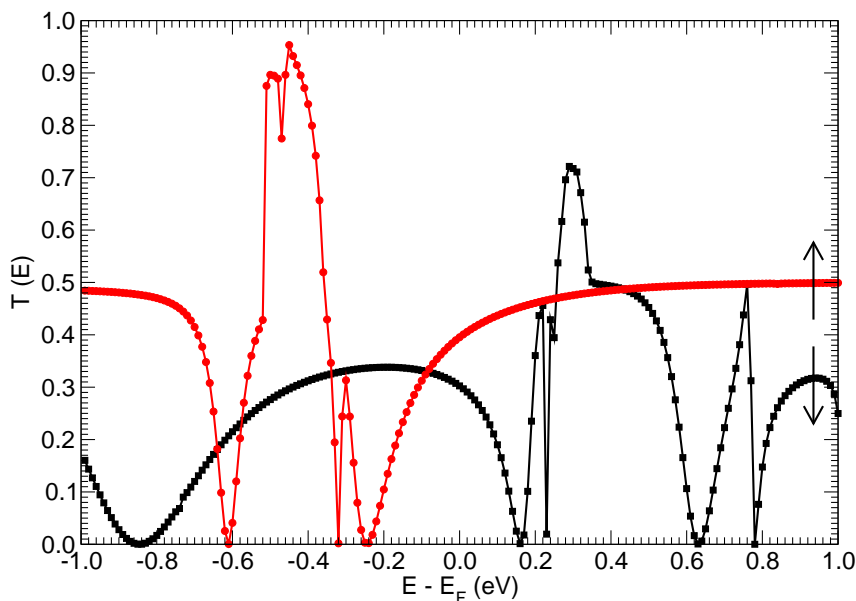


Figura 6.8: Funções probabilidade de transmissão (T) em função da energia, para canal de $spin^\uparrow$ (T^\uparrow) e canal de $spin^\downarrow$ (T^\downarrow), para uma nanofita ferro- F com um átomo de Mn adsorvido em $TopSubE$. O nível de Fermi está em zero.

representar a zona de Brillouin.

6.3.1 Mn Adsorvido

Primeiramente adsorvemos o átomo de Mn sobre todos os sítios não equivalentes da nanofita *armchair* (8,1) e otimizamos as geometrias. Obtivemos que muitos sítios testados não são estáveis e nesses casos o Mn migra para sítios vizinhos. Os sítios obtidos como estáveis podem ser vistos na figura 6.9(a). A nanofita usada para adsorção do Mn pode ser vista na sua totalidade na figura 6.9(b). Os sítios, onde o Mn é adsorvido sobre um átomo de carbono próximo a borda da nanofita, migram para o centro de um hexágono (geometria - hE) ou sobre uma ligação $C-C$ (geometria - bE). O mesmo ocorre com os sítios sobre uma ligação $C-C$ que são transversais ao eixo de simetria z da nanofita.

As energias de adsorção, para cada uma das geometrias não equivalentes, mostradas na figura 6.9(a), foram obtidas através da equação:

$$E_{ads} = E[GNR] + E[Mn] - E[Mn/GNR]. \quad (6.2)$$

Onde $E[Mn/GNR]$ e $E[GNR]$ representam a energia total da nanofita *armchair* com o Mn adsorvido e a nanofita *armchair* não dopada, respectivamente. $E[Mn]$ é a energia total do átomo de Mn isolado, na configuração de valência $3d^5, 4s^2$.

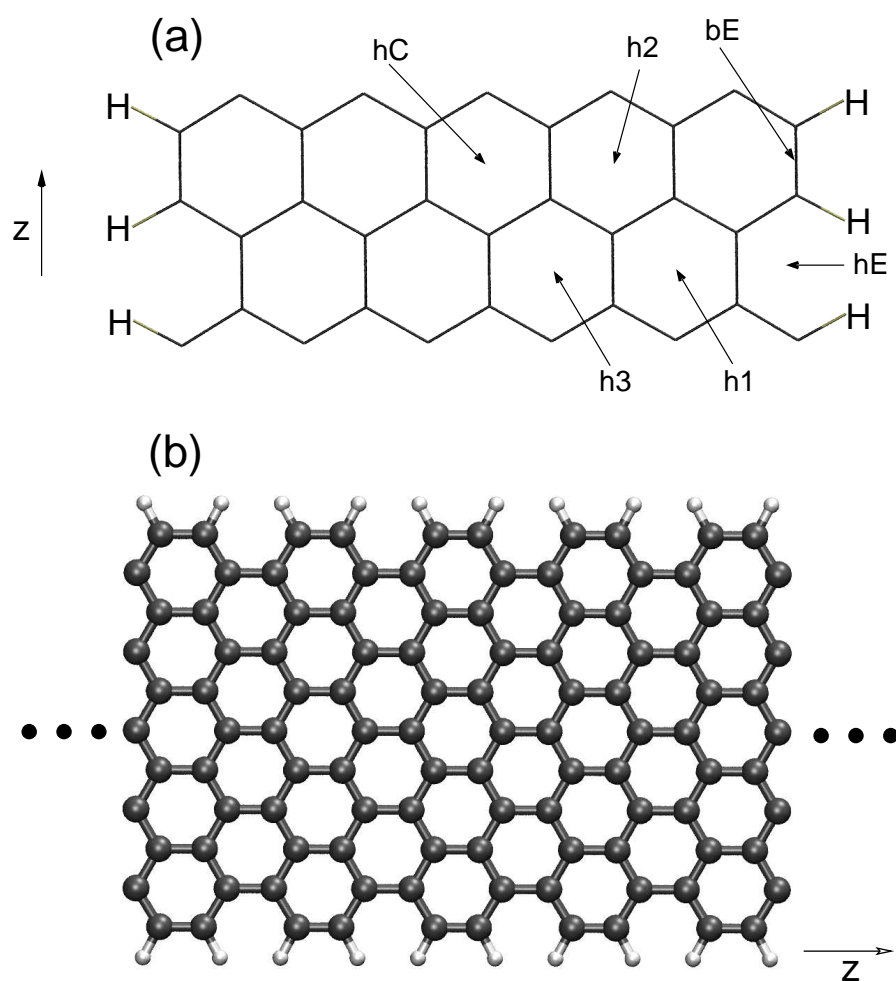


Figura 6.9: Em (a) apresentamos os sítios de adsorção do átomo de Mn sobre a nanofita de grafeno (8,1), com as ligações σ pendentes nas bordas saturadas com hidrogênio. A célula unitária periódica da nanofita possui cinco células da nanofita de grafeno, na direção de crescimento z , conforme visto em (b).

As geometrias com o átomo de Mn próximo a borda da nanofita tem preferência energética, sendo o sítio bE o mais estável. As energias de adsorção, E_{ads} , apresentadas na tabela 6.2, são menores que o obtido para o Mn adsorvido sobre o grafeno [114,117], mas são muito próximas ao obtido para uma nanofita de grafeno *armchair* por Sevinçli *et al* [118], onde os autores obtém um valor de 0.07 eV para a energia de ligação de um átomo de Mn na borda de uma nanofita *armchair*. Notamos ainda, que os casos em que o átomo de Mn é adsorvido no centro de um hexágono da nanofita são estáveis ao longo de toda seção da fita, nestes sítios o Mn apresenta uma maior coordenação.

Na figura 6.10 apresentamos detalhes da geometria do sítio mais estável (bE), onde o Mn forma ligações com dois carbonos, distantes de 2.43 Å.

Tabela 6.2: Energias de adsorção (E_{ads}) do Mn na nanofita de grafeno (8,1), para os sítios indicados na figura 6.9.

Config.	E_{ads} (eV)
bE	0.11
hE	0.05
h2	0.03
hC	0.05
h3	0.05

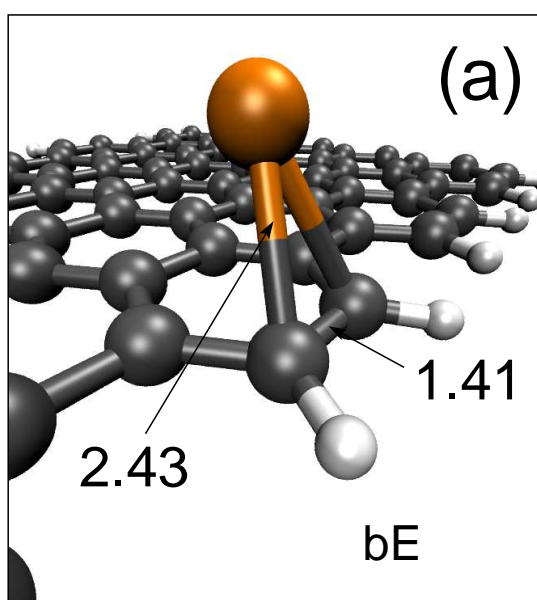


Figura 6.10: Detalhe da geometria para o átomo de Mn adsorvido sobre a nanofita de grafeno (8,1), no sítio bE mostrado na figura 6.9. As distâncias mostradas estão em Å .

A polarização de *spin* do Mn no sítio bE é $5.68 \mu_B$, sendo este valor $0.68 \mu_B$ maior que o apresentado pelo átomo de Mn isolado, no seu estado fundamental ($3d^5, 4s^2$). Tomando o valor da integral da *PDOS* no nível de Fermi, em cada orbital do Mn, obtemos a ocupação para cada orbital de $spin^{\uparrow,\downarrow}$. Pela diferença entre as ocupações de $spin^{\uparrow,\downarrow}$ obtemos a polarização orbital, e pela soma das ocupações de $spin^{\uparrow,\downarrow}$ obtemos a ocupação orbital. Assim verificamos que a magnetização adicional de $0.68 \mu_B$, comparada com o átomo de Mn isolado, é de modo predominante devida ao orbital 4s, que apresenta apenas um elétron de $spin^{\uparrow}$ quando está sobre a nanofita (4,1). Assim, a população 4s é de um elétron e a ocupação 3d de 5.2 elétrons.

Do elétron $4s$ que saiu do orbital, aproximadamente $0.37e$ da sua densidade de carga migra para o orbital $4p^\uparrow$ (orbital de polarização), 0.2 para o orbital $3d$ e o restante da carga (0.4 e aproximadamente) migra para a nanofita de grafeno. Assim, a ocupação eletrônica do átomo de Mn adsorvido na nanofita fica $4s^{1.0}$, $4p^{0.37}$, $3d^{5.2}$. Esta configuração é muito próxima da encontrada no grafeno [114], onde os autores reportam uma configuração $4sp^{1.3}$, $3d^{5.4}$, com uma carga de $0.3e$ transferida para o substrato. Neste trabalho, os autores utilizaram a teoria do funcional da densidade com a aproximação da densidade local para o termo de troca e correlação. Na figura 6.11(a) apresentamos a densidade de estados para a nanofita (4,1) sem dopagem e na figura 6.11(b) temos a *DOS* para a nanofita com um átomo de Mn adsorvido em bE . Em laranja (linha preenchida) observamos a *PDOS* no átomo de Mn, com a indicação das suas principais contribuições orbitais. Observamos que os estados $3d^\uparrow$ do Mn estão localizados em ~ 4 eV abaixo do nível de Fermi. Já acima do nível de Fermi verificamos uma maior dispersão em energia dos níveis do Mn. Os estados ocupados $4s^\uparrow$ do Mn ficam localizados em ~ 0.9 eV abaixo do nível de Fermi.

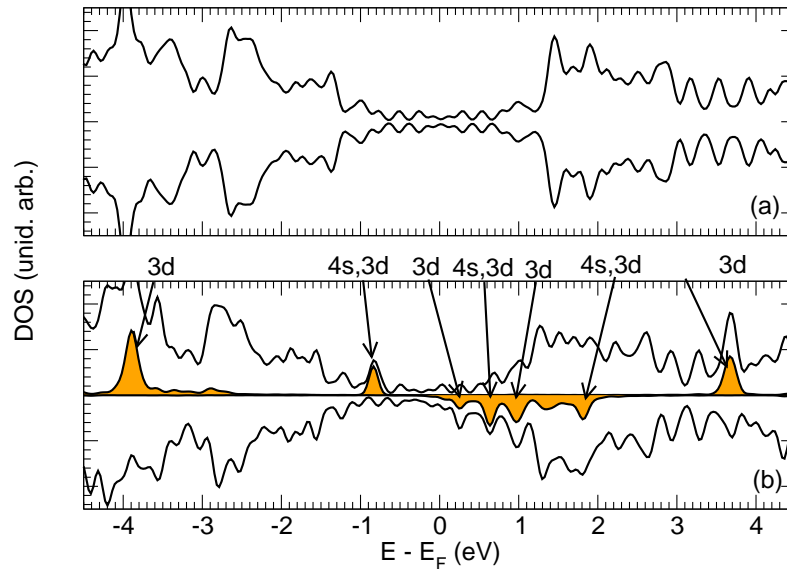


Figura 6.11: *Densidade de estados para a nanofita (8,1) não dopada (a) e para a nanofita com um átomo de Mn adsorvido em bE (b), onde também apresentamos a densidade de estados projetada no átomo de Mn em laranja (linha com preenchimento, indicadas as contribuições orbitais do Mn). O nível de Fermi está em zero.*

Na nanofita com borda *armchair* é reportada uma energia de ligação de 0.1 eV, para o Mn sobre um hexágono junto a borda da nanofita [118]. Também é reportada uma energia de ligação de 0.05 eV para o Mn ligado às bordas de uma fita *armchair* [119]. O momento magnético de $\sim 5\mu_B/Mn$ por nós obtido é próximo ao resultado no grafeno ($\sim 6\mu_B/Mn$) [114],

mas é bem maior que o obtido para o Mn intercalado entre as fitas de uma bi-camada de grafeno ($\sim 1.8\mu_B/Mn$) [120], onde a redução é explicada pela maior coordenação do Mn neste caso.

6.3.2 Mn Substitucional

Avaliamos também configurações com o átomo de Mn substitucional ao carbono da nanofita. Na figura 6.12 estão indicados os sítios onde o átomo de Mn foi substituído por um dos carbonos desta nanofita, ou ainda pelo átomo de H da borda (sítio S). Assim como o caso adsorvido, na fita *armchair*, utilizamos uma célula unitária composta por cinco células primitivas da nanofita (8,1) em comprimento, na direção periódica z .

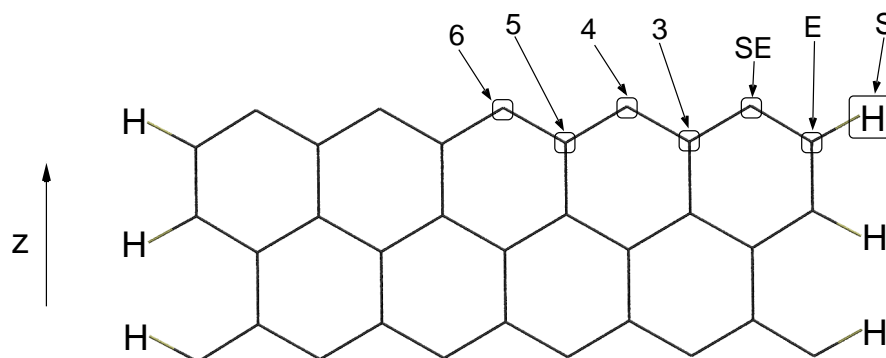


Figura 6.12: Figura indicativa dos sítios de substituição do átomo Mn na nanofita *armchair* (4,1) saturada por átomos de hidrogênio nas ligações pendentes das bordas.

Para o átomo de Mn substitucional nas nanofitas com bordas *armchair*, nós calculamos a energia de formação E_{for} através da expressão:

$$E_{for} = E[\text{Mn/GNR}] - E[\text{GNR}] - E[\text{Mn}] + n \times E[\text{C}] + m \times E[\text{H}], \quad (6.3)$$

onde $E[\text{Mn/GNR}]$ e $E[\text{GNR}]$ são a energia total do sistema com o Mn substitucional e da nanofita *armchair* não dopada. $E[\text{Mn}]$ é a energia total do átomo de Mn na fase *fcc*. $E[\text{C}]$ é a energia por átomo de carbono do grafeno, e finalmente $E[\text{H}]$ é a energia por átomo de H, de uma molécula orto- H_2 . Os índices m e n representam quantos átomos de C e H foram removidos da fita para dar lugar ao Mn, em cada caso. Na tabela 6.3 vemos as energias de formação E_{for} para os sítios não equivalentes. De modo geral, estas E_{for} são próximas ao obtido para uma nanofita de grafeno *armchair* por Gorjizadeh *et al* [119], onde os autores obtém um valor pouco abaixo

de 4 eV para a energia de formação de um sistema formado por uma nanofita com átomos de Mn ligado às bordas.

Nos sítios onde o Mn é substituído pelo carbono, em posições que não à borda, a geometria otimizada apresenta o átomo de Mn ligeiramente fora do plano da nanofita. Já no sítio junto à borda da nanofita, a geometria otimizada apresenta o átomo de Mn no mesmo plano da nanofita. Devido à grande deformação na rede da fita provocada pela entrada do Mn em sítios mais centrais da nanofita, estes sítios são desfavoráveis energeticamente quando comparados aos sítios mais próximos da borda.

Na geometria onde o átomo de Mn entra substituindo um átomo de H da borda da nanofita, geometria S , temos $E_{for} = 4.14$ eV. Já o átomo de Mn substituindo um átomo de C na borda da nanofita, geometria E , fornece a configuração mais estável, com $E_{for} = 4.70$ eV. Com a adição de um átomo de H ao Mn deste sítio, obtemos $E_{for} = 4.01$ eV.

Tabela 6.3: *Energias de formação (E_{for}) para o átomo de Mn substitucional na nanofita de grafeno (8,1), para sítios indicados na figura 6.12. * refere-se a energia de formação do Mn no sítio E , com um átomo de H ligado ao Mn.*

Config.	E_{for} (eV)
S	4.14
E	4.70 (4.01)*
SE	5.36
3	5.06
4	5.04
5	5.04
6	5.09

Na Fig. 6.13 (b) e Fig. 6.13(c) temos as distribuições de densidades de *spin* para o caso Mn substitucional no sítio E (sítio de maior estabilidade), sendo que em (b) temos um átomo de H ligado ao Mn neste sítio, enquanto em (c) o Mn não apresenta este átomo de H ligado. Por referência, na figura 6.13(a) apresentamos a polarização de *spin* $\sigma(\vec{r})$ para a fita *armchair* (8,1) com um átomo de Mn adsorvido em bE . Inicialmente, a nanofita de grafeno com bordas *armchair* não dopada, não apresenta polarização de *spin*. Quando dopamos esta nanofita com um átomo de Mn substitucional, ocorre a transferência de carga $s \rightarrow d$, entre os orbitais do Mn, e transferência de carga Mn→fita, de modo que o Mn doa carga para a fita (dopante tipo n).

Este rearranjo de carga leva a formação da ligação química entre o Mn e a nanofita. Ocorre então uma polarização de *spin* na fita de grafeno, devido ao átomo de Mn dopante. Quando o Mn está adsorvido sobre a nanofita, esta polarização é restrita a uma região próxima ao Mn (até os carbonos terceiros vizinhos do Mn), figura 6.13(a). Quando o Mn entra substitucional na nanofita, esta polarização dos átomos de carbono da nanofita é mais pronunciada, como pode ser visto nas figuras 6.13(b) e 6.13(c). É particularmente interessante notarmos, que quando temos um átomo de H ligado ao Mn, a polarização de *spin* dos átomos de carbono da nanofita é mais intensa, figura 6.13(b), em relação ao mesmo sítio de dopagem sem este H ligado ao Mn, figura 6.13(c).

Na tabela 6.4 apresentamos a população eletrônica orbital do átomo de Mn, quando este está adsorvido no sítio *bE* (para referência) e para o Mn substitucional no sítio *E*, com e sem um átomo de H ligado a ele. O Mn substitucional possui seus orbitais *4s*, *p* e *3d* hibridizados com os carbonos da nanofita. Eleva-se assim a transferência de carga orbital $4s \rightarrow d$ e a um aumento do momento magnético atômico. A população eletrônica total do Mn fica em ~ 6.6 elétrons para o sítio *E*, tanto com o Mn ligado a um átomo de hidrogênio, ou sem este hidrogênio. Em uma situação experimental é de se esperar que impurezas se liguem a nanofita, ou ao átomo de Mn. A origem e a natureza dessas impurezas depende da do próprio experimento. Neste trabalho nós avaliamos o efeito de um átomo de hidrogênio ligado ao Mn. Consideramos como fonte, moléculas de orto- H_2 . Neste caso, o Mn age como um doador de elétrons para o hidrogênio (oposto do H na molécula de H_2O), e este átomo de H apresenta população eletrônica de 1.29 elétrons. Assim, o Mn doa para o hidrogênio cerca de 0.3 elétrons, restando sua população eletrônica total em 6.64 elétrons (tabela 6.4), que é idêntica a população eletrônica total do Mn sem o átomo de H ligado. De fato esta situação modelo não representa a totalidade da complexidade existente em um experimento *real*, onde podem existir diversos átomos de H ligado ao Mn, ou eventualmente outras espécies químicas. Entretanto, o nodo na distribuição da densidade de *spin* ($\sigma(\vec{r})$), induzida pelo átomo de H (Fig. 6.13(b)) produz uma polarização dos átomos de carbono que se estende por toda a célula unitária utilizada. Assim, em uma situação onde o átomo de C é substituído pelo átomo de Mn, na borda da nanofita *armchair* (que pode ocorrer quando o Mn é incorporado via defeito da nanofita, que por sua vez pode ser gerado via irradiação da nanofita), sob a ação de uma atmosfera de H_2 , teremos uma fita *armchair spin* polarizada.

A figura 6.14(a) e a figura 6.14(b) apresentam cortes na densidade de carga total $\rho(\vec{r})$, ao longo da ligação Mn-C, formada com o átomo de Mn adsorvido em *bE* (Fig. 6.14(a)) e substitucional no sítio *E* (6.14(b)), com o átomo de carbono mais próximo. A densidade de carga total $\rho(\vec{r})$ é calculada como a soma entre as densidades de carga de *spin*[↑] e *spin*[↓], i.e.,

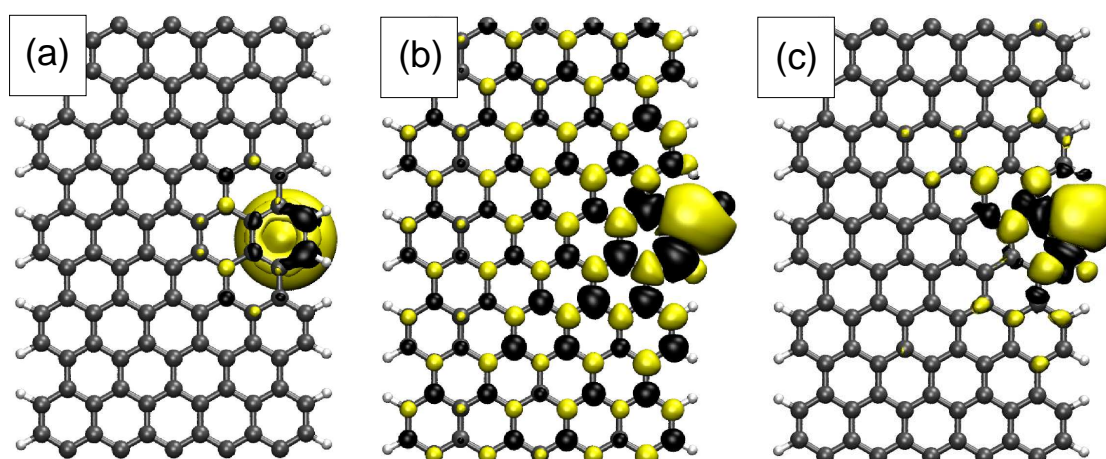


Figura 6.13: Diagrama de densidade de spin $\sigma(\vec{r})$, para a nanofita armchair (8,1), com um átomo de Mn no sítio de mais baixa energia; adsorvido no sítio bE (a), e substitucional no sítio E (b) e (c). A configuração (b) possui um átomo de H ligado ao Mn, enquanto (c) não apresenta este hidrogênio. As isosuperfícies representam densidades de carga de 0.0005 elétrons/bohr³, sendo valores positivos em amarelo e negativos em preto.

Tabela 6.4: Tabela com a ocupação eletrônica orbital 4s, 4p e 3d do Mn, para o caso do Mn adsorvido no sítio bE e substitucional em E, com um átomo de H ligado ao Mn e sem. Entre parênteses é apresentada a polarização de spin, em unidades de μ_B , para o orbital 3d.

orbital	ads.-bE	subs.-E-H	subs.-E
4s	1.00	0.83	0.77
4p	0.40	0.52	0.42
3d	5.00 (5.0)	5.29 (3.6)	5.45 (3.4)
total	6.40	6.64	6.64

$\rho(\vec{r}) = \rho^\uparrow(\vec{r}) + \rho^\downarrow(\vec{r})$. Estes diagramas indicam a formação de ligações Mn–C covalentes, com uma intensidade maior no caso Mn substitucional (Fig. 6.14(b)), comparado com o adsorvido (Fig. 6.14(a)).

