

## 4.1 Imagem de STM

As estruturas das superfícies de SiC hidrogenadas podem ser identificadas por imagens de microscopia, por exemplo por microscopia de varredura por tunelamento (STM - sigla em inglês para *Scanning Tunneling Microscopy*). Assim, fizemos uma simulação computacional destas imagens. Nas superfícies com  $E_{ads}$  mais favoráveis realizamos as simulações de STM. Estas simulações de STM varreram uma faixa de 2,0 eV tanto para os níveis ocupados como para os níveis vazios.

Na figura 4.16 é mostrado uma imagem de STM para a superfície  $c(4 \times 2)$ -BD-DL com terminação em C na passivação 4H. Nesta imagem podemos observar na cor em vermelho uma maior intensidade dos H ligados nos dímeros de C da BD ( $H-C-C-H$ ). Isto, ocorre tanto para os níveis ocupados quanto para os níveis vazios, porém na região ocupada existe também uma contribuição dos H ligados aos C da DL ( $H-C-C-H$ ), figura 4.16 (a).

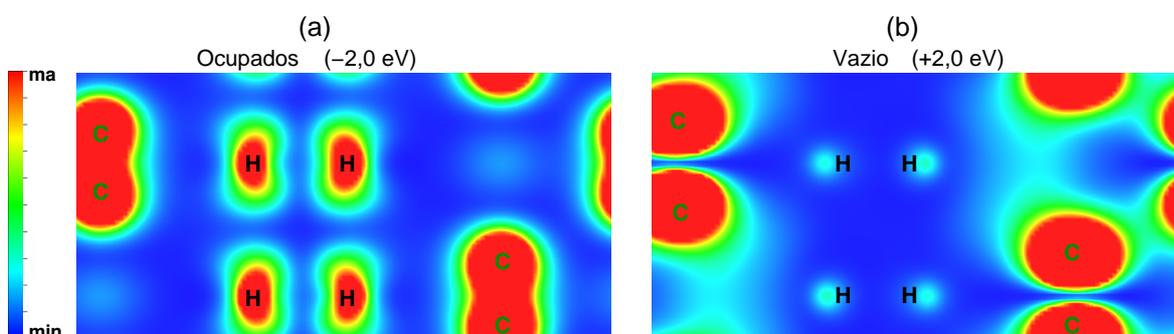


Figura 4.16: Simulação de Imagem de STM para a superfície  $\beta$ -SiC(001) com terminação em C na reconstrução  $c(2 \times 2)$ -BD-DL com impureza 4H-DL (C-SiC-(001)- $c(4 \times 2)$ -BD-DL). Em (a) STM para os níveis ocupados e em (b) para os níveis vazios. A cor vermelha representa o máximo de carga e a cor azul o mínimo de carga.

Na simulação da imagem de STM para a cobertura total por H na primeira camada (1ML) da superfície  $\beta$ -SiC-(001) com terminação em C na reconstrução  $c(4 \times 2)$ -BD-DL (8H) (figura 4.17). Observa-se que há pouca intensidade nos H da linha e uma maior intensidade nos H dos dímeros de C da BD. Novamente, isso é observado tanto para os níveis ocupados (figura 4.17(a)) como para os níveis vazios (figura 4.17(b)).

A imagem de STM quando há a formação do nanotúnel (16H) está represen-

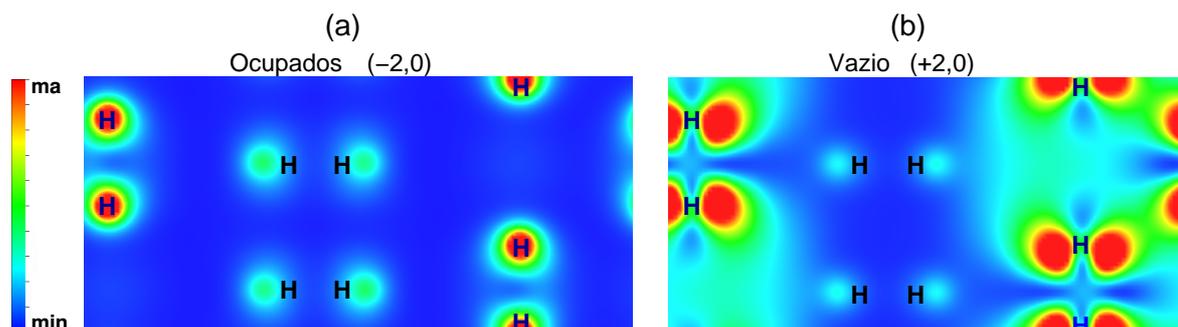


Figura 4.17: Simulação de Imagem de STM para a superfície  $\beta$ -SiC(001) com terminação em C na reconstrução  $c(2 \times 2)$ -BD-DL com impureza 8H. Em (a) STM para os níveis ocupados em (b) para os níveis vazios. A cor vermelha representa o máximo de carga e a cor azul o mínimo de carga.

tado na figura 4.18. Estão em destaque na escala em vermelho os H ligados aos C que formam os dímeros BD ( $H-C-C-H$ ). Isto é visto tanto para os estados ocupados (parte (a) figura 4.18) como também para os estados vazios (figura 4.18(b)). Os H no interior da figura 4.18 são os H do interior do nanotúnel.

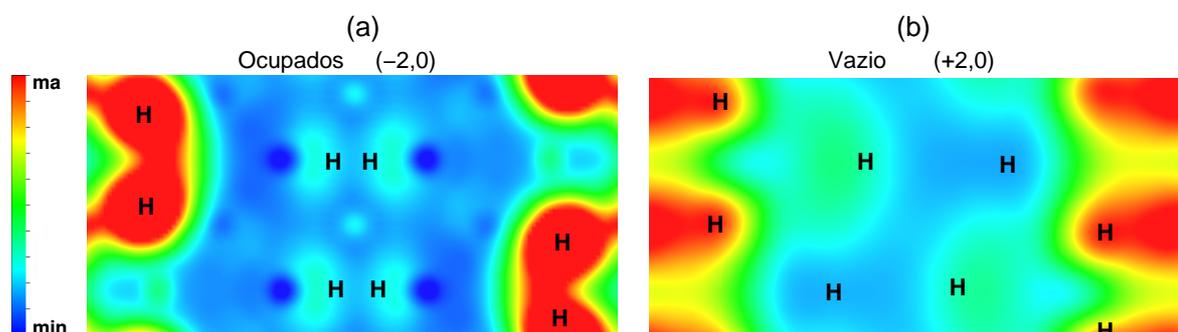


Figura 4.18: Simulação de Imagem de STM para a superfície  $\beta$ -SiC(001) com terminação em C na reconstrução  $c(2 \times 2)$ -BD-DL com impureza 16H. Em (a) STM para os níveis ocupados em (b) para os níveis vazios. Novamente a cor vermelha representa o máximo de carga e a cor azul o mínimo de carga.

## 4.2 Conclusão Parcial

Como vimos a hidrogenação nas superfícies de SiC(001) é energeticamente mais favorável quando são adsorvidas nos C que formam os dímeros da linha (4H-DL). O 4H-DL (4H) é 0,21 eV/H mais estável que quando toda a primeira camada

da superfície é coberta por H (8H). Um resumo das energias de formação ( $E_{form}$ ) e da energia de adsorção ( $E_{ads}$ ) e da variação da energia de *gap* estão na tabela 4.1.

Tabela 4.1: Cálculos para a Energia de formação ( $E_{form}$ ), Energia de adsorção ( $E_{ads}$ ) e energia de *gap* para adsorção de H na superfície  $\beta$ -SiC(001) na terminação em C nas reconstruções c(4x2)-BD e c(4x2)-BD-DL.

Terminação	nº de H(ads)/célula	$E_{form}$ (eV/Å <sup>2</sup> )	$E_{ads}$ (eV/H)	$E_{gap}$ (eV)
	4(BD)	-1.67	-3,34	0,5
	4(DL)	-1.86	-3,73	1,14
c(4x2)-BD-DL	8	-3.52	-3,52	1,18
	12	-3.85	-2,57	0,90
	14	-4.45	-2,55	0
	16	-5.21	-2,60	1,84

A sequência de energia de adsorção por H adsorvido na passivação da superfície  $\beta$ -SiC(001) na reconstrução c(4x2)-BD-DR é: 3,73  $\rightarrow$  3,52  $\rightarrow$  2,57  $\rightarrow$  2,55  $\rightarrow$  2,60 em eV/H, apresentando uma energia média de  $\bar{E}_{ads} = 3,10$  eV/H. Comparando a  $\bar{E}_{ads}$  da adsorção H na superfície  $\beta$ -SiC(001) terminada em Si temos  $\bar{E}_{ads} = 2,28$  eV/H (SOUKIASSIAN et al., 2013). Assim, a terminação em C é energeticamente mais estável para a adsorção de H e formação de nanotúnel. O túnel formado irá possuir um diâmetro médio de 3,70 Å que é menor que o nanotúnel observado por SOUKIASSIAN et al. (2013) (diâmetro de 4,40 Å). Isto é devido ao fato que as ligações C-C são menores que as ligações Si-Si.

Os sistema com hidrogenação apenas na primeira camada (4H até 8H) manteve o carácter semiconductor. A  $E_{gap}$  para os 4H-DR e 8H aumentou em comparação com a superfície pristina. Para a formação dos nanotúneis pela indução de átomos e H (o 16H) o sistema manteve-se semiconductor e com um *gap* amplo de 1,84 eV.

A metalização somente ocorre para o caso que temos 14H. Neste caso temos uma menor energia de adsorção (-2,55 eV/H) e após a adsorção de mais 2H (16H) o sistema ficou mais estável e observa-se a formação de um nanotúnel, o que indica que a presença de um nanotúnel na superfície de  $\beta$ -SiC(001) terminada em C é

possível de ser observado. Convém ressaltar que um nanotúnel na superfície  $\beta$ -SiC(001) terminada em Si já foi observado (SOUKIASSIAN et al., 2013).



## 5 ADSORÇÃO DE FERRO NA SUPERFÍCIE $\beta$ -SiC(001)

A formação de estruturas auto-organizadas em superfícies semicondutoras vem sendo intensamente estudada à medida que técnicas de manipulação de nano-estruturas tornam-se viáveis. Um grande desafio nesta área consiste em depositar de forma organizada metais de transição nas superfícies semicondutoras. Isto ocorre no sentido de tentar conciliar propriedades semicondutoras e magnéticas em um único material.

A adsorção de metais de transição na superfície de Si é bastante estudada tanto do ponto de vista experimental (ADAMS et al., 1995; KIDA et al., 1999; HATTORI et al., 2014) como teórico (ORELLANA; MIWA, 2006; MIWA; ORELLANA; SRIVASTAVA, 2007, 2008). Como o ferro (Fe) é o metal mais popular e abundante na crosta terrestre uma ênfase especial é dada ao estudo da adsorção do Fe. Um sucesso relativo (não existe ainda uma estrutura magnética estável e bem definida) vem sendo obtido nas duas últimas décadas.

Devido ao fato do SiC ser uma cerâmica forte, leve, com um extremamente alto ponto de fusão (2970 °C), alta dureza, resistente à corrosão e oxidação, é estudado como um material com grande potencial para ser usado como protetor para metais. A interação de SiC com Fe foi recentemente estudado por Johnson e Carter com o uso de DFT (JOHNSON; CARTER, 2009). Eles observaram que devido as fortes ligações C–Fe existe uma forte adesão do SiC(001) terminado em C sobre a superfície de Fe(110). Para esta interface eles obtiveram uma energia de adesão<sup>(1)</sup> de 6.51 J/m<sup>2</sup>. Esta forte energia de adesão junto das propriedades do SiC, tornam este um possível candidato para revestimento de metais que poderão ser utilizados em ambientes hostis como alta pressão e temperatura.

Com relação aos estágios iniciais da adsorção de Fe sobre a superfície de

---

<sup>1</sup>Energia de adesão ( $W_{ad}$ ) é estimada a partir da energia do sistema de revestimento pelo substrato em placas separadas. É definida com  $W_{ad} = [(E_1 + E_2 - E_{12})/A]$ , onde  $E_{12}$  é a energia de interface,  $E_1$  é a energia de revestimento,  $E_2$  é a energia do substrato e  $A$  é área da interface.

SiC(001) não existe trabalhos disponíveis na literatura. Iremos estudar a adsorção de Fe na  $\beta$ -SiC(001) com terminação em Si na reconstrução (3x2)-TAADM, e na terminação em C na reconstrução c(4x2)-BD-DL que são as superfícies de  $\beta$ -SiC(001) que apresentaram a maior estabilidade (menor energia de formação), conforme foi visto no capítulo 3.

Conforme veremos o Fe adsorvido apresenta um momento magnético não nulo e a superfície pode exibir característica de sistema metade metálico (comportamento metálico para um canal de *spin* e de semicondutor para o outro canal, do inglês *half-metallic*) após a adsorção de Fe. A intensidade do momento magnético bem como as características metálicas são dependentes do funcional de troca-interação usado para descrever os elétrons de valência (subcamada *d*) do Fe.

### 5.1 Adsorção de Fe na $\beta$ -SiC(001) com terminação em C

Primeiramente, analisamos a adsorção de Fe na superfície  $\beta$ -SiC(001) com terminação em C. Como visto no capítulo três, nessa terminação a reconstrução que apresentou-se mais estável é a c(4x2)-BD-DL, que possui a formação de linha de dímeros de C (DL).

Para a superfície  $\beta$ -SiC(001) com terminação em C na reconstrução c(4x2)-BD-DL a célula unitária para adsorção do Fe foi aumentada na direção *x* para melhor analisar a adsorção do átomo de Fe. Assim, a célula unitária passa a ser agora uma c(6x2)-BD-DL. Na reconstrução c(6x2)-BD-DL a supercélula possui 132 átomos, sendo 60 átomos de C, 48 átomos de Si e 24 átomos de H. Quando um átomo de Fe é adsorvido temos um átomo a mais (133 átomos) na célula unitária.

A reconstrução c(6x2)-BD-DL apresenta a linha de dímeros de C (DL). Assim, foi examinado se a adsorção de Fe tende a ocorrer sobre a DL, em posições próximas da DL ou em posições mais afastadas da DL. Para esta reconstrução, existem nove posições não equivalentes onde o Fe pode ser adsorvido, conforme é mostrado na

figura 5.1.

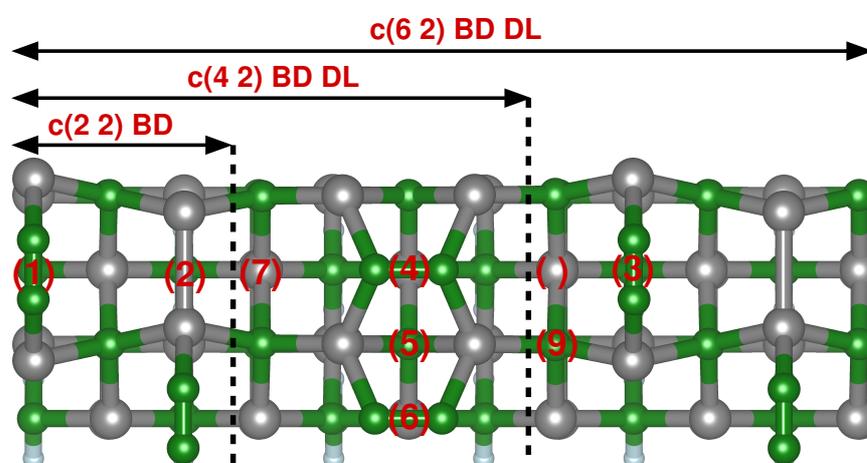


Figura 5.1: Superfície  $\beta$ -SiC-(001) com terminação em C na reconstrução c(6x2)-BD-DL com as representações das nove posições candidatas para a adsorção do Fe. As esferas em verde representam os átomos de C, as esferas em cinza os átomos de Si e as esferas em branco os átomos de H.

As nove posições foram divididas em três grupos. No primeiro grupo o Fe é adsorvido sobre o ponto médio (bond center) da ligação dos dímeros que forma a *bridge* (BD) (posições (1) e (3)) ou sobre o ponto médio de um dímero de Si (posição (2)). No segundo grupo o Fe é adsorvido nas proximidades da linha de dímeros, este pode ser adsorvido no ponto médio da ligação dos dímeros da linha (posição (4) e (6)) ou no centro de um hexágono onde as duas arestas são os dímeros da DL (posição (5)). No terceiro grupo o Fe é adsorvido em posições intermediárias entre os dímeros que formam a DL e os dímeros que formam a BD (posição (7), (8) e (9)).

As geometrias otimizadas dos três grupos da adsorção de Fe (esquemática na figura 5.1) na superfície  $\beta$ -SiC-(001) com terminação em C na reconstrução c(6x2)-BD-DL estão representadas nas figuras 5.2, 5.3 e 5.4. Nas imagens são mostradas as distâncias de ligação ( $d_1$  e  $d'_1$  em Å) do Fe em relação aos átomos da superfície e dos dímeros de C ( $d_2$  e  $d'_2$  em Å), que são comparadas com distâncias de ligação dos dímeros de C da reconstrução limpa (sem adsorção de Fe).

Como foi apresentado no primeiro grupo, o Fe é adsorvido no ponto médio do dímero de C da BD a uma certa altura, posições (1) ou (3), ou no ponto médio do

dímero de Si (posição (2)), veja a figura 5.2. Na análise das estruturas com adsorção de Fe, observamos que, quando o Fe é adsorvido sobre o ponto médio dos C do dímero que forma a ligação C≡C (BD), posição (1) (figura 5.2(a)) e 3 (figura 5.2(c)), a distância de ligação do Fe aos C é  $d_1 = 1,83 \text{ \AA}$  e a ligação dos C do dímero BD  $d_2$  é  $1,34 \text{ \AA}$ , o que representa um acréscimo de  $0,10 \text{ \AA}$  em comparação com a estrutura limpa.

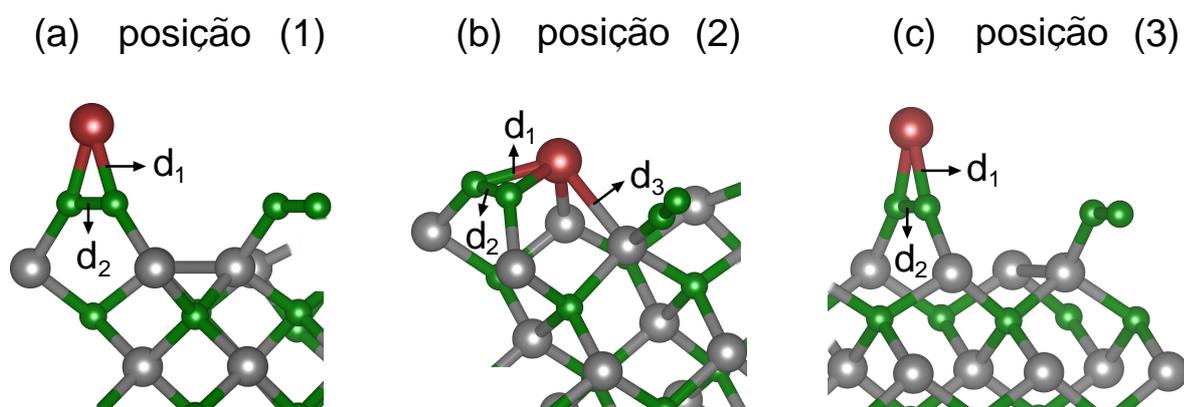


Figura 5.2: Geometria otimizada da Superfície  $\beta$ -SiC-(001) com terminação em C na reconstrução  $c(6 \times 2)$ -BD-DL com a adsorção de átomo de Fe para o primeiro grupo. Em (a) posição (1), em (b) posição (2) e em (c) posição (3). Junto com as figuras estão as legendas das distâncias de ligações. A esfera em vermelho representa o átomo de Ferro.

A posição (2) (figura 5.2(b)) indica que a adsorção de Fe ocorre sobre o ponto médio do dímero de Si da segunda camada da  $\beta$ -SiC-(001). Neste caso o Fe fará com que a ligação do dímero de Si se rompa. O Fe irá se ligar com os dois átomos de Si (com distância de ligação  $d_3 = 2,47 \text{ \AA}$ ), construindo a ligação Si-Fe-Si. O Fe também fará ligação com os C que formam o dímero de C BD ( $d_1 = 2,00 \text{ \AA}$ ). Novamente a ligação dos C do dímero BD ( $d_2$ ) aumentam em  $0,06 \text{ \AA}$ , passando de  $1,24 \text{ \AA}$  para  $1,30 \text{ \AA}$ .

