

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

**ESTUDO DE PRIMEIROS PRINCÍPIOS DA
ESTABILIDADE E FUNCIONALIZAÇÃO DA
SUPERFÍCIE E NANOFITAS DE CARBETO DE
SILÍCIO**

TESE DE DOUTORADO

Eduardo Fuzer Rosso

Santa Maria, RS, Brasil

2014

PPGFís/UFSM, RS

ROSSO, EDUARDO F.

Doutor

2014

ESTUDO DE PRIMEIROS PRINCÍPIOS DA ESTABILIDADE E FUNCIONALIZAÇÃO DA SUPERFÍCIE E NANOFITAS DE CARBETO DE SILÍCIO

Eduardo Fuzer Rosso

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

Orientador: Prof. Rogério José Baierle

Santa Maria, RS, Brasil

2014

Ficha catalográfica elaborada através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Central da UFSM, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

FUZER ROSSO, EDUARDO
ESTUDO DE PRIMEIROS PRINCÍPIOS DA ESTABILIDADE E
FUNCIONALIZAÇÃO DA SUPERFÍCIE E NANOFITAS DE CARBETO DE
SILÍCIO / EDUARDO FUZER ROSSO.-2014.
178 p.; 30cm

Orientador: ROGÉRIO JOSÉ BAIERLE
Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa
Maria, Centro de Ciências Naturais e Exatas, Programa de
Pós-Graduação em Física, RS, 2014

1. CARBETO DE SILÍCIO 2. TEORIA DO FUNCIONAL DA
DENSIDADE 3. SUPERFÍCIE DE CARBETO DE SILÍCIO 4.
NANOESTRUTURA DE CARBETO DE SILÍCIO I. BAIERLE, ROGÉRIO
JOSÉ II. Título.

©2014

Todos os direitos autorais reservados a Eduardo Fuzer Rosso. A reprodução de partes ou do todo deste trabalho só poderá ser feita mediante a citação da fonte.

Endereço: Av. Roraima, n. 1000

End. Eletr.: eduardofrosso@gmail.com

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

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

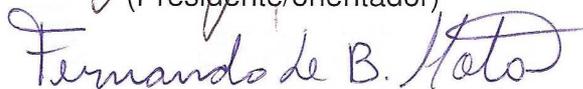
**ESTUDO DE PRIMEIROS PRINCÍPIOS DA ESTABILIDADE E
FUNCIONALIZAÇÃO DA SUPERFÍCIE E NANOFITAS DE
CARBETO DE SILÍCIO**

elaborada por
Eduardo Fuzer Rosso

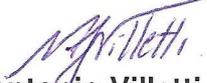
como requisito parcial para obtenção do grau de
Doutor em Física

COMISSÃO EXAMINADORA:


Rogério José Bajerle, Dr.
(Presidente/orientador)


Fernando de Brito Mota, Dr. (UFBA)


Luiz Fernando Schelp, Dr. (UFSM)


Marcos Antonio Villetti, Dr. (UFSM)


Roberto Hiroki Miwa, Dr. (UFU)
Santa Maria, 24 de outubro de 2014.

A Ciência é aquilo que aprendemos sobre como não deixar enganar a nós mesmos

(Richard Feynman)

*Aos meus pais Onir e Idianês, minhas irmãs Liana e Laís e
meu sobrinho Lucas com carinho. Obrigado!*

AGRADECIMENTOS

Agradeço à **Universidade Federal de Santa Maria (UFSM)** e ao **Programa de Pós-Graduação em Física (PPGFís)** pela oportunidade de realizar este trabalho.

Gostaria de agradecer ao professor **Rogério José Baierle** pela amizade, paciência, elogios, críticas e sobretudo pela orientação no mestrado e o no doutorado.

Agradeço também ao professor **Walter Orellana** da Universidad Andrés Bello (UNAB) de Santiago, Chile pela co-orientação e dedicação no estágio do doutorado sanduíche realizado nesta universidade.

Ao Professor **Roberto Hiroki Miwa** da Universidade Federal de Uberlândia (UFU) pela dedicação à este trabalho.

Aos professores do **Laboratório de Estrutura Eletrônica do materiais (LE-ELMAT)** **Paulo Cesar Piquini** e **Leandro Barros da Silva** pelos ensinamentos e discussões nos seminários e na sala do café.

Aos professores do **Departamento de Física** que me ensinaram a base do conhecimento que sustenta a minha formação profissional.

Aos colegas e ex-colegas do **LEELMAT**: Jussane, Vagner, Cláudia, Ernesto, Jeferson, Jonas, Caroline, Marcio, Maurício, Vivian, Ivi, Rafael B, Rafael Z, Leonardo, Raisi, Mailing, Mateus, Andressa, Ana Claudia, Jaciele, Guilherme, Larissa, Luiz Felipe e Luianne. Dentre estes colegas faço referencia aos “Mestres ” **Vagner, Ernesto, Cláudia, Jonas, Carol** e **Sandro** que além dos ensinamentos e discussões em física também em política, futebol, religião. Assim, tornando o ambiente de trabalho mais agradável e divertido.

À **Saionara**, secretaria do PPGFís, pelo atendimento e disponibilidade.

Agradeço especial aos meus pais **Onir** e **Idianês** por estarem sempre me apoiando, me incentivando e por me ensinarem os primeiros e principais valores de vida: respeito, humildade e fé. A minhas irmãs **Liana** e **Laís** pelo apoio nos momentos de conversa. Ao meu sobrinho **Lucas** pelo sorriso espontâneo e inocente. E aos meus cunhados **Anderson** e **Felipe**.

Aos meus familiares, que de uma forma ou outra estão presentes em todos os momentos da minha vida.

Ao **Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - CAPES** e ao **Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq**, pelo apoio financeiro;

Ao **Centro Nacional de Processamento em Alto Desempenho - CENAPAD/SP** e ao **Centro de Processamento de Alto Desempenho - CPAD-UFSM/RS**, pelo suporte computacional.

RESUMO

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

ESTUDO DE PRIMEIROS PRINCÍPIOS DA ESTABILIDADE E FUNCIONALIZAÇÃO DA SUPERFÍCIE E NANOFITAS DE CARBETO DE SILÍCIO

AUTOR: EDUARDO FUZER ROSSO

ORIENTADOR: ROGÉRIO JOSÉ BAIERLE

Data e Local da Defesa: Santa Maria, 24 de outubro de 2014.