Passamos agora para o estudo de dois átomos de Mn substitucionais na nanofita *armchair*, em bordas opostas. Este estudo é motivado pela polarização da fita, induzida pelo Mn substitucional, conforme verificado nas figuras 6.13(b) e 6.13(c). Em particular, na configuração de mais baixa energia para o Mn substitucional na fita (subs.-E-H), obtemos uma nanofita polarizada, conforme a figura 6.13(b). Já no mesmo sítio, mas sem a ligação do hidrogênio (subs.-E),

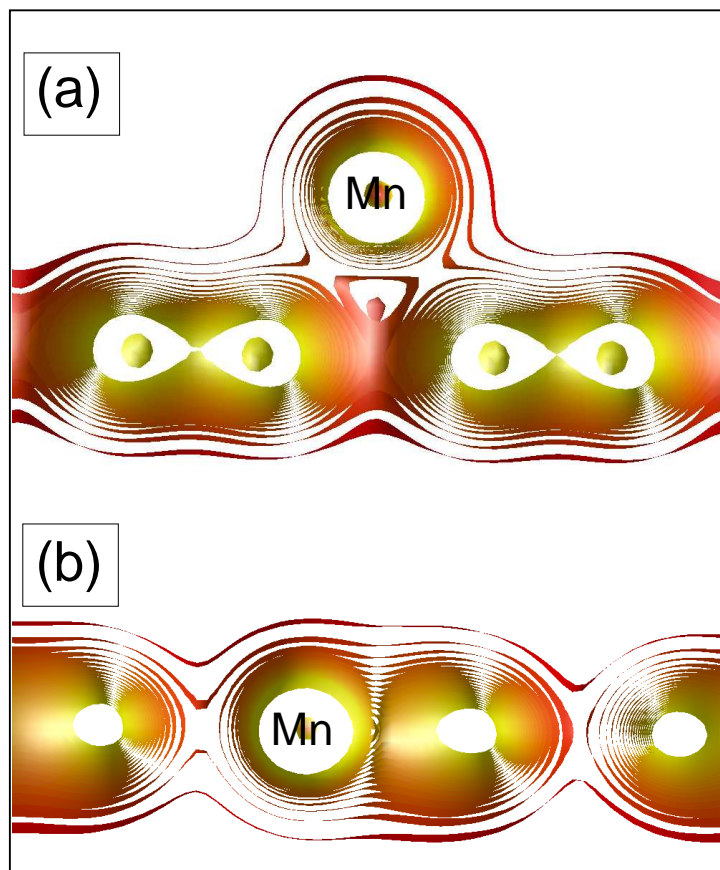


Figura 6.14: Diagrama de cortes na densidade de carga total $\rho(\vec{r}) = \rho^\uparrow(\vec{r}) + \rho^\downarrow(\vec{r})$, para a nanofita *armchair* (8,1), com um átomo de Mn no sítio de mais baixa energia; adsorvido no sítio bE (a), e substitucional no sítio E (b).

a polarização da nanofita é limitada aos sítios de carbono próximos do Mn Fig. 6.13(c). É nosso interesse verificar a energética que envolve a formação de defeitos substitucionais de Mn, em sítios equivalentes e não equivalentes da rede do grafeno que compõem a nanofita *armchair*. Verificando assim a interação Mn–Mn, mediada pelos carbonos da fita. Montamos geometrias com dois átomos de Mn substitucionais no sítio E , localizados em bordas opostas, em sítios equivalentes e não equivalentes da rede do grafeno da fita. Na figura 6.15(a) e 6.15(b) apresentamos as figuras de densidade de *spin* para estas duas configurações. A configuração simétrica, mostrada na figura 6.15(a), foi obtida como sendo a mais estável, em relação a geometria não simétrica, vista na Fig. 6.15(b), por cerca de 473 meV.

Na figura 6.16(a) e 6.16(b) apresentamos as bandas de energia para as configurações apresentadas nas figuras 6.15(a) e 6.15(b), respectivamente. Podemos observar que a configuração com os átomos de Mn simetricamente dispostos é semicondutora, e a configuração com os dois Mn não simétricos é metálica. É interessante notar que um comportamento semicon-

dutor \leftrightarrow metálico das nanofitas *armchairs* dopadas com Mn é obtido através das propriedades de simetria da fita. Onde dois Mn substitucionais em sítios *E*, em sítios equivalentes fornece uma estrutura com caráter semicondutor e os dois Mn em sítios não equivalentes fornecem uma estrutura metálica.

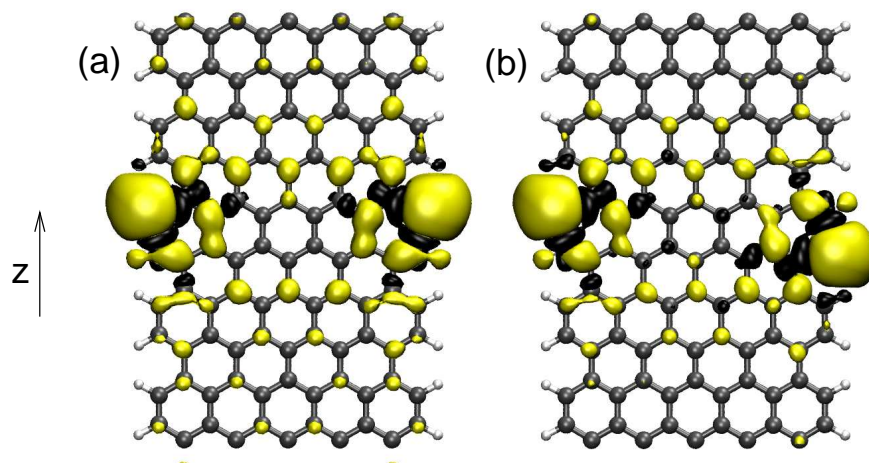


Figura 6.15: Diagrama de densidade de spin para a nanofita *armchair* (8,1), com dois átomos de Mn substitucionais em sítios *E* localizados em bordas opostas, em sítios equivalentes (a) e não equivalentes (b) da rede do grafeno.

6.4 Dímero de Mn

6.4.1 Introdução

Recentemente o uso de aglomerados e moléculas compostos por poucos átomos, tem despertado interesse para armazenagem de informação [51, 52] e uso em *spintrônica* [34]. Nestes sistemas, o controle da polarização de *spin* de moléculas individuais é algo altamente desejado, tendo recebido grande atenção os dímeros de metais de transição [53]. Entre estes dímeros, o dímero de Mn (Mn_2) pode ser uma escolha interessante. Esta molécula apresenta um comportamento magnético peculiar, onde uma pequena variação na distância de ligação Mn–Mn, faz com que o Mn_2 varie seu estado fundamental entre duas configurações com acoplamento magnético distinto, ferromagnético(FM) \leftrightarrow antiferromagnético(AF) [54, 55].

Entre os metais de transição, o Mn_2 é uma molécula que maximiza a diferença de momento magnético entre os estados de polarização zero e estado totalmente polarizado, apresentando $\mu = 0$ e $\mu = 10\mu_B$ nestes estados. Esta grande diferença entre o momento magnético das

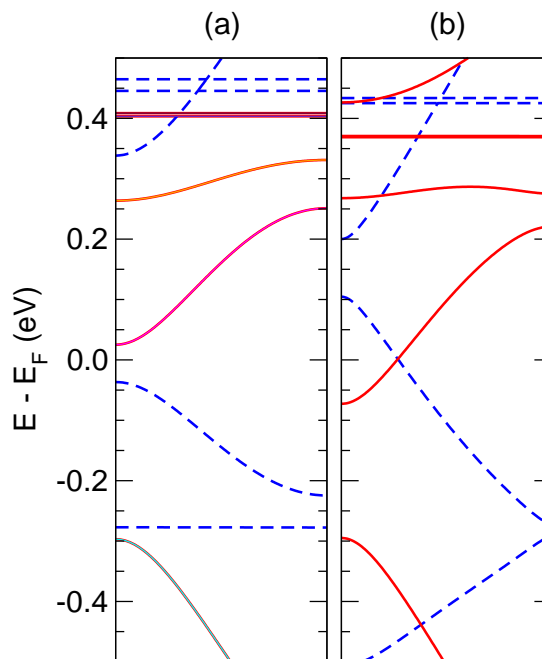


Figura 6.16: Bandas de energia $\Gamma \rightarrow M$ para nanofita *armchair* (8,1), com dois átomos de Mn substitucionais em sítios E localizados em bordas opostas, em sítios equivalentes (a) e não equivalentes (b) da rede do grafeno que compõem a nanofita.

configurações de auto *spin* e baixo *spin*, com um reduzido número de átomos, coloca os dímeros de Mn como candidatos para construção de nanomemórias magnéticas.

Uma vez que não podemos obter um dispositivo constituído por moléculas isoladas, devemos depositar o Mn_2 em um substrato que mantenha os estados FM e AF do Mn_2 , tal qual obtidos na molécula livre. Nós aqui estudamos o caso em que dímeros de Mn são depositados sobre nanofitas de grafeno. Inicialmente nanofitas com bordas *zigzags* foram consideradas, sendo também avaliadas posteriormente nanofitas *armchairs*. Antes de avaliar o dímero adsorvido sobre as nanofitas, descreveremos as propriedades do dímero isolado.

6.4.2 Mn_2 Isolado

O átomo de Mn isolado apresenta a configuração eletrônica de valência $3d^5, 4s^2$ e um momento magnético local de $5 \mu_B$. Pela aproximação de dois átomos de Mn, obtemos um dímero de Mn. Os elétrons *d* de cada um dos Mn do dímero podem estar alinhados paralelamente ou antiparalelamente no momento da formação do Mn_2 . Chamamos de FM o alinhamento paralelo dos *spins* (múltiplo) de cada Mn e AF o alinhamento antiparalelo (singleto).

As figuras 6.17(a) e (b) apresentam as curvas de energia *versus* distância Mn–Mn, para as configurações FM e AF do Mn_2 , obtidas com a aproximação da densidade local (*LDA*) e a

aproximação do gradiente generalizado (*GGA*) para o termo de troca e correlação, respectivamente. Para as aproximações *LDA* e *GGA*, a configuração FM é obtida como a mais estável e o dímero de Mn nesta configuração apresenta dois mínimos de energia. As distâncias de separação Mn–Mn para as quais ocorrem mínimos de energia são menores para a aproximação *LDA*, quando comparada com a *GGA*. Com a *LDA* o mínimo de energia da configuração AF é obtido próximo de 2.8 Å, já com a *GGA* fica em torno de 3.1 Å. Na configuração FM, o primeiro mínimo de energia é obtido em separação próxima de 2.5 Å com a *LDA* e em 2.6 Å com a *GGA*. O segundo mínimo fica em 3.0 Å via *LDA* e em 3.2 Å com a *GGA*. É interessante notar que na configuração FM, os mínimos global e local alteram de posição, quando alteramos a aproximação usada para o funcional de troca e correlação. Usando a *LDA*, obtemos como mínimo global aquele em distâncias menores da separação Mn–Mn, sendo o mínimo local o mínimo obtido para distâncias maiores. Já com a *GGA*, o mínimo para pequena separação Mn–Mn é obtido como mínimo local de energia, sendo o mínimo global localizado em uma maior separação entre os átomos de Mn (maior d_{Mn-Mn}).

Utilizando a aproximação *GGA*, para 3 Å de separação Mn–Mn, as populações eletrônicas de cada átomo de Mn do dímero na configuração FM é, $4s^{1.77}$, $4p^{0.11}$, $3d^{5.08}$ e na AF é $4s^{1.77}$, $4p^{0.11}$, $3d^{5.08}$. Notamos que as duas configurações são idênticas. Esta configuração eletrônica é próxima à configuração obtida no Mn atômico ($4s^2$, $3d^5$). Um segundo mínimo em energia, para a configuração FM, está localizado em $d_{Mn-Mn} \simeq 2.6$ Å. Nesta distância de separação, obtemos para cada átomo de Mn no dímero a ocupação eletrônica $4s^{1.35}$, $4p^{0.21}$, $3d^{5.27}$. A ocupação fracionária obtida nos dá a indicação de uma transferência de carga $s \rightarrow d$ obtida com a contração do dímero. Para a aproximação *LDA*, com o dímero de Mn nesta mesma distância de separação (2.6 Å), obtemos $4s^{1.35}$, $4p^{0.28}$, $3d^{5.22}$. Observamos uma ocupação ligeiramente maior do orbital $4p$ e ligeiramente menor no orbital $3d$ na *LDA*, comparada à *GGA*.

A figura 6.18 apresenta em maiores detalhes o diagrama energia versus distância de ligação (Å) para o Mn_2 . Os valores de energia do Mn_2 são tomados como diferença com o caso de dois átomos de Mn isolados ($2Mn$). O Mn_2 apresenta um mínimo em energia para a configuração *spin* $S = 0$ (configuração AF) e para $S = 5$ (configuração FM), conforme indicado esquematicamente na figura 6.19. Tomando as distâncias de ligação para o mínimo em energia da configuração FM (3.2096 Å) e AF (3.1290 Å), obtemos a configuração FM 25 meV mais estável que a AF. A maior estabilidade da configuração FM se mantém para grandes separações Mn–Mn. Como podemos ver na figura 6.18, a curva de energia E versus distância de ligação d_{Mn-Mn} entre os átomos de Mn em um dímero Mn_2 apresenta dois mínimos em energia, na configuração ferromagnética Mn_2^{FM} . Esta configuração de duplo mínimo já foi reportada pela

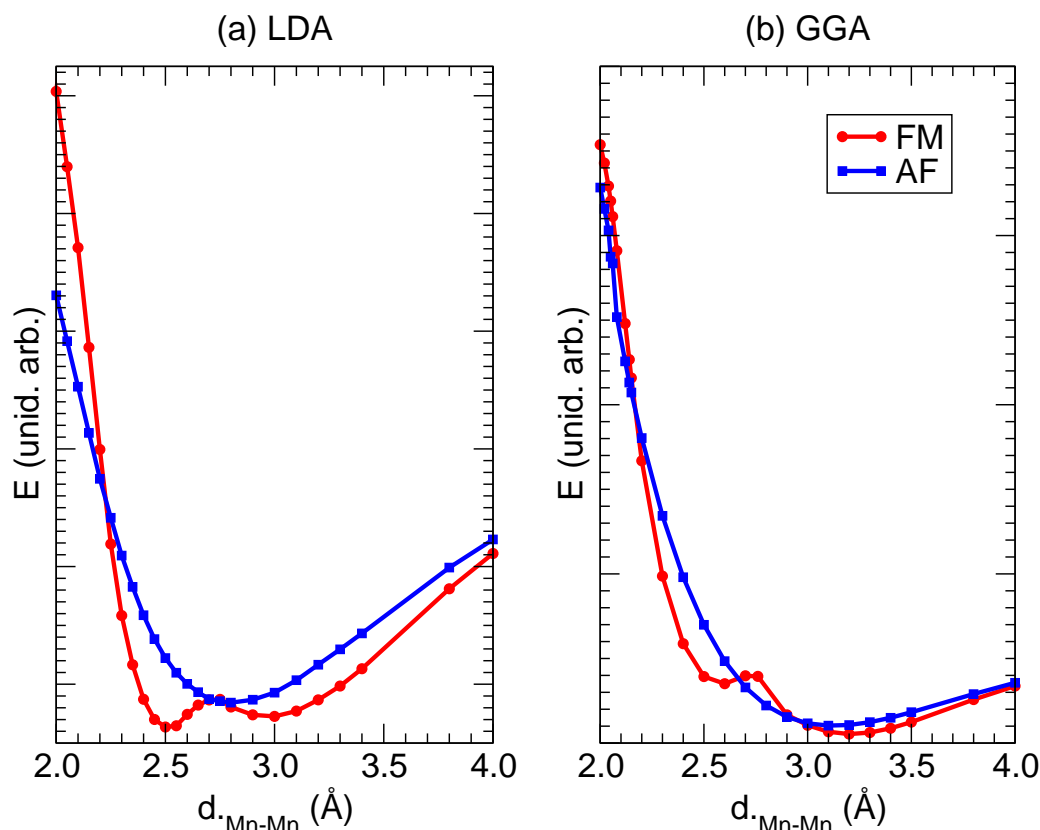


Figura 6.17: Diagrama qualitativo de energia versus distância de ligação do Mn_2 na configuração de spin antiferromagnética (AF) (linha azul com símbolos quadrados) e ferromagnética (FM) (linha vermelha com símbolos circulares), para duas aproximações distintas do termo de troca e correlação (a) LDA e (b) GGA.

literatura da área [54,55], onde, no referido trabalho teórico, os autores reportam a distância de separação Mn–Mn de 2.9 Å para o mínimo global e 3.1 Å como mínimo local de energia, onde os autores fizeram uso da teoria do Funcional da Densidade, com a aproximação *LDA*. Como já visto, realizando cálculos com a *LDA*, nós também obtivemos o mínimo global em energia em uma separação menor (aproximadamente 2.5 Å de separação Mn–Mn), comparado a posição do mínimo local (3.0 Å). Assim, obtivemos que a *LDA* inverte as posições dos mínimos locais e globais, se comparada com a com a *GGA*. Entretanto, resultados experimentais reportam uma distância de ligação para o Mn_2 de 3.4 Å [122,123]. Todos os demais resultados dizem respeito a aproximação *GGA*, ao termo de troca e correlação.

A figura 6.20 apresenta a *PDOS* para os orbitais $4s$, $4p$ e $3d$, de cada átomo de Mn do dímero, na separação de 2.6 Å (mínimo local da configuração FM). Já na Fig. 6.21 temos as *PDOS* para a separação de 3.2 Å (mínimo global da configuração FM). Notamos que os níveis eletrônicos dos dois átomos constituintes do dímero apresentam gráficos de *PDOS* semelhantes,

para cada separação interatômica, veja figuras 6.20 e 6.21. Para a distância de separação 2.6 Å, a *PDOS* relacionada aos níveis $3d^\uparrow$ apresenta um *split* em energia, o qual não é tão pronunciado quando a separação interatômica é de 3.2 Å. Na separação de 3.2 Å, notamos que os níveis $4s$ estão abaixo do nível de Fermi. Já para a distância interatômica de 2.6 Å, observamos que parte da *PDOS* do orbital $4s^\downarrow$ fica desocupada, indicando uma transferência de carga $s \rightarrow d$. Resultado semelhante é obtido na literatura por Lopez *et al* [55], que avaliam o dímero de Mn utilizando cálculos baseados na teoria do funcional da densidade com a aproximação da densidade local, com exceção de que os autores obtêm esta transferência de carga para os níveis $4s^{\uparrow,\downarrow}$, mesmo em grandes separações interatômicas, como 3.6 Å.

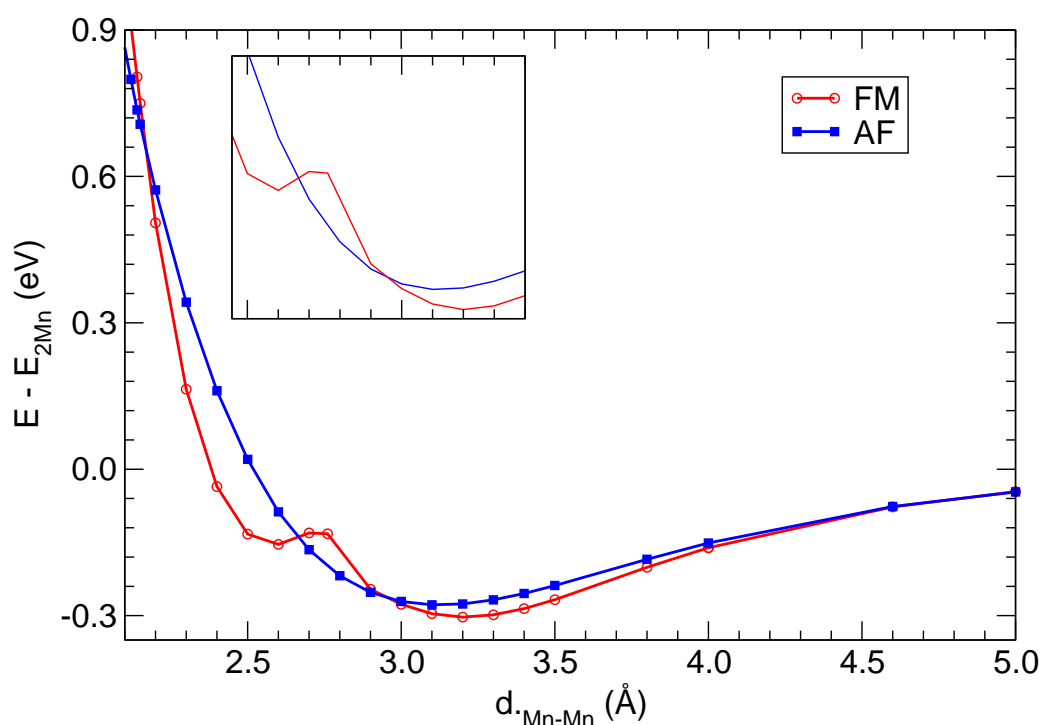


Figura 6.18: Energia versus distância de ligação do Mn_2 na configuração de spin antiferromagnética, AF, (linha azul com símbolos quadrados) e ferromagnética, FM, (linha vermelha com símbolos circulares). A região em torno do mínimo de energia aparece em inset na figura, para melhor visualização.

A obtenção de dados e a verificação experimental dos diferentes estados do Mn_2 é muito sensível e exige grande esforço experimental. A realização destas medidas exige baixas temperaturas. Em um estudo da absorção nos espectros visível Raman de dímeros de Mn isolados em matrizes de gases nobres [121], é reportado o Mn_2^{AF} como estado fundamental para o dímero de Mn em baixas temperaturas. Particularmente entre 6.5–18 K é obtida uma grande população de dímeros no estado AF. Avaliando temperaturas entre 13.5–57.5 K, os autores apresentam resultados que indicam a redução da população de dímeros AF e o aumento dos estados excitados.

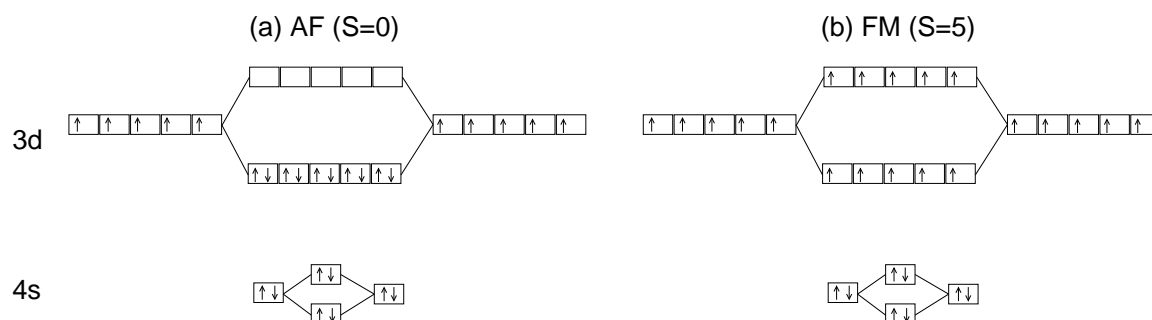


Figura 6.19: Diagrama esquemático dos níveis da molécula de Mn_2 . São mostrados os níveis $4s$ e $3d$, para as configurações antiferromagnética (a) e ferromagnética (b).

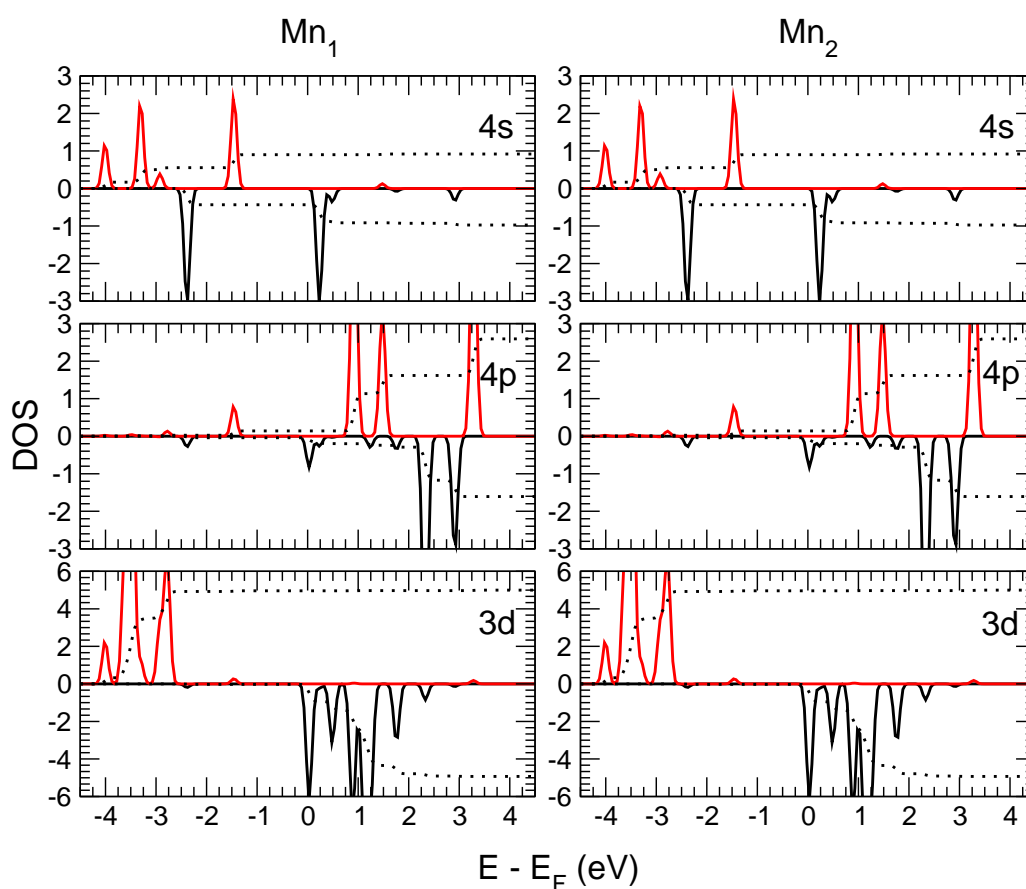


Figura 6.20: Densidade de estados projetada nos orbitais $4s$, $4p$ e $3d$, em cada um dos átomos de Mn do dímero (Mn_1 e Mn_2) no estado FM, para 2.6 \AA de distância interatômica. A linha pontilhada mostra a integral da PDOS, que no nível de Fermi (em zero) representa a ocupação eletrônica para cada caso.