No segundo grupo a adsorção de Fe é sobre o ponto médio dos dímeros de C que formam a linha (a DL), posições (4), (5) e (6) (figura 5.3). Após a otimização da geometria observa-se que nas posições (4) e (6) o Fe faz ligações com os C do dímero da DL com distância de ligação  $d_1^1 = 1,91 \text{ \AA}$ . A distância de ligação C=C (dímero de C da DL) é de  $d_2^1 = 1,71 \text{ \AA}$  para a posição (4) e de  $d_2^2 = 1,57 \text{ \AA}$  para a

posição (6). Assim, comparando essa distância de ligação com a distância de ligação da estrutura limpa, temos um aumento na distância ligação entre os C do dímero da DL de 0,32 Å para a posição (4) e 0,18 Å para a posição (6).

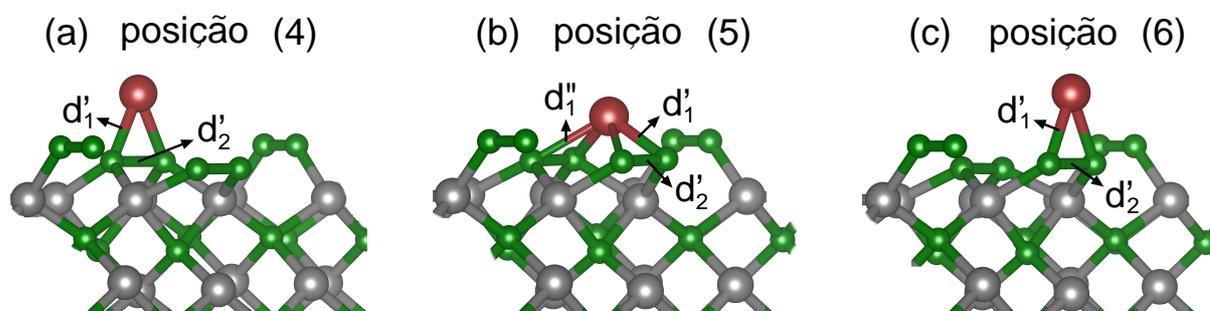


Figura 5.3: Geometria otimizada da Superfície  $\beta$ -SiC-(001) com terminação em C na reconstrução c(6x2)-BD-DL com a adsorção de átomo de Fe para o segundo caso. Em (a) posição (4), em (b) posição (5) e em (c) posição (6). A esfera em vermelho representa o átomo de Ferro. Junto com as figuras estão a legenda das distancias de ligação.

Para o átomo de Fe adsorvido entre os dois dímeros de C da linha (posição (5), figura 5.3(b)) as distâncias de ligação do Fe aos C possuem valores diferentes para cada átomo de C do dímero da DL. Assim, temos  $d'_1 = 1,91$  Å e  $d''_1 = 2,18$  Å, isto significa que o Fe não é estável na posição central, entre os dímeros da DL. A distância de ligação  $d'_2$  (dímero de C da DL) é de 1,46 Å, um aumento de 0,07 Å em comparação com o sistema sem adsorção de Fe.

Nas posições (7), (8) e (9) que consideramos o terceiro grupo para a adsorção do átomo de Fe, temos que o Fe ocupa regiões próximas da linha de dímero (DL) de C. Na posição (7) (figura 5.4(a)) o Fe irá fazer uma ligação com um átomo de C da linha de dímero (ligação Fe-C=C) com distância de ligação  $d'_1 = 1,85$  Å. Novamente ocorrerá um pequeno acréscimo na distância de ligação (sem romper) dos C do dímero da DL ( $d'_2$ ) de 0,04 Å, ou seja, passando de 1,39 Å (estrutura limpa) para 1,43 Å (estrutura com adsorção de Fe).

Na posição (8) (figura 5.4(b)) ocorre uma maior alteração na geometria após a otimização. O átomo de Fe irá ligar-se com um dos C da DL com distância de ligação  $d'_1 = 1,77$  Å e provoca a formação de uma diferença na coordenada  $z$  ( $\Delta z$ ) de 0,02 Å entre os C do dímero. Nesta posição o Fe também apresenta ligação com os C do

dímero da BD que forma a  $C\equiv C$  e com um Si da segunda camada. Estas distâncias de ligação são  $d_1 = 2,08 \text{ \AA}$  e  $d_3 = 2,23 \text{ \AA}$ , respectivamente.

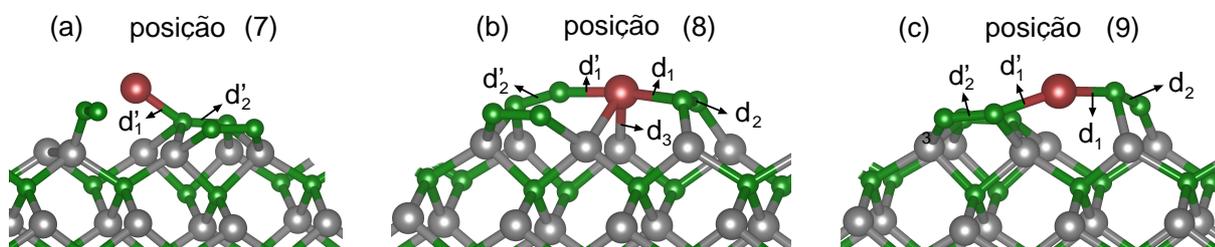


Figura 5.4: Geometria otimizada da Superfície  $\beta$ -SiC-(001) com terminação em C na reconstrução  $c(6\times 2)$ -BD-DL com a adsorção de átomo de Fe para o terceiro grupo. Em (a) posição (7), em (b) posição (8) e em (c) posição (9). A esfera em vermelho representa o átomo de Ferro.

Para a posição (9) (parte (c) da figura 5.4) ocorrem mudanças na geometria quando está é otimizada com relação a geometria limpa. As mudanças estão no dímero de C da DL, que agora possui um  $\Delta z$  de  $0,006 \text{ \AA}$ , o mesmo é observado nos C do dímero BD com um  $\Delta z$  de  $0,02 \text{ \AA}$ .

Para encontrarmos quais são as posições mais estáveis para a adsorção de Fe, foram calculadas as energias de adsorção ( $E_{ads}$ ). A tabela 5.1 mostra as energias de adsorção para as nove posições possíveis para que o Fe seja adsorvido. Para calcular esses valores foi utilizado a expressão descrita abaixo:

$$E_{ads} = E[\text{BD-DL+Fe}] - E[\text{BD-DL}] - \mu_{Fe}, \quad (5.1)$$

onde  $E[\text{BD-DL+Fe}]$  é a energia total da superfície com adsorção de Fe,  $E[\text{BD-DL}]$  é a energia total da superfície pristina (limpa sem Fe) e  $\mu_{Fe}$  é o potencial químico do  $Fe^{(2)}$ .

Os valores positivos da  $E_{ads}$  (veja na tabela 5.1) indicam que o Fe não é termodinamicamente estável na superfície  $\beta$ -SiC-(001) com terminação em C. No entanto se tivermos uma fonte de Fe atômico o  $\mu_{Fe}$  será a energia do átomo de Fe isolado

<sup>2</sup>Energia por átomo de Fe (cristal com simetria FCC). O cálculo do  $\mu_{Fe}$  está representado no Apêndice A

Tabela 5.1: Valores de energia de adsorção ( $E_{ads}$ ) e variação de energia de adsorção ( $\Delta E_{ads}$ ), para adsorção de Fe na superfície  $\beta$ -SiC(001) na terminação em C para reconstrução Bridge e com formação de linhas de dímeros (c(6x2)-BD-DL).

Posições	$E_{ads}(\mu_{Fe})(\text{eV})$	$E_{ads}(\mu_{Fe} - \Delta H_{Fe})(\text{eV})$
(8)	0,433	-4,497
(2)	0,549	-4,381
(5)	1,369	-3,561
(9)	2,422	-2,508
(4)	2,469	-2,461
(6)	2,516	-2,414
(1)	2,561	-2,369
(3)	2,566	-2,364
(7)	2,849	-2,081

e neste caso devemos subtrair o calor de formação do  $\text{Fe}^{(3)}$  ( $\Delta H_{\text{Fe}}$ ), cujo o valor é  $\Delta H_{\text{Fe}} = 4,93$  eV. Assim, algumas energias de adsorção serão negativas indicando a estabilidade do sistema.

Podemos perceber que nas posições mais estáveis para a adsorção do Fe (posições (8) e (2)), o Fe interage fortemente com o dímero de C da DL. Para a posição (8), que apresenta o menor valor de  $E_{ads}$  (consequentemente é a posição mais estável) o átomo de Fe é adsorvido próximo da DL. Com a geometria otimizada o Fe (veja na parte (b) da figura 5.4) tende a ficar ligado mais fortemente com um dos C do dímero da linha (DL) ( $\text{Fe}-\text{C}=\text{C}$ ) e também faz uma ligação com um C do dímero BD ( $\text{Fe}-\text{C}\equiv\text{C}$ ). Isto mostra que a DL tende a atrair o átomo de Fe. Este resultado aponta na possibilidade de construir uma linha de Fe nas proximidades da linha de dímeros (DL) de C, ou seja, um sistema unidimensional com espessura de um único átomo pode ser formado na superfície  $\beta$ -SiC-(001). Isto se condições de deposição de Fe estiverem em acordo com a simulação computacional realizada.

A posição (2) é a segunda posição mais estável para a adsorção de Fe. Podemos perceber que o átomo de Fe vai fazer com que a ligação do dímero de Si quebre e estes dois Si liguem-se ao Fe que também se liga fortemente com um C do dímero BD, formando a ligação  $\text{Fe}-\text{C}\equiv\text{C}$  (geometria otimizada na figura 5.2(b)).

$${}^3\Delta H_{\text{Fe}} = -(\mu_{\text{Fe}}^{\text{FCC}} - E_{\text{Fe}}^{\text{at}}).$$

Portanto, os átomos de Fe tendem a não se localizarem sobre os dímeros, isso tanto para os dímeros da DL (C=C) quanto para os BD (C≡C). O átomo de Fe ocupa preferencialmente posições nas proximidades da linha de dímeros (DL) de C ou próximo dos dímeros de C da BD. O próximo passo é fazer um estudo das propriedades eletrônicas para adsorção de Fe nas posições mais estáveis (posições (8) e (2)) indicadas pelos cálculos DFT-GGA.

### 5.1.1 Propriedades eletrônicas

Para uma melhor análise da adsorção de átomos de Fe na superfície  $\beta$ -SiC(001) com terminação em C na reconstrução c(6x2)-BD-DL é importante determinar como os níveis de energia provenientes da impureza irão influenciar o *gap* de energia. Bem como se estes níveis estarão presentes no *gap* ou próximos do topo da banda de valência (BV) e/ou fundo da banda de condução (BC). O estudo das propriedades eletrônicas foi feito usando as estruturas de bandas, densidades de estados total (DOS) e projetada (*p*-DOS) e plotes de densidades de carga.

A análise das propriedades eletrônicas foi realizada para todas as posições descritas na figura 5.1. No entanto, será descrita em detalhes somente para as posições onde a adsorção do átomo de Fe é energeticamente mais favoráveis (posições (2) e (8)).

Na figura 5.5 (estrutura de bandas) pode ser visto que a adsorção do Fe provoca o desparelhamento de *spin*, ou seja, é possível observar níveis *up* e *down* não degenerados, o que não é observado no sistema pristina. Para a posição (2) (veja figura 5.5(b)) o sistema permanece semicondutor, com um *gap* de energia de apenas 0,1 eV sendo que no sistema pristina este *gap* é de 0,5 eV.

Na posição de maior estabilidade para o Fe ser adsorvido (posição (8)), temos a maior diferença na estrutura eletrônica entre o sistema com Fe adsorvido (parte (c) da figura 5.5) e o sistema pristina (figura 5.5(a)). Neste caso é possível observar que

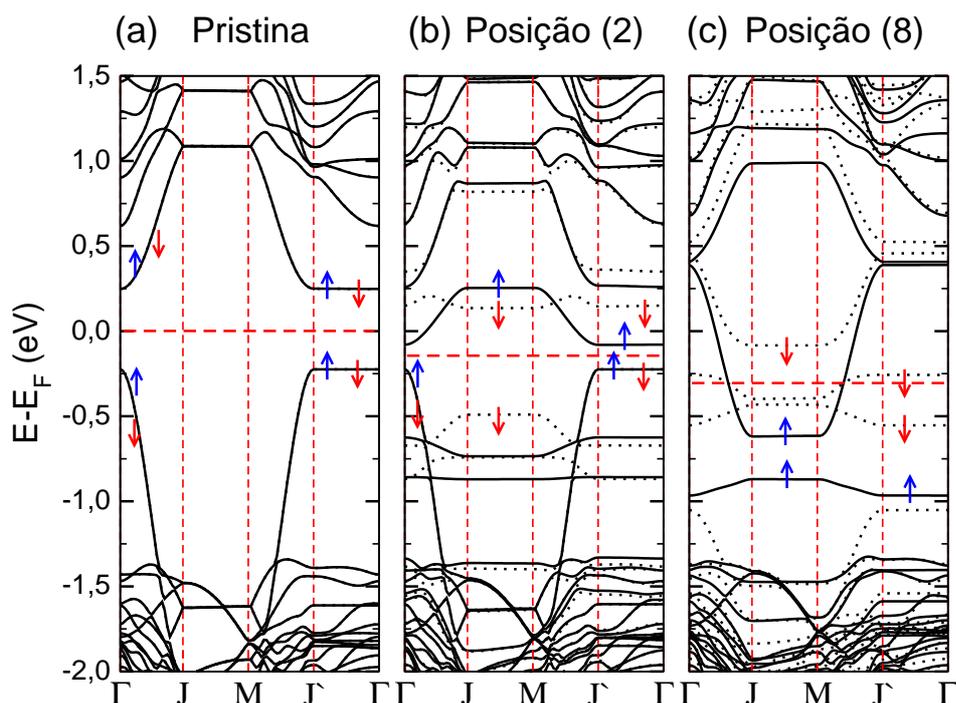


Figura 5.5: Estruturas de bandas da adsorção de Fe na Superfície  $\beta$ -SiC-(001) com terminação em C na reconstrução  $c(6 \times 2)$ -BD-DL. Em (a) estrutura pristina, em (b) átomo de Fe na posição (2) e em (c) átomo de Fe na posição (8). As linhas pontilhadas representam os níveis *down* e as linhas contínuas os níveis *up*. As setas representam, *spin up* ( $\uparrow$ ) e *spin down* ( $\downarrow$ ) e também indicam se o nível é degenerado ou não em relação ao *spin*. A linha tracejada na horizontal representa a energia de de Fermi ( $E_F$ ).

o sistema é metálico e apresenta quebra de degenerescência de spin.

Para melhor analisar os níveis que provocam a redução do *gap* de energia para a posição (2) e a metalicidade na posição (8), construímos a densidade de estados (DOS) e a respectiva densidade de estados projetada (*p*-DOS).

Como pode ser observado para o Fe na posição (2), existe um acréscimo na DOS devido ao Fe na região que vai de 1,0 eV acima e abaixo da energia de Fermi (figura 5.6), o que está em acordo com a presença de níveis com pouca dispersão observados na estrutura de bandas quando ocorre a adsorção do Fe (figura 5.5(b)) que não são observados no sistema pristina. Entretanto o topo da banda de valência apresenta muito pouca contribuição do Fe. Comparando com o sistema pristina podemos inferir que estes estados são originários do dímero de C da BD e que estão ligeiramente perturbados devido à adsorção de Fe. Por outro lado, na *p*-DOS observa-se uma forte contribuição do Fe para os estados nas proximidades do fundo da banda de condução. Esta análise da *p*-DOS permite inferir que a redução do *gap*

é sobretudo ao fato que o Fe irá introduzir níveis vazios no *gap* do sistema.

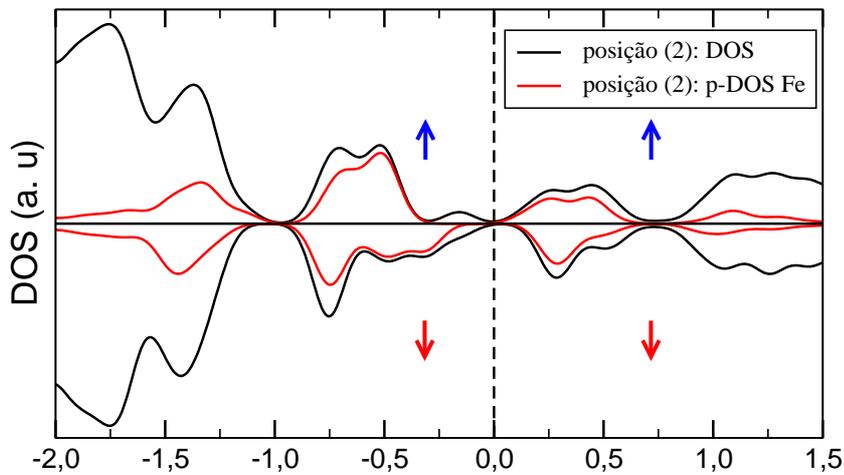


Figura 5.6: DOS e  $p$ -DOS para Superfície  $\beta$ -SiC-(001) com terminação em C na reconstrução  $c(6 \times 2)$ -BD-DL com adsorção de Fe na posição (2) descrita na figura 5.1. No eixo vertical a parte superior representam os níveis *up* e a parte inferior os níveis *down*.

Para a posição (8) que apresenta a maior estabilidade para adsorção de Fe, temos um sistema metálico, veja a DOS e  $p$ -DOS na figura 5.7. A análise da  $p$ -DOS revelou que a metalicidade é originária da presença de estados provenientes do Fe. A quebra de degenerescência de *spin* faz com que o sistema apresente um momento magnético não nulo. Obtivemos momentos magnéticos de  $2,0 \mu_B$  e  $1,33 \mu_B$  para o Fe nas posições (2) e (8) respectivamente.

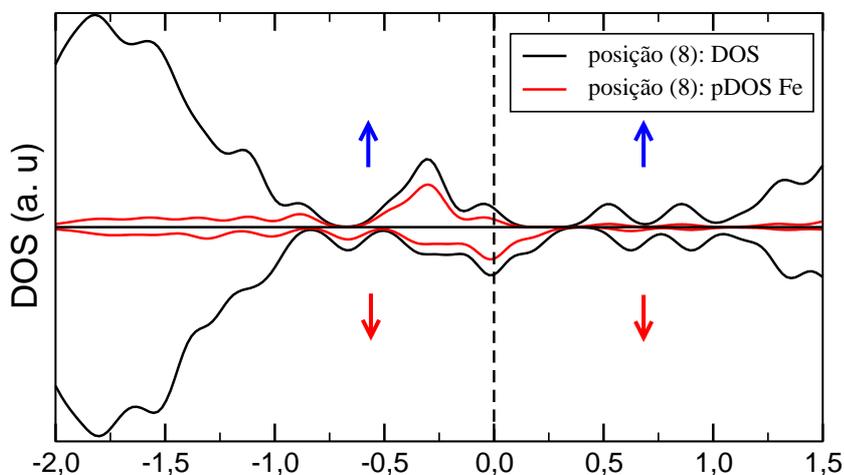


Figura 5.7: DOS e  $p$ -DOS para Superfície  $\beta$ -SiC-(001) com terminação em C na reconstrução  $c(6 \times 2)$ -BD-DL com adsorção de Fe na posição (8), descrito na 5.1. No eixo vertical a parte superior representam os níveis *up* e a parte inferior os níveis *down*.

Após analisar as principais propriedades eletrônicas (banda e DOS) de um átomo de Fe adsorvido na superfície  $\beta$ -SiC-(001) com terminação em C na reconstrução  $c(6 \times 2)$ -BD-DL, podemos estudar a interação magnética entre Fe adsorvidos. Para fazer isso, duplicamos a célula unitária numa direção para que as duas impurezas apresentem uma determinada distância de interação e que possibilite a existência de dois Fe na mesma célula unitária, assim, teremos a célula  $c(6 \times 4)$ . Os momentos magnéticos podem ser inicialmente forçados a serem paralelos, correspondendo a uma configuração *ferromagnética* (FM), ou antiparalelos, que corresponde a uma configuração *antiferromagnética* (AFM). A diferença de energia entre os dois possíveis acoplamento irá indicar qual é o acoplamento mais estável.

Nossos cálculos mostraram que na posição mais estável para a adsorção do Fe (posição (8)) o acoplamento ferromagnético é mais estável por 24,80 meV. A densidade de *spin* para os acoplamentos FM e AFM da adsorção de Fe na reconstrução BD-DL é mostrada na figura 5.8. É possível observar que a magnetização está localizada nos átomos de Fe e nos C dos dímeros, tanto nos dímeros que formam a DL como nos dímeros BD.