Utilizando cálculos de primeiro princípios dentro do formalismo da teoria do funcional da densidade (DFT) realizou-se um estudo da estabilidade, geometria, propriedades eletrônicas e magnéticas de superfícies de carbeto de silício (SiC) cúbica alinhada ao longo da direção (001) (β -SiC(001)) e nanofitas de SiC. A superfície β -SiC(001) apresenta dois tipos de terminação: terminação em C ou em Si. Para cada terminação (C ou Si) foi estudado um grande número de reconstruções possíveis. No estudo da estabilidade da superfície β -SiC(001) calculamos a energia de superfície, que mostrou que as duas terminações (C ou Si) apresentam similar estabilidade. Para as duas terminações a análise das propriedades eletrônicas mostra que estados de superfície estão presentes no *gap*. Estes estados de superfície regem as propriedades eletrônicas da β -SiC(001) que apresentam comportamento metálico ou semicondutor, dependendo da reconstrução.

Com o objetivo de saturar as ligações pendentes na superfície e ao mesmo tempo funcionalizar a superfície, efetuamos o estudo da hidrogenação da superfície β -SiC(001) terminada em C e na reconstrução mais estável que é a $c(2 \times 2)$, onde linhas e colunas de dímeros de C estão presentes. Inicialmente observamos que a adsorção de H é exotérmica indicando uma maior estabilidade da superfície β -SiC(001) hidrogenada. Aumentando o número de H adsorvido (hidrogenação até a terceira camada) foi possível mostrar a formação de nanotúnel na superfície. Os nanotúneis são pequenas cavidades presentes na subsuperfície da β -SiC(001). Na presença dos nanotúneis o carácter semicondutor é preservado.

Com adsorção de átomos de Fe na β -SiC(001) as propriedades eletrônicas e magnéticas são fortemente influenciadas. Existe a presença de um forte momento magnético localizados nos átomos de Fe adsorvidos na β -SiC(001), que pode apresentar características metálicas ou meio-metálicas. A interação entre os momentos magnéticos favorece a uma interação do tipo antiferromagnética (AFM) se comparada

com a interação do tipo ferromagnética (FM).

As propriedades eletrônicas e magnéticas das nanofitas de SiC (SiCNFTs) são dependentes das bordas. As SiCNFTs terminadas em H e com bordas *armchair* são semicondutoras não magnéticas. No entanto, as propriedades eletrônicas e magnéticas das SiCNFTs terminadas em H e com bordas *zigzag* dependem da largura da fita e podem ser metálicas ou semicondutoras. Para as SiCNFTs na forma pristina, o estado fundamental ocorre quando há uma interação do tipo ferrimagnética entre as bordas.

A adsorção de Fe (átomo e dímero) em uma folha de SiC faz com que novos níveis eletrônicos estejam presentes no *gap* e a folha de SiC apresenta propriedades magnéticas. O momento magnético para o átomo de Fe adsorvido sobre a folha de SiC é de $2 \mu_B$ e para um dímero de Fe adsorvido este momento magnético é de $6 \mu_B$. A adsorção de Fe (átomo ou dímero) sobre as SiCNFTs é mais estável nas bordas das fitas. Dependendo da cobertura de Fe e das interações magnéticas podemos obter metais, meio-metals, semicondutores ou mesmo semicondutores com polarização de *spin* e *gap* nulo (SGS). Estes resultados mostram que nanoestruturas de SiC funcionalizadas são importantes materiais para nanodispositivos.

Palavras-chave: Teoria do Funcional da Densidade. Superfícies de SiC. Nanoestruturas. Nanofios de SiC.

ABSTRACT

Doctoral Dissertation
Programa de Pós-Graduação em Física
Universidade Federal de Santa Maria

FIRST PRINCIPLES STUDY ABOUT STABILITY AND FUNCTIONALIZATION OF SURFACES AND NANORIBBONS OF SILICON CARBIDE

AUTHOR: EDUARDO FUZER ROSSO

ADVISOR: ROGÉRIO JOSÉ BAIERLE

Local and date: Santa Maria, October 24, 2014.

We use first principles calculations based upon the density functional theory to investigate the stability, geometry, electronic and magnetic properties of cubic silicon carbide (SiC) surfaces aligned along the (001) direction (β -SiC(001)) and nanoribbons (SiCNRs). The β -SiC(001) can be terminated in C or Si. For both terminations a great number of possible reconstruction are studied. To study the stability of the β -SiC(001) surface the formation energy is calculated, which shows that the two terminations (C or Si) have similar stability. Surface states are found in the bandgap for the two possible terminations. These surface states rule the electronic properties of the β -SiC(001) surface, which present metallic or semiconductor characteristics depending on the surface reconstruction.

Aiming to saturate the dangling bonds and functionalize the C terminated β -SiC(001) surface, H atoms are adsorbed in the most stable configuration: the β -SiC(001) in the c(2x2) reconstruction where there are C dimers aligned in row and column. First we observe that the H adsorption is exothermic, indicating to a greater stability of the β -SiC(001) surface. Increasing the number of adsorbed H atoms (up to the third layer) we observe the formation of a nanotunnel structure. These tunnels are stable and small cavities present in the subsurface of the β -SiC(001). The semiconductor character of the β -SiC(001) in the presence of nanotunnels is preserved. The top of the valence band and of the bottom of the band are surface states localized in hydrogenated C dimers near to the nanotunnel. Adsorbing Fe atoms on the β -SiC(001) surface we observe that the electronic and magnetic properties of the β -SiC(001) surface are strongly modified. There is a strong magnetic moment localized in Fe atoms adsorbed on the β -SiC(001) surface, which can present metallic or half metallic characteristics. The antiferromagnetic (AFM) interaction between the magnetic moments is favorable when compared to the ferromagnetic (FM) interaction.

The electronic and magnetic properties of SiCNRs depend on the border struc-

ture. The SiCNRs terminated by H atoms and with armchair borders are semiconductor and no magnetic. Whereas the electronic and magnetic properties of SiCNRs terminated by H atoms and with zigzag border depend on the ribbon width and can be metallic or semiconductor. For pristine zigzag SiCNRs, the ferrimagnetic interaction between the borders is the ground state. The adsorption of Fe (atom and dimer) on a SiC sheet give rise to new electronic levels inside the bandgap and lead the SiC sheet to shows magnetic properties. The magnetic moment for Fe adsorbed on a SiC sheet is $2 \mu_B$ and $6 \mu_B$, for a Fe atom or dimer adsorbed, respectively. The adsorption of Fe structures (atoms and dimers) on the SiCNRs is more stable near the borders of the ribbon. Depending on the Fe coverage and the magnetic interactions we can obtain, metallic, half-metallic, semiconductor or even a spin gapless semiconductor (SGS). These results show that functionalized SiC nanostructures are important materials for nanodevices.