Entretanto a técnica utilizando matriz de gases nobres, tal como empregada pelos autores, perde precisão com a elevação da temperatura, não sendo capaz de discernir a eventual existência do estado FM. Utilizar matrizes orgânicas inertes constituiu-se em um método capaz de obter me-

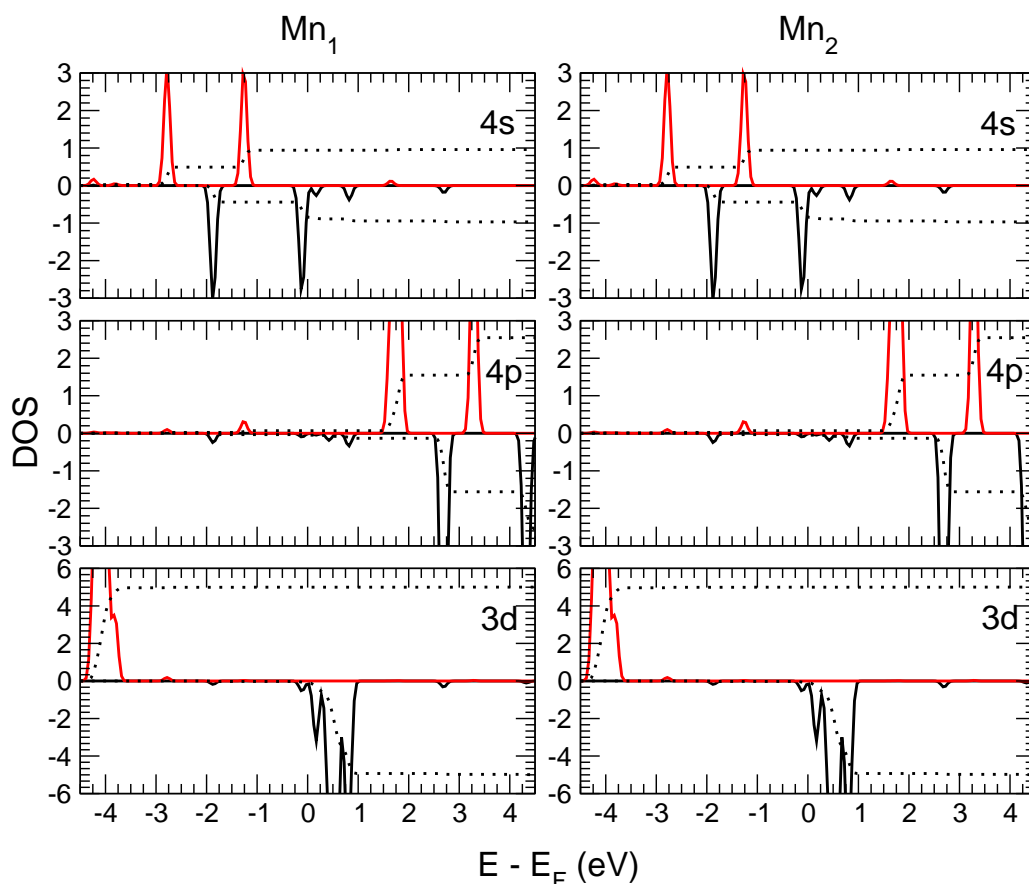


Figura 6.21: Densidade de estados projetada nos orbitais $4s$, $4p$ e $3d$, em cada um dos átomos de Mn do dímero (Mn_1 e Mn_2) com polarização FM, para 3.2\AA de distância interatômica. A linha pontilhada mostra a integral da PDOS, que no nível de Fermi (zero) nos fornece a ocupação eletrônica para cada PDOS.

didadas em temperaturas maiores, onde pode ser aferido com maior exatidão o estado FM. Neste último caso, os autores [122] verificam a existência dos estados Mn_2^{FM} e Mn_2^{AF} . Em particular, eles reportam a distância de ligação de $\simeq 3.19\text{\AA}$ no Mn_2^{AF} e $\simeq 3.56\text{\AA}$ no Mn_2^{FM} . Esses valores apresentam uma variação de 10% entre as distâncias de ligação para estas duas fases. Tendo sido avaliadas temperaturas de 110 K no citado estudo, teremos um $k_B T$ equivalente de 9.5 meV. A barreira em energia por nós obtida entre o mínimo local e global do Mn_2^{FM} , figura 6.18, é de 25.6 meV. Supondo um experimento em que o sistema seja resfriado, seguindo uma taxa de resfriamento adequada, partindo da temperatura ambiente ($k_B T = 25.9\text{ meV}$, para $T = 300\text{ K}$), é razoável esperar (ou cogitar) que o mínimo local em energia, por nós obtido, próximo de 2.6\AA , fosse acessível e que certa parte dos dímeros FM apresenta-se esta distância de ligação. A transição entre as posições atômicas dos átomos de Mn, referentes aos mínimos de energia local e global, via tunelamento é aqui desconsiderada, visto o grande número atômico dos átomos de

Mn.

No entanto, a distância de ligação do mínimo local, por nós obtido, não é reportada em nenhum dos trabalhos experimentais. Resta a dúvida: este segundo mínimo em energia é um objeto fictício, gerado pelo método teórico? ou ele existe de fato, apenas não tendo sido verificado experimentalmente devido a preparação das amostras?

Vamos analisar com maior detalhe a curva de energia *versus* distância do Mn₂ entre 2.2 e 2.8 Å. Estamos considerando o fato de que o estado obtido pelo cálculo auto-consistente depende da função de onda inicial considerada. É considerado que o sistema pode convergir para estados metaestáveis dependendo da densidade de carga inicial.

Propomos obter a curva E *versus* d_{Mn-Mn} de três formas: (i) partindo em cada d_{Mn-Mn} de uma nova simulação, sempre iniciada da configuração $3d^5, 4s^2$ para cada Mn, como mostrado na figura 6.19(b), obtendo a curva mostrada na figura 6.18. (ii) partindo de uma grande separação Mn–Mn ($d_{Mn-Mn}(x)$), e usando a configuração eletrônica obtida para esta distância de separação (x) como configuração eletrônica inicial para uma distância de ligação ligeiramente menor ($d_{Mn-Mn}(x - dx)$), e assim por diante, até uma separação abaixo do segundo mínimo em energia. (iii) partindo de um valor de separação Mn–Mn menor que o mínimo em 2.6 Å no processo (ii), usamos a configuração eletrônica para esta distância de separação (x) como configuração eletrônica inicial para uma distância de ligação ligeiramente maior ($d_{Mn-Mn}(x + dx)$), e assim por diante, até uma separação que retorne ao valor inicial em (ii).

O acréscimo (decrécimo) em distancia ($\pm dx$) entre dois cálculos nos processos (ii) e (iii) foi sempre 0.5 pm. Iniciamos o processo (ii) de uma separação de 2.90 Å e o estendemos até 2.25 Å, então iniciamos o processo (iii), levando a separação do Mn₂^{FM} novamente para 2.90 Å. Desta forma fizemos uma varredura bastante completa da região do mínimo local de energia, do Mn₂^{FM}.

Na figura 6.22 apresentamos os valores de energia de ligação em função da distância de separação (d_{Mn-Mn}) do Mn₂^{FM}. Os dados obtidos com o processo (i) acima descrito aparecem como triângulos pretos. Os valores obtidos pelos processos (ii) e (iii) levam a uma curva de histerese no gráfico de energia *versus* distância de ligação. Os métodos (i), (ii) e (iii) propiciam diferentes valores em energia, como visto na figura 6.22. O mínimo em energia, para cada valor de d_{Mn-Mn} , muda para as curvas (i), (ii) e (iii), conforme varia-se a distância de separação dos átomos de Mn. Verificamos que as simulações realizadas segundo os métodos (i) e (iii) apresentam os menores valores em energia, para cada valor de separação Mn–Mn, com exceção da região compreendida entre 2.640 ↔ 2.835 Å. Entre esta separação a curva (ii) apresenta os menores valores de energia.

Logo, a energia de 9.7 meV da barreira (obtida tomando em consideração os menores valores de energia para cada d_{Mn-Mn} na figura 6.22) é próxima da energia térmica 9.5 meV correspondente à temperatura onde se observa experimentalmente a distância de ligação do Mn_2 [122, 123]. Nesta situação, a barreira de energia para o sistema com $d_{Mn-Mn} = 2.6 \text{ \AA}$ é eventualmente suplantada pelas flutuações térmicas, não sendo verificada experimentalmente a distância de ligação de 2.6 \AA para o Mn_2^{FM} , correspondente ao mínimo local de energia. Para a eventual verificação experimental do mínimo local de energia em torno de 2.6 \AA , propomos que sejam realizados experimentos em condições de temperatura inferiores aos 110 K, e em uma taxa de resfriamento adequada.

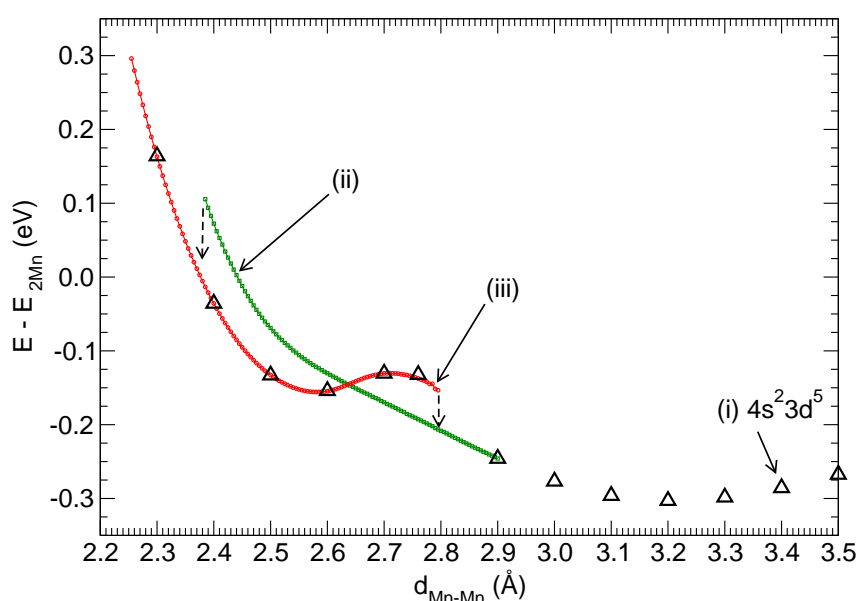


Figura 6.22: Energia versus distância de ligação do Mn_2^{FM} . A energia é tomada como diferença com o estado fundamental. São apresentadas as curvas para os processo (i), (ii) e (iii) (veja o texto).

A literatura da área também reporta a obtenção experimental do dímero de Mn ionizado (Mn_2^+) [121, 124]. Nós obtivemos o Mn_2^+ no estado FM com a distância de ligação de equilíbrio de 2.99 \AA . Já para o acoplamento AF, obtivemos 2.69 \AA . Estes valores estão em acordo com a literatura da área [121, 124, 125]. Para ambas as configurações, temos uma distância de ligação de equilíbrio menor para o Mn_2^+ , quando comparado ao dímero neutro, sendo 6, 8% menor para a FM e 14, 1% menor para a AF. No caso neutro as distâncias de ligação do equilíbrio mudam de apenas 2, 5% entre as duas configurações. Já para o Mn_2^+ , as distâncias de separação Mn–Mn se alteram mais de 10% entre as duas configurações. Energeticamente, o Mn_2^+ apresenta uma diferença de energia maior entre as duas fases, quando comparado ao Mn_2 neutro. Para a separação d_{Mn-Mn} de equilíbrio, as duas configurações magnéticas diferem em energia de

aproximadamente 489 meV para o Mn_2^+ e 25 meV para o Mn_2 neutro.

Na figura 6.23 apresentamos as curvas de energia *versus* distância de ligação Mn–Mn do Mn_2^+ nas configurações FM e AF. Notamos que a configuração FM do Mn_2^+ não apresenta os dois mínimos em energia vistos no caso neutro.

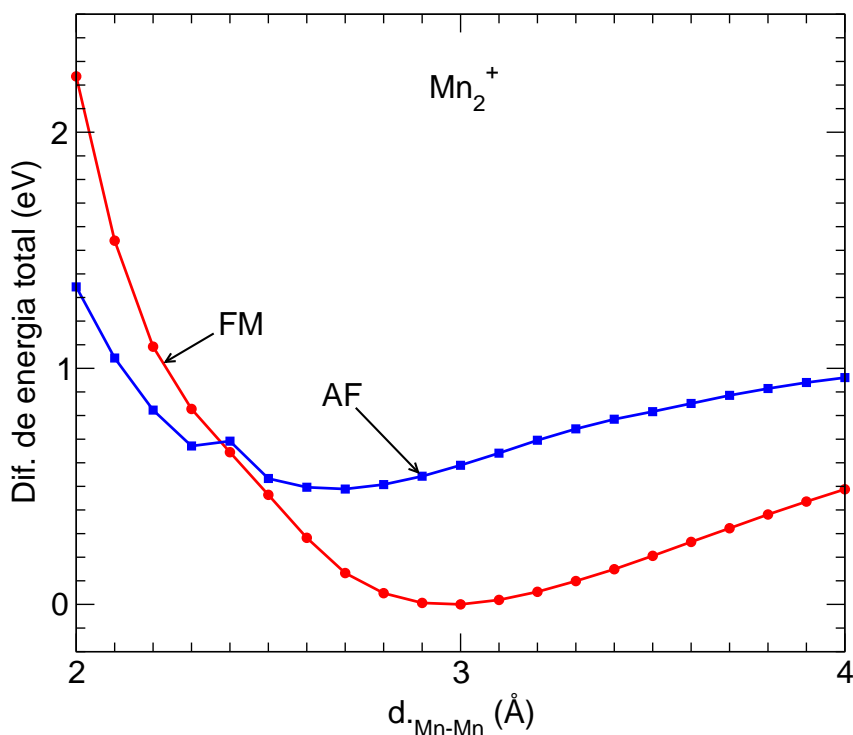


Figura 6.23: Energia versus distância de ligação do Mn_2^+ nas configurações ferromagnética (FM) e anti-ferromagnética (AF). A energia é tomada como diferença com o estado fundamental.

6.4.3 Mn_2 Adsorvido na nanofita *zigzag*

Passamos agora a expor os resultados obtidos considerando dímeros de Mn adsorvidos sobre a borda de nanofitas de grafeno com bordas em formato *zigzag*. Conforme já visto anteriormente, as nanofitas de grafeno *zigzag* apresentam estados de borda π/π^* que originam as configurações antiferromagnética (ferro–A) e ferromagnética (ferro–F) entre os estados de borda da nanofita, sendo o estado ferro–A semicondutor (mais estável) e o ferro–F metálico [19, 20]. Entretanto, quando adsorvemos os dímeros de Mn nas nanofitas, haverá interação entre os dímeros e a fita e uma possível variação nas propriedades magnéticas das nanofitas de carbono e dos dímeros de Mn.

É nossa intenção estudar a existência ou não da biestabilidade do Mn_2 adsorvido nas nanofitas de carbono (Mn_2/GNR), e assim analisamos o possível emprego destes sistemas como

nanomemórias. Nossos resultados mostram que os estados do Mn_2 adsorvido não são afetados pela polarização da nanofita de carbono *zigzag*, ferro-F ou ferro-A, propiciando assim um substrato que garanta a manutenção do estado do dímero, FM ou AF.

Os resultados foram obtidos conforme descrito na seção de métodos. A energia de troca e correlação é obtida via aproximação do gradiente generalizada [68] e a ocupação de Fermi-Dirac com alargamento dado por 50 meV.

Inicialmente foram avaliadas configurações na borda das nanofitas ferro-F e ferro-A, com o dímero nos estados FM e AF em cada caso. Na figura 6.24 são apresentados detalhes das geometrias do Mn_2 , nos estados avaliados. As distâncias de ligação em cada configuração de *spin* podem ser distinguidas pelos parenteses e cores, *i.e.* FM(AF) sendo FM em vermelho e AF em azul. Assim como o Mn_2 isolado, sobre a nanofita (3,0) o Mn_2 tem a distância de ligação distinta para as configurações FM e AF. A distância de ligação do Mn_2^{FM} é maior, comparado ao Mn_2^{AF} . Observamos ainda que as distâncias de ligação Mn-C são simétricas para o Mn_2^{FM} , mas não para o Mn_2^{AF} . Em todos os casos, o átomo de Mn apresenta coordenação três com os carbonos da nanofita, enquanto que os átomos de carbono da borda da nanofita, que formam ligação com um Mn, apresentam coordenação quatro.

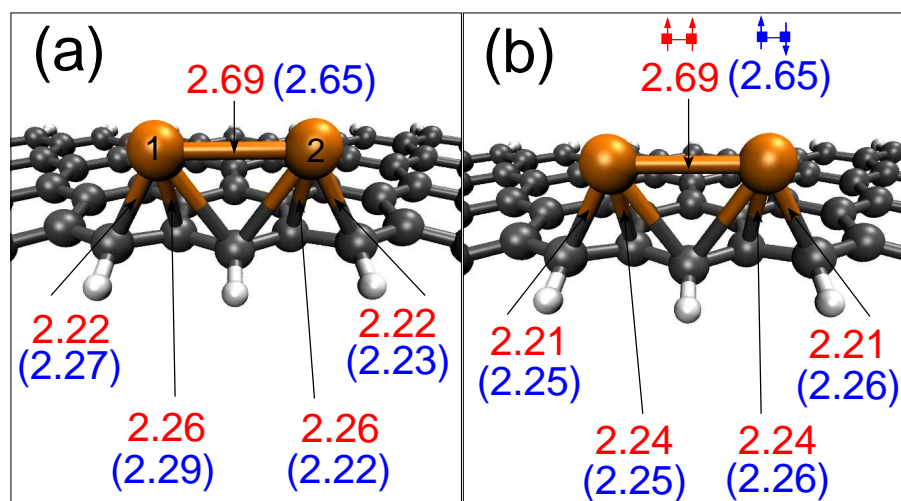


Figura 6.24: Geometrias de equilíbrio para o Mn_2 adsorvido sobre sítios bE , de uma nanofita *zigzag* (3,0) com polarização de *spin* nas bordas (a) ferro-A e (b) ferro-F. Em vermelho (azul) estão indicadas as distâncias de ligação em Å, para as configurações de *spin* FM(AF) do Mn_2 , respectivamente.

Nós obtivemos as energias de adsorção (E^{ads}) levando em conta a polarização do substrato onde o dímero foi adsorvido, por meio da equação:

$$E^{ads} = E[\text{GNR}^\sigma] + n \times E[\text{Mn}] - E[\text{Mn}_n/\text{GNR}^\sigma], \quad (6.4)$$

onde $E[\text{Mn}_n/\text{GNR}^\sigma]$ representa a energia total do sistema composto pela nanofita de grafeno (na configuração σ) com o átomo de Mn adsorvido. $E[\text{GNR}^\sigma]$ representa a energia da nanofita de carbono na configuração σ , onde σ denota o estado da nanofita de carbono (ferromagnética (ferro-F) ou antiferromagnético (ferro-A)). Ainda, $E[\text{Mn}]$ representa a energia total de um átomo de Mn isolado na configuração $3d^5, 4s^2$. Finalmente, n indica o número de átomos de Mn adsorvidos, que no caso são 2. Obtemos a energia de adsorção de dois átomos de Mn que formam um dímero em cada substrato (nanofita ferro-F e ferro-A), tomando como referência o substrato onde os Mn foram adsorvidos (nanofita ferro-A ou ferro-F). Assim obtemos em qual configuração do substrato cada dímero liga-se com mais intensidade. Os resultados das energias de adsorção são mostrados na tabela 6.5.

Tabela 6.5: Energia de adsorção E^{ads} e distância de ligação Mn-Mn no equilíbrio dos sistemas $\text{Mn}_2/\text{nanofitas}$.

Config.	E^{ads}/Mn (eV)	$d_{\text{Mn-Mn}}$ (Å)
$\text{Mn}_2^{\text{AF}}/\text{ferro-A}$	1.03	2.650
$\text{Mn}_2^{\text{FM}}/\text{ferro-A}$	0.95	2.693
$\text{Mn}_2^{\text{FM}}/\text{ferro-F}$	1.01	2.686
$\text{Mn}_2^{\text{AF}}/\text{ferro-F}$	1.08	2.650

A configuração antiferromagnética é mais favorável para dímeros na nanofita ferro-A. ($\text{Mn}_2^{\text{AF}}/\text{ferro-A}$), $E_1^{ads} = 1.03$ eV/Mn. Da mesma forma, na nanofita ferro-F, o Mn_2 com a configuração antiferromagnética ($\text{Mn}_2^{\text{AF}}/\text{ferro-F}$) é favorável energeticamente $E_1^{ads} = 1.08$ eV/átomo, se comparado a adsorção do Mn_2^{FM} na ferro-F.

Assim verificamos que a energia de adsorção, por átomo de Mn, dos dímeros, é maior (está mais ligado) se comparado a energia de adsorção do Mn atômico em uma nanofita com as mesmas dimensões, na posição *TopSubE*, onde verificamos $E_{ads} = 0.62$ e 0.56 para as nanofitas ferro-F e ferro-A, respectivamente.

O comprimento de ligação entre os átomos de Mn do dímero em equilíbrio é menor para a configuração AF e maior para a FM, como visto na tabela 6.5. Ainda de acordo com a tabela 6.5, o cálculo dos valores de E^{ads} mostra que o dímero de Mn está mais ligado sobre as nanofitas ferro-F, em comparação as ferro-A, e para cada polarização da nanofita, o dímero AF apresenta-se mais ligado a nanofita, em comparação ao dímero FM.

Tendo obtido as E^{ads} partindo de 2 átomos de Mn isolados, temos uma contribuição

para as E^{ads} devido a formação do dímero nas *GNRs*. Da figura 6.18 obtemos para o dímero isolado $E_{Mn_2}^{formação} = E_{Mn_2}^{\beta} - 2 \times E_{Mn_{atômico}}$ obtendo a energia de formação -0.3 e -0.27 eV para o Mn_2^{FM} e o Mn_2^{AF} , respectivamente. Sabendo que o dímero adsorvido sobre as nanofitas está contraído $\sim 16\%$ em relação ao comprimento de ligação de equilíbrio do dímero livre, temos uma contribuição nas energias de formação que é devida a esta contração do dímero, no caso adsorvido. Tomando as energias do dímero isolado, na distância de ligação de equilíbrio e a energia para a distância de ligação 2.65 e 2.69 (iguais as obtidas para o dímero AF e FM adsorvido, respectivamente) e tomarmos a diferença entre elas, obtemos 0.17 eV para os dois estados. Logo, sobre as nanofitas, temos uma energia de formação de -0.13 e -0.10 eV para o dímero Mn_2^{FM} e o Mn_2^{AF} , respectivamente.

Realizamos deslocamentos da distância de ligação Mn–Mn do dímero sobre as nanofitas avaliadas. A variação da distância Mn–Mn foi tomada conforme esboçado na figura 6.25. Na figura 6.26 apresentamos as curvas de diferença em energia total das configurações Mn_2 /nanofitas, como função da distância de ligação Mn–Mn. Como já visto, nas nanofitas de carbono os dímeros de Mn estão comprimidos em aproximadamente 0.5 Å em comparação com a distância de ligação no equilíbrio dos dímeros isolados, ~ 3.2 Å. Para o Mn_2 adsorvido sobre a fita ferro–A, temos as configurações Mn_2^{FM} /ferro–A e Mn_2^{AF} /ferro–A. Podemos ver as curvas de diferença de energia total *versus* distância Mn–Mn para estas configurações nas figuras 6.26(b) e 6.26(d), respectivamente. Nestes gráficos notamos que não ocorre o cruzamento entre as linhas energéticas dos casos Mn_2^{FM} e Mn_2^{AF} para os comprimentos de ligação Mn–Mn dentro do intervalo de 2.5–2.8 Å, restando a configuração Mn_2^{AF} /ferro–A como a estrutura mais estável na faixa de separação Mn–Mn avaliada. Assim, adsorvido sobre a nanofita na configuração ferro–A, o Mn_2^{AF} apresenta a menor energia total, comparado com o estado Mn_2^{FM} . No equilíbrio, foi obtido d_{Mn-Mn} de 2.69 Å e 2.65 Å para as configurações FM e AF. Adsorvido sobre a fita ferro–F, o Mn_2^{AF} (figura 6.26(c)) é mais estável que o Mn_2^{FM} (figura 6.26(a)). Como verificado no caso das fitas ferro–A, a estrutura com o Mn_2^{AF} é mais estável.

Ainda na figura 6.26, notamos que as duas configurações de menor energia [figuras 6.26(c) e (d)] apresentam o Mn_2 na configuração AF, sendo entre estas duas, a que apresenta a nanofita com polarização ferro–A a de menor energia, seguida pela ferro–F. Na seqüência de crescimento em energia, temos as configurações com o Mn_2 na configuração FM [figuras 6.26(a) e (d)]. Aqui também verificamos que quando o Mn_2^{FM} é adsorvido sobre as nanofitas, a configuração com a nanofita ferro–A é de mais baixa energia total, comparada com a ferro–F. Em particular, a estrutura Mn_2^{AF} /ferro–F [figuras 6.26(d)] é mais estável que a Mn_2^{FM} /ferro–A [figuras 6.26(c)]. Assim, verificamos que a configuração do dímero de Mn (se FM ou AF) determina o balanço

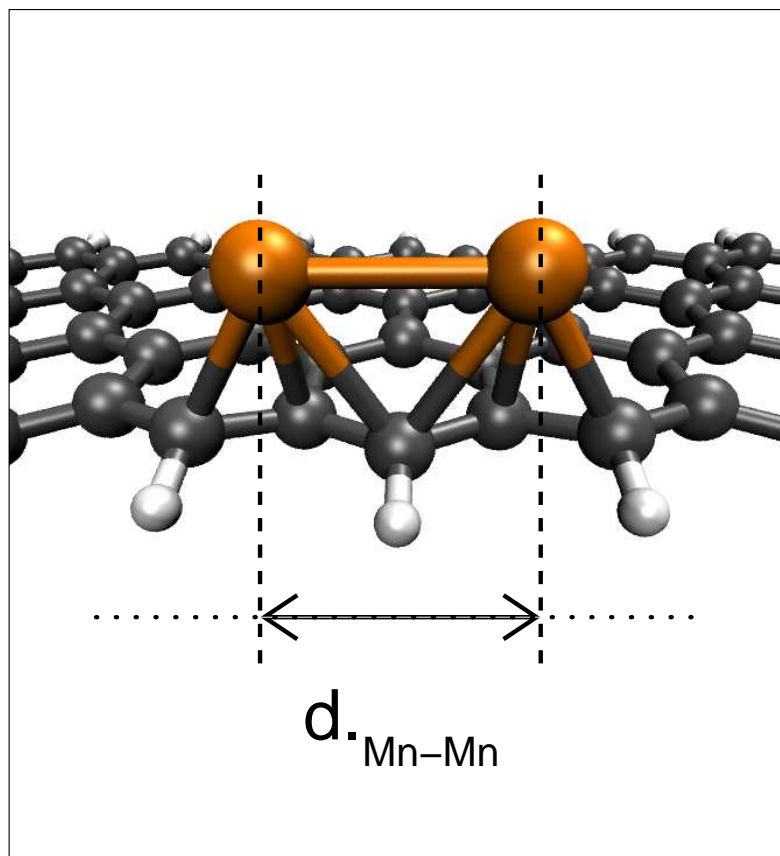


Figura 6.25: Diagrama representativo do deslocamento da distância de ligação Mn-Mn do dímero sobre as nanofitas zigzags avaliadas.

energético das estruturas formadas quando adsorvido sobre a nanofita polarizada, se sobrepondo às diferenças de energia das configurações da nanofita (se ferro-F ou ferro-A). Obtemos assim as configurações do sistema $\text{Mn}_2^{\text{AF}}/\text{nanofita}$ como as mais estáveis, seguidas pela $\text{Mn}_2^{\text{FM}}/\text{nanofita}$. Entre as estruturas com uma mesma polarização do Mn_2 , a polarização ferro-F ou ferro-A da nanofita determina a estrutura mais estável entre essas. Nós também realizamos cálculos com o Mn_2^+ em todas as configurações de polarização, *i.e.*, Mn_2^+ com acoplamento AF e FM sobre as nanofitas com polarização ferro-F e ferro-A. Através desta avaliação obtemos que a ordem de estabilidade das configurações avaliadas não se altera para o Mn_2^+ , comparado ao obtido para o Mn_2 neutro.