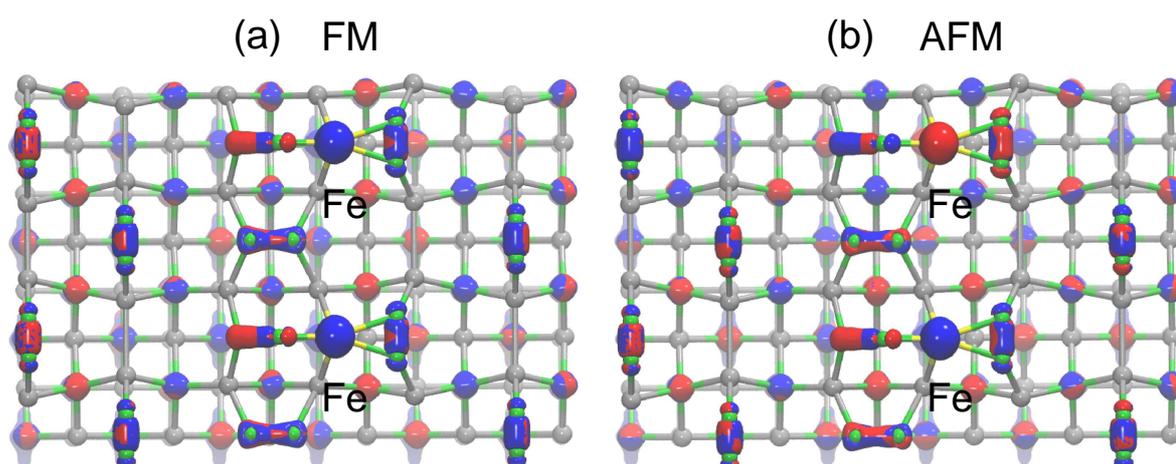


Figura 5.8: Densidade de *spin* para a superfície  $\beta$ -SiC-(001) com terminação em C na reconstrução  $c(6 \times 4)$ -BD-DL com adsorção de Fe. Na parte (a) está representado o acoplamento FM e na parte (b) o acoplamento AFM. As isosuperfícies na cor azul representam densidades de *spin up* e na cor vermelha representam densidades de *spin down*.

Na configuração da posição (8) que é a posição mais favorável, realizamos as

simulações de STM, onde a altura da ponteira de STM é considerada como estando fixa. Esta simulação de STM varreu uma região de energia de 1,0 eV tanto para os níveis ocupados como para os níveis vazios, o que irá mapear a localização dos níveis nas proximidades da energia de Fermi. Na figura 5.9 é mostrado uma simulação

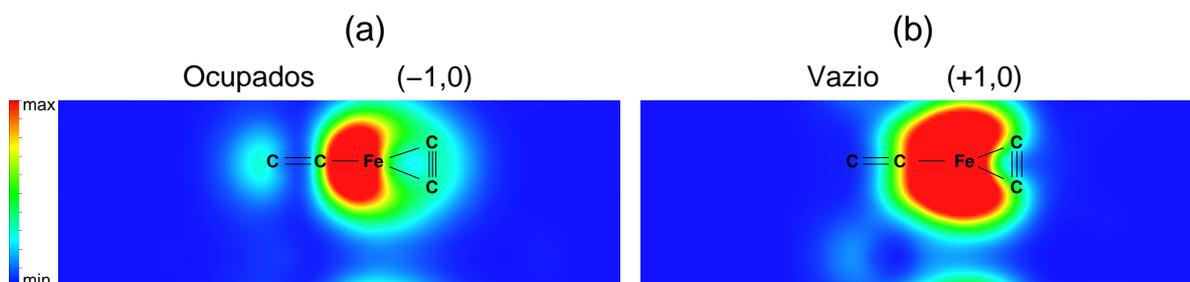


Figura 5.9: Simulação de imagem de STM para a adsorção de Fe (posição (8)) na superfície  $\beta$ -SiC(001) na terminação C com reconstrução  $c(6 \times 2)$ -BD-DL. Na parte (a) STM para os níveis ocupados e em (b) para os níveis vazios.

de imagem de STM para a adsorção Fe na posição (8). Nesta imagem podemos observar na cor em vermelho uma maior intensidade sobre o átomo de Fe e em escala menor sobre o dímero BD ( $C \equiv C$ ) que está próximo ao Fe. Isso, pode ser visto tanto para os níveis ocupados (figura 5.9 (a)) quanto para os níveis vazios (figura 5.9 (b)).

## 5.2 Adsorção de Fe na $\beta$ -SiC(001) com terminação em Si

Partimos agora para analisar a adsorção de Fe na superfície  $\beta$ -SiC(001) com terminação em Si. Como foi visto no capítulo onde foi estudado a superfície com terminação em Si a reconstrução mais estável é a  $(3 \times 2)$ -TAADM. Esta reconstrução apresenta uma geometria rica em Si, ou seja, duas camadas de Si ( $\Theta_{Si} = 1$ ) são adsorvidas.

Novamente para melhor observação da interação do átomo de Fe com a superfície  $\beta$ -SiC(001) com terminação em Si na reconstrução  $(3 \times 2)$ -TAADM a célula unitária foi aumentada na direção  $x$ , assim, passando agora a ser uma reconstrução  $(6 \times 2)$ -TAADM. A reconstrução  $(6 \times 2)$ -TAADM apresenta uma supercélula com 150 áto-

mos, sendo 66 átomos de Si, 60 átomos de C e 24 átomos de H. Quando um átomo de Fe é adsorvido na célula unitária, teremos um cálculo envolvendo 151 átomos.

Para a reconstrução (6x2)-TAADM a camada de Si em excesso apresenta a formação de dímeros de Si que formam uma fila, na adsorção de Fe vamos examinar se essa fila de dímeros de Si atrai ou repele o átomo de Fe. Para isso, é analisado a adsorção de Fe em posições próximas ou afastadas da fila. Na figura 5.10 é mostrado cinco posições não equivalentes possíveis para a adsorção de Fe.

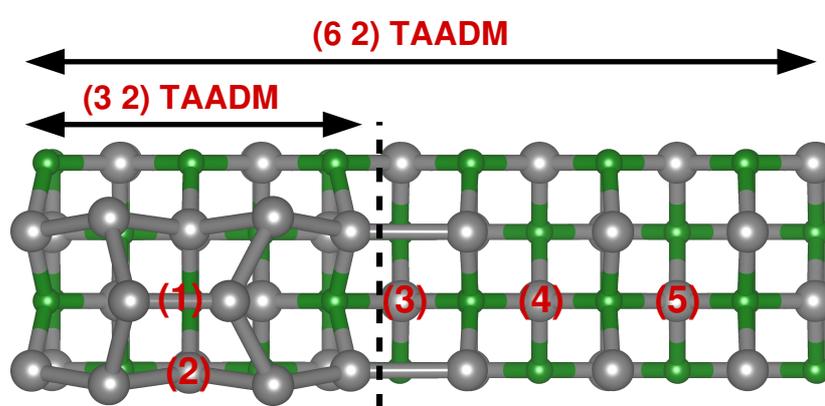


Figura 5.10: Superfície  $\beta$ -SiC-(001) com terminação em Si na reconstrução (6x2)-TAADM com representações das seis posições onde o Fe pode ser adsorvidos. As esferas em verde são os átomos de C, as esferas em cinza os átomos de Si e as esferas em branco os átomos de H.

Para as três primeiras posições, o Fe ocupa sítios na cobertura de Si (posições (1) e (2)) e próximo (posição (3)) da cobertura de Si adsorvida. Para a posição (1) (veja figura 5.11(a)) o Fe liga-se fortemente com os Si do dímero. A distância de ligação  $d_1$  (ligação Fe-Si) é de 2,26 Å. O dímero de Si que está fazendo ligação com o Fe, vai apresentar uma distância de ligação  $d_2$  (Si-Si) de 2,60 Å. Comparando esta distância de ligação com a geometria limpa (sem adsorção de Fe)  $d_2$  diminuiu em 0,04 Å. Esta pequena variação da distância  $d_2$  se deve ao fato de que o Fe faz com que o dímero de Si não apresente mais a variação em  $z$  ( $\Delta z$ ).

Na posição (2) o Fe ocupa uma região mais interna aos Si da superfície (parte (b) da figura 5.11). A distância de ligação  $d_1$  (Fe-Si) é 2,20 Å. A  $d_2$  é 2,37 Å, um aumento de 0,07 Å em comparação com o sistema sem adsorção de Fe e o  $\Delta z$  é mantido. A posição (3) (figura 5.11(c)) a distância de ligação Fe-Si é  $d_1 = 2,30$  Å e a

distância de ligação Si–Si é  $d_2 = 2,31 \text{ \AA}$ . Na posição (3) a distância dos dímeros de Si da terceira camada é  $d_3 = 2,68 \text{ \AA}$ , um aumento de  $0,08 \text{ \AA}$  em comparação com o sistema pristina.

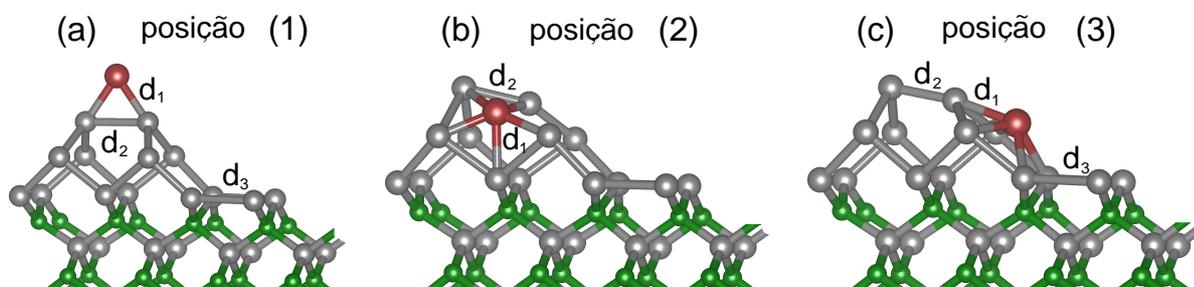


Figura 5.11: Geometria otimizada da Superfície  $\beta$ -SiC-(001) com terminação em Si na reconstrução (6x2)-TAADM com a adsorção de átomo de Fe. Em (a) posição (1), em (b) posição (2) e em (c) posição (3). A esfera em vermelho representa o átomo de Ferro.

Nas posições (4) e (5) (figura 5.12) o Fe ocupa regiões da terceira camada. Na posição (4) a distância Fe–Si é  $d_1 = 2,40 \text{ \AA}$ . O átomo de Fe liga-se fortemente com um dos Si do dímerno a distância de ligação Si–Si é de  $d_3 = 2,51 \text{ \AA}$ , comparando com o sistema pristina ( $d_3 = 2,60 \text{ \AA}$ ) ocorre uma diminuição da distância de ligação. Na posição (5) o Fe novamente realiza ligações com os Si com uma distância de ligação  $d_1 = 2,40 \text{ \AA}$ .

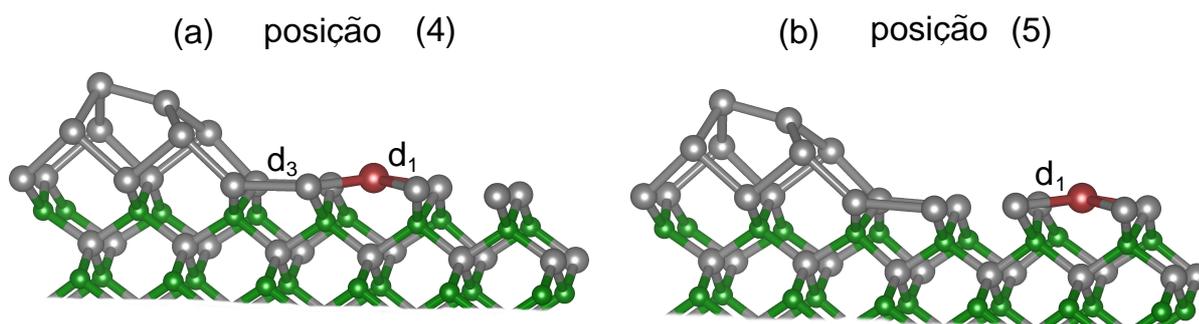


Figura 5.12: Geometria otimizada da Superfície  $\beta$ -SiC-(001) com terminação em Si na reconstrução (6x2)-TAADM com a adsorção de Fe. Em (a) posição (4), em (b) posição (5). A esfera em vermelho representa o átomo de Ferro.

Para analisar as posições energeticamente mais favoráveis para a adsorção de Fe na superfície  $\beta$ -SiC(001) na terminação e Si, novamente calculamos as energias de adsorção ( $E_{ads}$ ). Na tabela 5.2 estão as energias de adsorção para as cinco

posições possíveis que o Fe pode ocupar. Para calcular a  $E_{ads}$  foi utilizado a expressão 5.2:

$$E_{ads} = E[\text{TAADM+Fe}] - E[\text{TAADM}] - \mu_{Fe}, \quad (5.2)$$

sendo  $E[\text{TAADM+Fe}]$  a energia total da superfície com adsorção de Fe,  $E[\text{TAADM}]$  a energia total da superfície pristina (sem Fe) e  $\mu_{Fe}$  é o potencial químico do Fe.

Tabela 5.2: Energia de Adsorção ( $E_{ads}$ ) e variação de energia de adsorção ( $\Delta E_{ads}$ ), para adsorção de Fe na superfície  $\beta$ -SiC(001) na terminação em C para reconstrução (3x2)-TAADM.

Posições	$E_{ads}(\mu_{Fe})(\text{eV})$	$E_{ads}(\mu_{Fe} - \Delta H_{Fe})(\text{eV})$
(4)	-0,800	-5,730
(5)	-0,795	-5,725
(2)	1,473	-3,460
(3)	1,657	-3,273
(1)	2,055	-2,875

Ao contrario da superfície  $\beta$ -SiC-(001) com terminação em C, na terminação em Si a  $E_{ads}$  apresenta valores negativos para as posições (4) e (5). Portanto, esses valores negativo indicam que o Fe é termodinamicamente estável na terminação em Si para a reconstrução (6x2)-TAADM. Quando utilizamos uma fonte de Fe atômico, com isso o  $\mu_{Fe}$  será a energia do átomo de Fe isolado. Neste caso devemos subtrair o calor de formação do Fe ( $\Delta H_{Fe} = 4,93$  eV). Assim, as  $E_{ads}$  apresentam valores negativos para todas as posições, porém as posições (4) e (5) permanecem sendo as mais estáveis.

Nas posições mais estáveis (posição (4) e (5)) o Fe interage fortemente com os átomos de Si. Para a posição (4), onde a energia de adsorção é a mais baixa (posição mais estável) o átomo de Fe é adsorvido numa região afastada da fila de dímeros de Si (região onde há maior concentração de Si - DR), figura 5.12(a). Porém, o Fe liga-se com os dímeros de Si e com os Si que estão na terceira camada (Si-Si-Fe-Si).

A fila de dímeros de Si não é atrativa para o Fe, a nossa simulação aponta que o Fe tende a ficar mais afastado da DR de Si. Portanto, é possível construir uma fila de Fe na orientação da posição (4), ou seja, um sistema unidimensional que

apresenta uma espessura de um único átomo de Fe pode ser formado na superfície  $\beta$ -SiC-(001) com terminação em Si.

Para a posição (5) que se apresentou estável, energeticamente 0,005 eV menos estável que a posição (4). A geometria otimizada (figura 5.12(b)) mostra que o Fe liga-se fortemente com os Si que estão na terceira camada.

Portanto, observando os valores da  $E_{ads}$  da tabela 5.2 as estruturas com menor estabilidade são as posições onde o Fe é adsorvido sobre o ponto médio do dímero de Si da DR. Assim, a DR não é estável para a adsorção de átomo de Fe. A seguir é realizado um estudo das propriedades eletrônicas e magnéticas para o Fe adsorvido nas posições mais estáveis.

### 5.2.1 Propriedades eletrônicas

Com o objetivo de monitorar os níveis de energia provenientes da adsorção do átomo de Fe na superfície  $\beta$ -SiC(001) com terminação em Si na reconstrução c(6x2)-TAADM, estudamos as propriedades eletrônicas desta adsorção. Com as estruturas de banda é possível verificar a influência da impureza no *gap* de energia, ou seja, se níveis de energia estão presentes no *gap*, ou próximo ao topo da BV ou fundo da BC.

O estudo das propriedades eletrônicas foi efetuado para todas as posições mostradas na figura 5.10, porém será descrito em detalhes somente para os sítios onde as adsorções de Fe são energeticamente mais favoráveis, ou seja, para as posições (4) e (5).

Na figura 5.13 são mostrado as estruturas de banda para a reconstrução (6x2)-TAADM com adsorção de Fe. Na parte (a) da figura 5.13 temos a estrutura de banda para o sistema pristina. Conforme apresentado no capítulo três, a reconstrução (6x2)TAADM é semicondutor com um *gap* de energia de 1,0 eV e não apresenta quebra na degenerescência de *spin*.

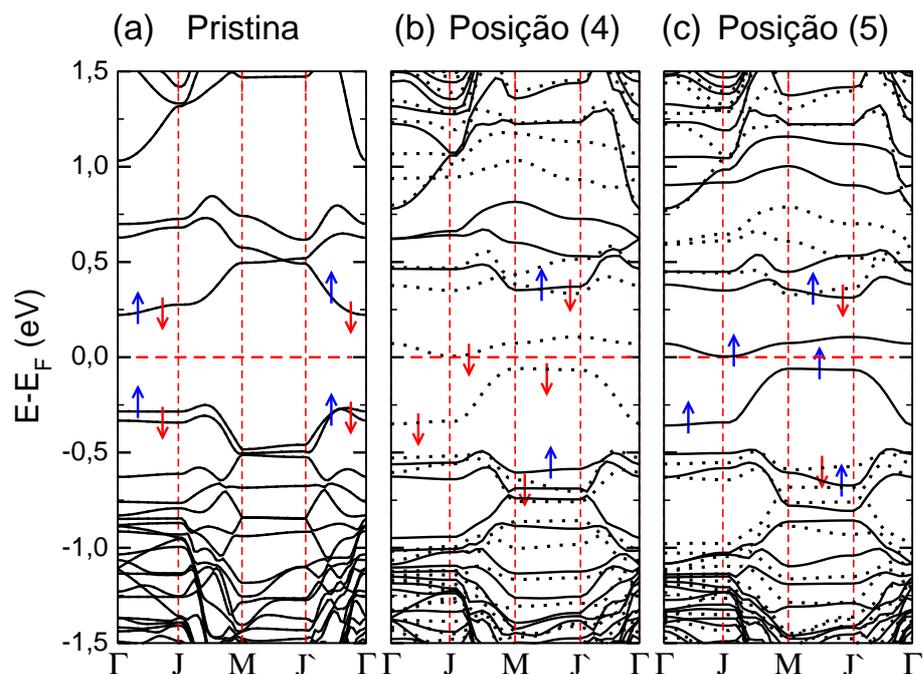


Figura 5.13: Estruturas de bandas da adsorção de Fe na Superfície  $\beta$ -SiC-(001) com terminação em Si na reconstrução (6x2)-TAADM. Em (a) estrutura pristina, em (b) átomo de Fe na posição (4) e em (c) átomo de Fe na posição (5). As linhas pontilhadas representam os níveis *down* e as linhas contínuas os níveis *up*. A linha tracejada em vermelho na horizontal representa a energia de de Fermi ( $E_F$ ).

Quando da adsorção do Fe na posição (4) (parte (b) da figura 5.13) ocorre quebra de degenerescência de *spin*, ou seja, *spin down* (linhas pontilhadas) e *spin up* (linhas contínuas) estão desemparelhados nas proximidades da energia de Fermi. Para a adsorção do Fe na posição (4) podem ser observado níveis no *gap*, com *spin down* que cruzam a energia de Fermi ( $E_F$ ). Portanto, somente o nível *down* que cruza a  $E_F$  teremos um sistema metade metálico (do inglês, *half metallic*). Obtivemos momentos magnéticos de  $2,0 \mu_B$  para ambas as posição (4) e (5).

Para a adsorção de Fe na posição (4) analisamos a DOS e *p*-DOS (veja a figura 5.14). Na parte (a) da figura 5.14 é mostrado a DOS para o sistema pristina, sistema semiconductor, (parte hachurada) e para o Fe adsorvido na posição (4) (linha vermelha). Podemos observar que a causa para o sistema metade metálico (apenas o nível com *spin down* é metálico) é originário do Fe conforme está representado na *p*-DOS para o Fe (figura 5.14(b)). Na *p*-DOS o sistema metade metálico é proveniente dos níveis da subcamada *d* do Fe.