Keywords: Density Functional Theory. SiC surface. Nanostructures. SiC nanoribbons.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.1 – Representação dos principais polítipos: (a) estrutura cúbica (3C), (b) estrutura hexagonal (4H) e (c) estrutura hexagonal (6H). A linha em vermelho indica o caminho determinado pela forma de empilhamento de sucessivas camadas. 32
- Figura 1.2 – Imagem HRTEM (*High-resolution Transmission Electron Microscopy*) de um nanotubo de SiC. Imagem adaptada da referência (CHELMO-KOV; SYRKIN, 1997). 33
- Figura 1.3 – Estrutura de uma nanofita, onde em cinza escuro é a célula básica e em cinza claro a sua repetições periódicas. **a** e **b** são os vetores primitivos da rede, **T** é o vetor de translação da fita enquanto que θ o ângulo entre T e um dos vetores primitivos que formam a célula básica. Imagem reproduzida da referência (SUN et al., 2002). 34
- Figura 3.1 – Estrutura da superfície β -SiC(001) na reconstrução (2x1). A figura mostra as nove camadas contendo C e Si e uma camada com os átomos de H que são utilizados para saturar as ligações pendentes dos átomos de C da nona camada. As esferas verdes representam os átomos de C, as esferas cinzas os átomos de Si e as esferas brancas os átomos de H. 73
- Figura 3.2 – Superfície β -C-SiC-c(2x2)-BD. Em (a) vista superior, (b) vista da parte lateral na direção y e em (c) vista da parte lateral na direção x. Na parte (a) a linha tracejada representa as dimensões laterais da célula unitária. 75
- Figura 3.3 – Superfície com reconstrução c(2x2)-BD-DL. Na parte (a) vista superior e em (b) vista lateral. 76
- Figura 3.4 – Caminho percorrido na zona de Brillouin para desenhar a estrutura de bandas. 76
- Figura 3.5 – Em (a) estrutura de bandas para a superfície β -SiC(001) na terminação em C com reconstrução c-(2x2)-BD. Junto é apresentado a localização das densidades de cargas para o ponto M em (b) CBM e em (c) VBM. No ponto Γ é mostrado em (d) CBM e na (e) VBM. Na estrutura de bandas a linha tracejada em vermelho representa a energia de Fermi (E_F). 77
- Figura 3.6 – Estrutura de bandas para a superfície β -SiC(001) na terminação em C para Reconstrução c-(2x2)-BD-DL em (a). As densidades de cargas localizadas estão apresentadas em (b) nível c_1 no ponto M em (c) nível v_1 no ponto M. Já em (d) nível c_1 no ponto Γ e em (e) nível v_1 no ponto Γ 78
- Figura 3.7 – Imagem em STM para superfície β -SiC(001) na terminação em C para a reconstrução c(2x2)-BD-DL. Em (a) STM para os níveis ocupado e em (b) STM para os níveis vazios. 79
- Figura 3.8 – Superfície com reconstrução c(2x2)-SD. Na parte (a) vista superior, em (b) vista lateral na direção y e em (c) vista da lateral na direção x. Nestas figuras d_1 é a distância de ligação C-C dos dímeros e d_3 é a altura da camada de dímero em relação a segunda camada. Na parte (a) a linha tracejada representa as dimensões laterais da

	célula unitária.	80
Figura 3.9	– Estrutura da reconstrução c(2x2)-SD-DL. Na parte (a) vista superior e em (b) vista lateral. Nesta figura d_1 é a distância de ligação dos C que formam dímero d_3 é a altura da camada de dímero em relação a segunda camada, d_4 é a distância de ligação dos C que formam o dímero de C da linha e d_5 é a altura da linha de dímeros em relação a segunda camada.	80
Figura 3.10	– Estrutura de bandas para (a) a terminação em C na reconstrução c-(2x2)-SD e para (b) a reconstrução com linha de dímeros c-(2x2)-SD-DL. A linha tracejada em vermelho representa o nível de Fermi.	81
Figura 3.11	– Estrutura da superfície com reconstrução p(2x1)-DR. Na parte (a) vista superior, em (b) vista lateral na direção y e em (c) vista da lateral na direção x. Nestas figuras d_1 é a distância de ligação C-C dos dímeros e d_3 é a altura da camada de dímero em relação a segunda camada. Na parte (a) a linha tracejada representa a célula unitária.	82
Figura 3.12	– Estrutura da superfície com reconstrução p(2x1)-DR-DL. Na parte (a) vista superior e em (b) vista lateral. Nestas figuras d_1 é a distância de ligação do dímero C, d_3 é a altura da camada de dímero em relação a segunda camada, d_4 é a distância do dímero de C da linha unidimensional e d_5 é a altura da linha de dímeros em relação a segunda camada.	82
Figura 3.13	– Estrutura de bandas para a superfície β -SiC(001) na terminação em C para reconstrução p(2x1)-DR em (a). Temos também as densidades de carga em (b) nível vazio c_1 e em (c) nível ocupado v_1 , ambos para o ponto M . Em (d) nível c_1 no ponto Γ e em (e) nível v_1 no ponto J'	83
Figura 3.14	– Estrutura de bandas da superfície β -SiC(001) com terminação em C e na reconstrução p-(2x1)-DR-DL. A linha tracejada em vermelho representa o nível de Fermi.	84
Figura 3.15	– Representação da célula unitária da superfície β -SiC(001) com terminação em Si na reconstrução (2x1) com a representação das onze camadas. As esferas verdes representam os átomos de C, as esferas cinzas os átomos de Si e as esferas brancas os átomos de H.	85
Figura 3.16	– Estrutura da superfície β -Si-SiC(001) com terminação em Si na reconstrução (3x2)-SDRM. Em (a) uma vista superior na direção z em (b) uma vista lateral na direção y. As esferas verdes representam os átomos de C, as esferas cinzas os átomos de Si e as esferas brancas os átomos de H.	86
Figura 3.17	– Representação da superfície β -Si-SiC(001) com terminação em Si na reconstrução (2x3)-ADRM. Em (a) uma vista superior na direção z em (b) uma vista lateral na direção x.	87
Figura 3.18	– Representação da superfície β -Si-SiC(001) com terminação em Si na reconstrução com $\Theta_{Si} = 2/3$ (3x2)-DDRM com os dímeros alternados. Em (a) uma vista superior na direção z em (b) uma vista lateral na direção y. As esferas verdes representam os átomos de C, as esferas cinzas os átomos de Si e as esferas brancas os átomos	