A densidade de *spin* sobre as nanofitas de carbono são mantidas, após a adsorção do Mn_2 sobre estas, tanto para as nanofitas com polarização ferro-A ($\text{Mn}_2^{\text{AF}}/\text{ferro-A}$ e $\text{Mn}_2^{\text{FM}}/\text{ferro-A}$), quanto para as nanofitas ferro-F ($\text{Mn}_2^{\text{FM}}/\text{ferro-F}$ e $\text{Mn}_2^{\text{AF}}/\text{ferro-F}$), conforme podemos ver nas figuras 6.27(d), 6.27(b), 6.27(a), e 6.27(c), respectivamente. Nestes casos existe uma perturbação local, dos estados de borda próximo ao sítio de adsorção do dímero de Mn. Por outro lado, os

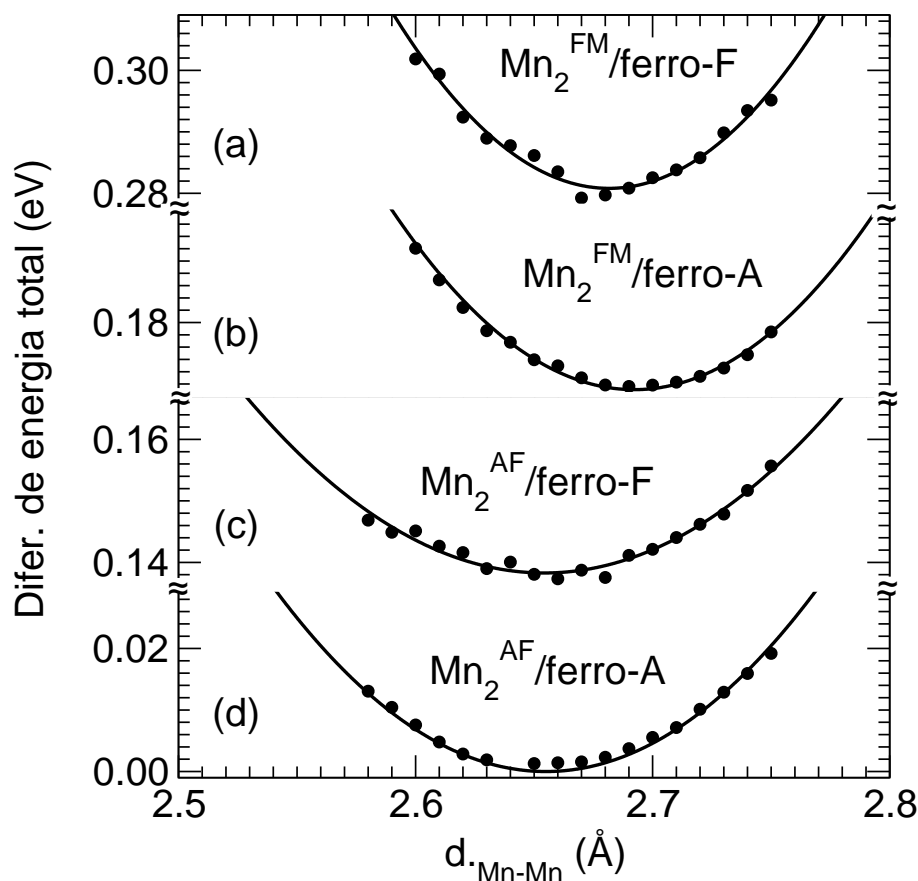


Figura 6.26: Energia total do Mn_2 adsorvido na fita zigzag, com relação á variações na distância de ligação Mn-Mn do Mn_2 . As energias são tomadas como diferença com o estado fundamental no equilíbrio. São mostradas as configurações (a) $Mn_2^{FM}/ferro-F$, (b) $Mn_2^{FM}/ferro-A$, (c) $Mn_2^{AF}/ferro-F$ e (d) $Mn_2^{AF}/ferro-A$.

estados de borda, localizados na borda oposta da nanofita, onde não foi adsorvido o dímero de Mn, são mantidos de modo semelhante a nanofita não adsorvida.

A figura 6.28 apresenta a densidade de *spin* $\sigma(\vec{r})$ para uma nanofita (3,0), onde podemos observar a polarização de bordas ferro-A. Na supercélula utilizada, a polarização ferro-A da nanofita é invertida na posição onde está adsorvido o Mn_2^{AF} e também na fronteira da caixa de simulação. A existência deste estado está ligado a largura da nanofita na qual o Mn_2^{AF} é adsorvido. No limite de nanofitas muito largas, a borda oposta ao dímero adsorvido deve apresentar polarização homogênea, pois a interação entre as bordas e entre o dímero e a borda oposta perdem intensidade. Uma outra possibilidade é que, para nanofitas largas, ainda tenhamos a inversão da polarização na borda onde o dímero é adsorvido, com uma polarização uniforme na borda oposta. Um teste com a nanofita (5,0) nos mostrou o mesmo efeito de polarização obtido na nanofita (3,0). Entretanto, o estudo deste estado de polarização, para fitas mais largas,

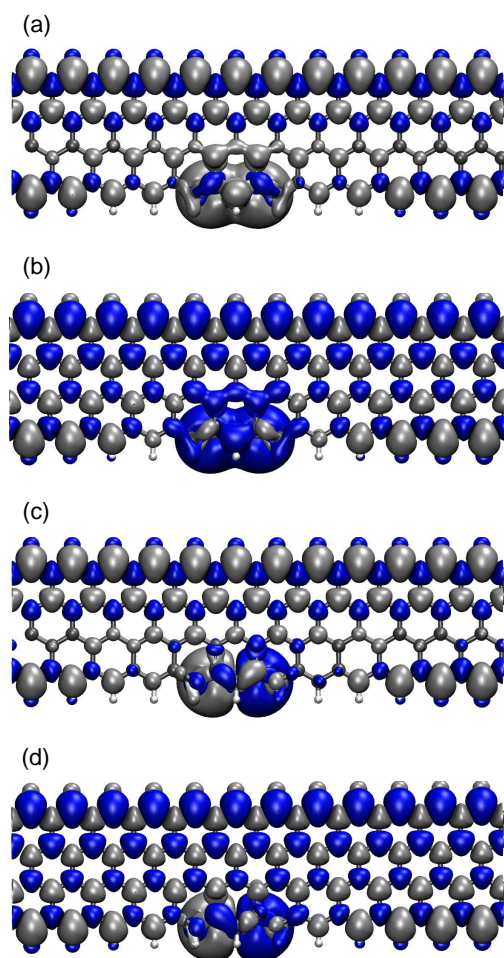


Figura 6.27: Gráficos de densidade de spin $\sigma(\vec{r})$ para as configurações $Mn_2/nanofita (3,0)$; (a) $Mn_2^{FM}/ferro-F$, (b) $Mn_2^{FM}/ferro-A$, (c) $Mn_2^{AF}/ferro-F$ e (d) $Mn_2^{AF}/ferro-A$. Estão representadas iso-superfícies de $0.0005 \text{ elétrons}/\text{boh}^3$, sendo valores positivos em cinza e negativos em azul.

extrapola os objetivos do presente trabalho.

As figuras 6.29(a) e 6.29(d) apresentam as estruturas de bandas para as nanofitas de grafeno não dopadas, com polarização ferro-A e ferro-F entre as bordas, respectivamente. A nanofita ferro-A é obtida como semicondutora, enquanto a nanofita com polarização ferro-F apresenta característica metálica, o que está em concordância com a literatura [19, 20, 35, 106]. Após a adsorção do dímero de Mn sobre as nanofitas ferro-A, a característica semicondutora da nanofita não dopada é mantida, como pode ser visto para o sistema $Mn_2^{AF}/ferro-A$, figura 6.29(b), e para o $Mn_2^{FM}/ferro-A$, figura 6.29(c). O *gap* de energia de ambos os sistemas fica próximo de 0.6 eV, com a presença de um nível $spin^\downarrow$ abaixo do nível de Fermi, entre -0.1 e -0.2 eV. Este nível de $spin^\downarrow$ está localizado nos átomos de carbono da borda da nanofita que

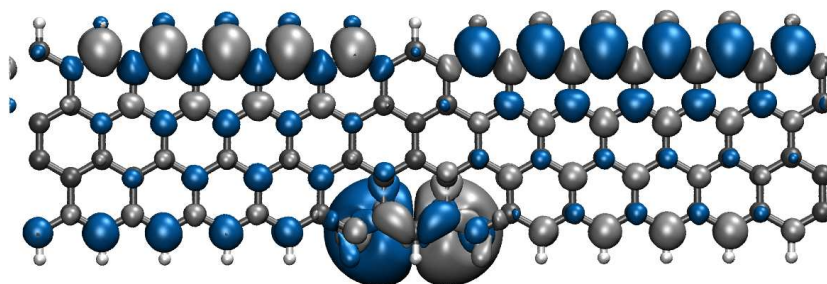


Figura 6.28: Gráfico de densidade de spin $\sigma(\vec{r})$ para a nanofita (3,0) com o Mn_2^{AF} adsorvido. Estão representadas isosuperfícies de 0.0005 elétrons/bohr³, sendo valores positivos em cinza e negativos em azul.

se ligam aos átomos de Mn.

As estruturas de bandas das configurações $Mn_2^{AF}/\text{ferro-F}$ e $Mn_2^{FM}/\text{ferro-F}$ são mostradas na figura 6.29(e) e 6.29(f), respectivamente. Em ambos os casos, a dispersão quase linear dos níveis que cruzam o nível de Férmis na figura 6.29(d) é bastante alterada. Para o caso da $Mn_2^{AF}/\text{ferro-A}$, o nível[↑] cruza o nível de Férmis próximo ao ponto M da zona de Brillouin, enquanto o nível[↓] encontra-se a cima do nível de Férmis. Isto leva a um sistema semi-metálico com polarização de *spin* dos portadores de carga a baixa temperatura. Já para o caso $Mn_2^{FM}/\text{ferro-F}$, o nível[↓] praticamente *toca* o nível de Férmis em M, enquanto o nível[↑] continua cruzando o nível de Férmis. As estruturas eletrônicas dos sistemas $Mn_2^{AF}/\text{ferro-A}$, figura 6.29(b) e $Mn_2^{FM}/\text{ferro-F}$, figura 6.29(e), sugerem que o processo de leitura da informação armazenada como polarização do sistema pode ser feito pela medida da corrente eletrônica através da nanofita de grafeno.

Esta leitura eletrônica ocorreria para o caso de um processo de leitura/escrita que altere o estado do conjunto Mn_2/GNR *i.e.* $Mn_2^{AF}/\text{ferro-A} \leftrightarrow Mn_2^{FM}/\text{ferro-F}$. No caso de um processo de leitura/escrita que altere apenas o estado do dímero de Mn, isto pode ocorrer sobre uma nanofita ferro-A; $Mn_2^{AF}/\text{ferro-A} \leftrightarrow Mn_2^{FM}/\text{ferro-A}$, figuras 6.29(b) e 6.29(c)], ou tendo a nanofita ferro-F como substrato; $Mn_2^{AF}/\text{ferro-F} \leftrightarrow Mn_2^{FM}/\text{ferro-F}$, figuras 6.29(e) e 6.29(f).

A situação mais interessante se dá, com a possibilidade de leitura/escrita dos dois sistemas independentemente, *i.e.* da nanofita e do Mn_2 . Assim temos uma memória de lógica quatro e podemos ter um aumento na capacidade de armazenamento de dados advinda da redução do

bit de informação, obtido pelo uso do dímero de Mn, e um aumento adicional na capacidade devido ao uso da lógica de quatro estados, substituindo assim a lógica binária.

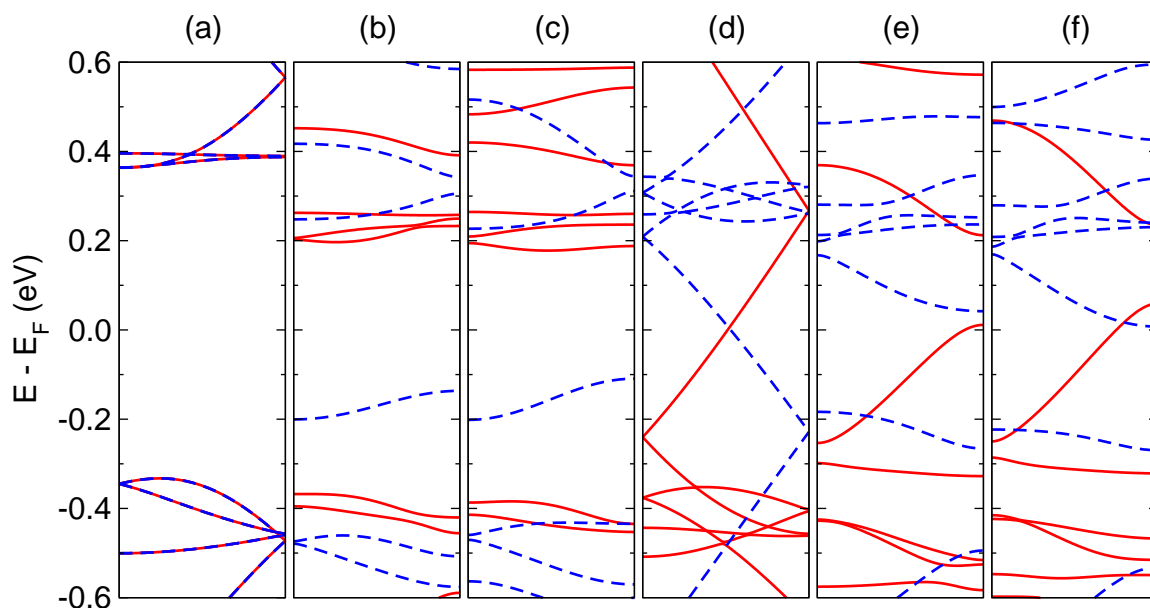


Figura 6.29: Bandas de energia para as nanofitas de carbono (3,0) não dopadas (a) com polarização ferro-A e (d) com polarização ferro-F. E para as nanofitas dopadas com Mn_2 (b) Mn_2^{AF} /ferro-A, (c) Mn_2^{FM} /ferro-A, (e) Mn_2^{AF} /ferro-F e (f) Mn_2^{FM} /ferro-F. As bandas em vermelho (linha contínua) representam estados de $spin^\uparrow$ e as bandas em azul (linha tracejada) representam estados de $spin^\downarrow$.

A realização experimental dos sistemas aqui propostos esbarra em muitas dificuldades e desafios. Entre estas dificuldades estão: (i) o controle da estrutura atômica da borda das nanofitas de grafeno; (ii) o controle da concentração dos dímeros de Mn ao longo das nanofitas, e (iii) a dificuldade de escrita/leitura da informação no sistema Mn_2 /nanofita. Este último desafio não é uma particularidade deste sistema, trata-se de uma limitação inerente ao processo de escrita magnética. O processo de escrita de informação não volátil, feito magneticamente em um dispositivo como um disco rígido, possui uma auto limitação devido a ação do elevado campo magnético necessário para escrever informação em um domínio diminuto [126]. Em alguns dos processos atuais, a escrita magnética trabalham no limite imposto por esta barreira. No nosso caso o dímero representa o menor domínio possível para a armazenagem de informação, onde um processo de escrita de informação neste sistema constitui-se em um grande desafio. Assim, o problema de escrita/leitura em um dímero de Mn adsorvido sobre uma nanofita de grafeno é um problema geral, que diz respeito a todo processo de escrita magnética e que extrapola este trabalho.

Realizamos ainda cálculos considerando diferentes coberturas de Mn_2 sobre as nanofitas

de grafeno. Para tal, adotamos a configuração com a menor energia total; $\text{Mn}_2^{\text{AF}}/\text{ferro-A}$. Mantendo um dímero de Mn adsorvido por célula unitária da nanofita (3,0), aumentamos o comprimento da nanofita na direção periódica z . Com isto, obtivemos uma maior separação entre os dímeros de Mn, e assim, diferentes concentrações de Mn sobre a nanofita. Para uma pequena distância z uma maior concentração de Mn e já para uma distância z maior, temos uma concentração menor de Mn sobre a nanofita de carbono. A menor distância z de separação $\text{Mn}_2\text{-Mn}_2$ utilizada foi de 12.48 Å, seguidas pelas nanofitas com $z = 17.47$ Å, $z = 22.46$ Å, $z = 29.95$ Å, indo até $z = 32.44$ Å.

Na figura 6.30 podemos ver representada a nanofita com $z = 12.48$ Å e a nanofita com $z = 32.44$ Å. A linha pontilhada entre elas indica a existência das demais fitas de z intermediário. Na figura 6.31 apresentamos as energias de adsorção por Mn do dímero de Mn sobre estas nanofitas de carbono $\text{Mn}_2^{\text{AF}}/\text{ferro-A}$. Podemos notar que existem três regiões distintas na curva: o menor valor de z apresenta o dímero de Mn menos ligado à nanofita. Depois, com o aumento da separação periódica entre os dímeros, temos uma redução da interação entre os dímeros e ocorre um aumento da energia de adsorção do dímero com a nanofita, com uma estabilização em aproximadamente 1.03 eV/Mn. Em $z = 32.44$ Å temos um valor da E^{ads} de aproximadamente 1.02 eV/Mn. Na figura 6.32 apresentamos as contribuições parciais dos termos de energia cinética ($k.$) e da energia de troca e correlação ($x.-c.$), para a energia de adsorção do dímero de Mn vista na figura 6.31. Podemos interpretar a elevação na E^{ads} ocorrida para pequeno z , como devida ao aumento da contribuição da energia cinética para a E^{ads} . É interessante notar que, a partir da figura 6.32, que a aparente constância de E^{ads} versus z ocorre devido a mudanças opostas na energia cinética e de troca e correlação que praticamente se cancelam. Para $z > 30$ Å, há uma diminuição da E^{ads} . Esta diminuição de E^{ads} para nanofitas de grande z , é devida ao aumento da contribuição do termo de energia cinética e troca e correlação da energia de adsorção do Mn_2 . Uma análise dos diagramas de densidade de *spin* $\sigma(\vec{r})$ para todos os valores de z expostos na figura 6.31, mostram que em todos os casos, o sistema $\text{Mn}_2/\text{nanofita}$ permanece com a polarização de *spin* $\text{Mn}_2^{\text{AF}}/\text{ferro-A}$. Assim, a supressão ou surgimento de estados de polarização de *spin* como possível origem das variações obtidas na energia de adsorção em função da distância de separação entre os dímeros de Mn, pode ser descartada.

O estudo de diferentes concentrações de Mn_2 sobre as nanofitas de carbono torna-se interessante à medida em que trabalhos experimentais venham a confirmar a existência de uma concentração ótima para o dopante sobre as nanoestruturas de grafeno. Neste sentido, recentemente foi realizado um trabalho experimental, sobre o processo de dopagem e espalhamento eletrônico por metais de transição adsorvidos sobre folhas de grafeno [127]. Neste estudo, os

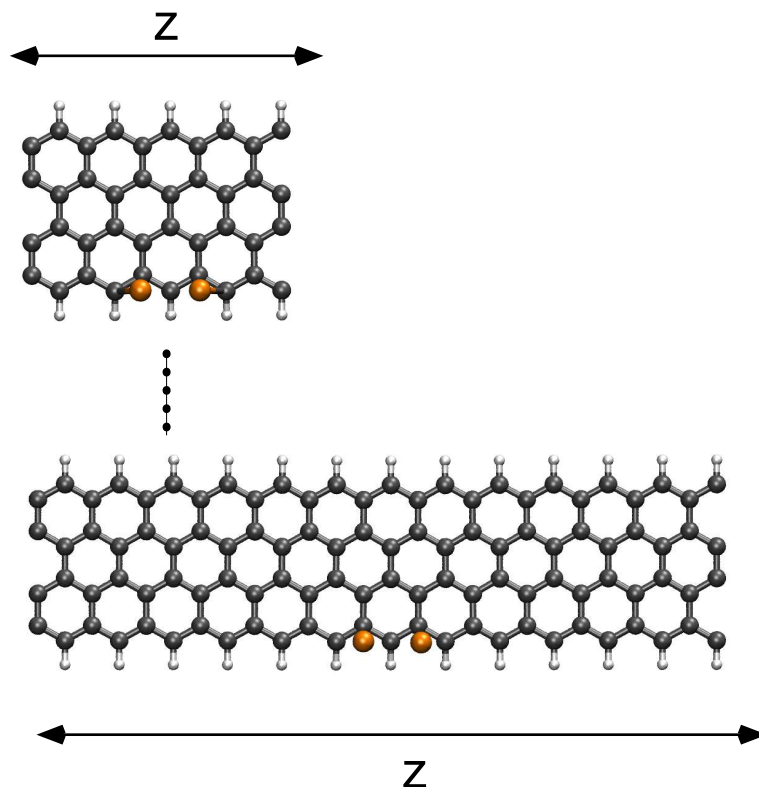


Figura 6.30: Geometrias das nanofitas com separação Mn_2-Mn_2 de $z = 12.48 \text{ \AA}$ acima e $z = 32.44 \text{ \AA}$ abaixo. A linha pontilhada indica a existência das nanofitas de z intermediário.

autores reportam a formação de aglomerados do metal de transição dopante sobre a superfície de grafeno. É particularmente interessante notar que as concentrações de metal sobre o grafeno, estudadas pelos autores, são da ordem das concentrações por nós avaliadas neste trabalho.

6.4.4 Mn_2 adsorvido na nanofita *armchair*

Apresentaremos agora os resultados obtidos para o Mn_2 adsorvido sobre a borda de nanofitas de grafeno, cujas bordas têm formato *armchair*. De maneira oposta às nanofitas *zigzag*, as nanofitas *armchair* não possuem polarização de *spin* e assim podemos avaliar as características de um substrato não polarizado para a adsorção do dímero de Mn. Nossos resultados mostram que os dois estados do Mn_2 (AF/FM) adsorvido é mantida, quando o dímero está adsorvido sobre a nanofita de bordas *armchair*.

Como visto anteriormente, o átomo de Mn apresenta maior estabilidade quando está adsorvido sobre a borda de uma nanofita *armchair*. Logo, é pertinente supor que o dímero de Mn também encontre seu sítio de maior estabilidade junto a borda da nanofita *armchair*. Assim, nós avaliamos geometrias para o dímero de Mn adsorvido em sítios junto a borda da nanofita

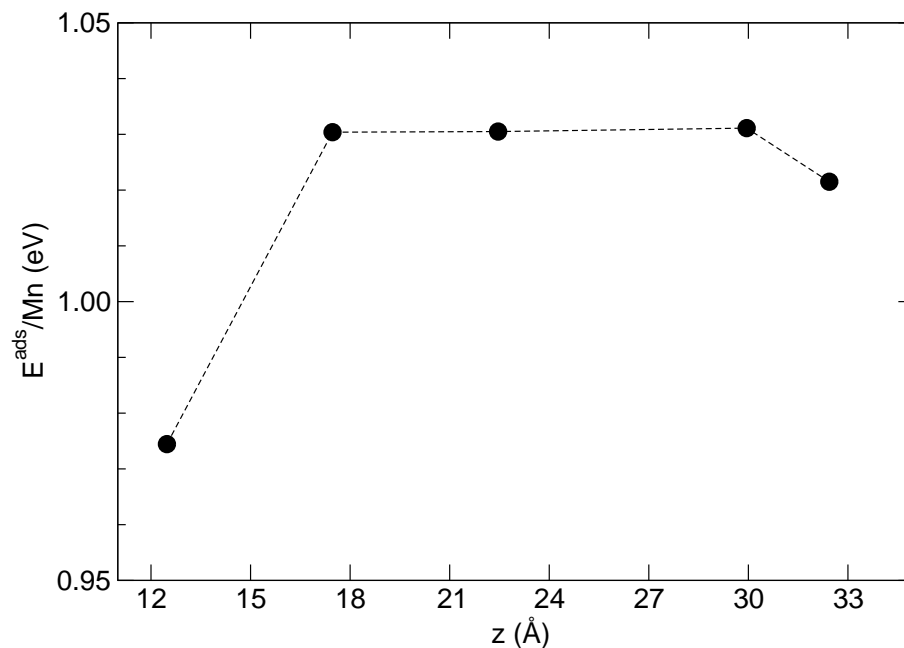


Figura 6.31: Energia de adsorção (E^{ads}/Mn) do dímero de Mn adsorvido na nanofita carbono (3,0) Mn_2^{AF} /ferro-A, em função da distância de separação Mn_2-Mn_2 (z) em Å. A linha tracejada serve de guia aos olhos.

armchair. A diferença de energia entre as nanofitas com o Mn_2^{FM} e o Mn_2^{AF} adsorvidos, foi de apenas $\simeq 14$ meV. Assim, temos os dois estados *quase* degenerados em energia.