Com o estudo das principais propriedades eletrônicas da adsorção de Fe na

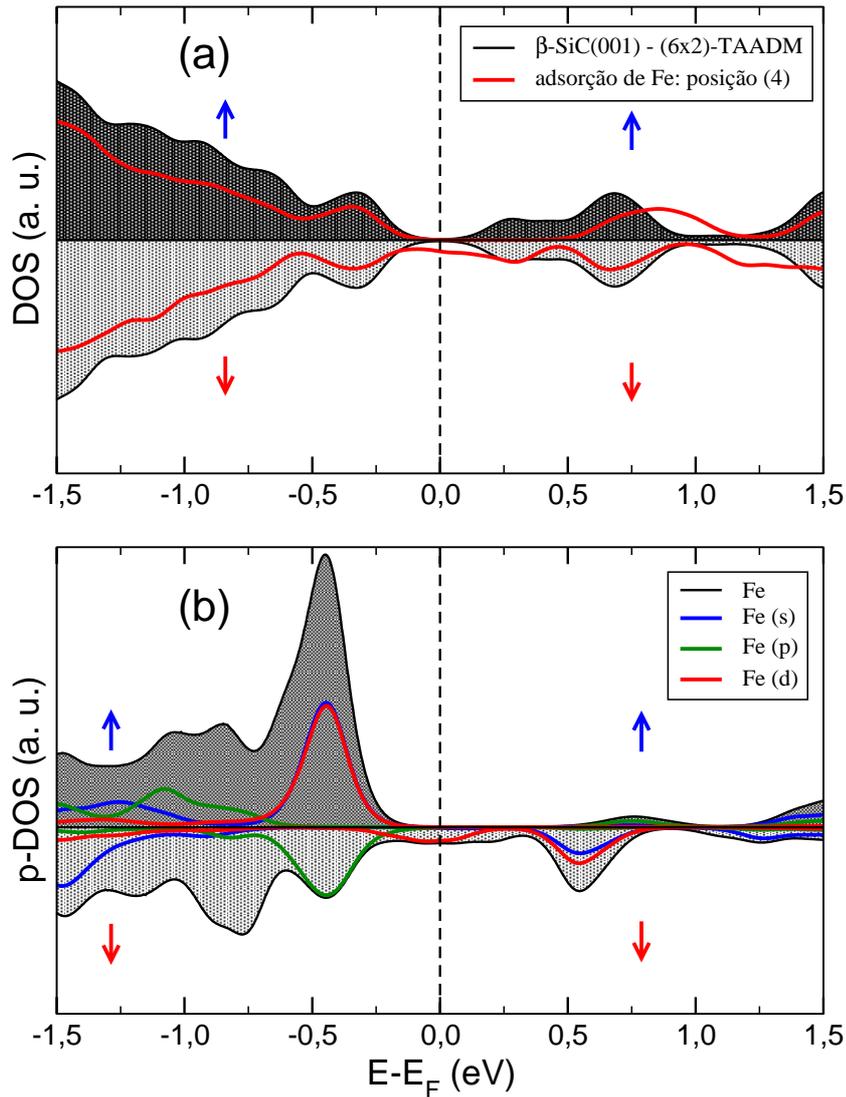


Figura 5.14: DOS e  $p$ -DOS para Superfície  $\beta$ -SiC-(001) com terminação em Si na reconstrução (6x2)-TAADM com adsorção de Fe na posição (4). Em (a) a DOS do sistema pristina (nas curvas preenchidas estão representado a estrutura pristina, sem adsorção de Fe), e na curva em vermelho a adsorção de Fe na posição (4). Em (b)  $p$ -DOS para o Fe na posição (4). No eixo vertical a parte superior representa os níveis  $up$  e a parte inferior os níveis  $down$ .

terminação em Si para a reconstrução (6x2)-TAADM, partimos para o estudo da interação magnética dos Fe adsorvidos. Novamente foi duplicado a célula unitária numa direção para que as duas impurezas possuam uma determinada distância de interação e que possibilite que os dois Fe encontrem-se na mesma célula unitária, neste caso a célula irá ser a reconstrução (6x4)-TAADM. Assim, é possível encontrar a diferença de energia entre os acoplamentos ferromagnético (FM) e antiferromagnético (AFM) para indicar qual será o mais estável.

Nossos cálculos da interação magnética os átomos de Fe nas posição mais estáveis (posição (4)), mostra que o acoplamento antiferromagnético (AFM) é mais estável por 9,00 meV. A figura 5.15 mostra a densidade de *spin* para os acoplamentos FM e AFM da adsorção de Fe na reconstrução (6x4)-TAADM. Podemos observar que a magnetização está totalmente localizada nos átomos de Fe.

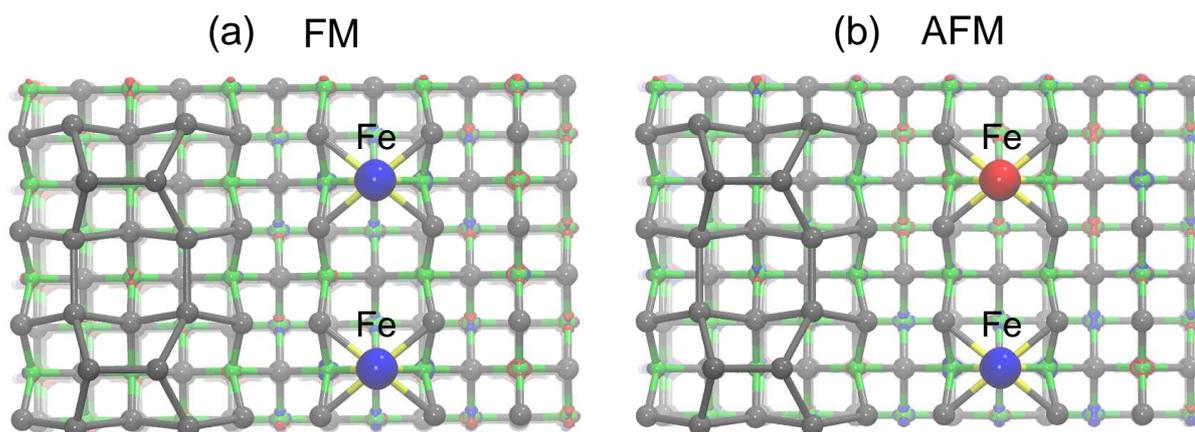


Figura 5.15: Densidade de *spin* para superfície  $\beta$ -SiC-(001) com terminação em Si na reconstrução (6x4)-TAADM com adsorção de Fe na posição (4). Na parte (a) está representado o acoplamento FM e na parte (b) o acoplamento AFM. Nas figuras das isosuperfícies a cor azul representa a densidades de *spin up* e na cor vermelha representa a densidade de *spin down*.

Como foi apresentado na metodologia (capítulo 2) a DFT não descreve de forma satisfatória elétrons fortemente localizados. Como estamos estudando a adsorção de átomo de Fe, que apresenta na sua configuração eletrônica de valência elétrons da subcamada *d* que são fortemente localizados. Assim, devemos utilizar uma correção na DFT para tratar estes sistemas. Foi utilizado o método de cálculo DFT+U, onde a correção na DFT está presente para estudar a adsorção do Fe.

Para a adsorção do Fe na posição (4) analisamos a DOS (figura 5.16) com diferentes valores para o U (o valor do U considerado é o U efetivo -  $U_{ef}$ ). Inicialmente o valor utilizado é de 2,4 eV. Para este valor o sistema mantém-se metálico e sem alteração no ordenamento magnético (a magnetização é de  $2,0 \mu_B$ ).

Aumentando o valor do U para 4,0 eV, a metalicidade é mantida, porém é alterado o ordenamento magnético do sistema. A magnetização encontrada para o

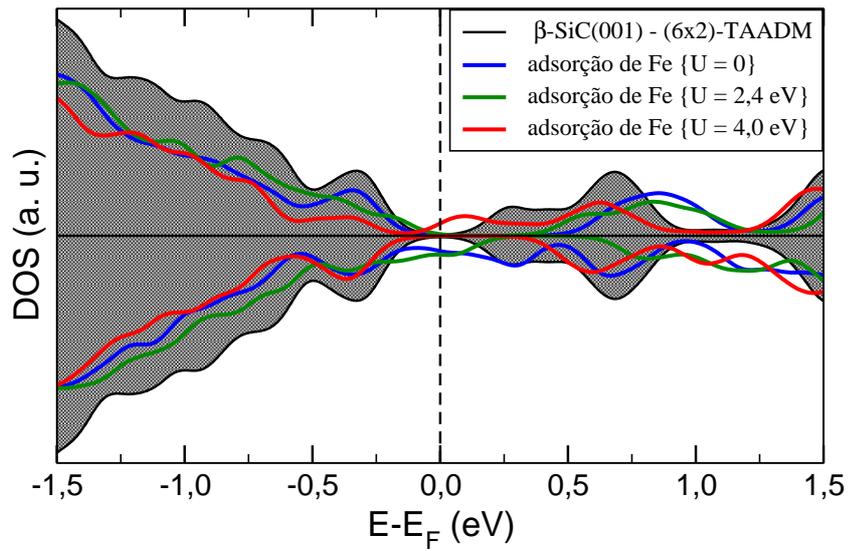


Figura 5.16: DOS para Superfície  $\beta$ -SiC-(001) com terminação em Si na reconstrução c(6x2)-TAADM com adsorção de Fe na posição (4) com cálculos de DFT+U. No eixo vertical a parte superior representam os níveis *up* e a parte inferior os níveis *down*.

$U = 4,0$  eV é de  $4,0 \mu_B$ . Portanto, com a DFT+U a adsorção de Fe na superfície  $\beta$ -SiC(001) terminada em Si na reconstrução (3x2)-TAADM mantêm-se metálica e o que será alterada e a magnetização.

## 6 NANOESTRUTURAS DE SiC

Os primeiros sistemas nanoestruturados eram formados basicamente por carbono. Entre estes sistemas destacam-se os fulerenos (KROTO; HEATH; OBRIEN, 1985; KROTO, 1987; MINTMIRE et al., 1991) e os nanotubos (IJIMA, 1991; IJIMA; ICHIHASHI, 1993). Estas nanoestruturas despertaram grande interesse por apresentarem propriedades jamais observadas em sistemas cristalinos. Por exemplo, nanotubos de carbono podem ser semicondutores ou metálicos dependendo apenas da quiralidade (forma de se enrolar uma folha de carbono para formar o nanotubo) e do diâmetro (DRESSELHAUS; DRESSELHAUS; AVOURIS, 2000; DRESSELHAUS et al., 2002, 2005).

Após a sintetização (produção) de um sistema estável de carbono na geometria bidimensional, ou seja, com os átomos de carbono apresentando uma hibridização  $sp^2$  e formando uma fina fita com espessura de uma única camada atômica (GEIM; NOVOSELOV, 2007). Novas estruturas bidimensionais que não são formadas unicamente por carbono foram obtidas. Estas estruturas bidimensionais apresentam propriedades eletrônicas e mecânicas que não são observadas em materiais tridimensionais convencionais. Por exemplo, para o grafeno o topo da banda de valência (BV) e o fundo da banda de condução (BC) se tocam em um ponto da zona de Brillouin (BZ) e apresentam dispersão linear. Além disso, o grafeno é altamente flexível (não quebra facilmente).

Quando o grafeno for cortado ou arranjado para formar uma fita, obtemos nanofitas de grafeno (GNFTs), e suas propriedades eletrônicas irão depender de como é a terminação das bordas, que pode ser zigue-zague (*zigzag*), ou em forma de guarda de cadeira (do inglês *armchair*) ou ainda mista.

Como exemplo da dependência das GNFTs com a terminação das bordas, estudos (MARTINS et al., 2007) mostram que GNFTs com bordas *armchair* saturadas com H são semicondutores não magnéticos. No entanto, GNFTs com bordas *zig-*

---

*zag* saturadas com átomos de H são estruturas magnéticas. Nas bordas *zigzag* o material pode apresentar características metálicas e com interação ferromagnéticas (FM) entre as bordas da fita ou semicondutoras e com interação anti-ferromagnéticas (AFM) entre as bordas da fita.

Como exemplo de nanoestruturas de SiC temos os nanotubos (SiCNTs) que foram inicialmente sintetizados através da reação de  $\text{SiO}_x$  com nanotubo de Carbono submetidos a altas temperaturas (SUN et al., 2002). Estes SiCNTs são semicondutores e a estequiometria 1:1 é a mais estável. Devido a uma maior reestruturação da superfície, estes nanotubos podem apresentar aplicações diversas do nanotubo de carbono. Por exemplo, podem ser usados como sensores químicos e possuem uma maior capacidade de armazenamento de hidrogênio com relação aos nanotubos de carbono (BAIERLE; MIWA, 2007).

Outros materiais nanoestruturados que tem grande destaque são os nanofios de SiC. Estes materiais apresentam um caroço cristalino e uma grande área de superfície, o que facilita a adsorção de outros compostos (átomos e/ou moléculas) fazendo com que as propriedades dos nanofios sejam uma combinação entre o caroço cristalino e a superfície. Os nanofios mais estudados são compostos por materiais semicondutores tradicionais como Si e Ge (Grupo IV), os do grupo III-V (GaN, AlN, GaP, GaAS, InAs). Recentemente os mistos do grupo IV (SiC, SiGe) ganharam destaque. Estes nanofios apresentam propriedades dependentes da superfície (terminação), direção de crescimento, diâmetro entre outras. Este grupo pode ainda formar heteroestruturas de um mesmo material quando o empilhamento é mudado (OLIVEIRA; MIWA, 2009).

A procura por energias limpas e renováveis, reacendeu a pesquisa por materiais termoelétricos. São materiais que podem gerar uma corrente elétrica quando um gradiente de temperatura existe no material. Estudo recente em nanofios de PbSe e PbTe (WRASSE et al., 2011, 2013) mostram que os materiais termoelétricos na forma de nanofios apresentam uma eficiência termoelétrica muito superior a vista no sistema na forma *bulk* (cristal). Isto ocorre devido a efeitos de confinamento quântico

---

(WRASSE et al., 2014) que também são observados em nanoestruturas de SiC.

O composto químico a base de SiC nas estruturas tubular (nanotubos) e fio (nanofios) são semicondutores não magnéticos com um *gap* grande (LI et al., 2009a; ROSSO; BAIERLE, 2013). Contudo, estas estruturas com a presença de defeitos são alteradas as suas propriedades magnéticas e eletrônicas (BAIERLE et al., 2006; BAIERLE; MIWA, 2007). Similar ao C, o SiC pode também se arranjar em nanoestruturas planares: bidimensional (folha ou monocamada) ou em uma dimensão (fita) (SALAMA; QUICK; KAR, 2003; MÉLINON et al., 2007; ZHANG et al., 2010a).

As folhas são semicondutoras de *gap* amplo e não magnéticas. Similar a GNFTs as propriedades eletrônicas e magnéticas das nanofitas de SiC (SiCNFTs) dependem da terminação das suas bordas (*zigzag* ou *armchair*) (WU et al., 2007). As SiCNFTs com as bordas *armchair* saturadas com H são semicondutoras não magnéticas, por outro lado, as SiCNFTs com bordas *zigzag* e saturadas com H apresentam magnetismo e dependendo da largura da nanofita as suas propriedades eletrônicas são alteradas, ou seja, possuem características metálica, *half-metallic* ou semicondutora. Para dispositivos eletrônicos, as SiCNFTs apresentam aplicabilidade na spintrônica.

Para um melhor esclarecimento sobre o desenvolvimento de dispositivos a base de nanoestruturas de SiC é importante estudar a estabilidade e as propriedades magnéticas e eletrônicas de adsorção de metais nas nanoestruturas planas de SiC. O ferro (Fe) é o metal mais comum e abundante na natureza e apresenta propriedades magnéticas atraentes. Por exemplo, o momento magnético depende do estado de oxidação do Fe, ou seja, da forma com que liga-se a outros elementos químicos (principalmente o oxigênio).

Com o objetivo de funcionalizar nanoestruturas planares pela adsorção de átomos e dímeros de Fe o grafeno e as GNFTs passam a serem amplamente estudados usando cálculos de primeiro princípios (CHAN; NEATON; COHEN, 2008; ZANELLA et al., 2008; BHATTACHARYA et al., 2010; LIMA; SILVA; FAZZIO, 2011). Este tipo de dopagem em nanoestruturas gera novas propriedades eletrônicas e magnéticas

o que aumenta a possibilidade de utilizá-los em muitas aplicações, tais como, transporte de carga, spintrônica e armazenamento de H.

Na possibilidade de criar e manipular uma corrente de *spin* polarizado em nanoestruturas planares (monocamada e nanofita), vamos usar a DFT com polarização de *spin* (DFT-SP) para analisar a interação entre o Fe (átomo e dímero) e as nanoestruturas de SiC. Neste trabalho investigamos as propriedades de SiC formando uma monocamada infinita ou fitas ,dopadas com Fe.

## 6.1 Monocamada de SiC dopado com Fe

Inicialmente realizamos cálculos para uma monocamada infinito de SiC. A célula unitária possui a estequiometria 1:1 com um total de 72 átomos e todos os átomos de C ou Si fazem ligações com três átomos Si ou C com seus primeiros vizinhos (veja figura 6.1). A dimensão da supercélula é de 19,55 Å e 16,87 Å na direção x e y, respectivamente e foi utilizado um vácuo de 10,0 Å ao longo da direção z. Para descrever a zona de Brillouin (BZ) foi utilizado o método Monkhorst-Pack com um *grid* de 5x5x1.

Com a otimização da geometria obtivemos que as distâncias de ligação Si-C são de 1,87 Å, quando comparado com a estrutura cristalina a distância de ligação é menor em 0,03 Å (distância Si-C do bulk é 1,90 Å).

Na análise da estrutura de bandas da monocamada de SiC (figura 6.2), podemos observar que este é um semicondutor com um *gap* direto de 2,0 eV no ponto  $\Gamma$ . Observa-se ainda que a monocamada de SiC não apresenta quebra de degenerescência de *spin*, ou seja, é um sistema não magnético, o que está em acordo com a literatura (SUN et al., 2008).

Cálculos de primeiro princípio apresentam que as características da monocamada de SiC podem ser modificadas devido à presença de impurezas e defeitos. Por exemplo impurezas de B, N, As e P, e defeitos do tipo vacâncias de Si podem induzir

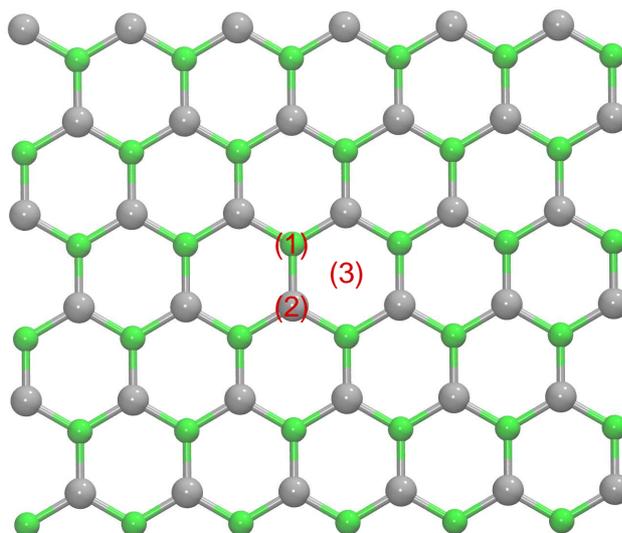


Figura 6.1: Representação da geometria otimizada da monocamada de SiC. Os átomos de Si estão representados pelas esferas cinzas e os átomos de C pelas esferas verdes.

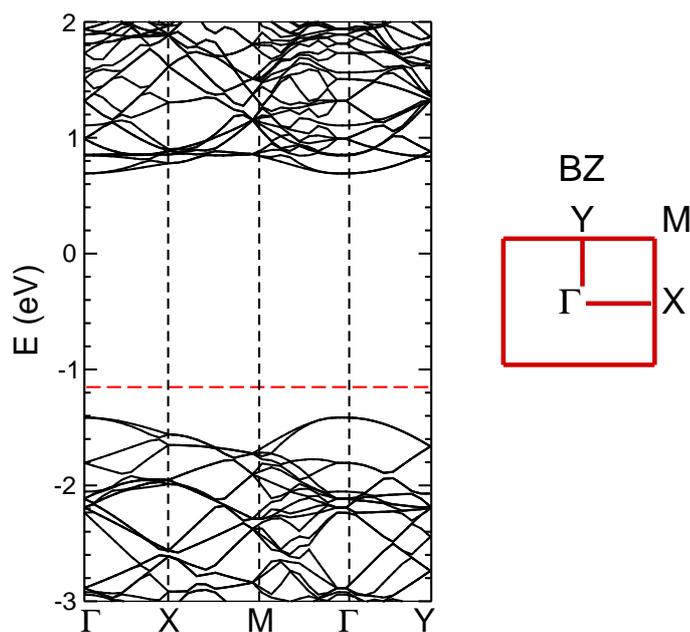


Figura 6.2: Estrutura de bandas da monocamada de SiC com a representação do caminho percorrido na Zona de Brillouin (BZ). A linha tracejada em vermelho na estrutura de bandas representa a energia de Fermi.

magnetismo neste material (BEKAROGLU et al., 2010). A adsorção de metais de transição (em particular Fe) em estruturas planares de SiC irá nos guiar para que possamos melhor estudar os efeitos da adsorção de Fe nas nanofitas de SiC.