de H.	88
Figura 3.19 – Estrutura da superfície β -Si-SiC(001) com terminação em Si na reconstrução com $\Theta_{Si} = 2/3$ com terminação (3x2)-DDRM com as filas de dímeros. Em (a) uma vista superior na direção z em (b) uma vista lateral na direção y.	88
Figura 3.20 – Representação da superfície β -Si-SiC(001) com terminação em Si com $\Theta_{Si} = 1$ na reconstrução (3x2)-TAADM. Em (a) uma vista superior na direção z em (b) uma vista lateral na direção y. As esferas verdes representam os átomos de C, as esferas cinzas os átomos de Si e as esferas brancas os átomos de H.	89
Figura 3.21 – Estrutura de bandas e densidade de carga para a superfície β -SiC com terminação em Si e reconstrução (3x2)-TAADM. Em (a) estrutura de bandas em (b) densidade de carga para o primeiro estado vazio c_1 (CBM) no ponto Γ ; e em (c) densidade de carga para o último estado ocupado v_1 (VBM) no ponto Γ . A linha tracejada em vermelho representa o nível de Fermi.	91
Figura 3.22 – Imagem em STM para superfície β -SiC(001) na terminação em Si para a reconstrução (3x2)-TAADM. Em (a) STM para os níveis ocupado e em (b) STM para os níveis vazios.	92
Figura 3.23 – Estrutura de bandas (a) e densidade de carga para a sub-reconstrução (3x2)-SDRM. Em (b) densidade de carga para o nível c_1 (CBM) e em (c) densidade de carga para o nível v_1 (VBM).	93
Figura 3.24 – (a) Estrutura de bandas para a superfície β -SiC(001) com terminação em Si na reconstrução (3x2)-ADRM. (b) Densidade de carga para o primeiro nível vazio (CBM) c_1 no ponto Γ e em (c) densidade de carga para o último estado ocupado (VBM) v_1 no ponto Γ . A linha tracejada em vermelho representa o nível de Fermi.	93
Figura 3.25 – Estrutura de bandas para a superfície β -SiC(001) com terminação em Si e reconstrução (3x2)-DDRM: Em (a) para a DDRM com os dímeros alternados e em (b) com os dímeros em filas.	94
Figura 3.26 – Estrutura da superfície β -SiC(001) com terminação em Si na reconstrução c(4x2)-AUDDM. Em (a) uma vista superior e em (b) uma vista lateral na direção y. As esferas verdes representam os átomos de C, as esferas cinzas os átomos de Si e as esferas brancas os átomos de H.	95
Figura 3.27 – Estrutura da superfície β -SiC(001) com terminação em Si e reconstrução c(4x2)-AADM. Em (a) uma vista superior e em (b) uma vista lateral na direção y.	95
Figura 3.28 – Representação da superfície β -SiC(001) com terminação em Si e reconstrução c(4x2)-MRAD com $\Theta_{Si} = 1/2$. Em (a) uma vista superior e em (b) uma vista lateral na direção y.	96
Figura 3.29 – Gráfico da Energia de formação em relação a variação do calor de formação e do potencial químico do Si (μ_{Si}).	97
Figura 3.30 – Estrutura de bandas para a superfícies β -SiC(001) com terminação em Si e reconstrução c(4x2). Em (a) c(4x2)-AADM em (b) c(4x2)-AUDD e em (c) c(4x2)-MRAD.	98
Figura 3.31 – (a) Estrutura de bandas para a superfície β -SiC(001) com terminação em Si e reconstrução c(4x2)-MRAD. (b) Densidade de carga	

- para o primeiro nível vazio c_1 no ponto Γ e em (c) densidade de carga para o último nível ocupado v_1 no ponto Γ 98
- Figura 4.1 – Modelo da superfície β -SiC-(001) com terminação em C na reconstrução $c(4 \times 2)$ -BD-DL. (a) Na figura está representado os átomos de C que foram passivados com H. C_{1a} , C_{1b} , são os C dos dímeros $C \equiv C$ (BD) e C_{2a} e C_{2b} são os da DL ($C = C$), ambos estão na primeira camada. (b) Estrutura de bandas para a reconstrução $c(4 \times 2)$ -BD-DR limpa. 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. ... 104
- Figura 4.2 – Superfície β -SiC-(001) com terminação em C na reconstrução $c(4 \times 2)$ -BD-DL com saturação de 4H (4H-BD). 105
- Figura 4.3 – Estrutura de bandas da superfície β -SiC-(001) com terminação em C no modelo $c(4 \times 2)$ -BD-DL com 4H (4H-BD). 106
- Figura 4.4 – Estrutura da superfície β -SiC-(001) com terminação em C na reconstrução $c(4 \times 2)$ -BD-DL com saturação de 4H na linha de dímeros (4H-DL). 106
- Figura 4.5 – Em (a) estrutura de bandas da superfície β -SiC-(001) com terminação em C na reconstrução $c(4 \times 2)$ -BD-DL com hidrogenação 4H na DL. Densidade de carga localizada no ponto Γ para (b) nível v_1 , (c) nível c_1 e em (d) nível c_2 . A densidade de carga e representada na cor vermelha. 107
- Figura 4.6 – Representação da superfície β -SiC-(001) com terminação em C na reconstrução $c(4 \times 2)$ -BD-DL e saturado com oito H (8H). 108
- Figura 4.7 – Estrutura de bandas da superfície β -SiC-(001) com terminação em C na reconstrução $c(4 \times 2)$ -BD-DL com hidrogenação 8H em (a). Densidade de carga localizada no ponto Γ para (b) nível v_1 , (c) nível c_1 e (d) nível c_2 108
- Figura 4.8 – Representação da estrutura β -SiC-(001)- $c(4 \times 2)$ -BD-DR com as posições da passivação. C_{1a} e C_{1b} representam os dímeros $C \equiv C$, os C_{2a} e C_{2b} os dímeros $C = C$ os Si_{2a} e Si_{2b} são os átomos de Si na segunda camada e C_{3a} e C_{3a} são os átomos de C da terceira camada. 109
- Figura 4.9 – Sequência de hidrogenação na superfície β -SiC-(001) com terminação em C no modelo $c(4 \times 2)$ -BD-DR. Em (a) com 4H, em (b) com 8H, em (c) com 12H, em (d) com 14H e em (e) com 16 H (nanotúnel). Em parentese (n H) representa o números de H adsorvidos. ... 110
- Figura 4.10 – Representação da superfície β -SiC-(001) com terminação em C no modelo $c(4 \times 2)$ -BD-DL com 12H. Os Si_{2a} e Si_{2b} são os átomos de Si da segunda camada que são hidrogenados. 111
- Figura 4.11 – Estrutura de bandas e densidade de carga no ponto Γ para SiC-(001)- $c(4 \times 2)$ -BD-DR com 12H. Em (a) estrutura de bandas da 12H, em (b) primeiro nível vazio c_1 , (c) o segundo nível vazio c_2 e em (d) penúltimo nível ocupado v_1 e em (e) o ultimo nível ocupado v_2 . A densidade de carga é representada em vermelho. 112
- Figura 4.12 – Representação da superfície β -SiC-(001) com terminação em C no modelo $c(4 \times 2)$ -BD-DL com 14H. C_{3a} e C_{3b} são os átomos de C da terceira camada. 112
- Figura 4.13 – Estrutura de bandas e densidade de carga para a superfície β -SiC-(001) com terminação em C no modelo $c(4 \times 2)$ -BD-DL com 14H. Em