A figura 6.33 apresenta a geometria de equilíbrio para o dímero de Mn adsorvido na borda da nanofita de carbono *armchair*, com o eixo de simetria do Mn_2 transversal à borda da nanofita. Dados geométricos de ambas configurações de *spin* do dímero FM(AF) são mostrados na figura. Assim como com o dímero de Mn isolado, o dímero adsorvido sobre a nanofita *armchair* altera a distância interatômica Mn-Mn quando em diferentes configurações de *spin* (FM ou AF). Sobre a nanofita *armchair*, na configuração de equilíbrio do dímero FM, temos uma distância Mn-Mn de 2.57 Å, enquanto que na configuração AF, obtemos 2.59 Å de separação. Assim, sobre a nanofita *armchair*, o Mn_2^{AF} apresenta a maior distância de separação entre os átomos de Mn, contrariamente ao verificado para o dímero sobre a nanofita *zigzag* e para o dímero de Mn isolado, onde a configuração Mn_2^{FM} foi obtida como a de maior distância interatômica. Verificamos que o átomo de Mn, que está adsorvido sobre o centro do hexágono da folha do grafeno na borda da nanofita, apresenta valores de distância de ligação Mn-C quase iguais para as configurações FM(AF), como visto na figura 6.33. Já o átomo de Mn mais ao centro da nanofita apresenta maiores diferenças nos comprimentos de ligação Mn-C entre as duas configurações de *spin*.

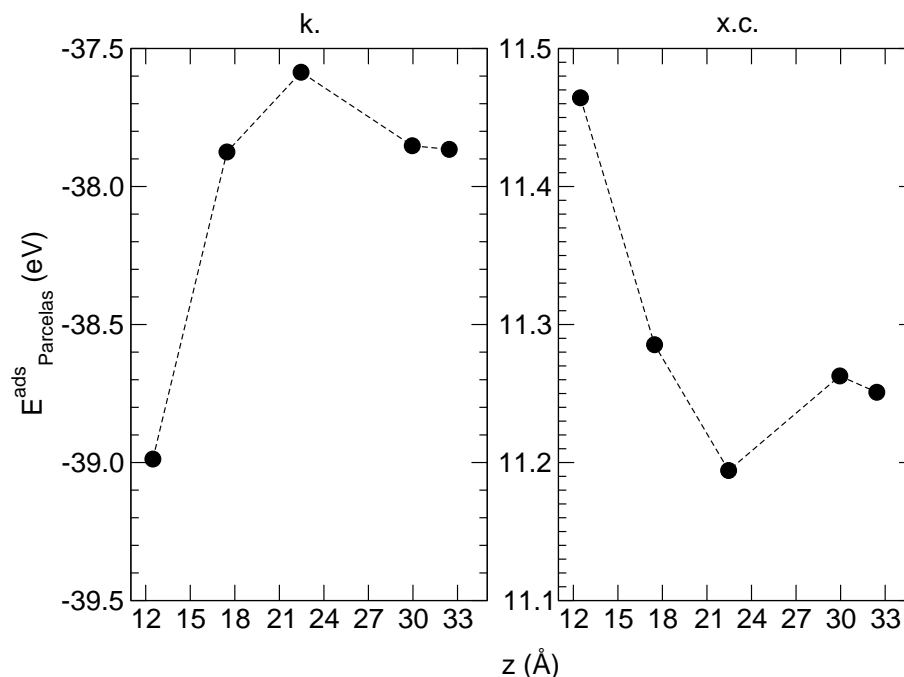


Figura 6.32: Parcelas da energia cinética (*k.*) e da energia de troca e correlação (*x.-c.*), da energia de adsorção (E^{ads}/Mn_2) do dímero de Mn adsorvido na nanofita grafeno (3,0) na configuração Mn_2^{AF} /ferro-A, em função da distância de separação periódica Mn_2-Mn_2 (z) em Å. A linha tracejada serve de guia aos olhos.

Na tabela 6.6 apresentamos as distâncias de ligação Mn–Mn para os casos Mn_2^{AF} e Mn_2^{FM} tanto para o dímero isolado quanto para os casos em que estão adsorvidos sobre as nanofitas *zigzag*/ferro-A e *armchair*. Na tabela 6.6 observamos que quando o Mn_2 está adsorvido

Tabela 6.6: Distância de ligação para o Mn_2^{FM} e o Mn_2^{AF} isolado, e quando eles estão adsorvidos sobre a nanofita *zigzag*/ferro-A e a nanofita *armchair*.

Mn ₂	isolado		adsorvido			
			<i>zigzag</i> /ferro-A		<i>armchair</i>	
configuração	FM	AF	FM	AF	FM	AF
d. _{Mn–Mn}	3.210	3.129	2.693	2.650	2.577	2.589

sobre a nanofita *armchair*: (i) as distâncias de ligação Mn–Mn são menores que as obtidas na adsorção do Mn_2 sobre a nanofita *zigzag* e (ii) obtemos o Mn_2^{AF} com uma distância Mn–Mn maior (2.589 Å) que o Mn_2^{FM} (2.577 Å), resultado que está em oposição ao obtido para o dímero isolado, e também ao obtido para a adsorção do Mn_2 sobre a nanofita *zigzag*.

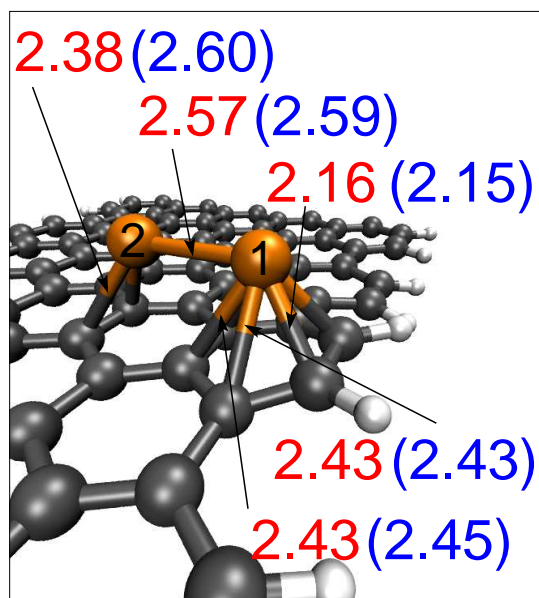


Figura 6.33: Geometria de equilíbrio para o Mn_2 adsorvido sobre uma nanofita *armchair* (8,1). Em vermelho (azul) estão indicadas as distâncias de ligação em Å, para as configurações de spin FM(AF) do Mn_2 .

A menor distância de ligação Mn–Mn, quando o dímero está sobre a nanofita *armchair*, se comparado à nanofita *zigzag*, é devido ao maior número de coordenação dos átomos de Mn. Como visto na figura 6.33, os átomos de Mn estão sobre hexágonos da nanofita e ficam seis vezes coordenados. Com isto temos uma maior transferência de carga $4s \rightarrow 3d$ internamente aos átomos de Mn assim como do dímero para a nanofita. Isto leva a um aumento do caráter covalente da ligação Mn–Mn quando o dímero está sobre a nanofita *armchair*. A ocupação eletrônica e o momento magnético atômico em cada átomo de Mn do dímero, em cada configuração e para nanofitas *armchair* e *zigzag*, estão apresentados na tabela 6.7. A inversão no maior comprimento de ligação Mn–Mn, do Mn_2^{FM} na nanofita *zigzag* para o Mn_2^{AF} na *armchair*, se explica de forma semelhante, ou seja, pela transferência de carga $4s \rightarrow 3d$ e $Mn_2 \rightarrow$ nanofita. Como já mencionado anteriormente (e também quando apresentados os resultados para o Mn_2^+), uma maior transferência de carga $Mn_2 \rightarrow$ nanofita irá intensificar o caráter covalente da ligação entre os átomos de Mn do dímero, reduzindo a distância de ligação Mn–Mn. Pela tabela 6.7 podemos observar que existe uma distribuição de carga nos átomos de Mn dos dímeros que é diferente para cada substrato (nanofita *armchair* ou *zigzag*), de tal forma que para a nanofita *armchair* a carga total ($4s$, $3d$) do Mn_2^{FM} é 12.54 e do Mn_2^{AF} é 12.57 elétrons. Já, para a nanofita *zigzag*, obtemos o Mn_2^{FM} com 12.48 e o Mn_2^{AF} com 12.46 elétrons. Logo, quando o Mn_2 está sobre a nanofita *armchair*, a maior transferência de carga do dímero FM para a nanofita

Tabela 6.7: Ocupação eletrônica e momento magnético atômico, em μ_B , para cada átomo de Mn do Mn_2^{FM} e do Mn_2^{AF} adsorvido sobre a nanofita armchair e sobre a nanofita zigzag/ferro-A. Os índices 1 e 2 para os átomos de Mn são descritos na figura 6.33 para a nanofita armchair e na figura 6.24 (a) para a nanofita zigzag.

<i>armchair</i>				
configuração	Mn_2^{FM}		Mn_2^{AF}	
ocupação	4s	3d	4s	3d
Mn1	0.835	5.426	0.849	5.390
Mn2	0.936	5.343	1.111	5.217
Total	1.771	10.769	1.960	10.607
magnetização	4s	3d	4s	3d
Mn1	0.215	3.922	0.383	3.952
Mn2	0.288	4.287	-0.491	-4.581
Total	0.503	8.209	-0.108	-0.629
<i>zigzag/ferro-A</i>				
configuração	Mn_2^{FM}		Mn_2^{AF}	
ocupação	4s	3d	4s	3d
Mn1	0.983	5.258	1.015	5.221
Mn2	0.983	5.260	0.961	5.265
Total	1.966	10.518	1.976	10.486
magnetização	4s	3d	4s	3d
Mn1	-0.283	-4.446	-0.441	-4.505
Mn2	-0.288	-4.446	0.409	4.399
Total	-0.566	-8.892	-0.032	-0.106

faz com que a ligação Mn–Mn seja mais intensa, reduzindo o comprimento de ligação quando comparado com dímero AF. Situação oposta acontece para o Mn_2 sobre a nanofita zigzag. Neste caso o dímero AF transfere mais carga para a nanofita (quando comparado ao dímero FM), proporcionando uma ligação mais intensa e reduzindo o comprimento de ligação Mn–Mn, comparativamente ao dímero FM.

As figuras 6.34(a) e 6.34(b) apresentam as distribuições de polarização de spin $\sigma(\vec{r})$

para o dímero de Mn adsorvido sobre a nanofita *armchair*, com o dímero nas configurações de FM e AF, respectivamente. Notamos que cada átomo de carbono ligado aos átomos de Mn do dímero apresenta uma polarização de *spin* que é oposta à polarização do átomo de Mn ao qual está ligado. Na configuração Mn_2^{FM} vista na figura 6.34(a), os dois átomos de Mn do dímero apresentam polarização spin^\uparrow (amarelo), os átomos de carbono, logo abaixo do Mn_2 , polarização predominante em spin^\downarrow (preto) e finalmente os átomos de carbono, que são vizinhos aos carbonos ligados aos Mn, polarização spin^\uparrow (amarelo). Já na configuração Mn_2^{AF} , na figura 6.34(b), os dois átomos de Mn do dímero apresentam polarizações opostas. O átomo de Mn mais próximo da borda possui polarização spin^\uparrow (amarelo) e o átomo de Mn mais ao centro da nanofita apresenta polarização spin^\downarrow (preto). Em cada caso, os átomos de carbono ligados aos átomos de Mn, apresentam polarização de *spin* oposta à polarização de cada um dos Mn no dímero. Exceto os átomos de carbono localizados entre os átomos do dímero AF, os quais possuem polarização spin^\downarrow (preto). Isto ocorre pois o átomo de Mn mais próximo da borda está bastante próximo a estes átomos de C, conforme visto na figura 6.33. Da mesma forma, os átomos de carbono no outro extremo do mesmo hexágono, mais ao centro da nanofita, acima do Mn spin^\downarrow (preto), apresentam polarização spin^\downarrow (preto). Como visto anteriormente, na configuração (Mn_2^{AF}) este átomo de Mn está mais afastado da nanofita quando comparado a configuração (Mn_2^{FM}) (figura 6.33). Por este motivo, encontra-se mais fracamente ligado a estes carbonos. Sendo assim, a polarização de *spin* sobre estes dois átomos é determinada pelos seus carbonos vizinhos, de polarização spin^\uparrow (amarelo), diretamente ligados ao Mn. Assim, temos uma competição entre a polarização de *spin* sobre os carbonos que são ligados aos átomos de Mn do dímero, e nos carbonos vizinhos a estes. A esta competição creditamos as diferenças na transferência de carga $\text{Mn}_2 \rightarrow \text{nanofita}$, que determinam o comprimento de ligação Mn–C obtidos em cada configuração, como visto na figura 6.33.

As figuras 6.35(b) e 6.35(c) apresentam as bandas de energia para as nanofitas *armchair* com Mn_2^{FM} e Mn_2^{AF} adsorvidos no sítio mais estável, respectivamente. O diagrama de bandas para a nanofita não dopada é mostrado na figura 6.35(a). Nestes diagramas vemos que, após a adsorção do dímero de Mn, o caráter semicondutor da nanofita não dopada dá origem ao caráter metálico para a dopagem com o Mn_2^{FM} e o Mn_2^{AF} . Notamos que no diagrama de bandas da configuração AF, a banda spin^\downarrow de energia, que cruza o nível de Fermi é mais localizada que no estado FM.

Para ambas as dopagens com o dímero de Mn (FM e AF), as bandas de energia com spin^\uparrow apresentam a mesma dispersão daquela obtida para o sistema não dopado, a menos de um deslocamento rígido em energia. Em ambos os casos, o dímero de Mn atua como um doador

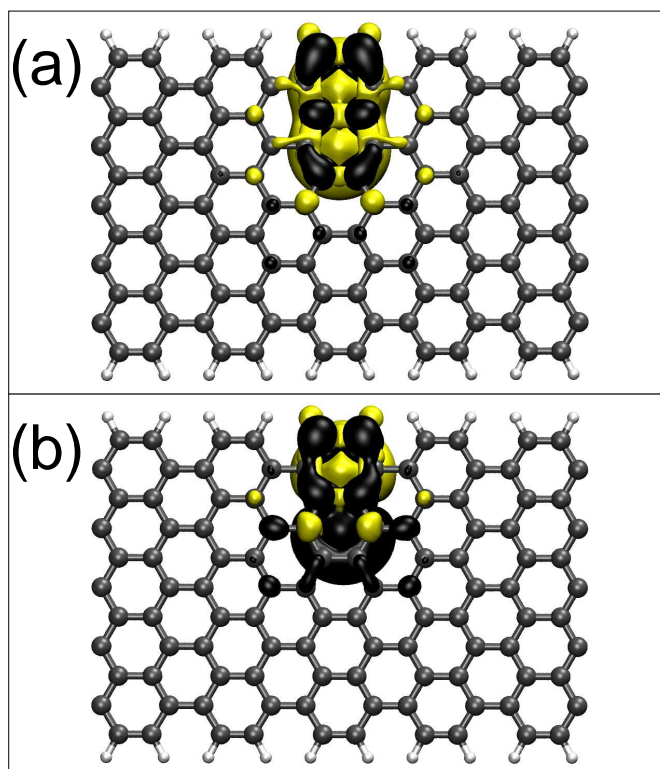


Figura 6.34: Gráficos de polarização de spin $\sigma(\vec{r})$ para nanofitas *armchair* com Mn_2 adsorvido na borda, nas configurações de spin (a) Mn_2^{FM} e (b) Mn_2^{AF} . Estão representadas isosuperfícies de 0.0005 elétrons/ $bohr^3$, sendo valores positivos em amarelo e negativos em preto.

de elétrons. Comparado ao sistema não dopado, observamos uma separação de $\simeq 0.1$ eV entre os níveis com $spin^\uparrow$ e $spin^\downarrow$ abaixo do nível de Fermi no ponto Γ . Nós acreditamos que esta diferença (0.1 eV) no deslocamento das bandas *up* e *down* dos estados Mn_2^{FM} e Mn_2^{AF} pode nos auxiliar a obter um filtro de *spin* eletricamente controlado. Ainda, o eixo de simetria do dímero é transversal ao eixo de simetria da nanofita. Assim, um campo elétrico aplicado perpendicularmente à direção de simetria da nanofita, elevará de forma distinta o potencial em cada um dos átomos de Mn que constitui o dímero.

O uso de um campo elétrico \vec{E} para realização de um semimetal utilizando nanofitas de grafeno já foi relatado na literatura [32]. Aqui nós utilizamos este método para construir um filtro de *spin* com uma nanofita de carbono *armchair* dopada com um dímero de Mn.

Aplicando um campo elétrico perpendicular a direção de simetria translacional da nanofita, conforme indicado na figura 6.36, nós obtivemos um deslocamento dos níveis dos sistemas com dopagens Mn_2^{FM} e Mn_2^{AF} .

As figuras 6.37(a) e 6.37(b) apresentam as bandas de energia para as nanofitas dopadas com o Mn_2^{FM} e o Mn_2^{AF} , sujeitas a um campo elétrico uniforme, de intensidade de 1 V/Å, com

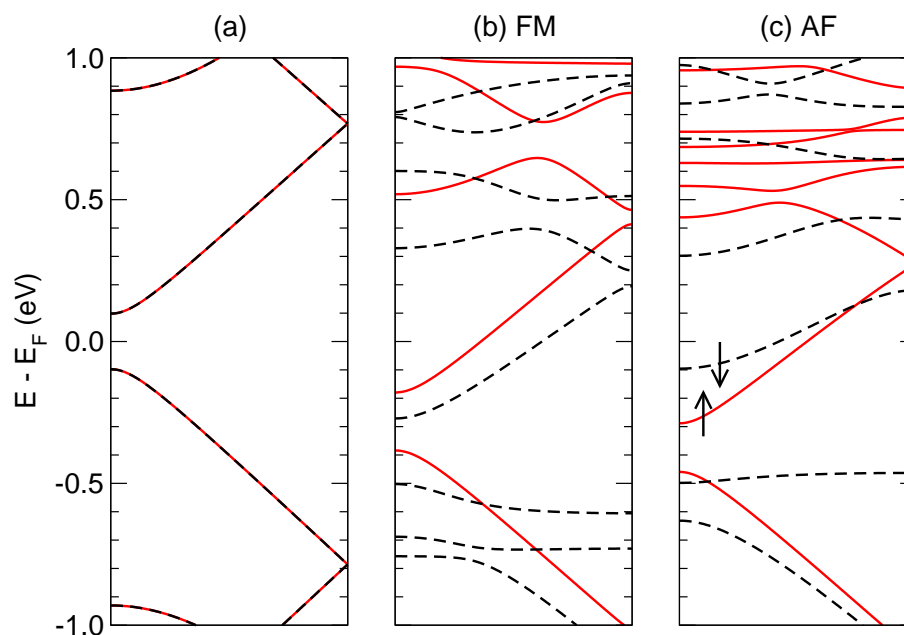


Figura 6.35: Bandas de energia para nanofitas de grafeno com bordas em formato armchair (a) não dopada, e com um dímero de Mn adsorvido na borda (sítio mais estável) com polariza o (b) Mn_2^{FM} e (c) Mn_2^{AF} .

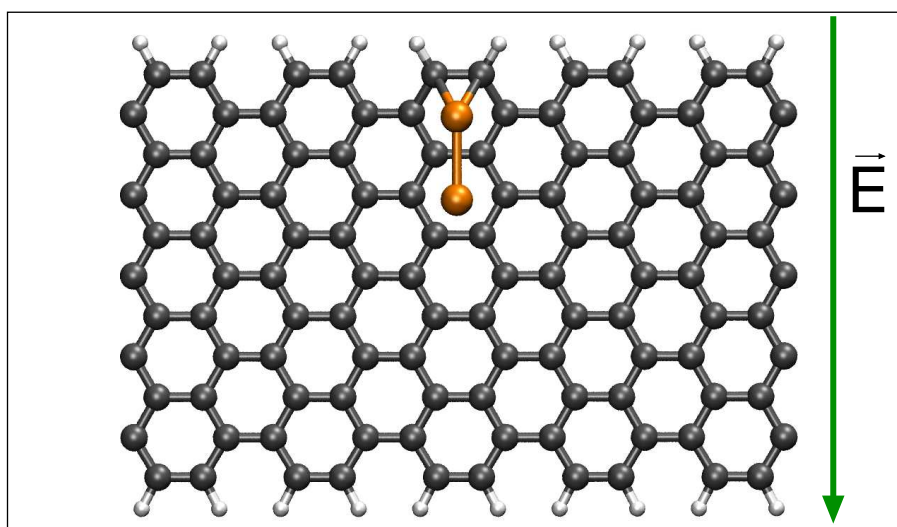


Figura 6.36: Geometria da nanofita armchair com Mn_2 adsorvido junto   borda, no sítio de maior estabilidade, com seta representativa da dire o e sentido do campo elétrico aplicado ao sistema.

dire o e sentido conforme mostra a figura 6.36. Podemos ver que, para esta intensidade de campo elétrico, o caso da nanofita dopada com Mn_2^{FM} apresenta somente o nível com $spin^\downarrow$ cruzando o nível de Fermi, o que corrobora nossa hipótese anterior de obten o de um filtro de $spin$ via campo elétrico. Já para o caso da nanofita dopada com o Mn_2^{AF} , ambos os níveis, up

e *down*, cruzam o nível de Fermi. Entretanto, a dispersão destes níveis indica que este efeito de filtro de *spin* eletricamente controlado pode ser obtido utilizando-se uma intensidade adequada de campo \vec{E} .

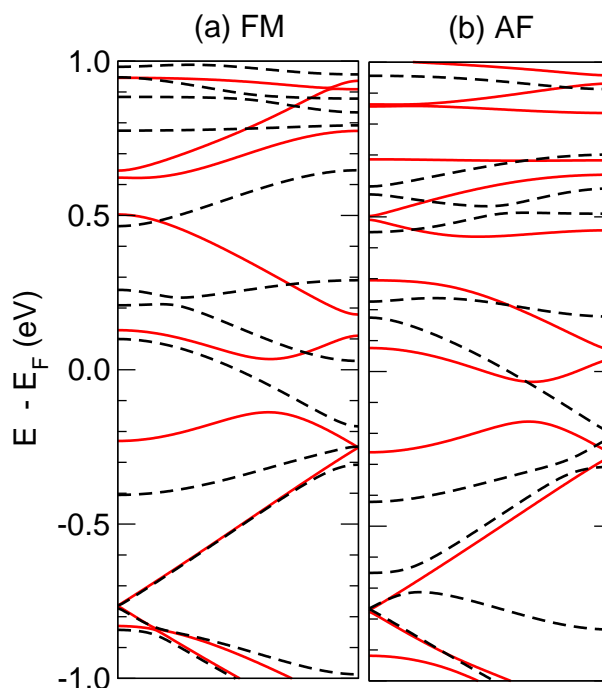


Figura 6.37: Bandas de energia na direção de simetria das nanofitas de grafeno com bordas em formato *armchair*, dopadas com dímero de Mn adsorvido na borda (sítio mais estável) com polarização (a) Mn_2^{FM} e (b) Mn_2^{AF} . É aplicado um campo elétrico \vec{E} transversal à nanofita, conforme a figura 6.36.

6.5 Resumo do capítulo

No presente capítulo estudamos as propriedades de nanofitas de grafeno dopadas Mn. As nanofitas com bordas em formato *zigzag* e *armchair* foram avaliadas, e o estudo das propriedades do Mn atômico nestas configurações serviu de primeira etapa para o estudo do dímero de Mn (Mn_2) adsorvido sobre estas nanofitas. Em todas as nanofitas avaliadas os sítios junto à borda tem preferência para a adsorção do Mn atômico. O mesmo se dá para a substituição de um átomo de C pelo Mn. Para os dímeros de Mn adsorvidos sobre nanofitas de carbono, nossos resultados revelam que existe uma preferência energética para os dímeros sobre sítios ao longo da borda das nanofitas. Nas configurações mais estáveis, os dímeros de Mn são fortemente comprimidos em relação à distância de ligação de equilíbrio do Mn_2 isolado, para adequação com os sítios de adsorção da nanofita de carbono. Entretanto, para as nanofitas *zigzag* e *armchair* o estado da magnetização do dímero de Mn sofre uma pequena elevação, mas não é afetada pelo

estado ferromagnético (ferro-F) ou antiferromagnético (ferro-A) no caso da nanofita *zigzag* como substrato. Para ambas as configurações, ferromagnética ou antiferromagnética, o dímero de Mn na configuração antiferromagnética (AF) é o mais estável. Assim, nós podemos cogitar que dímeros de Mn ao longo das nanofitas podem ser úteis como nanomemórias compostas por dímeros de metais de transição. As $\text{Mn}_2/\text{ferro-A}$ e as $\text{Mn}_2/\text{ferro-F}$ apresentam propriedades eletrônicas distintas, onde a primeira é semicondutora (mantendo a característica eletrônica da nanofita ferro-A não dopada), enquanto que a última é semi-metálica. Obtemos os dímeros de Mn em distancias de ligação Mn-Mn maiores na nanofita *zigzag*, comparativamente às nanofita *armchair*. Também, verificamos uma inversão quanto ao maior e menor comprimento de ligação Mn-Mn, quando temos o dímero adsorvido sobre a nanofita *zigzag* e sobre a *armchair*. Tal qual o dímero isolado, o Mn_2^{FM} na nanofita *zigzag* apresenta o maior comprimento de ligação Mn-Mn, e o Mn_2^{AF} a maior ligação quando o Mn_2 está sobre a nanofita *armchair*. Verificamos que estas propriedades geométricas são devidas à transferência de carga $4s \rightarrow 3d$ e $\text{Mn}_2 \rightarrow \text{nanofita}$ em cada caso. Estas propriedades eletrônicas apontam para duas propriedades interessantes (i) que o processo de leitura das nanomemórias pode ser feito pela medida da corrente eletrônica através das nanofitas, e (ii) obter uma corrente com polarização de *spin* ao longo dos sistemas $\text{Mn}_2/\text{nanofitas}$, pelo controle da magnetização dos dímeros de Mn.