### 6.1.1 Adsorção de Fe na monocamada de SiC

Inicialmente foi investigado o possível sítio que o Fe irá ocupar sobre a monocamada de SiC. As posições candidatas para a adsorção do Fe foram: sobre um átomo de C (sítio 1), sobre um átomo de Si (sítio 2) e no centro do hexágono (sítio 3) (veja a figura 6.1). Para os sítios que foram adsorvidos o Fe a distância de ligação do Fe com o C e do Fe com o Si é 2,31 Å para Fe–C e de 2,34 Å para Fe–Si.

Para calcular a estabilidade da adsorção de Fe sobre a monocamada de SiC foi utilizado a seguinte expressão:

$$E_{ads}(\text{Fe})/n = E_T[\text{pristina}] + n\mu_{Fe} - E_T[n\text{Fe}]. \quad (6.1)$$

onde  $E[\text{pristina}]$  é a energia total da monocamada de SiC sem adsorção de Fe,  $E[n\text{Fe}]$  é a energia total da monocamada de SiC com adsorção de Fe e  $\mu_{Fe}$  é o potencial químico do Fe. Neste caso é a energia do átomo de Fe isolado.

O sítio que se apresentou como o mais estável para a adsorção do Fe foi no sítio (3), ou seja, o átomo de Fe tende a ficar no centro do hexágono. A energia de adsorção ( $E_{ads}(\text{Fe})/n$ ) encontrada é de 2,46 eV, se compararmos com a  $E_{ads}(\text{Fe})/n$  encontrada por BEKAROGLU et al. (2010), temos que isto é superior por 0,54 eV. Com a adsorção de um átomo de Fe, a monocamada de SiC apresenta agora um momento magnético de *spin* de  $2 \mu_B$ . Este momento magnético é fortemente localizado no átomo de Fe, como pode ser visto na parte (a) da figura 6.3. Isto é bem interessante para experimentos.

Foi também analisado a adsorção do dímero de Fe na monocamada de SiC. Os sítios candidatos foram os mesmos da adsorção de um átomo de Fe (figura 6.1). Com a convergência (obtenção da mais baixa energia) observa-se que o dímero de Fe é localizado paralelo a monocamada de SiC e ocupa uma região ligeiramente deslocada do centro do hexágono (figura 6.3(b)). A energia de adsorção é de 3,22 eV. Esta energia foi comparada com a energia de adsorção de dois átomos de Fe isolados. Portanto, foi observado que a formação do dímero de Fe é energeticamente

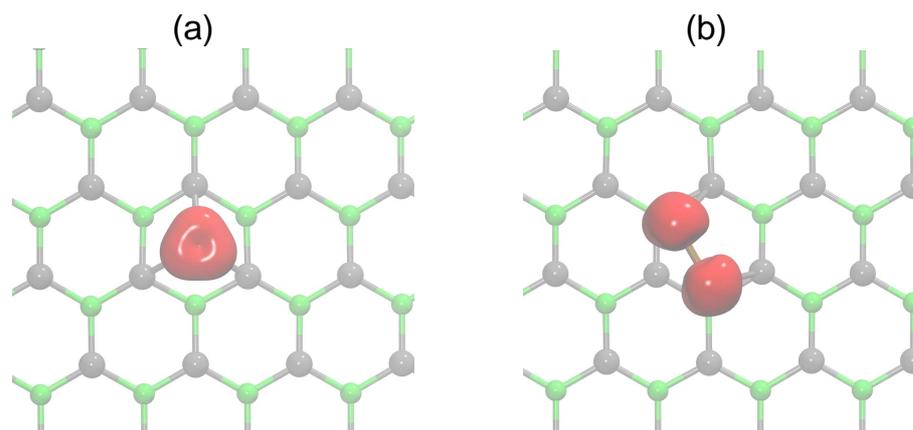


Figura 6.3: Geometria local e densidade carga eletrônica ( $\rho(up) - \rho(down)$ ), (em vermelho) para a monocamada de SiC com adsorção de Fe. Na parte (a) com adsorção de um átomo de Fe e em (b) com adsorção do dímero de Fe.

mais favorável do que a adsorção de dois átomos de Fe isolados. O momento magnético da monocamada de SiC com a adsorção do dímero de Fe é  $6 \mu_B$ , que é o mesmo momento magnético de um dímero de Fe isolado. O momento magnético é praticamente localizado no dímero de Fe, como é observado na figura 6.3 (b).

As estruturas de bandas da adsorção de um único Fe e do dímero de Fe estão apresentadas na figura 6.4. Na parte (b) da figura 6.4 é mostrada a estrutura de bandas para adsorção de um átomo de Fe, observa-se que o átomo de Fe introduz quatro níveis eletrônicos dentro da região do *gap*. Na comparação com a estrutura de bandas do sistema pristina (figura 6.4 (a)) nota-se que no topo da banda de valência ocorre uma perturbação e o valor do *gap* de energia (diferença entre o último estado ocupado e o primeiro estado vazio) diminui de 2,1 eV (sistema pristina) para 0,9 eV com a adsorção do átomo de Fe.

Na figura 6.4(c) é mostrada a estrutura de bandas para a adsorção de um dímero de Fe na monocamada de SiC. O sistema mantém as propriedades de semicondutor com uma *gap* de energia de 0,60 eV (uma diminuição de 1,5 eV em relação ao sistema pristina). No entanto, um grande número de níveis eletrônicos estão presentes na região do *gap* e próximo do nível de Fermi.

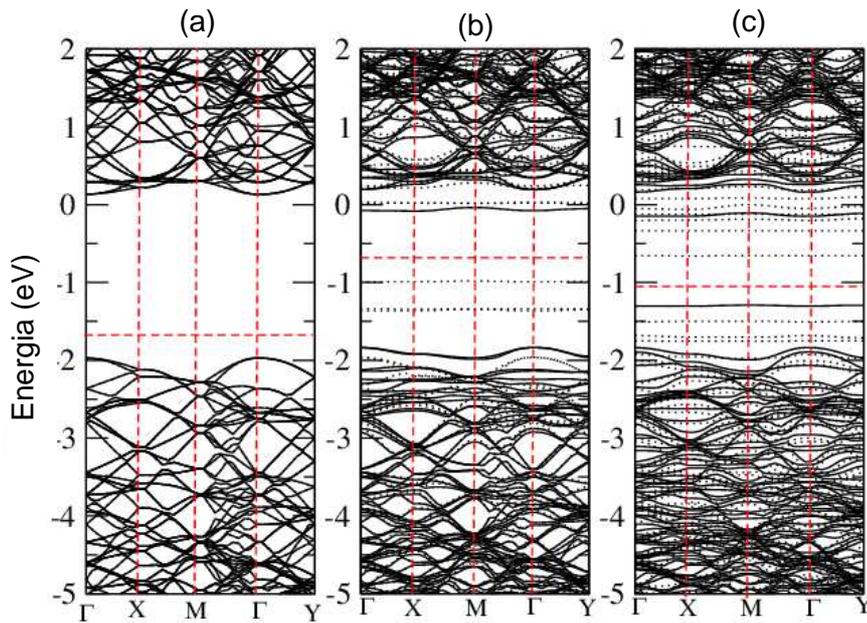


Figura 6.4: Estrutura de bandas para a monocamada de SiC com adsorção de Fe. Em (a) estrutura pristina, em (b) com adsorção de um átomo de Fe e em (c) com adsorção do dímero de Fe. As linhas pontilhadas representam os níveis *down* e as linhas contínuas os níveis *up*. A linha tracejada em vermelho na horizontal representa a energia de Fermi ( $E_F$ ).

## 6.2 Nanofitas de SiC

Outro sistema a ser estudado são as nanofitas de SiC. Agora vamos abordar os resultados obtidos sobre nanofitas de SiC (SiCNFTs). Os cálculos foram realizados usando o código computacional VASP com o método PAW para descrever a interação entre os elétrons de valência e o caroço atômico e a aproximação GGA com parametrização PBE para o termo de troca e correlação. A base é composta por ondas planas e a energia de corte utilizada foi de 400 eV.

Consideramos as nanofitas com bordas *armchair* (ASiCNFTs) e com bordas *zigzag* (ZSiCNFTs). Como abordado no capítulo de introdução as ASiCNFTs são semicondutoras não magnéticas e possuem um *gap* amplo. Já as propriedades eletrônicas e magnéticas das ZSiCNFTs possuem uma dependência com a largura da fita.

Para estudar a ASiCNFT usamos uma supercélula de 100 átomos divididas em 40 átomos de Si, 40 átomos de C e 20 átomos de H. Os átomos de H foram usados

para saturar as ligações pendentes da borda da nanofita. A estrutura dessa nanofita está representada na figura 6.5. A largura utilizada para construir a ASiCNFT foi de 4 camadas de SiC.

Com a otimização da geometria da ASiCNFT as propriedades estruturais apresentam distâncias de ligações Si-C de 1,85 Å para as ligações ao longo do eixo de crescimento ( $d_1$ ) e de 1,82 Å para as ligações que fazem um ângulo ( $\sim 60^\circ$ ) com o eixo de crescimento da fita ( $d_2$ ). Para as ligações C-H as distâncias são de 1,11 Å e para Si-H são de 1,52 Å, que aproximam-se dos valores das distâncias de ligação das moléculas CH<sub>4</sub> (1,09 Å) e SiH<sub>4</sub> (1,49Å) (ZHANG et al., 2009).

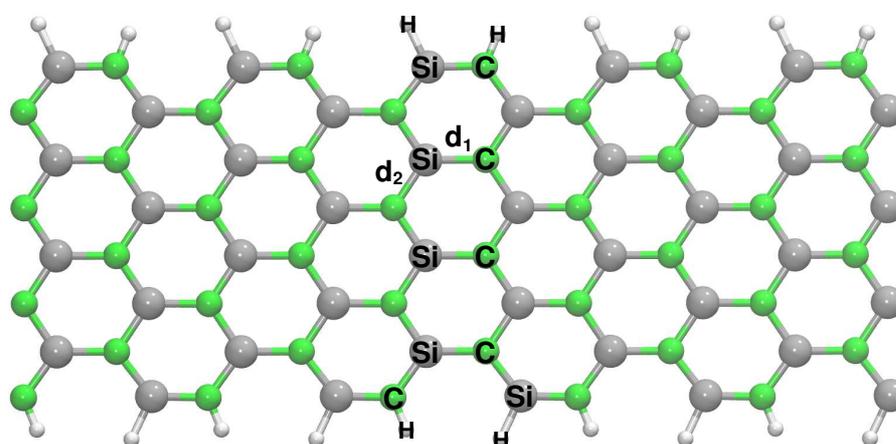


Figura 6.5: Representação de uma ASiCNFT com bordas saturadas com átomos de H. As esferas na cor cinza representa os átomos de Si, as esferas na cor verde os átomos de C e as esferas brancas os átomos de H.

A estrutura de bandas da ASiCNFT está representada na figura 6.6. Observa-se um semicondutor com o mínimo da banda de valência (BV) e o máximo da banda de condução (BC) localizados no ponto  $\Gamma$  (*gap* direto de 2,22 eV) e não há nenhum efeito de *spin*, ou seja, os estados de *spin up* e *spin down* são degenerados.

As nanofitas com bordas *zigzag* apresentam uma particularidade, as suas propriedades eletrônicas e magnéticas se alteram de acordo com a largura da fita (ZHANG et al., 2010b; SUN et al., 2008; LOU; LEE, 2009). A célula de uma ZSiCNFT é mostrada na figura 6.7. Esta representa uma nanofita com largura  $N = 4$  (4-ZSiCNFT). Nossos estudos simulam fitas com larguras de  $N = 4$  até  $N = 9$ . Entretanto,

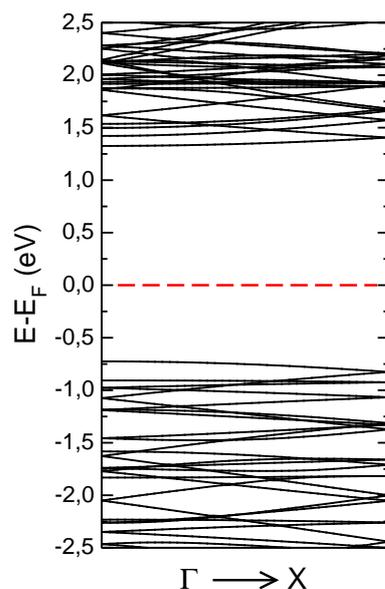


Figura 6.6: Estrutura de bandas para a nanofita ASiCNFT. A representação é feita com linhas contínuas para o *spin-up* e com linhas pontilhadas para o *spin-down*. A Linha tracejada em vermelho representa o nível de Fermi.

vamos nos deter na análise dos resultados para  $N = 5, 7$  e  $9$ .

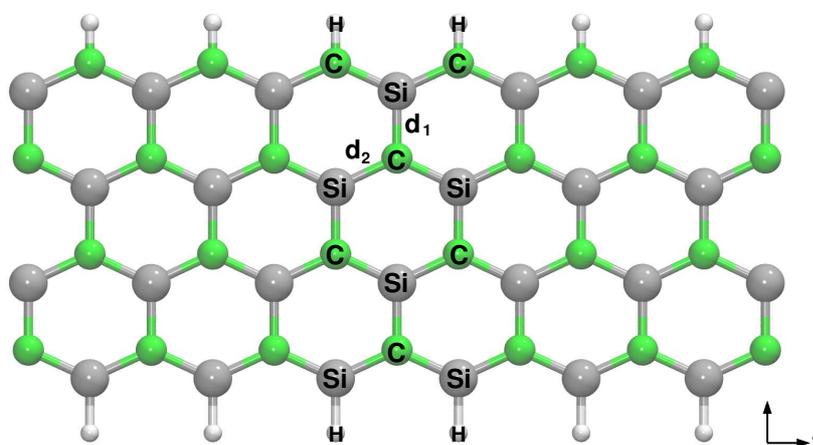


Figura 6.7: Representação de uma ZSiCNFT com átomos de H saturando as bordas. Os átomos de Si estão representados pelas esferas cinzas, os átomos de C pelas esferas verdes e os átomos de H pelas esferas brancas.

Na análise da geometria da 5-ZSiCNFT as distâncias de ligações Si-C são  $1,82 \text{ \AA}$  para as ligações perpendiculares ao eixo de crescimento ( $d_1$ ) é de  $1,78 \text{ \AA}$  para as ligações que fazem um ângulo ( $\sim 60^\circ$ ) em relação ao eixo da fita ( $d_2$ ). As distâncias C-H e Si-H, permanecem a mesmas da AZSiCNFT.

Para a 7-ZSiCNFT as distâncias de ligações apresentam uma pequena diferença em relação a 5-ZSiCNFT. Ligações perpendicular ao eixo de crescimento são de  $d_1 = 1,81 \text{ \AA}$  e as que fazem um ângulo com o eixo Si-C tem um comprimento de  $d_2 = 1,77 \text{ \AA}$ . Para 9-ZSiCNFT as distâncias de ligações são de  $1,79 \text{ \AA}$  para  $d_1$  (perpendicular ao eixo de crescimento) e de  $1,78 \text{ \AA}$  para  $d_2$  (ligações com ângulo em relação ao eixo de crescimento).

Isto significa que as distâncias de ligações apresentam dependências com a quiralidade da nanofita e com a largura. Partimos agora para o estudo das propriedades eletrônicas das nanofitas zigzag.

Para as nanofitas ZSiCNFT realizamos cálculos de estruturas de bandas para  $N = 5, 7, \text{ e } 9$ . Na parte (a) da figura 6.8 está representada a estrutura de bandas para 5-ZSiCNFT. Podemos notar um desdobramento de níveis, onde o *spin up* e *spin down* não são degenerados (principalmente para os estados próximo ao topo da BV e do fundo de BC). Resultados da literatura (LOU; LEE, 2009) que fazem um estudo acerca das propriedades magnéticas mostram que o estado ferrimagnético é o mais estável em relação aos estados ferro e anti-ferromagnético.

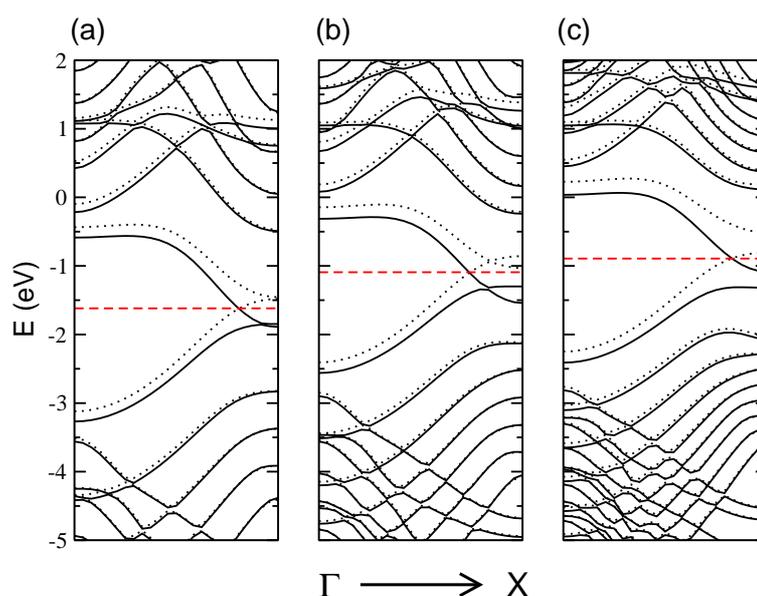


Figura 6.8: Estrutura de bandas para a nanofitas ZSiCNFT. Na parte (a) 5-ZSiCNFT, na (b) 7-ZSiCNFT e na (c) 9-ZSiCNFT. A linha contínua na cor preta representa o *spin-up* e a linha pontilhada na cor preta representa o *spin-down*. A linha tracejada em vermelho é o nível de Fermi.

Na parte (b) da figura 6.8 temos a estrutura de bandas para a 7-ZSiCNFT novamente é mostrado uma quebra de degenerescência entre os *spins*. Para a 9-ZSiCNFT um comportamento similar é observado figura 6.8(c).

É interessante analisarmos as propriedades destas nanofitas sob efeitos de tensão, uma vez que estas devem ser encontradas sobre um material (substrato) e deverão interagir (mesmo fracamente) com o material. Assim, o próximo passo foi de aplicar uma deformação no sistema ZSiCNFTs. Partindo do parâmetro de rede de equilíbrio realizamos uma deformação de -4% ate +4%. Essa deformação é chamada de *strain* (causado pelo stress). Na literatura já se observou uma dependência do *gap* em relação ao *strain* para nanofios de SiC (YAN et al., 2006) e para nanofitas de grafeno (NEEK-AMAL; PEETERS, 2010). Como será observado efeitos similares para nanofitas de SiC.