- (a) estrutura de bandas, em (b) representada o nível v_1 , em (c) o primeiro nível vazio c_1 e em (d) segundo nível vazio c_2 . A densidade de carga é representada pela nuvem em vermelho. 113
- Figura 4.14 – Representação da superfície β -SiC-(001) com terminação em C no modelo c(4x2)-BD-DL com 16H. C_{3a} e C_{3b} são os átomos de C da terceira camada que irão adsorver os H. 114
- Figura 4.15 – Estrutura de bandas e densidade de carga para β -SiC-(001)-c(4x2)-BD-DL com 16H. Em (a) estrutura de bandas, em (b) está representada a densidade de carga para o nível v_1 , em (c) para o primeiro nível vazio c_1 e em (d) para segundo nível vazio c_2 115
- Figura 4.16 – Simulação de Imagem de STM para a superfície β -SiC(001) com terminação em C na reconstrução c(2x2)-BD-DL com impureza 4H-DL (C-SiC-(001)-c(4x2)-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. 116
- Figura 4.17 – Simulação de Imagem de STM para a superfície β -SiC(001) com terminação em C na reconstrução c(2x2)-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. 117
- Figura 4.18 – Simulação de Imagem de STM para a superfície β -SiC(001) com terminação em C na reconstrução c(2x2)-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. 117
- Figura 5.1 – Superfície β -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. 123
- Figura 5.2 – Geometria otimizada da Superfície β -SiC-(001) com terminação em C na reconstrução c(6x2)-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. 124
- Figura 5.3 – Geometria otimizada da Superfície β -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. ... 125
- Figura 5.4 – Geometria otimizada da Superfície β -SiC-(001) com terminação em C na reconstrução c(6x2)-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. 126
- Figura 5.5 – Estruturas de bandas da adsorção de Fe na Superfície β -SiC-(001) com terminação em C na reconstrução c(6x2)-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 <i>down</i> e as linhas contínuas os níveis <i>up</i> . As setas representam, <i>spin up</i> (\uparrow) e <i>down</i> (\downarrow) e também indicam se o nível é degenerado ou não em relação ao <i>spin</i> . A linha tracejada na horizontal representa a energia de de Fermi (E_F).	129
Figura 5.6	– DOS e <i>p</i> -DOS para Superfície β -SiC-(001) com terminação em C na reconstrução c(6x2)-BD-DL com adsorção de Fe na posição (2) descrita na figura 5.1. No eixo vertical a parte superior representam os níveis <i>up</i> e a parte inferior os níveis <i>down</i>	130
Figura 5.7	– DOS e <i>p</i> -DOS para Superfície β -SiC-(001) com terminação em C na reconstrução c(6x2)-BD-DL com adsorção de Fe na posição (8), descrito na 5.1. No eixo vertical a parte superior representam os níveis <i>up</i> e a parte inferior os níveis <i>down</i>	130
Figura 5.8	– Densidade de <i>spin</i> para a superfície β -SiC-(001) com terminação em C na reconstrução c(6x4)-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 <i>spin up</i> e na cor vermelha representam densidades de <i>spin down</i>	131
Figura 5.9	– Simulação de imagem de STM para a adsorção de Fe (posição (8)) na superfície β -SiC-(001) na terminação C com reconstrução c(6x2)-BD-DL. Na parte (a) STM para os níveis ocupados e em (b) para os níveis vazios.	132
Figura 5.10	– Superfície β -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.	133
Figura 5.11	– Geometria otimizada da Superfície β -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.	134
Figura 5.12	– Geometria otimizada da Superfície β -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.	134
Figura 5.13	– Estruturas de bandas da adsorção de Fe na Superfície β -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 <i>down</i> e as linhas contínuas os níveis <i>up</i> . A linha tracejada em vermelho na horizontal representa a energia de de Fermi (E_F).	137
Figura 5.14	– DOS e <i>p</i> -DOS para Superfície β -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 cuvas preenchidas estão representado a estrutura pristina, sem adsorção de Fe), e na curva em vermelho a adsorção de Fe na posição (4). Em (b) <i>p</i> -DOS para o Fe na posição (4). No eixo vertical a parte superior representa os	

	níveis <i>up</i> e a parte inferior os níveis <i>down</i>	138
Figura 5.15	– Densidade de <i>spin</i> para superfície β -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 <i>spin up</i> e na cor vermelha representa a densidade de <i>spin down</i>	139
Figura 5.16	– DOS para Superfície β -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 <i>up</i> e a parte inferior os níveis <i>down</i>	140
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.	145
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.	145
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.	147
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 <i>down</i> e as linhas contínuas os níveis <i>up</i> . A linha tracejada em vermelho na horizontal representa a energia de Fermi (E_F).	148
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.	149
Figura 6.6	– Estrutura de bandas para a nanofita ASiCNFT. A representação é feita com linhas contínuas para o <i>spin-up</i> e com linhas pontilhadas para o <i>spin-down</i> . A Linha tracejada em vermelho representa o nível de Fermi.	150
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.	150
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 represnta o <i>spin-up</i> e a linha pontilhada na cor preta representa o <i>spin-down</i> . A linha tracejada em vermelho é o nível de Fermi.	151
Figura 6.9	– Estrutura de bandas para uma deformação de ate +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.152
- 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 e observado com uma linha tracejada em vermelho. ... 153
- Figura 6.11 – Geometria local e densidade de 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. 155
- 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.156
- Figura 6.13 – Geometria da SiCNFT com o aumento da concentração de átomos de Fe. As esferas em vermelho representam os átomos de Fe.157
- 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.158
- 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). 168

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Energia de formação (E_{form}) para a Superfície SiC(001) com terminação em C na reconstrução c(2x2).....	74
Tabela 3.2 – Distâncias de ligação para as superfície com terminação em C na reconstrução c(2x2). Temos que d_1 é a distância de ligação dos C que formam os dímeros, d_2 é a distância de ligação dos Si que formam os dímeros, d_3 altura dos dímeros em relação a segunda camada, d_4 é a distância de ligações dos C dos dímeros das linhas e d_5 é a altura da DL em relação a segunda camada. As distâncias estão em Å.	75
Tabela 3.3 – Energia de formação para β -SiC(001) com terminação em Si na reconstrução (3x2). O Θ representa a fração de cobertura de Si em cada terminação, $E_f(\mu_{Si})$ é energia de formação em relação ao potencial químico μ_{Si} (rico em Si) e $E_f(\mu_{Si} - \Delta H_f)$ (pobre em Si) é a energia de formação em relação ao calor de formação do SiC. Todos os valores de energia estão em eV.	90
Tabela 3.4 – Energia de formação para a β -SiC(001)com terminação em Si e reconstrução c(4x2). Θ representa a fração de cobertura de Si em cada reconstrução, $E_f(\mu_{Si})$ é a energia de formação em relação ao potencial químico do Si (μ_{Si}) e $E_f(\mu_{Si} - \Delta H_f)$ é a energia de formação em relação ao calor de formação do SiC. Todos os valores de energia estão em eV.....	96
Tabela 4.1 – Cálculos para a Energia de formação (E_{form}), Energia de adsorção (E_{ads}) e energia de <i>gap</i> para adsorção de H na superfície β -SiC(001) na terminação em C nas reconstruções c(4x2)-BD e c(4x2)-BD-DL.	118
Tabela 5.1 – Valores de energia de adsorção (E_{ads}) e variação de energia de adsorção (ΔE_{ads}), para adsorção de Fe na superfície β -SiC(001) na terminação em C para reconstrução Bridge e com formação de linhas de dímeros (c(6x2)-BD-DL).....	127
Tabela 5.2 – Energia de Adsorção (E_{ads}) e variação de energia de adsorção(ΔE_{ads}), para adsorção de Fe na superfície β -SiC(001) na terminação em C para reconstrução (3x2)-TAADM.	135