Capítulo 7

Conclusões

Nós examinamos as propriedades energéticas, estruturais, magnéticas, eletrônicas e as propriedades de transporte eletrônico de nanofitas de grafeno (*GNRs*) saturadas com um átomo de H por sítio da borda, considerando dopagens com Ni e Mn. Revisamos também as propriedades de nanofitas de grafeno puras, sendo feita uma comparação para o caso de monocamadas de Si. Os cálculos foram realizados por meio da Teoria do Funcional da Densidade (*DFT*) e o transporte de carga analisado por meio do formalismo de funções de Green fora do equilíbrio (*DFT – NEGF*).

Em uma primeira etapa, revisitamos as principais propriedades do grafeno e das nanofitas de grafeno, onde: (i) confirmamos a existência da rugosidade do grafeno, com picos e vales separados por aproximadamente 2 nm, (ii) obtivemos a estrutura de bandas para o grafeno com dispersão linear dos níveis π/π^* que cruzam o nível de Fermi. (iii) apresentamos imagens da estrutura atômica do grafite, obtidas com microscopia de varredura por tunelamento (*STM*), que nos forneceram a separação entre os átomos de carbono na superfície deste material como 1.401 Å. (iv) apresentamos a nomenclatura e as propriedades das nanofitas de grafeno com bordas em formato *zigzag* e *armchair*. As diferentes magnetizações entre as bordas opostas, ferromagnética (ferro-F) ou antiferromagnética (ferro-A), para as nanofitas *zigzag* foram apresentadas, sendo que o acoplamento magnético determina o caráter semiconductor-metálico do sistema. Já as nanofitas *armchair* não apresentam polarização de *spin* e possuem característica semicondutora. Como uma etapa natural na transição entre os elementos químicos Si-C, como base da indústria eletrônica, investigamos as propriedades energéticas e eletrônicas de monocamadas e nanofitas de Si. Nós mostramos que a monocamada de Si passivada com H, tipo diamante, é semicondutora e apresenta uma baixa energia de formação. O mesmo ocorre com a nanofita de Si *zigzag*. De modo semelhante ao grafeno, as monocamadas de Si não passiva-

das com geometria planar e corrugada, apresentam dispersão linear dos níveis π que cruzam a energia de Fermi no ponto K da estrutura de bandas. A nanofita *zigzag*, com passivação de 1 átomo de H nas ligações σ pendentes nas bordas é obtida nos mesmos estados magnéticos da nanofita de grafeno correspondente.

Para a dopagem das nanofitas de carbono com Ni, foram avaliadas configurações dos átomos de Ni adsorvidos e substitucionais nas *GNRs* com bordas em formato *zigzag*. Quando adsorvido sobre a *GNR*, a posição energeticamente mais estável para o Ni situa-se sobre um átomo da sub-borda da nanofita. A diferença de energia para adsorção de Ni nos sítios junto à borda, e no meio da fita, é de aproximadamente 300 meV. A ligação Ni-*GNR* se dá da mesma forma nas fitas com orientação de *spin* resultante ferromagnética (ferro-F) e antiferromagnética (ferro-A) entre as bordas opostas da *GNR*. A diferença energética entre estes dois estados de *spin* se mantém aproximadamente constante, antes e após a adsorção do Ni. A perturbação dos momentos magnéticos locais sobre os átomos de carbono do centro da nanofita devido à presença do Ni, é pequena e o estado ferro-A se mantém como mais estável energeticamente. A perturbação introduzida pelo átomo de Ni leva a quebra da magnetização junto à borda da nanofita, estendendo o efeito sobre os momentos magnéticos locais dos átomos de carbono até 9 Å, aproximadamente. O átomo de Ni quebra a simetria do estado de borda da fita e remove estados próximos do nível de Fermi do sistema, reduzindo o momento magnético sobre os átomos de carbono próximos da borda. O Ni presente nos sítios junto à borda introduz níveis de energia entre o intervalo de ± 2 eV do nível de Fermi. A característica da densidade de estados (*DOS*) é alterada de acordo com a coordenação do átomo de Ni, observando-se um alargamento sobre o átomo de Ni com a elevação da coordenação deste. Nossos cálculos da magnetização líquida, indicam um decréscimo do momento magnético do átomo de Ni quando comparado ao átomo isolado, devido à formação das ligações Ni-C e a transferência de carga $4s \rightarrow 3d$. Entretanto, a presença dos estados relacionados à impureza modificam as propriedades de transporte ao longo das *GNRs*, dando diferentes características aos componentes de *spin-up* e *spin-down*. Obtivemos variações na transmitância para os canais de *spin*. Estas modificações são associadas ao processo de espalhamento da onda de propagação proveniente dos eletrodos pelos estados induzidos pelo Ni próximo ao nível de Fermi. As modificações de transmitância para cada canal de *spin* ocorrem em energias diferentes, isto sugere a possibilidade do uso das nanofitas de carbono para o transporte eletrônico polarizado mediante dopagem com Ni. Avaliamos ainda as configurações com dois átomos de Ni alinhados ferromagneticamente e antiferromagneticamente, adsorvidos sobre as bordas opostas da fita *zigzag* em seu estado fundamental (ferro-A).

O átomo de Ni substitucional à *GNR* encontra junto a borda o seu sítio de maior

estabilidade energética. As propriedades de transporte eletrônico caracterizadas pelas curvas de transmitância com o Ni substitucional na borda da fita, apresentam uma anisotropia de *spin* não observada no caso do átomo de Ni adsorvido. A diferença entre os coeficientes de transmissão associados aos canais de *spin – up* e *spin – down* é de 0.15 eV aproximadamente. A anisotropia dos canais de *spin* se mantém para uma janela de aproximadamente ± 0.2 eV em relação ao nível de Fermi. Temos assim um sistema favorável ao uso e aplicações em filtros de *spin*, sob *ddp* limitada. Ainda, na tentativa de entender onde fica o átomo de Ni após o crescimento de uma nanoestrutura, tal qual uma nanofibra de carbono ou uma amostra de folha de grafeno, nós abordamos diversos sistemas com o Ni substitucional na nanofita de grafeno *zigzag*. Esta situação modela atômica a região próxima a borda de uma nanofibra de carbono (*CNF*) [50]. Identificamos o sítio junto à borda como mais estável, sendo que este sítio não foi analisado pela proposta de modelagem de dados experimentais de *XAFS* (*X-Ray absorption fine structure*) de impurezas de Ni em nanofibras de grafeno [50].

Para a dopagem com Mn, estudamos as nanofitas com geometrias de bordas *zigzag* e *armchair*, sendo que o estudo das propriedades do Mn atômico em ambas adsorvido e substitucional nestas configurações serviu de primeira etapa para o estudo do dímero de Mn (Mn_2) adsorvido sobre estas nanofitas. Em todas as nanofitas avaliadas, os sítios junto à borda têm preferência energética para a adsorção do Mn atômico. O mesmo se dá para as configurações com o Mn substitucional na nanofita. Para os dímeros de Mn adsorvidos sobre nanofitas de carbono, nossos resultados revelam que existe uma preferência energética sobre os sítios ao longo da borda das nanofitas. Nas configurações mais estáveis, os dímeros de Mn são fortemente comprimidos em relação à distância de ligação de equilíbrio do Mn_2 isolado. Isto ocorre devido à interação com a nanofita de carbono. Entretanto, para as nanofitas *zigzag* o estado de magnetização do dímero de Mn não é afetado pelo estado ferro-F ou ferro-A do substrato. Para ambas as configurações, o dímero de Mn na configuração antiferromagnética (AF) é o mais estável. Ainda, obtemos os Mn_2 com comprimentos de ligação maiores na nanofita *zigzag*, se comparados à adsorção sobre nanofitas *armchair*. Também, verificamos uma inversão quanto ao maior e menor comprimento de ligação Mn–Mn, quando temos o dímero adsorvido sobre a nanofita *zigzag* e sobre a *armchair*. Tal qual o dímero isolado, o Mn_2^{FM} na nanofita *zigzag* apresenta o maior comprimento de ligação Mn–Mn, e o Mn_2^{AF} a maior ligação quando o Mn_2 está sobre a nanofita *armchair*. Verificamos que estas propriedades geométricas são devidas à transferência de carga $4s \rightarrow 3d$ e $Mn_2 \rightarrow$ nanofita em cada caso. Assim, nós podemos cogitar que os dois estados dos dímeros de Mn sobre as nanofitas podem ser úteis como nanomemórias compostas por dímeros de metais de transição. As configurações dímero/nanofita: Mn_2 /ferro-A e

as $\text{Mn}_2/\text{ferro-F}$, apresentam propriedades eletrônicas distintas, sendo a primeira semicondutora (mantendo a característica eletrônica da nanofita ferro-A não dopada), enquanto que a última é semimetálica. Estas propriedades eletrônicas apontam para duas propriedades interessantes (i) que o processo de leitura das nanomemórias pode ser feito pela medida da corrente eletrônica através das nanofitas, e (ii) que pode-se obter uma corrente com polarização de *spin* ao longo dos sistemas $\text{Mn}_2/\text{nanofitas}$, pelo controle da magnetização dos dímeros de Mn.

Contextualizando os resultados obtidos nesta tese, podemos dizer que o grafeno e as nanofitas de grafeno tem apresentado características que apontam para o seu emprego como material base da nanoeletrônica, substituindo o Si, elemento base da tecnologia atual. Além das características eletrônicas do grafeno, como o longo comprimento de coerência de *spin* e o transporte balístico para longas distâncias, o principal fator que chama atenção para este material é que podem ser utilizados os processos industriais atuais, como a litografia eletrônica por exemplo, para a nova nanoeletrônica baseada em grafeno. Em especial, um dos mais avançados meios de crescimento de uma matriz de grafeno emprega uma superfície de Ni no processo, devido às características deste material, que é “molhado” (formação de “*wetting*” layers) pelo carbono depositado, precursor do grafeno. Outro tópico importante na nanoeletrônica é o uso de pequenos aglomerados e moléculas magnéticas para armazenagem de informação. Neste contexto, os dímeros de metais de transição formam o limite espacial inferior para o *bit* de informação. Neste item, o Mn_2 é uma escolha atraente, pois ele maximiza a diferença de momento magnético entre os estados de polarização ferromagnético e antiferromagnético. Neste tópico ainda existem grandes desafios para a escrita e leitura da informação em um domínio tão diminuto, onde o uso de correntes *spin* polarizadas é uma perspectiva interessante. No mesmo contexto, o principal interesse constituiu-se no uso destes metais de transição como peças chave para a quebra de simetria dos canais de *spin* para o transporte eletrônico. Assim, estes dopantes são indispensáveis para a formação de um filtro de *spin*, e para todo o desenvolvimento da *spintrônica* baseada em grafeno e seus derivados.

Apêndice A

Propriedades de Folhas e Nanofitas de Silício

Introdução

Aliando as propriedades eletrônicas dos compostos de grafeno com a possibilidade de uso das técnicas de litografia já empregadas atualmente para os dispositivos eletrônicos de Si, podemos acreditar que o grafeno venham a formar a base da nanoeletrônica, substituindo assim os compostos de Si em algumas aplicações. Teremos assim uma transição do silício para o carbono como elemento base da indústria de alguns dispositivos eletrônicos. Tendo em vista esta transição, perguntas e comparações entre os compostos formados de carbono e silício surgem naturalmente. Neste contexto, é razoável que se questione as propriedades de monocamadas atômicas e nanofitas formadas por átomos de Si.

Além do grafeno, outros materiais bidimensionais já foram obtidos experimentalmente [6] e também preditos teoricamente [110] como tendo arranjo atômico tipo favo de mel. As propriedades destes materiais bidimensionais são determinadas pelos orbitais com hybridização tipo sp^2 . Por outro lado, a indústria de dispositivos eletrônicos é, em sua maioria, baseada em estruturas tipo diamante com hybridização sp^3 , do elemento químico silício.

Seria interessante obter um dispositivo com as vantagens associadas aos dois tipos de materiais; as propriedades atrativas dos materiais bidimensionais hexagonais, como o grafeno, e o alto desenvolvimento da indústria baseada em silício. Um candidato natural que poderia agregar estes requisitos é uma eventual monocamada de silício arranjada na forma favo de mel. É conhecido que os sistemas formados por Si preferem a hybridização sp^3 , fato este que pode impor dificuldades para gerar uma folha bidimensional de Si arranjada na estrutura favo de mel. Por outro lado, as similaridades entre as estruturas eletrônicas do Si e do C sugerem que as características do grafeno serão retidas por uma monocamada de Si, ainda que esta monocamada torne-se geometricamente torcida. A questão que nós investigamos foi: *O quê podemos esperar das monocamadas e nanofitas de Si?*

Métodos

Para avaliar esta questão nós estudamos as propriedades eletrônicas e estruturais de monocamadas e nanofitas de Si não saturadas e saturadas com hidrogênio, sendo consideradas nanofitas (4,1) *armchair* e (3,0) *zigzag*, conforme a nomenclatura estabelecida [16], levando-se em conta as possíveis configurações de *spin*. Os resultados mostram que as folhas e as nanofitas de Si possuem propriedades eletrônicas muito similares às estruturas de C, mantendo entretanto algumas diferenças importantes quanto as propriedades eletrônicas e também geométricas. Como mostramos adiante, estas propriedades conferem um grande potencial para aplicações em nanoeletrônica. As energias de formação (E_F) dos sistemas de Si avaliados (monocamadas e nanofitas) foram obtidas através da equação:

$$E_F = E_S - n \times E_H - m \times E_{Si}, \quad (7.1)$$

onde E_S é a energia do sistema (folha ou nanofita) com as geometrias totalmente otimizadas. A fase diamante foi usada como fonte para o Si, enquanto que a molécula de H_2 foi utilizada como fonte dos átomos de H, sendo as letras n e m o número de átomos de H e Si no sistema, respectivamente.

Monocamadas de Si

Nós estudamos três diferentes monocamadas de Si: (i) planar, não passivada, (ii) corrugada, não passivada, e (iii) corrugada, passivada com um átomo de H por Si (folha de Si tipo diamante). Podemos observar a folha de Si plana na figura 7.1(a), onde é mostrado o ângulo de 120° formado entre duas ligações de um átomo de Si com seus vizinhos. A distância de ligação Si-Si obtida após a otimização é 2.27 Å (comparada a 1.44 Å para o caso do grafeno). A folha de Si corrugada não passivada, apresenta cada átomo de Si 0.24 Å fora do plano da folha e a distância de ligação de equilíbrio obtida é 2.32 Å. A folha de Si corrugada e com saturação de H é obtida adicionando-se um átomo de H para cada Si, em lados alternados da folha corrugada, como pode ser visto na figura 7.1(b). Nesta figura são apresentados os ângulos formados pelas ligações de um átomo de Si representativo, mostrando a corrugação que ocorre na folha. Este sistema apresenta cada átomo de Si 0.36 Å fora do plano da folha, com comprimento de ligações Si-Si e Si-H de 2.38 Å, e 1.53 Å, respectivamente. Podemos observar que a passivação com átomos de H da folha de Si corrugada leva para distâncias de ligação Si-Si próximas do valor obtido para o Si na fase diamante, com valor de 2.35 Å.

Nas figuras 7.2(a), (b), (c), e (d) nós apresentamos as estruturas de bandas da folha de grafeno, de uma folha de Si não passivada, de uma folha de Si corrugada não passivada e da folha

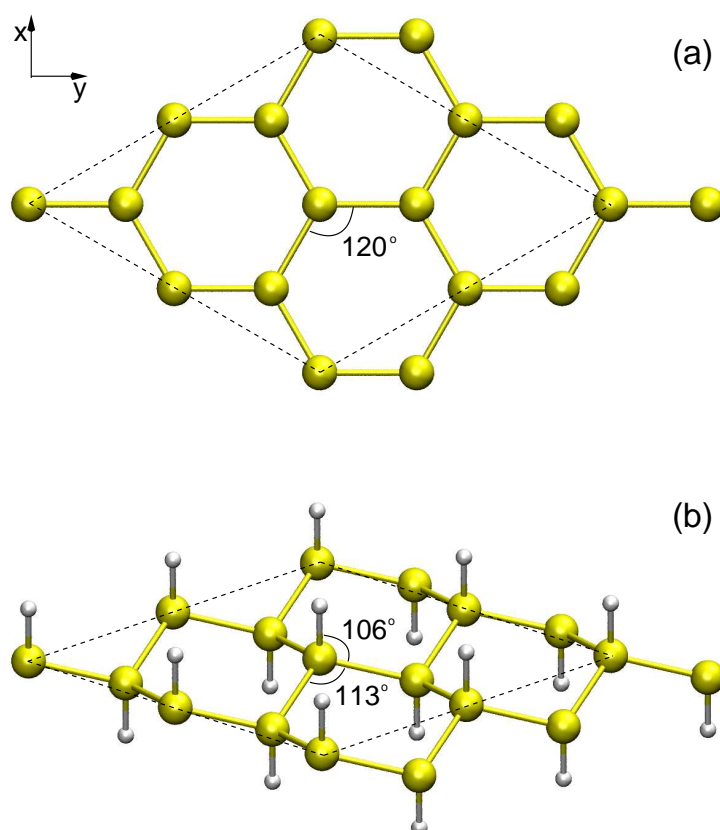


Figura 7.1: Geometria para uma monocamada de Si na estrutura hexagonal, plana (a) e corrugada com a superfície passivada por átomos de H dispostos sobre lados alternados da folha para cada Si vizinho (b). As linhas tracejadas delimitam duas células unitárias das monocamadas e em cada caso são apresentados ângulos das geometrias.

de Si tipo diamante, respectivamente. O intervalo de energia mostrado nas figuras é definido de forma a facilitar a comparação entre os diferentes sistemas. A folha de Si plana, não passivada, figura 7.2(b), apresenta uma hibridização sp^2 , com a banda de valência mostrando uma grande similaridade com a correspondente banda do grafeno, na figura 7.2(a). Esta correspondência é também vista no caso da dispersão linear das bandas π/π^* na energia de Fermi, no ponto K, mostrando que o ponto de Dirac não é uma exclusividade do grafeno. Entretanto, algumas diferenças importantes entre as estruturas de bandas das figuras 7.2(a) e (b) são observadas. No grafeno, as bandas σ/σ^* estão separadas por aproximadamente 11 eV, enquanto que esta separação no caso da folha de Si planar, não passivada é em torno de 3 eV. Esta menor separação em energia dos níveis σ na folha de Si, comparado com o caso do grafeno, faz a folha de Si sp^2 mais sensível a uma transição $sp^2 \rightarrow sp^3$ [111] e favorece a transformação para uma folha de Si

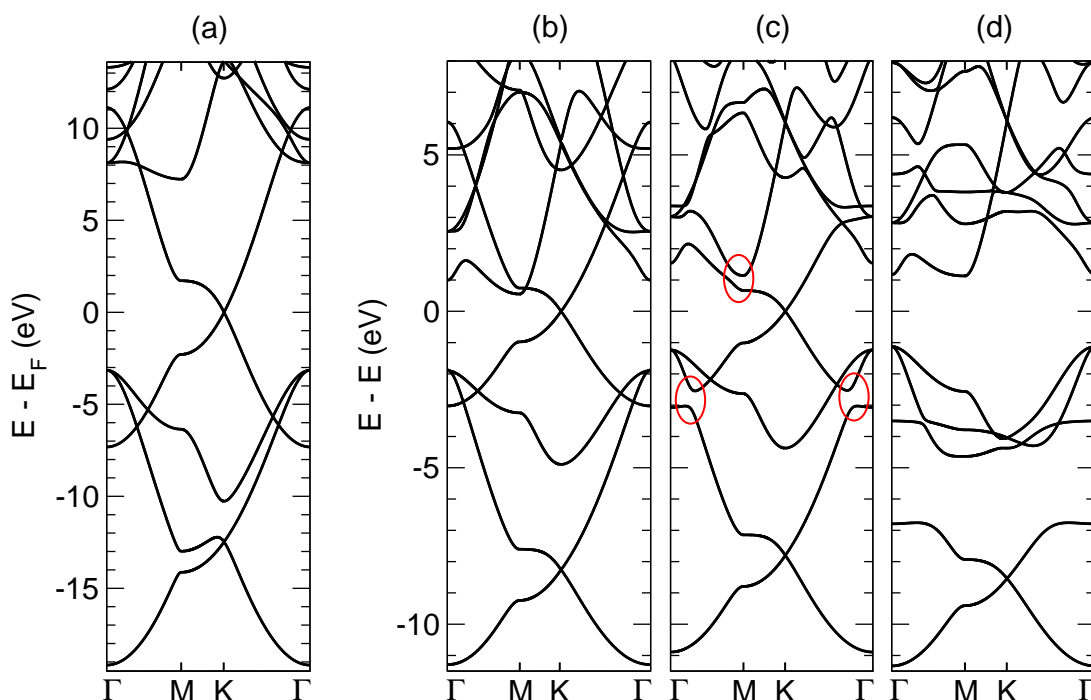


Figura 7.2: Estrutura de bandas para (a) grafeno, (b) folha de Si plana, (c) folha de Si corrugada, e (d) folha de Si corrugada, passivada com H. Os círculos vermelhos em (c) mostram os anti-cruzamentos na estrutura de bandas.

corrugada. Estudando as configurações da folha de Si, com uma pequena distorção fora do plano nas ligações Si–Si, verificamos que a configuração planar da folha de Si não saturada constitui-se em uma geometria de equilíbrio instável. Desta forma, nós esperamos que flutuações térmicas levem esta geometria plana para uma estrutura corrugada, espontaneamente.

Partindo de uma estrutura plana para uma estrutura corrugada, temos uma redução da simetria do sistema. Como resultado, alguns níveis que possuem simetrias diferentes na estrutura plana terão a mesma simetria no caso corrugado. Isto faz com que cruzamentos entre níveis, presentes na estrutura de bandas da geometria planar, apareçam como anticruzamentos entre estes níveis de energia na estrutura de bandas da configuração corrugada, como visto na figura 7.2(c). Mesmo com esta quebra de simetria, a estrutura de banda da folha não passivada plana e corrugada apresenta dispersão linear dos níveis π/π^* que cruzam o nível de Fermi.

A passivação da folha de Si por átomos de H remove os níveis π/π^* do nível de Fermi, levando para uma banda de energia com um *gap* de 2.2 eV, como mostrado na figura 7.2(d). Por outro lado, os níveis σ/σ^* não são significativamente afetados pela passivação da folha. O resultado é uma folha semicondutora com um *gap* indireto, com o máximo da banda de valência em Γ e o mínimo da banda de condução em M . O *gap* direto em Γ é apenas 0.04 eV maior em

Tabela 7.1: *Energias de formação (em eV) para folhas de Si não passivadas e passivadas com H, nas configurações planar e corrugada.*

folha	planar	corrugada
não passivada	1.52	1.42
H-passivada	1.18	0.06

energia que o *gap* indireto. Assim, existe uma quase degenerescência entre o *gap* direto e indireto (em Γ) para a folha diamante, que é diferente da situação encontrada no *bulk* de Si diamante, onde a diferença de energia entre o *gap* indireto e direto (em Γ) é maior que 2.0 eV [112].

As energias de formação calculadas para as folhas de Si estudadas são apresentadas na tabela 7. A maior energia de formação, 1.52 eV, é obtida para a folha de Si planar. A torção da folha de Si não passivada, leva a uma redução da energia de formação de 0.10 eV, resultando na energia de formação de 1.42 eV. Passivando a folha de Si em ambos os lados, obtemos espontaneamente uma folha de Si corrugada (folha diamante), com uma energia de formação de 0.06 eV. Assim, temos uma grande estabilização da folha de Si quando passivamos suas ligações pendentes. Isto indica que a folha de Si plana não passivada é de difícil obtenção, diferente das folhas de C. Entretanto, a baixa energia de formação da folha de Si passivada com H, torna esta configuração de possível interesse experimental. Esta folha de Si tem a vantagem de ser um sistema semiconductor, o que abre a possibilidade de obtenção de materiais tipo-p e tipo-n para uso em nanoeletrônica, através de processos de dopagem. Nós também estudamos o caso onde a folha de Si foi passivada com átomos de H em apenas um lado da folha. Esta configuração apresenta os átomos de Si em situação planar, e é energeticamente desfavorável, apresentando uma energia de formação de 1.18 eV.

Nanofitas de Si

Nanofitas de Si (*SiNRs*) podem ser obtidas à partir de cortes apropriados da folha. De maneira semelhante ao grafeno [16], as bordas das *SiNRs* resultantes podem ser *zigzag* (*zSiNR*), *armchair* (*aSiNR*), ou uma mistura destes dois tipos.