Vamos nos deter para as nanofitas com  $N = 5$  (5-ZSiCNFT). Na figura 6.9 é representado as estruturas de bandas com uma deformação de até +4% (distensão). Já na figura 6.10 é aplicado uma deformação de até -4% (compressão). Nossos re-

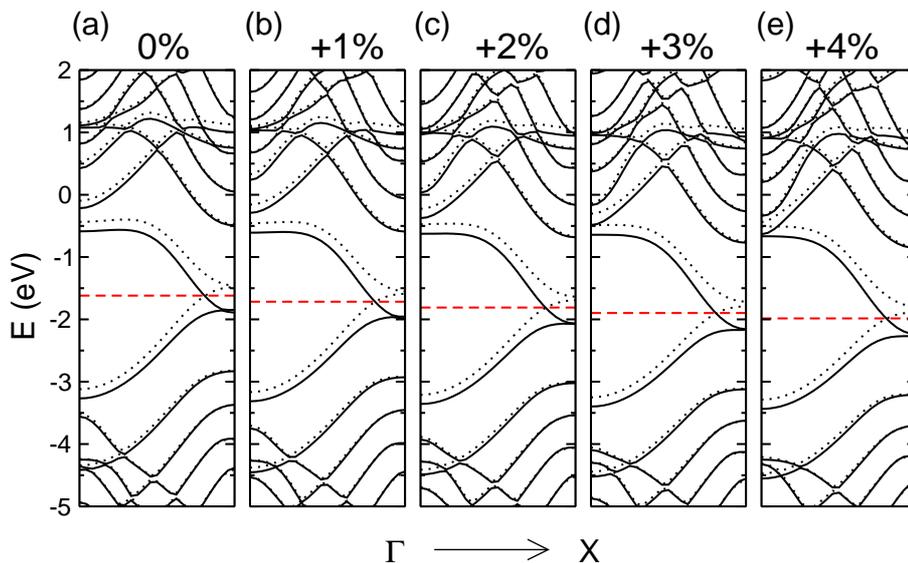


Figura 6.9: Estrutura de bandas para uma deformação de até +4% em uma 5-ZSiCNFT. Em (a) a estrutura pristina, em (b) de +1%, em (c) +2% , em (d) de +3% e em (e) de +4%. A linha contínua na cor preta representa o *spin-up* e a linha pontilhada representa o *spin-down*. A linha tracejada em vermelho é o nível de Fermi.

sultados mostram que o ordenamento permanece (deslocamento de *spin*). Também,

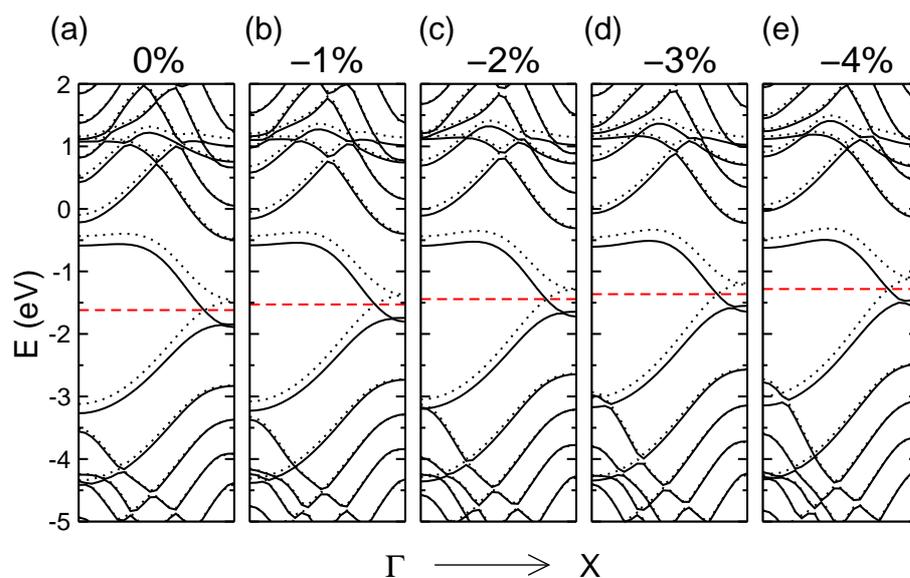


Figura 6.10: Estrutura de bandas para uma deformação de até -4% em uma 5-ZSiCNFT. Em (a) a estrutura pristina, em (b) de -1%, em (c) -2%, em (d) de -3% e em (e) de -4%. A linha contínua na cor preta representa o *spin-up* e a linha pontilhada representa o *spin-down*. O nível de Fermi está observado com uma linha tracejada em vermelho.

observou-se um comportamento diferente para o topo da banda de valência (VBM) e para o fundo da banda de condução (CBM) quando é aplicado a deformação.

Para a distensão a dispersão do VBM diminui. Observa-se um pequeno *gap* (ponto X) das estruturas de *spin down*. Nota-se também que no ponto  $\Gamma$  o CBM cruza com outros estados a medida que o *strain* aumenta. Porém para a compressão ocorre o contrário, ou seja, a dispersão do CBM diminui, o VBM cruza com outro estado de BV e agora o *gap* no ponto X é para os *spin up*.

Este aumento (diminuição) da dispersão irá fazer com que a condutância do material seja influenciada de diferentes formas para elétrons e buracos quando aplicada a deformação. Esta influência ocorre por que a mobilidade de portadores de carga está relacionada com a massa efetiva destes portadores. A massa efetiva por sua vez depende da dispersão do VBM (buraco) e do CBM (elétrons). Este é um resultado que merece ser analisado mais detalhadamente e expandido para as nanofitas com diferentes larguras.

Para um melhor desempenho das nanoestruturas de SiC é necessário que haja a funcionalização destas estruturas. Isto pode ser feito pela adsorção de áto-

mos e moléculas. Recentemente um trabalho utilizando cálculos de primeiro princípios (ZHAO; DING, 2008) estudou a funcionalização de nanotubos de SiC de camada única (SWSiCNTs) pela adsorção de metais de transição. Os autores argumentam que, devido a maior reatividade de SiC em comparação com os nanotubos de carbono os SWSiCNTs são superiores para a fabricação de dispositivos de sensores de gases, para a catálise e nanocondutores unidimensionais entre outras aplicações. Desta forma, será estudado a adsorção de Fe nas nanofitas de SiC.

### 6.2.1 Adsorção de Fe na Nanofita de SiC

Nas nanofitas de SiC foi analisado a adsorção de um átomo isolado de Fe e a adsorção de uma dímero de Fe. Inicialmente foram buscados os sítios mais estáveis. Para as nanofitas temos que considera que a simetria ao longo da direção transversal é quebrada, isso significa que os sítios (hexágonos) ao longo desta direção não são equivalentes, devido aos efeitos de confinamento quântico. Portanto, temos que calcular a energia de adsorção para diferentes sítios. Os sítios serão a região central, intermediária e a borda da nanofita.

Para encontrar a região mais estáveis foi calculado a energia de adsorção ( $E_{ads}$ ) através da expressão 6.1. Para esta expressão temos as energias totais para o sistema pristina e para a nanofita com adsorção de Fe (um átomo de Fe ou um dímero de Fe) e o potencial químico do Fe ( $\mu_{Fe}$ ).

No calculo da  $E_{ads}$ , obtemos tanto para a adsorção de um átomo de Fe como para o dímero de Fe que os sítio mais estáveis (menor energia de adsorção) estão na borda da SiCNFT. Na adsorção de um átomo de Fe foi observado que o Fe na borda com terminação na ligação C–H é mais estável (em 0,37 eV) do que o átomo de Fe na borda com terminação na ligação Si–H. No entanto, para a adsorção do dímero de Fe é mais estável a adsorção na borda com terminação na ligação Si–H (em 0,21 eV) do que na terminação em ligação C–H.

Com a adsorção de um átomo de Fe no centro do hexágono da borda com terminação em C–H, foi obtido um momento magnético de  $4,00 \mu_B$  por supercélula, sendo  $2,00 \mu_B$  maior que a adsorção de um átomo de Fe na monocamada de SiC. O momento magnético está localizado principalmente no átomo de Fe adsorvido, como pode ser visto na densidade de carga eletrônica da parte (a) da figura 6.11.

O sítio mais estável para a adsorção do dímero de Fe é no hexágono com terminação em Si-H. Este sítio apresenta um momento magnético de  $6 \mu_B$ , igual ao momento encontrado na adsorção do dímero de Fe na monocamada de SiC. Na densidade de carga eletrônica (figura 6.11(b)) observa-se novamente que o momento magnético está localizado nos átomos de Fe do dímero.

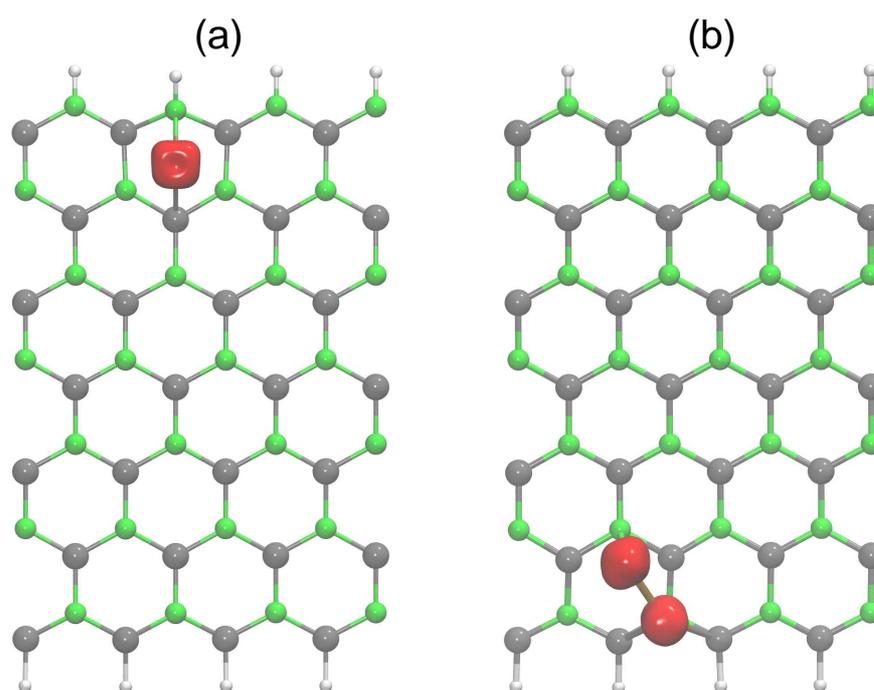


Figura 6.11: Geometria local e densidade carga eletrônica ( $\rho(up) - \rho(down)$ ), em vermelho, da SiCNFT com adsorção de Fe. Na parte (a) com adsorção de um átomo de Fe e em (b) com adsorção de um dímero de Fe.

A análise das propriedades eletrônicas é feita através das estruturas de bandas. Tanto para adsorção de um átomo de Fe como para adsorção do dímero de Fe são observado novos estados eletrônicos perto do nível de Fermi (veja nas figura 6.12(a) e (b)).

Na adsorção de um átomo de Fe na posição mais estável, nós obtemos um semicondutor com um nível ocupado (*spin-down*) localizado dentro do *gap* (figura 6.12(a)). Podemos observar na região do *gap* que a diferença entre o último estado ocupado (HOMO) e o primeiro estado vazio (LUMO) é quase igual para ambos os estados de *spin* (*up* e *down*). Temos um *gap* de energia de aproximadamente 0,32 eV direto para ambos os estado de *spin*. Para o *spin down* o topo da banda de valência e o fundo da banda de condução estão localizados no ponto  $\Gamma$  (centro da zona de Brillouin). Já o *spin up* o *gap* está localizado no ponto X (na borda da zona de Brillouin).

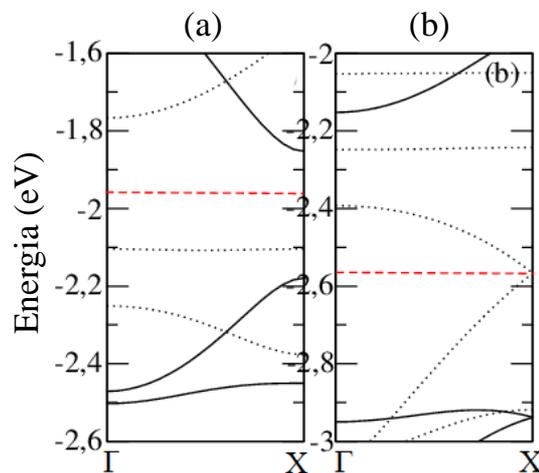


Figura 6.12: Estrutura de bandas para a adsorção de Fe na SiCNFT. Na parte (a) adsorção de um átomo de Fe e na parte (b) adsorção de um dímero de Fe. A linha contínua na cor preta representa o *spin up* e a linha pontilhada representa o *spin down*. A linha tracejada em vermelho é o nível de Fermi.

Para a adsorção do dímero de Fe, a estrutura de bandas para o sítio mais estável, parte (b) da figura 6.12(b), temos que tanto para o topo da banda de valência como para o fundo da banda de condução apresenta polarização de *spin*. No entanto, no ponto X temos um desprezível *gap* de energia para os *spin down*. As duas bandas praticamente se tocam na energia de Fermi, assim, temos um semicondutor com bandas de *spin* que se tocam no nível de Fermi. Este tipo de sistema tem uma grande importância e aplicabilidade em dispositivos utilizados na spintrônica (WANG, 2008; LI et al., 2009b) e são chamados de semicondutores SGS (do inglês *Spin Gapless Semiconductor*).

Foi realizado um estudo com o aumento da densidade de Fe, assim, consideramos a adsorção de átomos de Fe no centro do hexágono nas duas bordas da SiCNFT (figura 6.13). Na comparação das energias de ligação, obtemos que quando os átomos de Fe são adsorvidos nas duas bordas o sistema é menos estável (por 0,12 eV) do que quando a adsorção de átomos de Fe ocorre em uma única borda (na borda com terminação na ligação C–H, que é a posição mais estável). Porém, a adsorção dos átomos de Fe nas duas bordas apresenta energia de ligação menor do que quando os átomos de Fe são adsorvidos sobre o centro da SiCNFT ou no centro da monocamada de SiC, indicando que esta é uma configuração meta estável.

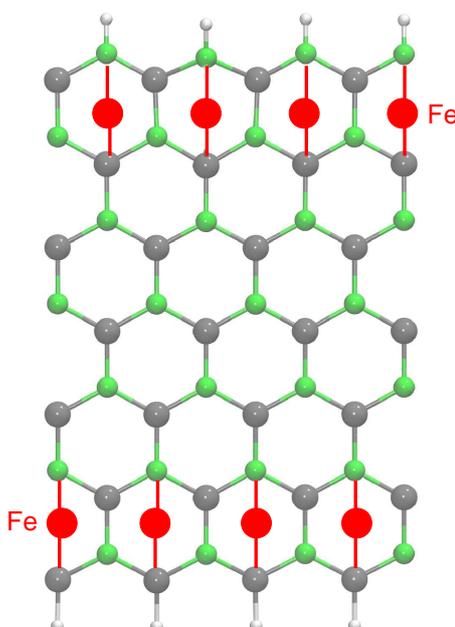


Figura 6.13: Geometria da SiCNFT com o aumento da concentração de átomos de Fe. As esferas em vermelho representam os átomos de Fe.

A estrutura eletrônica de bandas para a adsorção dos átomos de Fe nas duas bordas da SiCNFT é mostrada nas partes (a) e (b) da figura 6.14. Isto para o acoplamento ferromagnético (FM) e o acoplamento antiferromagnético (AFM), respectivamente.

Calculando a diferença de energia entre os acoplamentos FM e AFM, temos que a adsorção dos Fe nas duas bordas é mais favorável para a interação FM. O acoplamento FM é 6,0 meV (por adsorção de um Fe) mais estável que o AFM. Para

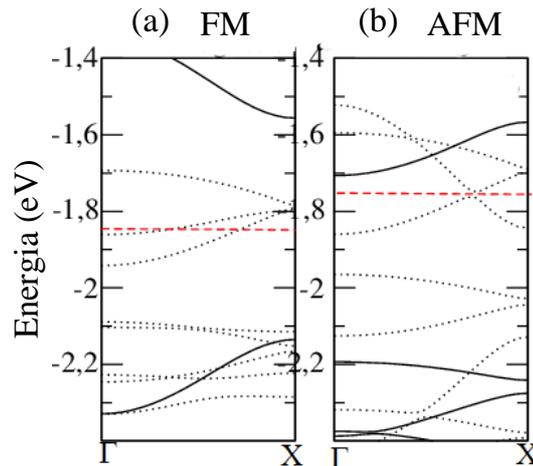


Figura 6.14: Estrutura de bandas para a adsorção de Fe nas bordas da SiCNFT. Na parte (a) temos interação FM entre as bordas e na parte (b) a interação AFM entre as bordas. A linha contínua na cor preta representa o *spin up* e a linha pontilhada representa o *spin down*. A linha tracejada em vermelho é o nível de Fermi.

a interação FM temos um forte momento magnético de  $2,5 \mu_B$  por átomo de Fe adsorvido e no cálculo da estrutura de bandas temos um sistema *half metallic*<sup>1</sup>. No acoplamento FM o nível de Fermi cruza somente estados de *spin down*, como é mostrado na figura 6.14(a).

Similar carácter (*half metallic*) é observado para a interação AFM. No entanto, o cruzamento do nível de Fermi ocorre para os estado de *spin down* é diferente do FM que é muito similar aquele observado para o sistema pristina. Para os níveis com *spin down* temos um *gap* de energia de 0,05 eV e para os *spin up* o *gap* de energia de 0,5 eV.

Os resultados obtidos da interação do Fe com as nanofitas de SiC permite concluir que estes sistemas podem apresentar grande aplicabilidade em dispositivos eletrônicos nanoestruturados, principalmente no que diz respeito a spintrônica. Nossos resultados indicam que a estabilidade maior das fitas de SiC quando comparadas as de grafeno, indica que estas devem ser fonte de estudos e a funcionalidade das mesmas irá indicar as propriedades e aplicabilidade de sistemas de SiC nanoestruturados. Estes resultados foram publicados na revista *Microelectronic Engineering* (ROSSO; BAIERLE, 2014)

<sup>1</sup>O carácter *half metallic* ocorre quando somente um dos *spin (up ou down)* cruza o nível de Fermi

## 7 CONCLUSÃO

Neste trabalho, realizamos cálculos de primeiros princípios fundamentados na teoria do funcional da densidade (DFT) e com aproximação do gradiente generalizado (GGA) para o termo de troca e correlação, em superfícies  $\beta$ -SiC(001) e nanofitas de SiC. A superfície  $\beta$ -SiC(001) foi estudada com terminação em C e em Si, e foi usada a aproximação de supercélula para investigar as possíveis reconstruções. Na superfície  $\beta$ -SiC(001) foi analisada a estabilidade juntamente com as propriedades eletrônicas e magnéticas. Para a superfície  $\beta$ -SiC(001) com terminação em C investigamos a hidrogenação e observamos a possível formação de nanotúnel na sub-superfície.

Em uma primeira etapa verificamos as propriedades das superfícies  $\beta$ -SiC(001) com terminação em C ou em Si. Para verificar a estabilidade das terminações (C ou Si) calculamos a energia de superfície ( $\gamma$ ) e não observamos diferença significativa de energia entre as duas possíveis terminações. Assim, a superfície  $\beta$ -SiC(001) apresenta praticamente a mesma estabilidade para as duas terminações. Isto está de acordo com os experimentos que apontam que as duas terminações são estáveis.

Para cada tipo de terminação estudamos um número de possíveis reconstruções. Na superfície  $\beta$ -SiC(001) com terminação C foram analisadas as reconstruções p(2x1) e c(2x2). Para a reconstrução p(2x1) temos a presença de dímeros que podem ser alinhados em duas diferentes formas p(2x1)-DR ou p(2x1)DR-DL. Na reconstrução c(2x2), temos um conjunto maior de configurações para que os dímeros sejam alinhados, neste caso as sub-reconstruções são do tipo c(2x2)-BD, c(2x2)-BD-DL, c(2x2)-SD e c(2x2)-SD-DL.

Para a  $\beta$ -SiC(001) terminada em Si foram estudadas as reconstruções (3x2) e c(4x2). Na reconstrução (3x2) observamos cinco sub-reconstruções possíveis: (3x2)-TAADM, (3x2)-SDRM, (3x2)-ADRM e (3x2)-DDRM (dois modelos). Já na reconstrução c(4x2) temos três arranjos: c(4x2)-MRAD, c(4x2)-AADM e c(4x2)-AUDDM. Estas

sub-reconstruções estão relacionadas ao número de camadas de Si que são adsorvidos.

A superfície  $\beta$ -SiC(001) com terminação em C e reconstrução c(2x2), o cálculo da energia de formação ( $E_{form}$ ), mostrou que as reconstruções que possuem as menores energia de formação são a c(2x2)-BD ( $E_{form} = -0,250$  eV) e a c(2x2)-BD-DL ( $E_{form} = -0,245$  eV). As reconstruções c(2x2)-SD e c(2x2)-SD-DL apresentam valores de  $E_{form}$  altos e positivos. Obtivemos que estas são 0,30 eV menos estáveis que a reconstrução c(2x2)-BD. Para a superfície  $\beta$ -SiC(001) com terminação em C e reconstrução p(2x1)-DR encontramos  $E_{form} = -0,227$  eV. Isto significa que esta reconstrução é também estável, possui uma energia de formação de apenas 0,023 eV maior que a reconstrução c(2x2)-BD). A reconstrução p(2x1)-DR-DL não apresentou-se estável ( $E_{form} = 0,551$  eV).