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

<i>AAD</i>	Anticorrelated Asymmetric Dimer
<i>ADRM</i>	Alternate Dimer Row Model
<i>AFM</i>	Acoplamento Antiferromagnético
<i>AUDD</i>	Alternating up-and-down Dimers
<i>BD</i>	Bridge Dimer
<i>BZ</i>	Zona de Brillouin
<i>C</i>	Carbono
<i>CBM</i>	Fundo da Banda de Condução (<i>Conduction Band Minimum</i>)
<i>DDRM</i>	Double Dimer Row Models
<i>DFT</i>	Teoria do Funcional da Densidade (<i>Density Functional Theory</i>)
<i>DFT+U</i>	Teoria do Funcional da Densidade mais um termo adicional U, que é método de muitos corpos de Hubbard
<i>DL</i>	Linha de Dímeros
<i>DOS</i>	Densidade de Estados
<i>DR</i>	Fila de Dímeros
<i>Fe</i>	Ferro
<i>FET</i>	Transistor de Efeito de Campo (<i>Field Effect Transistor</i>)
<i>FM</i>	Acoplamento Ferromagnético
<i>Ge</i>	Germânio
<i>GGA</i>	Aproximação do Gradiente Generalizado (<i>Generalized Gradient Approximation</i>)
<i>H</i>	Hidrogênio
<i>HF</i>	Hohenberg-Kohn
<i>LDA</i>	Aproximação da Densidade Local (<i>Local Density Approximation</i>)

<i>MRAD</i>	Missing Row Asymmetric Dimer
<i>PAW</i>	Ondas Planas Projetadas (<i>Projector Augmented Wave</i>)
<i>p-DOS</i>	Densidade de Estados Projetada
<i>PW</i>	Ondas Planas (Plane Waves)
<i>SD</i>	Staggered Dimer
<i>SDRM</i>	Single Dimer Row Model
<i>Si</i>	Silício
<i>SP</i>	Polarização de <i>spin</i>
<i>STM</i>	Microscopia de Tunelamento (<i>Scanning Tunneling Microscope</i>)
<i>TAADM</i>	Two Adlayer Asymmetric Dimer Model
<i>VBM</i>	Topo da Banda de Valência (<i>Valence Band Maximum</i>)
<i>XC</i>	Troca e Correlação (<i>Exchange and Correlation</i>)

SUMÁRIO

RESUMO	11
ABSTRACT	13
1 INTRODUÇÃO	29
1.1 Carbetto de Silício	30
1.2 Nanoestrutura de SiC	32
1.3 Superfícies de SiC	36
2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS	39
2.1 Solução da Parte Eletrônica	42
2.2 Teoria do Funcional da Densidade	44
2.2.1 As Equações de Kohn-Sham	46
2.2.2 Termo de troca e correlação: Aproximação da Densidade Local e do Gradiente Generalizado	50
2.3 Métodos de correções da DFT	53
2.4 Método DFT+U	54
2.5 Funções de Base	57
2.5.1 Condições periódica de contorno e espaço recíproco	60
2.5.2 Pseudopotenciais	64
2.5.3 Método PAW	66
2.6 Vienna Ab-initio Simulation Package - VASP	69
3 PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ELETRÔNICAS DE SUPERFÍCIES DE β-SiC	71
3.1 Superfície β -SiC(001) com terminação em C	72
3.1.1 Reconstrução c(2x2)	73
3.1.2 Reconstrução p(2x1)	81
3.2 Superfície β -SiC(001) com terminação em Si	85
3.2.1 Reconstrução (3x2)	86
3.2.2 Reconstrução c(4x2)	94
4 ADSORÇÃO DE HIDROGÊNIO	101
4.1 Imagem de STM	116
4.2 Conclusão Parcial	117
5 ADSORÇÃO DE FERRO NA SUPERFÍCIE β-SiC(001)	121
5.1 Adsorção de Fe na β -SiC(001) com terminação em C	122
5.1.1 Propriedades eletrônicas	128
5.2 Adsorção de Fe na β -SiC(001) com terminação em Si	132
5.2.1 Propriedades eletrônicas	136
6 NANOESTRUTURAS DE SiC	141
6.1 Monocamada de SiC dopado com Fe	144
6.1.1 Adsorção de Fe na monocamada de SiC	146
6.2 Nanofitas de SiC	148
6.2.1 Adsorção de Fe na Nanofita de SiC	154
7 CONCLUSÃO	159
Apêndice A – Obtenção dos Potenciais Químicos	165
Apêndice B – Simulação de Microscopia de Tunelamento via Cálculo de Primeiro Princípios	167

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....171

1 INTRODUÇÃO

A fronteira para o desenvolvimento da eletrônica foi a revolução na área de semicondutores, possibilitando assim, a criação de dispositivos eletrônicos mais eficientes como por exemplo os diodos e transistores. No início os semicondutores não tiveram um grande interesse por não serem viáveis financeiramente, pois eram feitos de germânio (Ge), um material caro. No entanto, os estudos continuaram e o Ge foi substituído pelo silício (Si), o que tornou o processo mais acessível financeiramente pois o Si é um material em maior abundância na natureza. Assim, há um grande interesse no estudo das propriedades de materiais semicondutores, principalmente para aplicação em dispositivos eletrônicos.

Uma das áreas da eletrônica é a computação e um dos dispositivos que garantiu a evolução desta área foi o *FET* (Transistor de efeito de campo, em inglês *field-effect transistor*). Estes dispositivos utilizam como semicondutor o próprio Si e o óxido de silício (SiO_2) como isolante. A junção metal-óxido-semicondutor, está presente para formar um transistor e, assim, possibilita a integração destes dispositivos em uma bolacha de silício obtendo um circuito integrado ou simplesmente *chip*.