Nós estudamos a nanofita (3,0) *zSiNR*, e a (4,1) *aSiNR* nas seguintes situações: (i) completamente não passivada (*n-SiNR*), (ii) passivada com um átomo de H por ligação σ pendente na borda (*e-SiNR*), (iii) passivada com 2 átomos de H por Si da borda (*2e-SiNR*), e (iv) passivada com um H na borda mais um H por átomo de Si na superfície (*se-SiNR*), como mostrado nas figuras 7.3(a), (c), (e), e (g), para as *zSiNRs*, e 7.3(b), (d), (f), e (h) para as

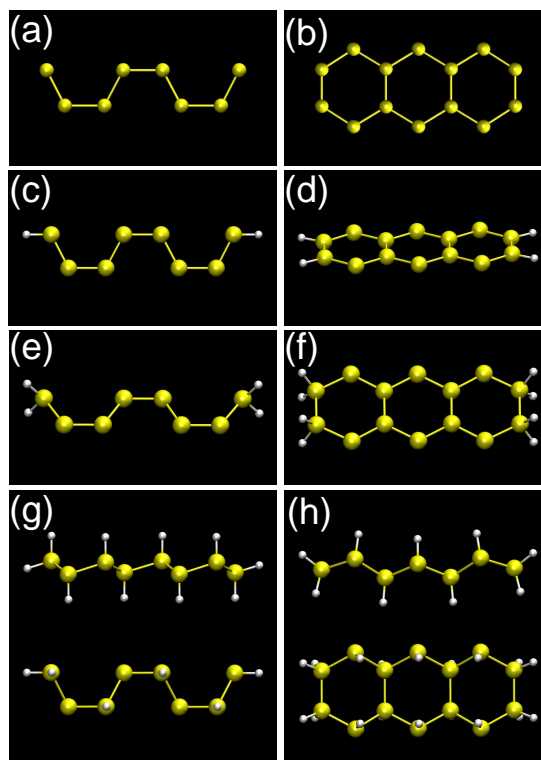


Figura 7.3: Geometrias para nanofitas com bordas em formato zigzag ($zSiNR$), planares (a) não passivada (n^-), (c) passivada com um H por Si da borda (e^-), e (e) com 2 átomos de H por Si da borda ($2e^-$) e para nanofita corrugada (g) passivada com um H por Si da borda e mais um H por Si da nanofita (se^-), da mesma forma para nanofitas com borda armchair planar (b) n^- , (d) e^- , e (f) $2e^-$, e (h) corrugada se^- ($SiNR$ diamante) são apresentadas em vista superior e lateral.

$aSiNRs$, respectivamente. As configurações corrugadas e planas foram consideradas em todas as situações de passivação.

Para o caso das se^-SiNRs , a otimização de geometria da configuração planar com passivação em lados alternados da nanofita, leva a uma configuração corrugada, que é mostrada na figura 7.3(g) e (h). Ainda, a otimização de todas as estruturas inicialmente corrugadas n^- , e^- , e $2e^-$ $aSiNRs$ resultam em estruturas planares.

Para cada $zSiNRs$ e $aSiNRs$ estudada, nós realizamos três cálculos diferentes, levando em conta o acoplamento magnético entre as bordas opostas da $SiNR$: (a) não polarizada (NP), (b) polarizada ferromagneticamente (FM) e (c) polarizada antiferromagneticamente (AF). Para as contas iniciadas com as bordas opostas em polarização FM e AF, não foram utilizados vínculos com relação a magnetização final das $SiNRs$, sendo o sistema livre para buscar a configuração de $spin$ final. Como resultado disto, algumas das $SiNRs$ apresentam os três estados de magnetização, enquanto outras apresentam apenas o estado NP. A tabela 7.2 mostra as energias

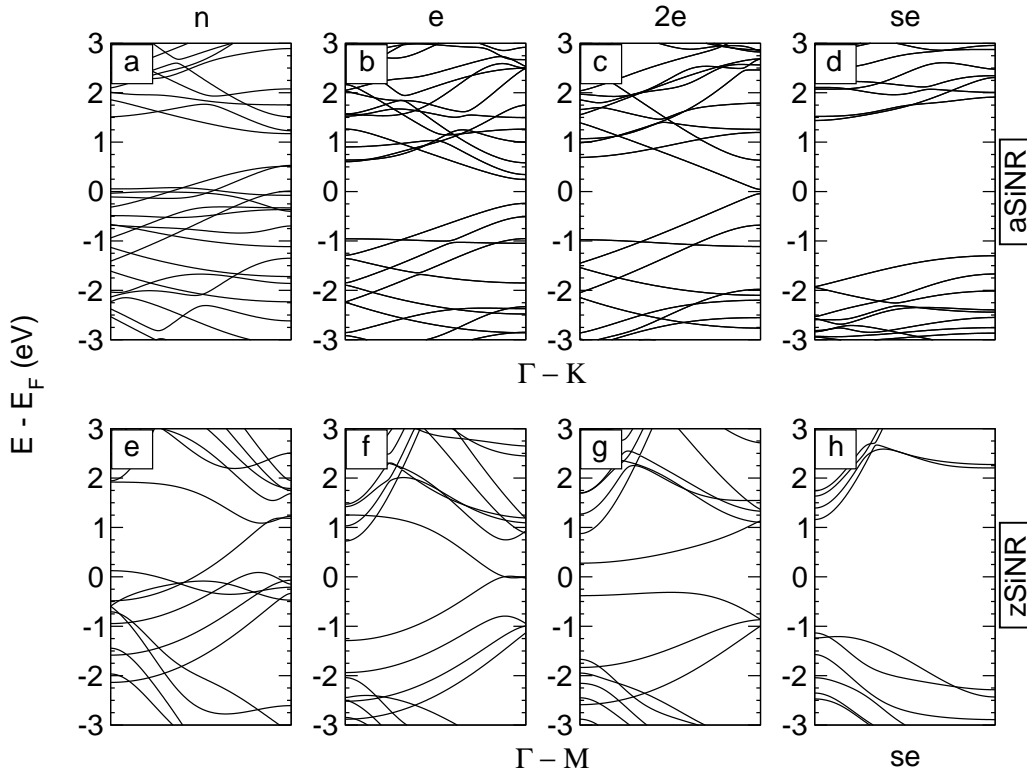


Figura 7.4: Estrutura de bandas para $aSiNRs$ e $zSiNRs$ nas configurações planar não passivada (n^-), passivada com um H em cada Si da borda (e^-), passivada com 2 átomos de H para cada Si da borda ($2e^-$), e para a configuração corrugada saturada na superfície e na borda com um H (se^-). Nas $aSiNRs$, i.e. (a)–(d), a estrutura de bandas representa a direção $\Gamma \rightarrow K$ e para as $zSiNRs$, i.e. (e)–(h), $\Gamma \rightarrow M$.

de formação das configurações de *spin* estáveis das $zSiNRs$ e $aSiNRs$. Os valores ausentes na tabela correspondem à estruturas e configurações de *spin* instáveis. Ao observar a tabela, devemos levar em conta que não é possível comparar diretamente as energias de formação entre as $zSiNRs$ e as $aSiNRs$ por causa do diferente número de átomos de Si e H nas suas respectivas células unitárias. Como um resultado geral, nós vemos que as energias de formação, E_F , obedecem a seguinte ordem $E_{F(n-SiNRs)} > E_{F(e-SiNRs)} > E_{F(2e-SiNRs)} > E_{F(se-SiNRs)}$. Também, quando as configurações planar e corrugada existem para uma dada $SiNR$, a corrugada representa sempre a configuração de energia de formação mais baixa.

Na figura 7.4 nós mostramos as bandas de energia para as n^- , e^- , e $2e^-SiNRs$ planares, como também para as se^-SiNRs corrugadas. Nós apresentamos as bandas de energia para as configurações NP nos casos n^- , e^- , e $2e^-$ planares, devido a estas serem as únicas configurações que se apresentam como estáveis para todas $SiNRs$. Entretanto, para alguns destes casos a configuração NP não é a mais estável. Desse modo, podemos acompanhar as modificações obtidas nas estruturas de bandas através da passivação com um e dois átomos de H nas bordas,

e finalmente com a passivação da superfície. A estrutura de banda da n - $aSiNR$, vista na figura 7.4(a), mostra um sistema metálico, com os níveis σ e π dos átomos da borda cruzando o nível de Fermi (em zero eV). A passivação dos átomos de Si das bordas com um átomo de H, e - $aSiNR$, remove os níveis tipo σ da região do *gap* de energia, levando para uma $SiNR$ semicondutora com um *gap* de energia direto de ~ 0.4 eV no ponto M da zona de Brillouin, como mostrado na figura 7.4(b). A introdução de um segundo átomo de H em cada Si da borda das $SiNRs$, $2e$ - $aSiNR$, elimina uma banda π da região do *gap*, e leva a uma dispersão linear nas bordas da banda, como visto na figura 7.4(c). Finalmente, a passivação dos níveis p_z do Si na superfície da $SiNR$, se - $aSiNR$, leva para uma estrutura corrugada, com um grande *gap* indireto $K \rightarrow \Gamma$ de ~ 2.6 eV, removendo as bandas lineares que eram relacionadas com os estados p_z da superfície, como mostrado na figura 7.4(d).

A figura 7.4(e) apresenta a estrutura de bandas para a nanofita n - $zSiNR$. Como no caso da nanofita *armchair*, obtemos estados de borda σ e π cruzando a energia de Fermi, resultando em um sistema metálico. A passivação dos estados σ da borda com um átomo de H, e - $zSiNR$, não altera o caráter metálico do sistema, que apresenta um estado localizado no nível de Fermi, como visto na figura 7.4(f). Este resultado é bastante similar ao obtido para a nanofita de grafeno *zigzag*. Quando a borda com átomos de Si são passivadas com 2 átomos de H, $2e$ - $zSiNR$, o sistema torna-se semicondutor, com um *gap* de energia indireto. Neste caso o máximo da banda de valência apresenta-se quase horizontal de Γ até $\sim 2/3$ da direção $\Gamma \rightarrow M$, como mostrado na figura 7.4(g). O valor do *gap* direto é calculado como sendo ~ 0.7 eV. A abertura do *gap* é obtida através da remoção dos níveis π localizados nas bordas, restando os estados π da superfície da nanofita, que aparecem no topo da banda de valência e no fundo da banda de condução. Por fim, a passivação com hidrogênio dos níveis p_z da superfície da nanofita, se - $zSiNR$, resulta em uma estrutura semicondutora com um *gap* direto de ~ 2.2 eV no ponto Γ , como visto na figura 7.4(h). Neste caso, chama a atenção que o nível correspondente ao mínimo da banda de condução possui uma massa efetiva pequena. Este nível com uma grande dispersão está também presente nas estruturas de bandas dos sistemas n - $zSiNR$, e - $zSiNR$ e $2e$ - $zSiNR$, mas não como mínimo da banda de condução, como podemos observar nas figuras 7.4(e), (f) e (g), respectivamente.

A estrutura se - $zSiNR$ apresenta algumas características interessantes, (i) uma reduzida energia de formação, (ii) um *gap* de energia direto, e (iii) uma pequena massa efetiva eletrônica no ponto Γ . Estas características tornam este sistema um candidato atraente para nanodispositivos baseados em Si, que podem vir a ser integrados com facilidade na tecnologia atual dos dispositivos eletrônicos de Si.

Tabela 7.2: Energia de formação (E_F) para a estrutura planar (p) e corrugada (c) das $SiNRs$ com diferentes passivações: não passivada ($n-$), passivada com um átomo de H em cada Si da borda ($e-$), passivada com 2 átomos de H em cada Si da borda ($2e-$), e passivada na superfície e na borda com um H ($se-$). Sendo que NP , AF e FM indica os estados não polarizado, antiferromagnético e ferromagnético de acoplamento entre as bordas opostas da $SiNR$.

Config.	$n-$	$e-$	$2e-$	$se-$
NP	16.11^p	11.63^p	8.39^p	1.52^c
aSiNR AF	15.93^p	-	-	-
FM	15.93^p	-	-	-
NP	$8.61^p; 8.47^c$	$6.67^p; 6.38^c$	$5.44^p; 5.29^c$	0.47^c
zSiNR AF	8.36^c	$6.63^p; 6.33^c$	-	-
FM	8.42^c	$6.64^p; 6.34^c$	-	-

Como já citado, foram considerados diferentes acoplamentos magnéticos entre as bordas opostas das $SiNRs$, onde foram consideradas as configurações: (a) não polarizada (NP), (b) com polarização ferroagnética (FM) e (c) antiferromagneticamente polarizada (AF). Para os cálculos iniciados tomando-se as bordas opostas com polarização FM e AF, não foram utilizados vínculos em relação a magnetização final das $SiNRs$, sendo o sistema foi livre para buscar a configuração de $spin$ de menor energia. Como visto na tabela 7.2, algumas geometrias apresentam soluções com polarização de $spin$. Entre as $aSiNRs$ estudadas, apenas a $n-aSiNR$ apresenta soluções com polarização de $spin$ resultante. Neste caso, ambas as soluções polarizadas (AF e FM) apresentam-se degeneradas em energia, sendo ambas mais estáveis que a solução NP. No caso das $zSiNRs$, a geometria $n-zSiNR$ corrugada apresenta as três configurações, sendo a AF mais estável, seguida pelas FM e NP. As soluções FM e NP apresentam energias aproximadamente 59 e 113 meV/célula-unitária mais altas que a configuração AF, respectivamente. É interessante notar que para a $e-zSiNR$, tanto a geometria plana como a torcida apresentam soluções polarizadas. Em ambos os casos a configuração AF é a mais estável, seguida pela FM e depois pela NP. Para a situação planar, a configuração AF é mais estável que a FM e a NP por aproximadamente 13 e 44 meV/célula-unitária, respectivamente. Estes valores de energia relativa entre as diferentes configurações de $spin$ das nanofitas não se alteram significativamente para o caso corrugado, quando temos as configurações FM e NP sendo 15 e 51 meV/célula-unitária maiores em energia que a configuração AF, respectivamente. Mesmo que as diferenças

energéticas entre o caso planar e corrugado sejam pequenas, elas indicam que a estabilização advinda com a polarização é maior quando temos a geometria corrugada. A variação estrutural da nanofita $e-zSiNR$ leva a uma separação energética ligeiramente maior entre os diferentes estados de polarização de $spin$. Para visualizar o que ocorre com estas configurações, os gráficos de densidade de $spin$, $\sigma(\vec{r}) = \rho^\uparrow(\vec{r}) - \rho^\downarrow(\vec{r})$, são mostrados nas figuras 7.5(a) e (b) para a $e-zSiNR$ planar, na configuração AF, e nas figuras 7.5(c) e (d) para a configuração FM. As linhas tracejadas em (a) e (c) indicam uma célula unitária do sistema. Nas figuras 7.5(b) e (d) podemos observar o perfil planar das duas configurações. Na figura 7.5(a), podemos observar que na $e-zSiNR$ com polarização AF, a polarização de um átomo de Si da nanofita é sempre oposta à polarização de um Si que é seu primeiro vizinho. Assim, existe sempre um acoplamento antiferromagnético entre átomos de Si que formam as duas subredes da folha que compõem a nanofita. Situação diferente é observada na configuração FM, figura 7.5(b), onde esta situação não ocorre para a região central da nanofita.

Nas figuras 7.6(a) e (b) (7.6(c) e (d)) são mostradas as densidades de $spin$ resultantes para a configuração AF (FM) das nanofitas corrugadas $e-zSiNR$, em vista superior e lateral, respectivamente. Comparado-se com a situação planar (figura 7.5), a polarização do caso corrugado não muda suas características (figura 7.6). Entretanto, fica evidente uma intensificação da polarização de $spin$ na geometria corrugada, para a configuração FM. Tomando-se iguais isosuperfícies de $spin$, podemos notar uma maior polarização para os carbonos do centro da nanofita corrugada, figura 7.6(c), em comparação com a polarização dos carbonos do centro da nanofita planar, figura 7.5(c).

As figuras 7.7(a), (b), e (c) mostram as bandas de energia da nanofita $e-zSiNR$ nas configurações NP, AF e FM, respectivamente. Notamos que para os três estados de polarização, as bandas de energia são bastante similares àquelas obtida para as nanofitas de carbono de mesma estrutura hexagonal, conforme já visto. As figuras 7.8(a), (b), e (c) mostram as bandas de energia para as polarizações NP, AF, e FM das nanofitas $e-zSiNR$ corrugada, respectivamente. A comparação das bandas de energia nas figuras 7.7 e figuras 7.8, mostra que a estrutura de bandas não é significativamente afetada pela modificação das nanofitas advinda da corrugação.

Resumo

Como uma etapa natural na transição entre os elementos químicos $Si \rightarrow C$, como base da indústria eletrônica para alguns dispositivos, investigamos as propriedades energéticas e eletrônicas de monocamadas de Si. Nós mostramos que a monocamada de Si passivada com

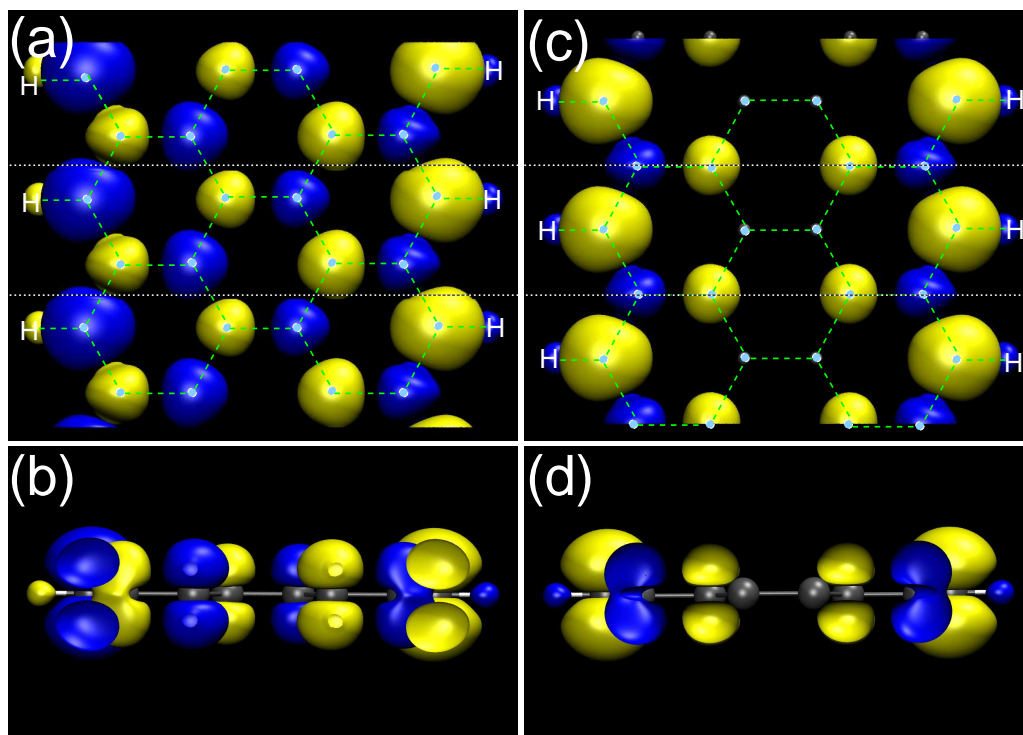


Figura 7.5: Distribuição de densidade de spin ($\sigma = \rho^\uparrow - \rho^\downarrow$) para a nanofita zigzag planar, passivada com um átomo de H por Si das bordas (*e-zSiNR*), com polarização AF (a) e (b) e FM (c) e (d) entre as bordas opostas. Cada polarização é apresentada em vista superior e lateral. No caso da vista superior a linha pontilhada delimita uma célula unitária do sistema. As isosuperfícies apresentadas mostram isovalores de $0.0005 e/\text{bohr}^3$, com valores positivos em amarelo e negativos em azul.

H, tipo diamante, é semicondutora e apresenta uma reduzida energia de formação. O mesmo ocorre com a nanofita de Si *zigzag*. De modo semelhante ao grafeno, a monocamada de Si não passivada planar e torcida, apresenta dispersão linear dos níveis π que cruzam a energia de Fermi no ponto K da estrutura de bandas. A nanofita *zigzag*, com passivação das ligações σ pendentes nas bordas com um átomo de H, é obtida com os mesmos estados magnéticos da nanofita de grafeno correspondente.

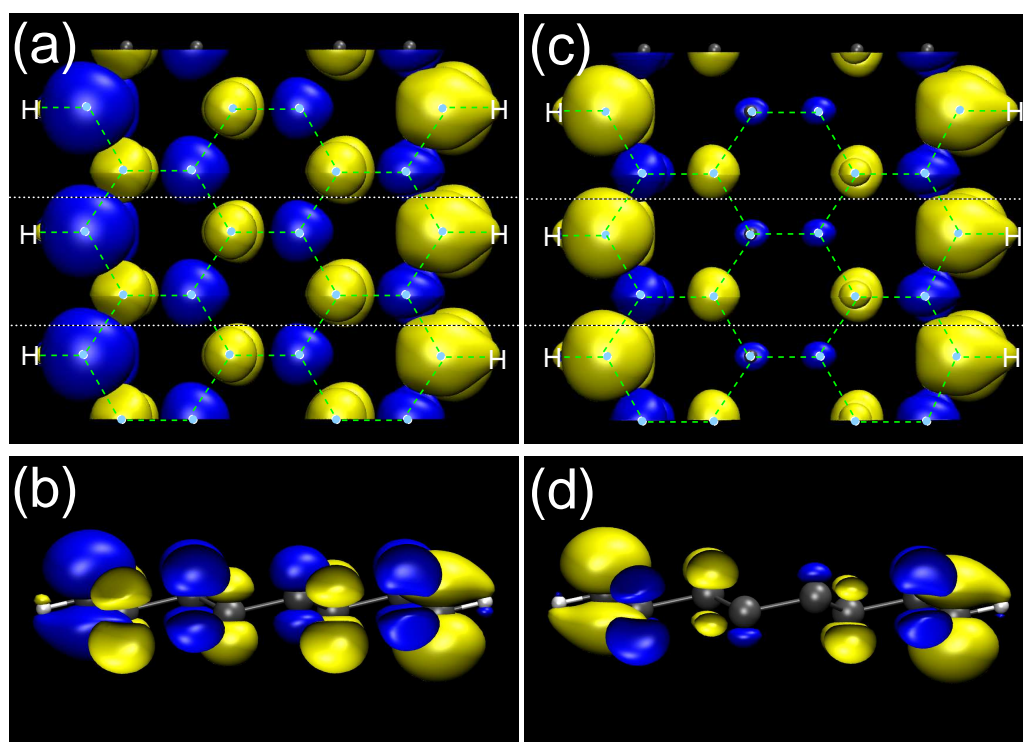


Figura 7.6: Distribuição de densidade de spin ($\sigma = \rho^\uparrow - \rho^\downarrow$) para a nanofita zigzag corrugada, passivada com um átomo de H por Si das bordas (e -zSiNR), com polarização AF (a) e (b) e FM (c) e (d) entre as bordas opostas. Cada polarização é apresentada em vista superior e lateral. No caso da vista superior a linha pontilhada delimita uma célula unitária do sistema. As isosuperfícies apresentadas mostram isovalores de 0.0005 e/bohr^3 , com valores positivos em amarelo e negativos em azul.

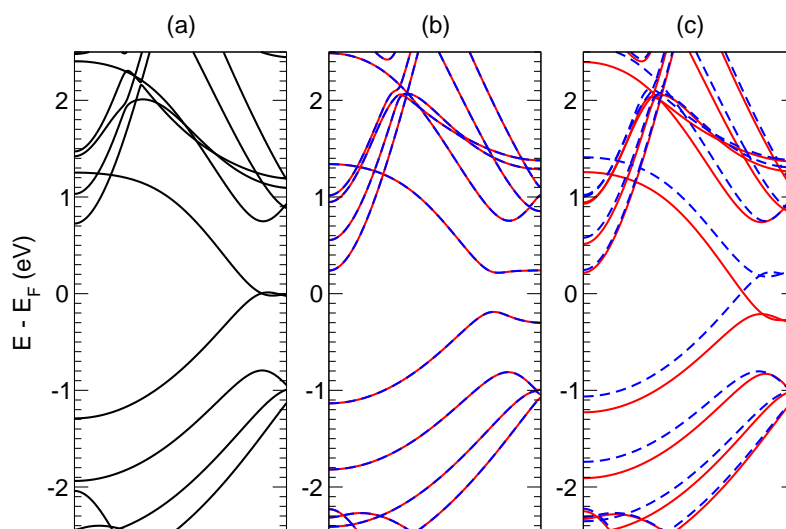


Figura 7.7: Estrutura de bandas para $z\text{SiNRs}$, na configuração planar, passivada com um átomo de H para cada Si da borda ($e\text{-}z\text{SiNR}$), não polarizada (a), com acoplamento antiferromagnético (b) e ferromagnético (c) entre as bordas opostas. As bandas vermelhas e contínuas em (c) representam níveis de spin^\uparrow e as bandas azuis e tracejadas níveis de spin^\downarrow . Todos os gráficos representam a direção de simetria $\Gamma \rightarrow M$.

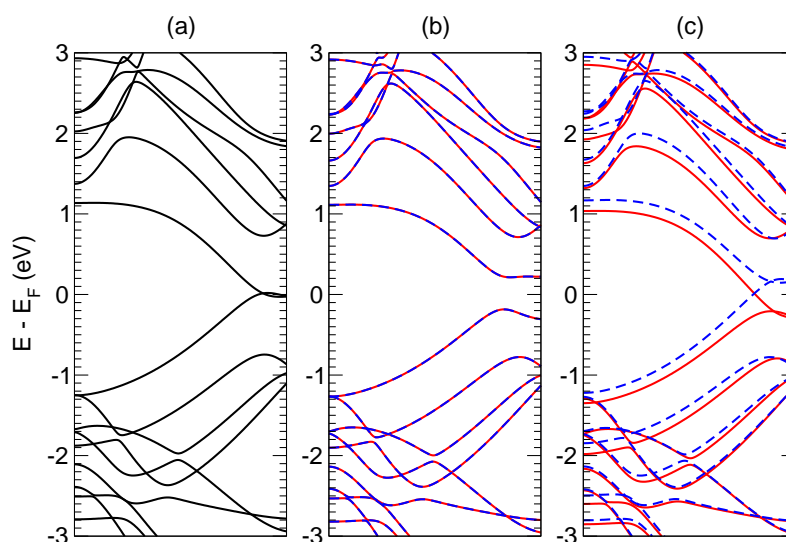


Figura 7.8: Estrutura de bandas para $z\text{SiNRs}$, com a estrutura corrugada, passivada com um átomo de H para cada Si da borda ($e\text{-}z\text{SiNR}$), não polarizada (a), com acoplamento antiferromagnético (b) e ferromagnético (c) entre as bordas opostas. As bandas vermelhas e contínuas em (c) representam níveis de spin^\uparrow e as bandas azuis e tracejadas níveis de spin^\downarrow . Todos os gráficos representam a direção de simetria $\Gamma \rightarrow M$.