Para superfícies  $\beta$ -SiC(001) com terminação em Si as  $E_{form}$  calculadas apresentam valores negativos, indicando que todas estas reconstruções são estáveis. Entre as superfícies com terminação em Si estudadas a mais estável é a reconstrução (3x2)-TAADM ( $E_{form} = -4,46$  eV). A (3x2)-TAADM é a reconstrução que apresenta um número maior de Si ( $\Theta_{Si} = 1$ ) adsorvidos. Ao diminuir a concentração de Si adsorvidos as  $\beta$ -SiC(001) com terminação em Si ficam menos estáveis. As reconstruções com  $\Theta_{Si} = 1/3$  (c(3x2)-SDRM e ADRM) são 2,3 eV menos estáveis que a (3x2)-TAADM. Na reconstrução c(4x2) a sub-reconstrução c(4x2)-MRAD é a mais estável ( $E_{form} = -1,42$ ), novamente temos uma alta concentração de Si ( $\Theta_{Si} = 1/2$ ) adsorvidos.

A estrutura de bandas da superfície  $\beta$ -SiC(001) com terminação C na reconstrução c(2x2)-BD mostra que esta é semicondutora com um *gap* direto no ponto  $\Gamma$  de 2,0 eV. Para a reconstrução c(2x2)-BD onde ocorre a formação de linhas de dímeros (c(2x2)-BD-DL) o sistema mantém o carácter semicondutor com um *gap* direto no ponto  $\Gamma$  de 0,5 eV. Portanto, com o surgimento da DL ocorre a diminuição do *gap* de energia. Os níveis que estão na região do *gap* são originários da linha de dímeros (DL) de C. Na reconstrução p(2x1)-DR observa-se uma estrutura metálica. Esta

metalicidade é provenientes dos dímeros de C.

A estrutura de bandas da superfícies  $\beta$ -SiC(001) com terminação em Si na reconstrução (3x2)-TAADM (mais estável) é semicondutora com um *gap* de energia de 1,0 eV. Os níveis que forma o topo da banda de valência e o fundo da banda de condução estão praticamente concentrados nas camadas de Si adsorvidas. As reconstruções com  $\Theta_{Si} = 1/3$  são semicondutoras. Na (3x2)-ADRM temos um *gap* de energia de 0,4 eV localizado no ponto  $\Gamma$ . O CBM está localizado no dímero de Si da cobertura enquanto que o VBM está mais espalhado pela superfície. Na reconstrução com  $\Theta_{Si} = 2/3$  o modelo (3x2)-DDRM leva a um sistema metálico, porém esta é das reconstruções (3x2) menos estáveis.

Para a superfícies  $\beta$ -SiC(001) com terminação em Si e reconstrução c(4x2) foi estudadas três sub-reconstruções. Para a reconstrução c(4x2)-MRAD (mais estável) com  $\Theta_{Si} = 1/2$  obtém-se um semicondutor com um *gap* de energia de 1,0 eV. As outras duas reconstruções também são semicondutoras. A c(4x2)-AUDD possui um *gap* de energia de 0,2 eV e a reconstrução c(4x2)-AADM um *gap* de 0,5 eV.

A segunda parte do estudo das superfícies de  $\beta$ -SiC(001) foi hidrogenar a terminação em C na reconstrução c(2x2)-BD-DL. Observamos que energeticamente é mais favorável hidrogenar somente a linha de dímero (DL) da cobertura ao invés da superfície inteira. Tanto na hidrogenação parcial como total da primeira camada da superfície, a estrutura de bandas mostra que o sistema mantém-se semicondutor. Quando comparado ao sistema pristina (sem hidrogenação) observa-se um aumento do *gap* de energia, que passa de 0,5 eV para 1,18 eV (hidrogenação total).

Na formação do nanotúnel pela adsorção de átomos de H, temos um total de 16 átomos de H adsorvidos por célula unitária. A formação do túnel é estável, ou seja, é possível observar um nanotúnel na reconstrução c(4x2)-BD-DL e o sistema mantém-se semicondutor. Uma possível metalização ocorreu no processo de criação do nanotúnel, no caso em que temos 14 H adsorvidos por supercélula (dois H a menos de quando ocorre o nanotúnel). Porém, neste momento o sistema é menos estável frente a adsorção de H.

A adsorção de Fe na superfície  $\beta$ -SiC(001) foi realizado nas reconstruções mais estáveis para as terminações em C e Si. Na terminação em C a adsorção de Fe ocorreu na reconstrução c(4x2)-BD-DL. Nos cálculos de energia de adsorção observa-se que o Fe tende a ocupar um sítio próximo à linha de dímeros (DL). As estrutura de bandas eletrônicas mostram que temos um sistema metálico e com quebra de degenerescência de *spin*. Na densidade de estados eletrônica projetada observa-se que são os níveis provenientes dos elétrons da sub-camada *d* do Fe são os responsáveis pela metalização. O cálculo das propriedades magnéticas mostra que o acoplamento FM é mais estável (por 24,8 meV) do que o acoplamento AFM.

Na superfície  $\beta$ -SiC(001) com terminação em Si a adsorção de Fe foi estudada na reconstrução (3x2)-TAADM. Na análise energética observa-se que o Fe tende a ficar numa região afastada da fila de dímeros de Si, ou seja, região em que temos a maior concentração de Si. Nas propriedades eletrônicas observa-se um sistema *half-metallic*, onde somente níveis de *spin down* cruzam a energia de Fermi. No cálculo da densidade de estados projetada (*p*-DOS), observa-se que o nível de *spin down* que cruza a energia de Fermi é proveniente do Fe, mais especificamente da sub-camada *d* do Fe. No cálculo das propriedades magnéticas o acoplamento AFM é mais estável (em 9,0 eV) do que o acoplamento FM.

Estudo realizado para a monocamada de SiC mostra que este é um semicondutor com um *gap* direto de 2,0 eV no ponto  $\Gamma$ , conforme outros estudos indicam. Quando um átomo ou dímero de Fe é adsorvido na monocamada de SiC temos um semicondutor magnético com *gap* menor: de 0,9 eV para adsorção do átomo de Fe e 0,6 eV para a adsorção do dímero de Fe. O momento magnético é de  $2 \mu_B$  para o átomo de Fe adsorvido e de  $6 \mu_B$  para a adsorção do dímero de Fe. Este momento magnético é localizado no Fe, tanto para um átomo de Fe adsorvido como para um dímero de Fe adsorvido.

Para nanofitas observa-se a dependência das propriedades eletrônicas com a terminação das bordas (*armchair* ou *zigzag*). As nanofitas de SiC com bordas *armchair* são semicondutoras e não magnéticas. As propriedades eletrônicas e magné-

---

ticas das nanofitas com bordas *zigzag* dependem da largura da fita. A adsorção de átomo ou dímero de Fe na nanofita de SiC é mais estável nas bordas da nanofita. Para um átomo de Fe é mais estável a adsorção na borda com terminação C-H (0,37 eV mais estável que a borda com terminação Si-H). A adsorção do dímero de Fe é mais estável na borda com terminação Si-H (em 0,21 eV mais estável que a borda com terminação Si-H).

Para a nanofita com a adsorção do átomo de Fe na posição mais estável temos um semicondutor magnético com um *gap* de 0,32 eV. O momento magnético é localizado no átomo de Fe. Para a adsorção do dímero de Fe temos que as bandas apresentam polarização de *spin* e se tocam na energia de Fermi, caracterizando um *Spin Gapless Semiconductor* (SGS). Quando átomos de Fe são adsorvidos em ambas as bordas da nanofita de SiC, observou-se que o acoplamento FM é mais estável em 6,0 meV que o acoplamento AFM. Estas nanofitas funcionalizadas (dopadas) com Fe apresentam propriedades que as tornam de grande aplicabilidade na produção de dispositivos eletrônicos de grande relevância para a spintrônica.



## Apêndice A – Obtenção dos Potenciais Químicos

O Potencial químico  $\mu$  é definido com a derivada da energia de Gibbs ( $G = E + PV - TS$ ) em relação ao número de partículas ( $n$ ). Assim, para cada espécie química ( $i = C, Si, H, Fe$ ) envolvida temos que calcular.

$$\mu = \frac{dG}{dn_i} \quad (\text{A.1})$$

No nosso caso o termo PV na equação A.1 será desprezado, pois a estrutura é relaxada de modo que a pressão no sistema seja praticamente nula. Como estamos utilizando a Teoria do Funcional da Densidade no ensemble canônico, os cálculos são feitos à temperatura nula ( $T = 0$ ). Desta forma, o potencial químico é a energia total por átomo na configuração mais estável. Os valores para os  $\mu$  do Si e C serão encontrados a partir de suas fase cristalinas. No caso do Si o cristal na fase cúbica na estrutura do diamante e para o C o grafite (sistema hexagonal). O potencial químico do H ( $\mu_H$ ) adsorvido foi obtido através do hidrogênio atômico (energia total do átomo de H isolado), enquanto que para os H usados para saturar as ligações na superfície foi usado a molécula de  $H_2$  e neste caso o potencial químico é a metade da energia da molécula de  $H_2$ . Para o potencial químico do Fe ( $\mu_{Fe}$ ) é utilizado a energia total por átomo de Fe da estrutura cubica da face cubica.

Os valores de  $\mu_C$  e  $\mu_{Si}$  obedecem a condição termodinâmica:

$$\mu_{Si} + \mu_C = \mu_{SiC}. \quad (\text{A.2})$$

Na equação A.2  $\mu_{SiC}$  é o potencial químico para o par SiC (obtida através da energia do par SiC na estrutura plenda de zinco). Os dois procedimentos utilizados para encontrar os potenciais químicos são: (i) crescimento rico em silício. Neste caso o potencial químico do silício será na fase *bulk*,  $\mu_{Si} = \mu_{Si}^{bulk}$ , assim, a equação A.2 define

o potencial do carbono ( $\mu_C$ ):

$$\mu_C = \mu_{SiC} - \mu_{Si}^{bulk}. \quad (A.3)$$

(ii) crescimento rico em carbono. Para este caso o potencial químico do carbono é obtido a partir do grafite ( $\mu_C^{grafite}$ ), logo, a equação A.2 define o potencial do silício ( $\mu_{Si}$ ).

$$\mu_{Si} = \mu_{SiC} - \mu_C^{grafite}. \quad (A.4)$$

Estas duas condições de crescimento e junto com os potenciais químico do hidrogênio e do Fe, foram usados para calcular as energias de formação e de adsorção. Com isso, analisamos a estabilidade das diferentes reconstruções e adsorções de H e Fe na superfície  $\beta$ -SiC-(001) com terminação em C ou Si e na nanofita de SiC.

## Apêndice B – Simulação de Microscopia de Tunelamento via Cálculo de Primeiro Princípios

Na busca de entender como os átomos da superfície se arranjam quando a simetria translacional surge a Microscopia de tunelamento por varredura (STM - sigla em inglês para *Scanning Tunneling Microscope*). Este instrumento de varredura possibilitou descrever o real espaço de materiais em três dimensões, sendo também possível incluir superfícies não periódicas. A STM foi desenvolvida por Binnig e Rohrer e implementada por Binnig, Gerber e Weibel (BINNIG et al., 1982a, 1982b).

A técnica da STM consiste em uma agulha de metal com uma ponta muito fina (de preferência possuindo apenas um átomo na extremidade) é colocada a uma certa distância, da ordem de um nanômetro, da amostra condutora (ou semicondutora) que será examinada. Uma voltagem  $V$  é aplicada entre a ponta e amostra, assim, surge uma corrente  $I$  devido ao tunelamento de elétrons entre ambas. Esta corrente fornece uma medida da densidade local de estados (*Local Density of States - LDOS*) da superfície.

Existem vários modos de funcionamento do STM (KITTEL, 2006; MEYER; HUG; BENNEWITS, 2004), mas aqui ressaltarei dois. O modo é de corrente constante: neste modo a corrente de tunelamento é mantida constante. Este processo é feito ajustando a distância ponta-amostra durante o escaneamento (figura B.1(a)).

O outro modo de Altura Constante: para este modo a distância entre a ponta e a amostra é mantida constante e se registram as variações na corrente de tunelamento à medida que é feita a varredura sobre a superfície (veja a figura B.1(b)).

O STM utilizado para gerar imagens é fundamentada no método de Tersoff-Hamann (TERSOFF; HAMANN, 1985). Inicialmente vamos escrever a expressão para a corrente de tunelamento, onde são necessário aproximações para derivar uma expressão que permita a interpretação dos dados.

A corrente de tunelamento é dada pelo formalismo de Bardeen (BARDEEN,

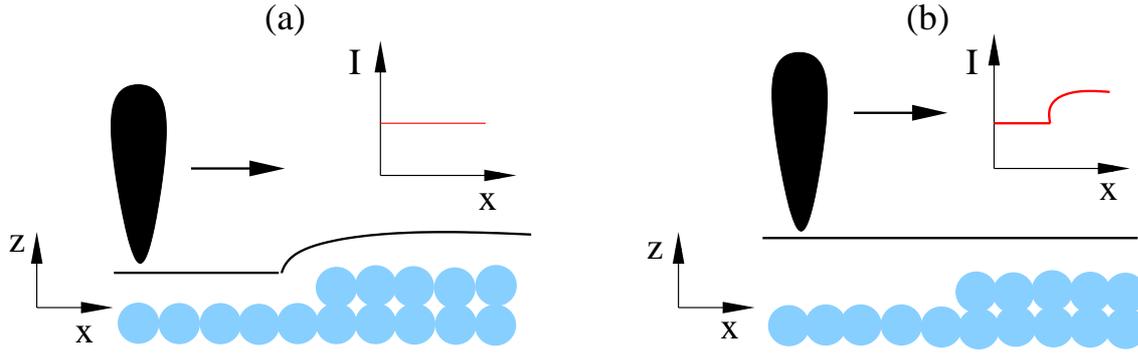


Figura B.1: Representação esquemática de dois modos de funcionamento do STM: Em (a) o modo de corrente constante e em (b) modo de altura constante. Em ambos modos deve haver uma voltagem aplicada entre a ponta e a superfície. Imagem adaptada do livro Introdução à Física do Estado Sólido (KITTEL, 2006).

1961)

$$I = \frac{2\pi e}{\hbar} \sum_{\mu, \nu} f(E_\mu) [1 - f(E_\nu + eV)] |M_{\mu\nu}|^2 \delta(E_\mu - E_\nu), \quad (\text{B.1})$$

onde  $f(E)$  é a função de Fermi,  $V$  é voltagem aplicada,  $E_\mu$  é a energia do estado  $\psi_\mu$ ,  $M_{\mu\nu}$  é o elemento de matriz do tunelamento.  $\mu$  e  $\nu$  se referem, respectivamente a estados da ponta e da superfície.

Normalmente as medidas experimentais são realizadas a baixas voltagens e temperatura, assim, assumindo que as funções de onda da ponta têm simetria esférica (estamos considerando apenas orbitais s) (TERSOFF; HAMANN, 1985), a corrente de tunelamento será

$$I = \frac{8\pi\hbar^3}{m} V R^2 \rho_t(E_F) \exp\left(\frac{\sqrt{8m\varphi}}{\hbar} R\right) \sum_v |\psi_v(\mathbf{r}_0)|^2 \delta(E_v - E_F), \quad (\text{B.2})$$

onde  $R$  é o raio da ponta,  $\varphi$  é a função trabalho da superfície e  $\mathbf{r}_0$  é a distância da amostra ao centro da ponta.

A LDOS da superfície é dada por

$$\rho(\mathbf{r}_0, E) \equiv \sum_v |\psi_v(\mathbf{r}_0)|^2 \delta(E_v - E), \quad (\text{B.3})$$

o resto da expressão para  $I_t$  B.2 aparecem apenas constantes e termos relacionados à estrutura da ponta, logo temos

$$I_t \propto V \rho_s(\mathbf{r}_0, E_F - eV), \quad (\text{B.4})$$

Desta forma, utilizando este modelo, uma imagem de STM a altura constante é proporcional a um plano de corte da LDOS da superfície. No entanto, uma imagem a corrente e constante corresponde à uma isosuperfície da LDOS.



## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADAMS, D. P.; TEDDER, L. L.; SWARTZENTRUBER, T. M. M. and B. S.; CHASON, E. Initial Stages of Fe Chemical Vapor Deposition onto Si(100). **Physical Review Letters**, v. 74, n. 25, p. 5088, 1995.

ANISIMOV, V. I.; SOLOVYEV, I. V.; KOROTIN, M. A. Density-functional theory and NiO photoemission spectra. **Phys. Rev. B**, v. 48, p. 16929, 1993.

ANISIMOV, V. I.; ZAAANEN, J.; ANDERSEN, O. K. Band theory and Mott insulators: Hubbard U instead of Stoner I. **Phys. Rev. B**, v. 44, p. 943, 1991.

\_\_\_\_\_. Band theory and mott insulators: Hubbard u instead of stoner i. **Phys. Rev. B**, v. 44, p. 943, 1991.

ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. **Solid State Physics**. [S.l.]: Harcourt Brace Colege Publishers, 1976.

BACHELET, G. B.; HAMANN, D. R.; SCHULÜTER, M. Pseudopotentials that work: From h to pu. **Phys. Rev. B**, v. 26, n. 8, p. 4199–4228, 1982.

BAIERLE, R. J.; MIWA, R. H. Hydrogen interaction with native defects in SiC nanotubes. **Physical Review B**, v. 76, p. 205410, 2007.

BAIERLE, R. J.; PIQUINI, P.; NEVES, L. P.; MIWA, R. H. *Ab initio* study of native defects in SiC nanotubes. **Physical Review B**, v. 74, p. 155425, 2006.

BARDEEN, J. Tunneling from a many-particle point of view. **Physical Review Letters**, v. 6, n. 2, p. 57–59, 1961.

BECKE, A. D. Density-functional thermochemistry. iii. the role of exact exchange. **J. Phys. Chem.**, v. 98, n. 7, p. 5648–5652, 1993.

BEKAROGLU, E.; TOPSAKAL, M.; CAHANGIROV, S.; CIRACI, S. First-principles study of defects and adatoms in silicon carbide honeycomb structures. **Phys. Rev. B**, v. 81, n. 7, p. 075433, 2010.

BERGER, C.; SONG, Z.; LI, X.; WU, X.; BROW, N.; NAUD, C.; MAYOU, D.; LI, T.; HASS, J.; MARCHENKOV, A. N.; CONRAD, E. H.; FIRST, P. N.; HEER, W. A. de. Electronic confinement and coherence in patterned epitaxial graphene. **Science**, v. 312, p. 1191–1196, 2006.

BERMUDEZ, V. M. Surface science: A metallic semiconductor surface. **Nature Materials**, v. 2, p. 218–219, 2003.

BHATTACHARYA, A.; BHATTACHARYA, S.; MAJUMDER, C.; DAS, G. P. Transition-Metal Decoration Enhanced Room-temperature Hydrogen Storage in a Defect-Modulated Graphene Sheet. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 22, p. 10297, 2010.

BINNIG, G.; ROHRER, H.; GERBER, C.; WEIBEL, E. Surface studies by scanning tunneling microscopy. **Physical Review Letters**, v. 49, p. 57–61, 1982.

\_\_\_\_\_. Tunneling through a Controllable vacuum gap. **Applied Physics Letters**, v. 40, p. 178–180, 1982.

BLÖCHL, P. E. Projector augmented-wave method. **Phys. Rev. B**, v. 50, p. 17953, 1994.

BORN, M.; OPPENHEIMER, R. On the quantum theory of molecules. **Ann. Phys. Leipzig**, v. 84, p. 457–484, 1927.

CATELLAN, A.; GALLI, G. Theoretical studies of silicon carbide surfaces. **Progress in Surface Science**, v. 69, p. 101–124, 2002.

CHAN, K. T.; NEATON, J. B.; COHEN, M. L. First-principles study of metal adatom adsorption on graphene. **Physical Review B**, v. 77, p. 235430, 2008.

CHANG, H.; WU, J.; GU, B.-L.; LIU, F.; DUAN, W. Physical origin of hydrogen-adsorption-induced metallization of the SiC surface: *n*-type doping via formation of hydrogen bridge bond. **Physical Review Letters**, v. 95, p. 196803, 2005.

CHELMOKOV, V. E.; SYRKIN, A. L. High temperature electronics using SiC: actual situation and unsolved problems. **Materials Science and Engineering B**, v. 46, p. 248–254, 1997.

COSTA, C.; MORBEC, J. Boron and nitrogen impurities in SiC nanoribbons: an ab initio investigation. **J. Phys. Condens. Matter**, v. 23, n. 20, p. 205504, 2011.

D'ANGELO, M.; ENRIQUEZ, H.; RODRIGUEZ, N.; ARISTOV, V. Y.; SOUKIASSIAN, P.; TEJEDA, A.; MICHEL, E. G.; ANDVC.OTTAVIANI, M. P.; PERFETTI, P. Interaction of atomic hydrogen with the  $\beta$ -SiC(100)-(3x2) surface and subsurface. **The Journal of Chemical Physics**, v. 127, p. 164716, 2007.