O aumento de números de *FETs* em um *chip* de silício possui uma limitação. A principal limitação está na redução da espessura da camada de SiO_2 que é usada na junção. Se houver uma grande redução na espessura do filme de SiO_2 (menor que 100 Å) ocorrerá o tunelamento dos elétrons através da camada de óxido de silício. Para solucionar o problema pode-se reduzir a tensão de operação do dispositivo, o que permitirá uma maior redução da espessura do SiO_2 , de modo a impedir o tunelamento. Porém, no caso do silício a redução da tensão é limitada, podendo chegar a um ponto onde não haverá mais transporte eletrônico no dispositivo. O limite da tensão de operação do dispositivo, vai determinar uma espessura mínima para que não ocorra o efeito de tunelamento através da camada de SiO_2 .

Outra possibilidade é trocar o Si por outro material, atualmente estudam-se muitas alternativas como possíveis sucessores da tecnologia dos dispositivos feitos com Si. Desta forma, o composto feito de carbono e silício (Carbeto de Silício - SiC) tem despertado interesse por possuir propriedades físicas atraentes. As propriedades que se destacam são, a aplicação deste composto em circuitos de alta potências, alta voltagem, alta temperatura e alta frequência.

Para melhoria dos dispositivos, também é possível reduzir as dimensões dos semicondutores, ou seja, partir da dimensão da ordem micrométrica (10^{-6} m) para dimensões da ordem nanométrica (10^{-9} m). As nanoestruturas com maior potencialidade são os nanotubos, nanofios e nanofitas. A partir da observação do nanotubo de carbono (IIJIMA, 1991) houve um grande interesse na síntese e caracterização de novos materiais nanoestruturados.

Estes sistemas nanoestruturados foram inicialmente descobertos como sendo sistemas a base de carbono. No entanto, outros materiais na forma de tubos, fitas e fios já foram produzidos. Um material a base de C e Si na estequiometria 1:1 é o carbeto de silício (SiC). No nosso doutorado fizemos um estudo sobre as propriedades de sistemas bidimensionais e unidimensionais de SiC (superfície, monocamada e nanofita). Usamos cálculos de primeiro princípios dentro do formalismo da teoria do funcional da densidade. Na sequência deste capítulo faremos uma descrição sobre o SiC, mostrando suas propriedades e estruturas que têm sido sintetizadas até o momento.

1.1 Carbeto de Silício

A existência dos compostos feitos a partir de silício e carbono ligados quimicamente foi prevista por Jöns Jakob Berzelius no ano de 1824, quando, na tentativa de sintetizar experimentalmente o diamante, acabou sintetizando o composto SiC. O SiC não é necessariamente um material sintetizado experimentalmente, ocorrendo tam-

bém na natureza. A primeira vez que o SiC foi observado na natureza foi em 1893, quando juntamente com cristais de diamante foram encontrados pequenos cristais hexagonais de SiC. Isto ocorreu quando se investigava a composição de um meteorito no Estados Unidos da América (EUA). Já no mesmo ano foi realizado a síntese do SiC com sucesso.

O SiC é um material com propriedades físicas muito atraentes, onde se destaca a baixa densidade, alta dureza, alta condutividade térmica, estabilidade a altas temperaturas, baixa expansão térmica, grande resistência a choques, elevado índice de refração, inatividade química e um amplo e ajustável *gap* de energia (PORTER; DAVIS, 1995; CHELMOKOV; SYRKIN, 1997; BERGER et al., 2006). Devido a estas propriedades físicas e químicas superiores o carbeto de silício têm sido investigado como suposto substituinte do Si em alguns dispositivos eletrônicos. Ao menos quando os dispositivos utilizando somente o Si não conseguem operar de forma eficiente.

Quando C e Si são combinados em quantidades iguais (estequiometria 1:1) para formar um cristal de SiC, a hibridização adotada é preferencialmente a sp^3 , mesmo que o C favoreça a formação de um ambiente sp^2 e o Si um ambiente sp^3 .

O SiC possui diferentes sequências de empilhamento, que resulta em diferentes estruturas cristalinas que são chamadas de polítipos. Existe uma grande variedade de sequências de empilhamento dos compostos SiC. As estruturas cristalinas são diferenciadas pela forma da sua rede cristalina (romboédrica, hexagonal, cúbica, etc.) e pelo caminho (sequência) de empilhamento da bicamada de C e Si. Dentre as várias formas de polítipos os de maior importância para a tecnologia são a fase cúbica 3C-SiC (ou β -SiC) e as fases hexagonais 4H e 6H-SiC (LAM; COHEN; MARTINEZ, 1987; KARCH et al., 1994; DAULTON et al., 2003; OLIVIER; NEETHLING, 2009; WANG et al., 2009), mostradas na figura 1.1.

No polítipo 3C-SiC todas as bicamadas têm a mesma orientação, resultando uma estrutura do tipo *blenda de zinco*. A figura 1.1(a) representa a sequência de empilhamento deste polítipo, ABC(ABC...). Para o polítipo 4H-SiC a periodicidade

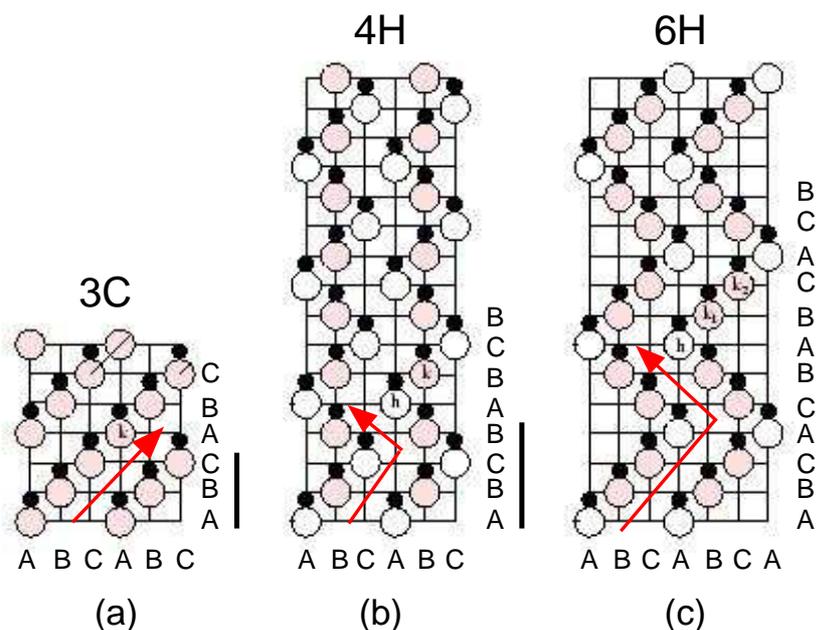


Figura 1.1: Representação dos principais polítipos: (a) estrutura cúbica (3C), (b) estrutura hexagonal (4H) e (c) estrutura hexagonal (6H). A linha em vermelho indica o caminho determinado pela forma de empilhamento de sucessivas camadas.

resulta em quatro bicamadas que estão representadas na figura 1.1(b) e a sequência é ABCB (ABCB...). Para o polítipo 6H-SiC a periodicidade é de 6 bicamadas com sequência ABCACB (ABCACB...) representada na figura 1.1(c).