Referências Bibliográficas

- [1] WATSON, J. S.; CRICK, F. H. C. Molecular structure of nucleic acids. **Nature**, v. 171, p. 737-738, 1953.
- [2] GIESSIBL, F. J. Advances in atomic force microscopy. **Rev. of Mod. Phys.**, v. 75, p. 949-983, 2003.
- [3] MOORE, G. E. Cramming more components onto integrated circuits. **Electronics**, v. 38, n. 8. 1965.
- [4] SHULZ, M. The end of the road for Silicon? **Nature**, v. 199, p. 729-730, 1999.
- [5] NOVOSELOV, K. S. et al. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. **Science**, v. 306, p. 666-669, 2004.
- [6] NOVOSELOV, K. S.; JIANG, D.; SHEDING, F.; BOOTH, T. J.; KHOTKEVICK, V. V.; MOROZOV, S. V. GEIM, A. K. Two-dimensional atomic crystals. **Proc. Natl. Acad. Sci. USA**, v. 102, p. 10451-10453, 2005.
- [7] MERMIN, N. D. Crystalline Order in Two Dimensions. **Phys. Rev.**, v. 176, p. 250-254, 1968.
- [8] MERMIN, N. D; WAGNER, H. Absence of Ferromagnetism or Antiferromagnetism in One- or Two-Dimensional Isotropic Heisenberg Models. **Phys. Rev. Lett.**, v. 17, p. 1133-1136, 1966.
- [9] MERMIN, N. D; WAGNER, H. ERRATUM - Absence of Ferromagnetism or Antiferromagnetism in One- or Two-Dimensional Isotropic Heisenberg Models. **Phys. Rev. Lett.**, v. 17, p. 1307-1307, 1966.
- [10] GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S. The rise of graphene. **Nature materials**, v. 06, p. 183-191, 2007.

-
- [11] REICH, S.; MAULTZSCH, J.; THOMSEN, C. Tight-binding description of graphene. **Phys. Rev. B**, v. 66, p. 035412, 2002.
- [12] WALLACE, P. R. The Band Theory of Graphite. **Phys. Rev.**, v. 71, n. 9, p. 622-634, 1947.
- [13] KATSNELSON, M. I. Graphene: carbon in two dimensions. **Materials Today**, v. 10, n. 1-2, p. 20-27, 2007.
- [14] CANÇADO, L. G.; PIMENTA, M. A.; NEVES, B. R. A.; MEDEIROS-RIBEIROS, G.; ENOKI, T.; KOBAYASHI, Y.; TAKAI, K.; FUKUI, K.; DRESSELHAUS, M. S.; SAITO, R.; JORIO, A. Anisotropy of the Raman Spectra of Nanographite Ribbons. **Phys. Rev. Lett.**, v. 93, n. 4, 047403, 2004.
- [15] BORONE, V.; HOD, O.; SCUSERIA, G. E. Electronic Structure and Stability of Semiconducting Graphene Nanoribbons. **Nano Letters**, v. 6, n. 12, p. 2748-2754, 2006.
- [16] EZAWA, M. Peculiar width dependence of the electronic properties of carbon nanoribbons. **Phys. Rev. B**, v. 73, p. 045432, 2006.
- [17] KOBAYASHI, Y.; FUKUI, K.; ENOKI, T.; KUSAKABE, K. Edge state on hydrogen-terminated graphite edges investigated by scanning tunneling microscopy. **Phys. Rev. B**, v. 73, p. 125415, 2006.
- [18] KOBAYASHI, Y.; FUKUI, K.; ENOKI, T.; KUSAKABE, K.; KABURAGI, Y. Observation of zigzag and armchair edges of graphite using scanning tunneling microscopy and spectroscopy. **Phys. Rev. B**, v. 71, p. 193406, 2005.
- [19] LEE, H.; SON, Y.-W.; PARK, N.; HAN, S.; YU, J. Magnetic ordering at the edges of graphitic fragments: Magnetic tail interactions between the edge-localized states. **Phys. Rev. B**, v. 72, p. 174431, 2005.
- [20] PISANI, L. et al. Electronic structure and magnetic properties of graphitic ribbons. **Phys. Rev. B**, v. 75, p. 064418, 2007.
- [21] HUANG, B. et al. Suppression of spin polarization in graphene nanoribbons by edge defects and impurities. **Phys. Rev. B**, v. 77, p. 153411, 2008.
- [22] SHEMELLA, P.; ZHANG, Y.; MAILMAN, M.; AJAYAN, P. M.; NAYAK, S. K. Energy gaps in zero-dimensional graphene nanoribbons. **Appl. Phys. Lett.**, v. 91, p. 042101, 2007.

-
- [23] MELINDA, H. Y.; ÖZYILMAZ, B.; ZHANG, Y.; KIM, PHILIP. Energy Band-Gap Engineering of Graphene Nanoribbons. **Phys. Rev. Lett.**, v. 98, p. 206805, 2007.
- [24] MOON, J. S. et al. Epitaxial-Graphene RF Field-Effect Transistors on Si-Face 6H-SiC Substrates. **IEEE Elet. Dev. Lett.**, v. 30, n. 6, p. 650-652, 2009.
- [25] WANG, X. et al. Room-Temperature All-Semiconducting Sub-10-nm Graphene Nanoribbon Field-Effect Transistors. **Phys. Rev. Lett.**, v. 100, p. 206803, 2008.
- [26] KIM, K. S. et al. Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transport electrodes. **Nature**, v. 475, p. 796-710, 2009.
- [27] BAE, S. et al. Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes. **Nature Nanotechnology**, v. 132, p. 1-5, 2010.
- [28] OHTA, T. et al. Controlling the Electronic Structure of Bilayer Graphene. **Science**, v. 313, p. 951-954, 2006.
- [29] BERGER, C. et al. Electronic Confinement and Coherence in Patterned Epitaxial Graphene. **Science**, v. 312, p. 1191-1196, 2006.
- [30] KEDZIERSKI, J. et al. Epitaxial Graphene Transistors on SiC Substrates. **IEEE Elet. Dev. Lett.**, v. 55, n. 8, p. 2078-2085, 2008.
- [31] LIN, Y.-M. et al. 100-GHz Transistors from Wafer-Scale Epitaxial Graphene. **Science**, v. 327, p. 662, 2010.
- [32] SON, Y.-W.; COHEN, M. L.; LOUIE, S. G. Half-metallic graphene nanoribbons. **Nature**, v. 444, p. 347-342, 2007.
- [33] WIMMER, M. et al. Spin Currents in Rough Graphene Nanoribbons: Universal Fluctuations and Spin Injection. **Phys. Rev. Lett.**, v. 100, p. 177207, 2008.
- [34] ZUTIC, I.; FABIAN, J.; SARMA, S. DAS. Spintronics: Fundamentals and applications. **Rev. of Mod. Phys.**, v. 76, p. 323-410, 2004.
- [35] MARTHINS, T. B.; MIWA, R. H.; SILVA, A. J. R. DA.; FAZZIO, A. Electronic and Transport Properties of Boron-Doped Graphene Nanoribbons. **Phys. Rev. Lett.**, v. 98, p. 196803, 2007.
- [36] MARTHINS, T. B.; MIWA, R. H.; SILVA, A. J. R. DA.; FAZZIO, A. σ - and π -Defects at Graphene Nanoribbon Edges: Building Spin Filters. **Nano Letters**, v. 8, n. 8, p. 2293-2298, 2008.

-
- [37] BANHART, F.; CHARLIER, J.-C.; AJAYAN, P. M. Dynamic Behavior of Niquel Atoms in Graphene Networks. **Phys. Rev. Lett.**, v. 84, p. 686-689, 2000.
- [38] AJAYAN, P. M. How does a nanofiber grow? **Nature**, v. 427, p. 402-403, 2004.
- [39] LEE, T. H.; KIM, S. G.; TOMÁNEK, D. Catalytic Growth of Single-Wall Carbon Nanotubes: An *ab initio* Study. **Phys. Rev. Lett.**, v. 78, n. 12, p. 2393-2396, 1997.
- [40] ANNICK, L.; GAVILLET, J.; DUCASTELLE, F.; THIBAUT, J.; STÉPHAN, O.; BERNIER, P.; THAIR, S. Nucleation and growth of SWNT: TEM studies of the role of the catalyst. **C. R. Physique**, v. 4, p. 975-991, 2003.
- [41] GENG, J.; LI, H.; GOLOVKO, V. B.; SHEPHARD, D. S.; JEFFERSON, D. A.; JOHNSON, B. F. G. Niquel Formate Route to the Growth of Carbon Nanotubes. **J. Phys. Chem. B**, v. 108, p. 18446-18446, 2004.
- [42] HELVEG, S.; LÓPEZ-CARTEZ, C.; SEHESTED, J.; HANSEN, P. L.; CLAUSEN, B. S.; ROSTRUP-NIELSEN, J. R.; ABILD-PEDERSEN, F.; NOROSKOS, J. K. Atomic-scale imaging of carbon nanofibre growth. **Nature**, v. 427, p. 426-429, 2004.
- [43] OCHOA-FERNÁNDEZ, E.; CHEN, D.; YU, Z.; TOTDAL, B.; RONNING, M.; HOLMEN, A. Effect of carbon nanofiber-induced microstrain on the catalytic activity of Ni crystals. **Sur. Sci.**, v. 554, p. L107-L112, 2004.
- [44] PUMERA, M. Carbon Nanotubes Contain Residual Metal Catalyst Nanoparticles even after Washing with Nitric Acid at Elevated Temperature Because These Metal Nanoparticles Are Sheathed by Several Graphene Sheets. **Langmuir**, v. 23, p. 6453-6458, 2007.
- [45] ANDRIOTIS, A. N.; MENON, M.; FROUDAKIS, G. E. Constrating bonding behaviors of 3d transition metal atoms with graphite and C₆₀. **Phys. Rev. B**, v. 62, n. 15, p. 9867-9871, 2000.
- [46] ANDRIOTIS, A. N.; MENON, M. Geometry and bonding in small (C₆₀)_nNi_m clusters. **Phys. Rev. B**, v. 60, n. 7, p. 4521-4524, 1999.
- [47] YANG, S. H.; SHIN, W. H.; KANG, J. K. Ni adsorption on Stone-Wales defect sites in single-wall carbon nanotubes. **The J. Chem. Phys.**, v. 125, n. 8, p. 084705, 2006. AIPv125p084705a2006
- [48] YAGI, Y.; BRIERE, T. M.; SLUTITER, M. H. F.; KUMAR, V.; FARAJIAN, A. A.; KAWAZOE, Y. Stable geometries and magnetic properties of single-walled carbon nano-

- tubes doped with 3d transition metals: A first principles study. **Phys. Rev. B**, v. 69, n. 7, p. 075414(9), 2004.
- [49] ANDRIOTIS, A. N.; MENON, M.; FROUDAKIS, G. Catalytic Action of Ni Atoms in the Formation of Carbon Nanotubes: A Molecular Dynamics Study. **Phys. Rev. Lett.**, v. 85, n. 15, p. 3193-3196, 2000.
- [50] USHIRO, M.; UNO, K.; FUJIKAWA, T.; SATO, Y.; TOHJI, K.; WATARI, F.; CHUN, W.-J.; KOIKE, Y.; ASAKURA, K. X-ray adsorption fine structure (XAFS) analyses of Ni species trapped in graphene sheet of carbon nanofibers. **Phys. Rev. B**, v. 73, p. 144103, 2006.
- [51] ROCHA, A. R. et al. Towards molecular spintronics. **Nature**, v. 4, p. 335-339, 2005.
- [52] MANNINI, M. et al. Magnetic memory of a single-molecular quantum magnet wired to a gold surface. **Nature Materials**, v. 8, p. 194-197, 2009.
- [53] STRANDBERG, T. O.; CANALI, C. M.; MacDONALD, A. H. Transition-metal dimers and physical limits on magnetic anisotropy. **Nature Materials**, v. 6, p. 648-651, 2007.
- [54] LÓPEZ, J.M-. et al. Noncolinear magnetism, spin frustration, and magnetic nanodomains in small Mn_n clusters. **Phys. Rev. B**, v. 74, p. 140405, 2006.
- [55] LÓPEZ, J.M-. et al. Understanding the elusive magnetic behavior of manganese clusters. **Phys. Rev. B**, v. 78, p. 134405, 2008.
- [56] VIANNA, J. D. M.; FAZZIO, A.; CANUTO, S. **Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos**, Editora Livraria da Física, 2004.
- [57] SOLER, J. M.; ARTACHO, E.; GALE, J. D.; GARCIA, A.; JUNQUEIRA, J.; ORDEJÓN, P.; SÁNCHEZ-PORTAL, D. The SIESTA method for *ab initio* order-N materials simulation. **J. Phys.: Condens. Matter**, v. 14, p. 2745-2779, 2002.
- [58] HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous Electron Gas*. **Phys. Rev.**, v. 136, n. 3B, p. B864-B870, 1964.
- [59] KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects*. **Phys. Rev.**, v. 140, n. 4A, p. A1133-A1138, 1965.
- [60] BRANDBYGE, M.; MOZOS, P-L.; ORDEJON, P.; TAYLOR, J.; STOKBRO, KURT. Density-functional method for nonequilibrium electron transport. **Phys. Rev. B**, v. 65, p. 165401, 2002.

-
- [61] BÜTTIKER, M.; IMRY, Y.; LANDAUER, R.; PINHAS, S. Generalized many-channel conductance formula with application to small rings. **Phys. Rev. B**, v. 31, n. 10, p. 6207-6215, 1985.
- [62] LANDAUER, R. Conductance from Transmission: Common Sense Points. **Phys. Script.**, v. T42, p. 110-114, 1992.
- [63] LANDAUER, R. Conductance determined by transmission: probes and quantised constriction resistance. **J. Phys.: Condens. Matter**, v. 1, p. 8099-8110, 1989.
- [64] DATA, S. **Quantum Transport: Atom to Transistor**, Cambridge University Press, 2005.
- [65] PIQUINI, P. C. Estrutura Eletrônica dos Materiais: Uma Introdução. **Revista Ciência e Natura**, Edição Especial–Escola de Inverno de Física/2005, p. 58-75, 2005.
- [66] CEPERLEY, D. M.; ALDER, B. J. Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method. **Phys. Rev. Lett.**, v. 45, n. 7, p. 566-569, 1980.
- [67] PERDEW, J. P.; ZUNGER, A. Self-interaction correction to density-functional approximation for many-electron systems. **Phys. Rev. B**, v. 23, n. 10, p. 5048-5079, 1981.
- [68] PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. **Phys. Rev. Lett.**, v. 77, n. 18, p. 3865-3868, 1996.
- [69] MARTIN, R. M. **Electronic Structure - Basic Theory and Practical Methods**, Cambridge University Press, 2004.
- [70] HAMANN, D. R.; SCHLÜTER, M.; CHIANG, C. Norm-Conserving Pseudopotentials. **Phys. Rev. Lett.**, v. 43, n. 20, p. 1494, 1979.
- [71] BACHELET, G. B.; HAMANN, D. R.; SCHLÜTER, M. Pseudopotentials that works: From H to Pu. **Phys. Rev. B**, v. 26, n. 8, p. 4199, 1982.
- [72] TROULLIER, N.; MARTINS, J. L. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. **Phys. Rev. B**, v. 43, n. 3, p. 1993, 1991.
- [73] CAPELLE, K. A Bird's-Eye View of Density-Functional Theory. **arXiv:cond-mat.**, v. 5, p. 0211443, 2006.
- [74] KLEINMAN, L.; BYLANDER, D. M. Efficacious Form for Model Pseudopotentials. **Phys. Rev. Lett.**, v. 48, n. 20, p. 1425-1428, 1982.

-
- [75] LOUIE, S. G.; FROYEN, S.; COHEN, M. L. Nonlinear ionic pseudopotentials in spin-density-functional calculations. **Phys. Rev. B**, v. 26, n. 4, p. 1738, 1982.
- [76] STARROST, F. et al. **Phys. Rev. B**, v. 64, p. 235105, 2001.
- [77] ARTACHO, E. et al. Linear-Scaling ab-initio Calculations for Large and Complex Systems. **Phys. Stat. Sol.**, v. 215, p. 809-817, 1999.
- [78] ANGLADA, E. et al. Systematic generation of fine-range atomic basis sets for linear-scaling calculations. **Phys. Rev. B**, v. 66, p. 205101, 2002.
- [79] JUNQUERA, J. et al. Numerical atomic orbitals for linear-scaling calculations. **Phys. Rev. B**, v. 64, p. 235111, 2001.
- [80] TOHER, C.; FILIPPETTI, A.; SANVITO, S.; BURKE, K. Self-Interaction Errors in Density-Functional Calculations of Electronic Transport. **Phys. Rev. Lett.**, v. 95, p. 146402, 2005.
- [81] TOHER, C.; SANVITO, S. Efficient Atomic Self-Interaction Correction Scheme for Nonequilibrium Quantum Transport. **Phys. Rev. Lett.**, v. 99, p. 056801, 2007.
- [82] NOVAES, F. D.; SILVA, A. J. R. DA; FAZZIO, A. Density Functional Theory Method for Non-Equilibrium Charge Transport Calculations: TRANSAMPA. **Brazilian Journal of Physics**, v. 36, n. 3A, p. 799-807, 2006.
- [83] CAROLI, C.; COMBESCOT, R.; NOZIERES, P.; SAINT-JAMES, D. Direct calculation of the tunneling current. **J. Phys. C: Solid St. Phys.**, v. 4, p. 916-929, 1971.
- [84] MONKHOST, H. J.; PACK, J. D. Special points for Brillouin-zone integrations. **Phys. Rev. B**, v. 13, p. 5188-5192, 2004.
- [85] YOON, M. et al. Polygonization and anomalous graphene interlayer spacing of multi-walled carbon nanofibers. **Phys. Rev. B**, v. 75, p. 165402, 2007.
- [86] MEYER, C. J. et al. The structure of suspended graphene sheets. **Nature**, v. 446, p. 60-63, 2007.
- [87] ISHIGAMI, M.; CHEN, J. H.; CULLEN, W. G.; FUHRER, M. S.; WILLIAMS, E. D. Atomic Structure of Graphene on SiO_2 . **Nano. Lett.**, v. 7, n. 6, p. 1643-1648, 2007.
- [88] TERSOFF, J. **Phys. Rev. Lett.**, v. 61, p. 2879, 1988.
- [89] TERSOFF, J. **Phys. Rev. B**, v. 38, p. 9902, 1988.

-
- [90] TERSOFF, J. **Phys. Rev. B**, v. 39, p. 5566, 1989.
- [91] MOTA, F. B.; JUSTO, J. F.; FAZZIO, A. **J. Appl. Phys.**, v. 86, p. 1943, 1999.
- [92] FASOLINO, A.; LOS, J. H.; KATSNELSON, M. I. Intrinsic ripples in graphene. **Nature Materials - Lett.**, p. 1-4, 2007.
- [93] NETO, A. H. C. et al. The electronic properties of graphene. **Rev. of Mod. Phys.**, v. 81, p. 109-162, 2009.
- [94] KATSNELSON, M. I.; GEIM, A. K. Electron scattering on microscopic corrugations in graphene. **Phil. Trans. R. Soc. A**, v. 366, p. 195-204, 2008.
- [95] CASTRO, E. V.; NOVOSELOV, K. S.; MOROZOV, S. V.; PERES, N. M. R.; DOS SANTOS, J. M. B. L.; NILSSON, J.; GUINEA, F.; GEIM, A. K.; NETO, A. H. C. Biased Bilayer Graphene: Semiconductor with a Gap Tunable by the Electric Field Effect. **Phys. Rev. Lett.**, v. 99, p. 216802, 2007.
- [96] Nós agradecemos ao Laboratório de Filmes Finos do Instituto de Física da Universidade de São Paulo, Brasil, pela utilização do SPM (FAPESP proc. 95/5651-0). Onde as imagens foram obtidas.
- [97] JUN, S. Density-functional study of edge stress in graphene. **Phys. Rev. B**, v. 78, p. 073405, 2008.
- [98] KOSKINEN, P.; MALOLA, S.; HÄKKINEN, H. Self-Passivating Edge Reconstructions of Graphene. **Phys. Rev. Lett.**, v. 101, p. 115502, 2008.
- [99] WASSMANN, T. et al. Structure, Stability, Edge States, and Aromaticity of Graphene Ribbons. **Phys. Rev. Lett.**, v. 101, p. 096402, 2008.
- [100] LU, Y. H. et al. Effects of edge passivation by hydrogen on electronic structure of armchair graphene nanoribbon and band gap engineering. **Appl. Phys. Lett.**, v. 94, p. 122111, 2009.
- [101] LEE, G.; CHO, K. Electronic structure of zigzag graphene nanoribbons with edge hydrogenation and oxidation. **Phys. Rev. B**, v. 79, p. 165440, 2009.
- [102] JIANG, D.; SUMPTER, B. G.; DAI, S. Unique chemical reactivity of a graphene nanoribbon's zigzag edge.

-
- [103] GUNLYCKE, D. et al. Alternating low-bias transport in zigzag-edge graphene nanostrips with edge chemistry. **Appl. Phys. Lett.**, v. 91, p. 112108, 2007.
- [104] DUPLOCK, J. E.; SHEFFLER, M.; LINDAN, J. D. P. Hallmark of Perfect Graphene. **Phys. Rev. Lett.**, v. 92, n. 22, p. 225502, 2004.
- [105] SOLS, F.; GUINEA, F.; NETO, A. H. C. Coulomb Blockage in Graphene Nanoribbons. **Phys. Rev. Lett.**, v. 99, p. 166803, 2007.
- [106] SON, Y.-W.; COHEN, M. L.; LOUIE, S. G. Energy Gaps in Graphene Nanoribbons. **Phys. Rev. Lett.**, v. 97, p. 216803, 2006.
- [107] CRESTI, A. et al. Charge Transport in Disordered Graphene-Based Low Dimensional Materials. **Nano Res.**, v. 1, p. 361-394, 2008.
- [108] ZHENG, H. et al. Analytical study of electronic structure in armchair graphene nanoribbons. **Phys. Rev. B**, v. 75, p. 165414, 2007.
- [109] BREY, L.; FERTIG, H. A. Electronic states of graphene nanoribbons studied with the Dirac equation. **Phys. Rev. B**, v. 73, p. 235411, 2006.
- [110] BEKAROGLU, E. et al. First-principles study of defects and adatoms in silicon carbide honeycomb structures. **Phys. Rev. B**, v. 81, p. 075433, 2010.
- [111] ZHANG, R. Q. et al. Silicon nanotubes: Why not? **Chem. Phys. Lett.**, v. 364, p. 251-258, 2002.
- [112] COHEN, M. L.; BERGSTRESSER, T. K. Band Structures and Pseudopotential Form Factors for Fourteen Semiconductors of the Diamond and Zinc-blende Structures. **Phys. Rev.**, v. 141, p. 789-796, 1966.
- [113] CAMPOS, L. C.; et al. Anisotropic Etching and Nanoribbon Formation in Single-Layer Graphene. **Nano Lett.**, v. 9, n. 7, p. 2600-2604, 2009.
- [114] DUFFY, D. M.; BLACKMAN, J. A. Magnetism of 3d transition-metal adatoms and dimers on graphite. **Phys. Rev. B**, v. 58, n. 11, p. 7443, 1998.
- [115] ROCHA, A. R.; PADILHA, J. E.; FAZZIO, A.; SILVA, A. J. R. DA. Transport properties of single vacancies in nanotubes. **Phys. Rev. B**, v. 77, p. 153406, 2008.
- [116] RIGO V. A. et al. Electronic, structural, and transport properties of Ni-doped graphene nanoribbons. **Phys. Rev. B**, v. 79, p. 075435, 2009.

-
- [117] MAO, Y.; YUAN, Y.; ZHONG, J. Density functional calculations of transition metal adatom adsorption on graphene. **J Phys: Condes. Matter**, v. 20, p. 115209, 2008.
- [118] SEVINÇLI, H.; TOPSAKAL, M.; DURGUN, E.; CIRACI, S. Electronic and magnetic properties of $3d$ transition-metal atom adsorbed graphene and graphene nanoribbons. **Phys. Rev. B**, v. 77, p. 195434, 2008.
- [119] GORJIZADEH, N.; FARAJIAN, A. A.; ESFARJANI, K.; KAWAZOE, Y. Spin and band-gap engineering in doped graphene nanoribbons. **Phys. Rev. B**, v. 78, p. 155427, 2008.
- [120] MAO, Y.; ZHONG, J. Structural, electronic and magnetic properties of manganese doping in the upper layer of bilayer graphene. **Nanotechnology**, v. 19, p. 205708, 2008.
- [121] KIRKWOOD, A. D.; BIER, K. D.; THOMPSON, J. K.; HASLETT, T. L.; HUBER, A. S.; MOSKOVITS, M. Ultraviolet-visible and Raman Spectroscopy of Diatomic Manganese Isolated in Rare-Gas Matrices. **J. Phys. Chem.**, v. 95, p. 2644-2652, 1991
- [122] CHEESEMAN, M.; VAN ZEE, R. J.; FLANAGAN, H. L.; WELTNER W. JR. Transition-metal diatomics: Mn_2 , Mn_2^+ , $CrMn$. **J. Chem. Phys.**, v. 92, p. 1553-1559, 1990.
- [123] BAUMANN, C. A. et al. ESR of Mn_2 and Mn_5 molecules in rare-gas matrices. **J. Phys. Chem.**, v. 78, p. 190-199, 1983.
- [124] TERASAKI, A. et al. Electronic states of the manganese dimer ion probed by photodissociation spectroscopy. **J. Chem. Phys.**, v. 114, n. 21, p. 9367-9370, 2001.
- [125] DESMARAIS, N.; REUSE, F. A.; KHANNA, S. N. Magnetic coupling in neutral and charged Cr_2 , Mn_2 , and $CrMn$ dimers. **J. Chem. Phys.**, v. 112, n. 13, p. 5576-5584, 2000.
- [126] CHAPPERT, C.; FERT, A.; VAN DAU, F. N. The emergence of spin electronics in data storage. **nature materials**, v. 6, p. 813-823, 2007.
- [127] PI, K. et al. Electronic doping and scattering by transition metals on graphene. **Phys. Rev. B**, v. 80, p. 075406, 2009.