DAULTON, T. L.; BERNATOWICZ, T. J.; LEWIS, R. S.; MESSENGER, S.; STADERMANN, F. J.; AMARI, S. Polymorph distribution of circumstellar silicon carbide: Microstructural characterization by transmission electron microscopy. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 67, n. 24, p. 4743–4767, 2003.

DERYCKE, V.; FONTENEAU, P.; PHAM, N. P.; SOUKIASSIAN, P. Molecular-hydrogen interaction with  $\beta$ -SiC(100)3x2 and c(4x2) surfaces and with Si atomic lines. **Physical Review B**, v. 63, p. 201305(R), 2001.

DERYCKE, V.; SOUKIASSIAN, P.; MAYNE, A.; DUJARDIN, G.; GAUTIER, J. Carbon atomic chain formation on the  $\beta$ -SiC(001) surface by controlled  $sp \rightarrow sp^3$  transformation. **Phys. Rev. Lett.**, v. 81, n. 26, p. 5868–5871, 1998.

DERYCKE, V.; SOUKIASSIAN, P. G.; AMY, F.; CHABAL, Y. J.; D'ANGELO, M. D.; ENRIQUEZ, H. B.; SILLY, M. G. Nanochemistry at the atomic scale revealed in hydrogen-induced semiconductor surface metallization. **Nature materials**, v. 2, p. 253–257, 2003.

DRESSELHAUS, M. S.; DRESSELHAUS, G.; AVOURIS, P. **Carbon Nanotubes: Synthesis, Structure, Properties and applications**. [S.l.]: Springer, 2000.

DRESSELHAUS, M. S.; DRESSELHAUS, G.; JORIO, A.; FILHO, A. G.; SAITO, R. Raman spectroscopy on isolated single wall carbon nanotubes. **Carbon**, v. 40, p. 2043–2061, 2002.

DRESSELHAUS, M. S.; DRESSELHAUS, G.; SAITO, R.; JORIO, A. Raman spectroscopy of carbon nanotubes. **Physical Reports**, v. 409, n. 2, p. 47–99, 2005.

DUDAREV, S. L.; BOTTON, G. A.; SAVRASOV, S. Y.; HUMPHEYS, C. J.; SUTTON, A. P. Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: an LSDA+U study. **Phys. Rev. B**, v. 57, p. 1505, 1998.

EZAWA, M. Peculiar width of the electronic properties of carbon nanoribbons. **Phys. Rev. B**, v. 73, n. 4, p. 045432, 2006.

FELICE, R. D.; BERTONI, C. M.; PIGNEDOLI, C. A.; CATELLANI, A. Hydrogen-induced surface metallization of  $\beta$ -SiC(100)-(3x2) revisited by density functional theory calculations. **Physical Review Letters**, v. 94, p. 116103, 2005.

GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S. The rise of graphene. **Nat. Mater.**, v. 6, p. 183–191, 2007.

GUNNARSSON, O.; SCHLÖNHAMMER, K.; NOACK, R. N. Density-functional theory on a lattice: Comparison with exact numerical results for a model with strongly correlated electrons. **Physical Review B**, v. 52, p. 2504–2510, 1995.

HARA, S.; KITAMURA, J.; OKUSHI, H.; MISAWA, S.; YOSHIDA, S.; TOKUMARU, Y. Space fluctuation of empty states on 3C-SiC(001) surface. **Surf. Sci.**, v. 357-358, p. 436–440, 1996.

HARA, S.; MISAWA, S.; YOSHIDA, S.; AOYAGI, Y. Additional dimer-row structure of 3C-SiC(001) surfaces observed by scanning tunneling microscopy. **Phys. Rev. B**, v. 50, n. 7, p. 4548–4553, 1994.

HARA, S.; SLIJKERMAN, W. F. J.; VEEN, J. F. V. D.; OHDOMARI, I.; MISAWA, S.; SAKUMA, E.; YOSHIDA, S. Elemental composition of  $\beta$ -SiC(001) surface phases studied by medium energy ion scattering. **Surf. Sci. Lett.**, v. 231, n. 3, p. L196–L200, 1990.

HARRIS, J.; JONES, R. The surface energy of a bounded electron gas. **Journal of Physics F: Metal Physics**, v. 4, p. 1170–1186, 1974.

HATTORI, A. N.; HATTORI, K.; KATAOKA, K.; TAKEMATSU, E.; ISHII, A.; KOMORI, F.; DAIMON, H. Systematic study of surface magnetism in Si(111)-Fe system grown by solide phase epitaxy: In situ schematic magnetic phase diagram of Si(111)-Fe. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 363, p. 158, 2014.

HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. **Phys. Rev.**, v. 136, n. 3B, p. B864–B867, 1964.

IJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, v. 354, p. 56–58, 1991.

IJIMA, S.; ICHIHASHI, T. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. **Nature**, v. 363, p. 603–605, 1993.

- JOHNSON, D. F.; CARTER, E. A. Bonding and Adhesion at the SiC/Fe Interface. **J. Phys. Chem. A**, v. 113, p. 4367, 2009.
- KAPLAN, R. Surface structure and  $\beta$ - and 6H-SiC. **Surf. Sci.**, v. 215, n. 1-2, p. 111–134, 1989.
- KARCH, K.; PAVONE, P.; WINDL, W.; SCHÜTT, O.; STRAUCH, D. *Ab initio* calculation of structural and lattice-dynamical properties of silicon carbide. **Phys. Rev. B**, v. 50, n. 23, p. 17054–17063, 1994.
- KIDA, A.; KAJIYAMA, H.; HEIKE, S.; HASHIZUME, T.; KOIKE, K. Self-organized growth of Fe nanowire array on H<sub>2</sub>O/Si(100(2xn)). **Applied Physics Letters**, v. 75, n. 4, p. 540, 1999.
- KITTEL, C. **Introdução à Física do Estado Sólido**. [S.l.]: LTC, 2006. 1-578 p. Tradução: Ronaldo Sérgio de Biasi.
- KLEINMAN, L.; BYLANDER, D. M. Efficacious form for model pseudopotentials. **Phys. Rev. Lett.**, v. 48, n. 20, p. 1425, 1982.
- KOHN, W. Nobel lecture: Electronic structure of matter - wave functions and density functionals. **Rev. Mod. Phys**, v. 71, n. 5, p. 1253–1266, 1999.
- KOHN, W.; SHAM, J. L. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. **Physical Review**, v. 140, n. 4A, p. A1133–A1138, 1965.
- KRESSE, G.; FURTHMÜLLER, J. Efficient iterative schemes for *ab-initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set. **Phys. Rev. B**, v. 54, p. 1169, 1996.
- KRESSE, G.; HAFNER, J. *Ab-initio* molecular-dynamics simulation of the liquid-metal-amorphous-semiconductor transition in germanium. **Phys. Rev. B**, v. 49, p. 14251, 1994.
- KROTO, H. W. The stability of the fullerenes C-24, C-28, C-32, C-36, C-50, C-60 and C-70. **Nature**, v. 329, p. 529–531, 1987.
- KROTO, H. W.; HEATH, J. R.; OBRIEN, S. C. C-60 - Buckminsterfullerene. **Nature**, v. 318, p. 162–163, 1985.
- LAM, P. K.; COHEN, L. M.; MARTINEZ, G. Analytic relation between bulk moduli and lattice constants. **Phys. Rev. B**, v. 35, n. 17, p. 9190–9194, 1987.
- LEE, C.; YANG, W.; PARR, R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron. **Phys. Rev. B**, B37, n. 2, p. 785–789, 1988.
- LI, Y.; ZHOU, Z.; CHEN, Y.; CHEN, Z. Do all wurtzite nanotubes prefer faceted ones. **Physical Review Letters**, v. 130, p. 204706, 2009.
- LI, Y.; ZHOU, Z.; SHEN, P.; CHEN, Z. Spin Gapless Semiconductor–Metal–Half-Metal Properties in Nitrogen-Doped Zigzag Graphene Nanoribbons. **ACS NANO**, v. 3, n. 7, p. 1952–1958, 2009.

LIMA, M. P.; SILVA, A. J. R. da; FAZZIO, A. Adatoms in graphene as a source of current polarization: Role of the local magnetic moment. **Physical Review B**, v. 84, p. 245411, 2011.

LOU, P.; LEE, J. Y. Band structures of narrow zigzag silicon carbon nanoribbons. **J. Phys. Chem. C**, v. 113, n. 29, p. 12637–12640, 2009.

LU, W.; KRÜGER, P.; POLLMANN, J. Atomic and electronic structure of  $\beta$ -SiC(001)-(3x2). **Phys. Rev. B.**, v. 60, n. 4, p. 2495–2504, 1999.

MARTINS, T. B.; MIWA, R. H.; SILVA, A. J. R. da; FAZZIO, A. Electronic and Transport Properties of Boron-Doped Graphene Nanoribbons. **Physical Review Letters**, v. 98, p. 196803, 2007.

MEYER, E.; HUG, H. J.; BENNEWITS, R. **The Lab on a Tip**. [S.l.]: Springer, 2004.

MINTMIRE, J.; DUNLAP, B. I.; BRENNER, D. W.; MOWREY, R. C.; WHITE, C. T. Local-density-functional calculation of photoelectron spectra of fullerenes. **Physical Review B**, v. 143, p. 14281(R), 1991.

MIWA, R. H.; ORELLANA, W.; SRIVASTAVA, G. P. A theoretical study of Fe adsorption along Bi-nanolines on the H/Si(001) surface. **Applied Surface Science.**, v. 254, p. 96, 2007.

\_\_\_\_\_. Iron silicide wires patterned by Bi nanolines on the H/Si(001) surface: Spin density functional calculations. **Phys. Rev. B.**, v. 78, p. 115310, 2008.

MONKHORST, H. J.; PACK, J. D. Special points of brillouin-zone integrations. **Phys. Rev. B**, v. 13, p. 5188–5192, 1976.

MOTA, F. B.; NASCIMENTO, V. B.; CASTILHO, C. M. C. de. Ab initio electronic and structural properties of clean and hydrogen saturated  $\beta$ -SiC(100)-(3x2) surface. **J. Phys.: Condens. Matter**, v. 17, p. 4739–4746, 2005.

MÉLINON, P.; MASENELLI, B.; TOURNUS, F.; PEREZ, A. Playing with carbon and silicon at the nanoscale. **Nat. Mater**, v. 6, p. 479–490, 2007.

NEEK-AMAL, M.; PEETERS, F. M. Defected graphene nanoribbons under axial compression. **Applied Physics Letters.**, v. 97, n. 15, p. 153118, 2010.

OLIVEIRA, A. C.; MOTA, F. B.; CASTILHO, C. M. C. de. Role of hydrogen adsorption on the carbon terminated  $\beta$ -SiC(100)-c(2x2) surface structure: a theoretical approach. **J. Phys.: Condens. Matter**, v. 21, p. 055004, 2009.

OLIVEIRA, I. S. S. D.; MIWA, R. H. Boron and nitrogen impurities in SiC nanowires. **Physical Review B**, v. 79, p. 085427, 2009.

OLIVIER, E. J.; NEETHLING, J. H. Tem analysis of planar defects in  $\beta$ -SiC. **Int. Journal of Refractory Metals & Hard Materials**, v. 27, p. 443–448, 2009.

ORELLANA, W.; MIWA, R. H. Fe adatoms along Bi nanolines on H/Si(001). **Appl. Phys. Lett.**, v. 89, n. 9, p. 093105, 2006.

PENG, X.; KRÜGER, P.; POLLMANN, J. Metallization of the 3C-SiC(001)-(3x2) surface induced by hydrogen adsorption: A first-principles investigation. **Physical Review B**, v. 72, p. 245320, 2005.

\_\_\_\_\_. Why thermal H<sub>2</sub> molecules adsorb on SiC(100)-c(4x2) and not on SiC(100)-(3x2) at room temperature. **Physical Review B**, v. 75, p. 073409, 2007.

PENG, X.; YE, L.; WANG, X. Theoretical study of hydrogenated 3C-SiC(001)-(2x1) surface. **Surface Science**, v. 571, p. 21–30, 2004.

PERDEW, J. P. Density-functional approximation for the correlations energy of the inhomogeneous electron gas. **Phys. Rev. B**, v. 33, n. 12, p. 8822–8824, 1986.

PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. **Phys. Rev. Lett.**, v. 77, n. 18, p. 3865–3868, 1996.

PERDEW, J. P.; WANG, Y. Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation. **Phys. Rev. B**, v. 33, n. 12, p. 8800–8802, 1986.

PHAM-HUU, C.; KELLER, N.; EHRET, G.; LEDOUX, M. J. The first preparation of silicon carbide nanotubes by shape memory synthesis and their catalytic potential. **J. Catal.**, v. 200, n. 2, p. 400–410, 2001.

POLLMANN, J.; KRÜGER, P. Reconstruction models of cubic SiC surfaces. **J. Phys.: Condens. Matter**, v. 16, p. S1659–s1703, 2004.

PORTER, L. M.; DAVIS, R. F. A critical review of ohmic and rectifying contacts for silicon carbide. **Materials Science and Engineering B**, v. 34, p. 83–105, 1995.

POWERS, J. M.; WANDER, A.; ROUS, P. J.; HOVE, M. A. V.; SOMORJAI, G. A. Structural analysis of the  $\beta$ -SiC(001)-c(2x2) surface reconstruction by automated tensor low-energy electron diffraction. **Phys. Rev. B**, v. 44, n. 20, p. 11159–11166, 1991.

ROOTHAAN, C. C. J. Self-consistent field theory for open shells of electronic systems. **Rev. Mod. Phys.**, v. 23, p. 69, 1951.

ROSSO, E. F.; BAIERLE, R. J. Oxygen doped SiC nanowires: An *ab initio* study. **Chemical Physics Letters**, v. 568-569, p. 140–145, 2013.

\_\_\_\_\_. First principles study about Fe adsorption on planar SiC nanostructures: Monolayer and nanoribbon. **Microelectronic Engineering**, v. 126, p. 37–41, 2014.

SAHIN, H.; CAHANGIROV, S.; TOPSAKAL, M.; BEKAROGLU, E.; AKTURK, E.; SENGÜR, R.; CIRACI, S. Monolayer honeycomb structures of group-iv elements and ii-v binary compounds: First-principles calculations. **Phys. Rev. B**, v. 80, n. 15, p. 155453, 2009.

SALAMA, I. A.; QUICK, N. R.; KAR, A. Laser synthesis of carbon-rich SiC nanoribbons. **Journal of Applied Physics**, v. 93, p. 9275, 2003.

SANTOS, E. J. G.; AYUELA, A.; SÁNCHEZ-PORTAL, D. First-principles study of substitutional metal impurities in graphene: structural, electronic and magnetic properties. **New Journal of Physics**, v. 12, p. 053012, 2010.

SOLOVYEV, I. V.; DEDERICHS, P. H.; ANISIMOV, V. I. Corrected atomic limit in the local-density approximation and the electronic structure of d impurities in Rb. **Phys. Rev. B**, v. 50, p. 16861, 1994.

SOUKIASSIAN, P.; SEMOND, F.; DOUILLARD, L.; MAYNE, A.; DUJARDIN, G.; PIZZAGALLI, L.; JOACHIM, C. Direct observation of a  $\beta$ -SiC(100)-c(4x2) surface reconstruction. **Phys. Rev. Lett.**, v. 78, n. 5, p. 907–910, 1997.

SOUKIASSIAN, P. G.; WIMMER, E.; CELASCO, E.; GIALLOMBARDO, C.; BONANNI, S.; VATTUONE, L.; SAVIO, L.; TEJEDA, A.; SILLY, M.; D'ANGELO, M.; SIROTTI, F.; ROCCA, M. Hydrogen-induced nanotunnel opening within semiconductor subsurface. **Nature communications**, p. 1–10, 2013.

SUN, L.; LI, Y.; LI, Z.; LI, Q.; ZHOU, Z.; CHEN, Z.; YANG, J.; HOU, J. G. Electronic structures of SiC nanoribbons. **J. Chem. Phys.**, v. 129, p. 174114, 2008.

SUN, X.-H.; LI, C.-P.; WONG, W.-K.; WONG, N.-B.; LEE, C.-S.; LEE, S.-T.; TEO, B.-K. Formation of silicon carbide nanotubes and nanowires via reaction of silicon (from disproportionation of silicon monoxide) with carbon nanotubes. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 124, n. 48, p. 14464–14471, 2002.

TEJEDA, A.; WIMMER, E.; SOUKIASSIAN, P.; DUNHAM, D.; ROTENBERG, E.; DENLINGER, J. D.; MICHEL, E. G. Atomic structure determination of the  $\beta$ -SiC(001)-c(4x2) surface reconstruction: Experiment and theory. **Phys. Rev. B**, v. 75, n. 19, p. 195315, 2007.

TERSOFF, J.; HAMANN, D. R. Theory of the scanning tunneling microscope. **Physical Review B**, v. 31, n. 2, p. 805–813, 1985.

TROULLIER, N.; MARTINS, J. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. **Phys. Rev. B**, v. 43, n. 3, p. 1993–2006, 1991.

VANDERBILT, D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. **Phys. Rev. B**, v. 41, n. 11, p. 7892, 1990.

WANG, J.; ZHANG, L.; ZENG, Q.; VIGNOLES, G. L.; CHENG, L.; GUETTE, A. Adsorption of atomic and molecular oxygen on 3C-SiC(111) and  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$  surfaces: A first-principles study. **Int. Journal of Refractory Metals & Hard Materials**, v. 79, n. 12, p. 125304, 2009.

WANG, X. L. Proposal for a New Class of Materials: Spin Gapless Semiconductors. **Physical Review Letters**, v. 100, p. 156404, 2008.

WIDSTRAND, S. M.; JOHANSSON, L. S. O.; MAGNUSSON, K. O.; LARSSON, M. I.; YEON, H. W.; HARA, S.; YOSHIDA, S. Angle-resolved photoemission study of the hydrogenated 3C-SiC(100)-2 x 1-H surface. **Surface Science**, v. 479, p. 247–254, 2001.

WILSON, M. Hydrogen adsorbed on silicon carbide creates metallic surface states. **Physics Today**, v. 56, n. 2, p. 18, 2003.

WRASSE, E. O.; BAIERLE, R. J.; FAZZIO, A.; SCHMIDT, T. M. First-principles study of group III impurity doped PbSe: Bulk and nanowire. **Physical Review B**, v. 87, p. 085428, 2013.

WRASSE, E. O.; BAIERLE, R. J.; SCHMIDT, T. M.; FAZZIO, A. Quantum confinement and spin-orbit interactions in PbSe and PbTe nanowires: First-principles calculation. **Physical Review B**, v. 84, p. 245324, 2011.

WRASSE, E. O.; TORRES, A.; BAIERLE, R. J.; FAZZIO, A.; SCHMIDT, T. M. Size-effect induced high thermoelectric figure of merit in PbSe and PbTe nanowire. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 16, p. 8114, 2014.

WU, R.; WU, L.; YANG, G.; PAN, Y.; CHEN, J.; ZHAI, R.; LIN, J. Fabrication and photoluminescence of bicrystalline SiC nanobelts. **Journal Physics D: Applied Physics**, v. 40, p. 3697, 2007.

YAN, B.; ZHOU, G.; DUAN, W.; WU, J.; GU, B.-L. Uniaxial-stress effects on electronic properties of silicon carbide nanowires. **Applied Physics Letters**, v. 89, n. 2, p. 023104, 2006.

YAN, H.; SMITH, A. P.; JÓNSSON, H. Atomic structure of  $\beta$ -SiC(100) surfaces: an ab initio study. **Surf. Sci.**, v. 330, n. 3, p. 265–275, 1995.

ZANELLA, I.; FAGAN, S. B.; MOTA, R.; FAZZIO, A. Electronic and Magnetic Properties of Ti and Fe on Graphene. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 25, p. 9163, 2008.

ZHANG, H.; DING, W.; HE, K.; LI, M. Laser synthesis of carbon-rich SiC nanoribbons. **Nanoscale Research Letters**, v. 5, p. 1264, 2010.

\_\_\_\_\_. Synthesis and characterization of crystalline silicon carbide nanoribbons. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 132, n. 8, p. 1264–1271, 2010.

ZHANG, J.-M.; ZHENG, F.-L.; ZHANG, Y.; JI, V. First-principles study on electronic properties of SiC nanoribbon. **Journal of Materials Science**, v. 45, n. 12, p. 3259–3265, 2009.

ZHAO, J.-X.; DING, Y.-H. Silicon carbide nanotubes functionalized by transition metal atoms: A density-functional study. **J. Phys. Chem. C**, v. 112, n. 7, p. 2558–2564, 2008.

ZUNGER, A.; COHEN, M. L. First-principles nonlocal-pseudopotential approach in the density-functional formalism: Development and application to atoms. **Phys. Rev. B**, v. 38, n. 10, p. 5449–5472, 1988.