1.2 Nanoestrutura de SiC

Com a evolução dos processos de síntese de materiais, novas formas do SiC foram obtidas. Em particular houve a formação de estruturas confinadas ao longo de uma, duas ou mesmo três dimensões. Como exemplo, os nanotubos, nanofios, nanofitas (que são estruturas unidimensionais), monocamadas e superfícies (que são estruturas bidimensionais) e estruturas com zero dimensão (nanopartículas e aglomerados de SiC).

Os nanotubos de SiC foram sintetizados experimentalmente em 2001 (PHAM-HUU et al., 2001). A produção de nanotubos de SiC podem ser realizadas através

da reação de SiO com nanotubos de C submetidos à altas temperaturas (SUN et al., 2002) (figura 1.2). Comparando a distância interplanar para nanotubos de múltiplas camadas de SiC e C temos 3,8 Å para o SiC e 3,4 Å para o C. Estes nanotubos estão sendo bastante estudados e diversas aplicações sendo propostas, como por exemplo na armazenagem de hidrogênio e na catálise de materiais. Isto ocorre principalmente porque os nanotubos apresentam uma grande área de superfície em comparação ao volume *bulk* do material.

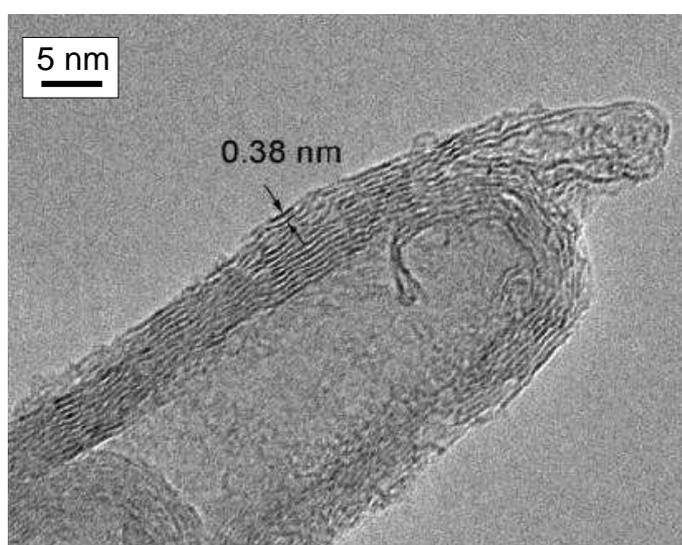


Figura 1.2: Imagem HRTEM (*High-resolution Transmission Electron Microscopy*) de um nanotubo de SiC. Imagem adaptada da referência (CHELMOKOV; SYRKIN, 1997).

As nanofitas de SiC (SiCNFts) já foram sintetizadas (ZHANG et al., 2010b) e cálculos de primeiros princípios confirma que são estáveis, similar a monocamada de SiC (COSTA; MORBEC, 2011). Cálculos *ab initio* para as monocamadas de SiC mostram que estas são semicondutoras com um *gap* de aproximadamente de 2,55 eV (SUN et al., 2008). Já as nanofitas de SiC com bordas *armchair* (ASiCNFts) são semicondutores não magnéticos com um amplo *gap* (*gap* de 2,40 eV) (SUN et al., 2008, 2008), e as propriedades eletrônicas das nanofitas com bordas *zigzag* (ZSiCNFts) terão uma dependência com a largura, sendo que para pequenas larguras têm um comportamento meio metálico (isso quando não aplicado um campo elétrico ou modificações químicas) (SUN et al., 2008; ZHANG et al., 2009; LOU; LEE,

2009).

A estrutura de uma fita é caracterizada por dois números inteiros (p, q) que relacionam a forma da borda e a sua largura desejada. Esta característica segue a proposta de EZAWA (2006) para as nanofitas de carbono.

Para entendermos melhor esta nomenclatura, analisemos uma nanofita arbitrária, figura 1.3. Ela é construída a partir de m hexágonos conectados (no caso $m = 4$ e os hexágonos estão representados em cinza escuro) que são transladados na direção perpendicular da fita (representado por cinza claro).

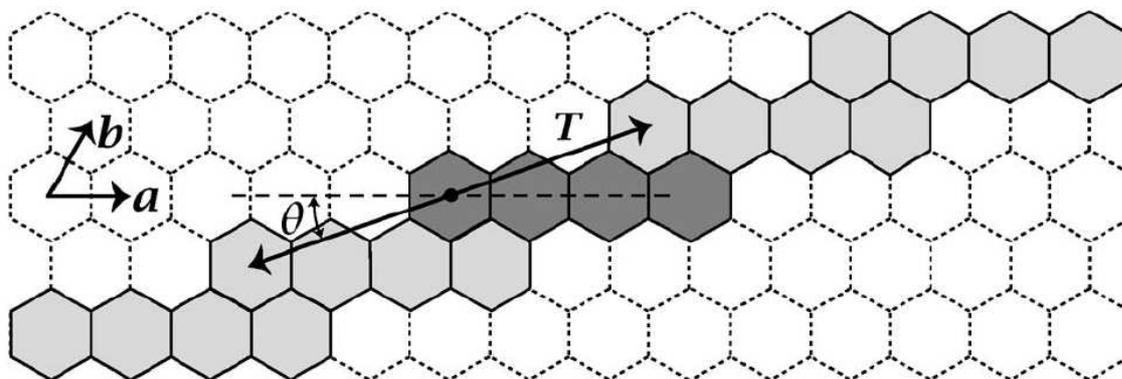


Figura 1.3: Estrutura de uma nanofita, onde em cinza escuro é a célula básica e em cinza claro a sua repetições periódicas. \mathbf{a} e \mathbf{b} são os vetores primitivos da rede, \mathbf{T} é o vetor de translação da fita enquanto que θ o ângulo entre \mathbf{T} e um dos vetores primitivos que formam a célula básica. Imagem reproduzida da referência (SUN et al., 2002).

A translação é dada pelo vetor

$$\mathbf{T} = \pm q\mathbf{a} + \mathbf{b} \quad (1.1)$$

onde \mathbf{a} e \mathbf{b} são vetores primitivos da célula. Os números inteiros p e q são definidos por $p = m - q$ sendo q menor que m (é inteiro). Para o exemplo da figura 1.3, temos $m = 4$, $q = 2$ e $p = 2$. O valor do inteiro q fornece a informação de quantas vezes a próxima célula é deslocada em relação ao vetor \mathbf{a} anterior. Os índices p e q especificam o tipo de nanofita. Para o caso com $q = 0$, a próxima célula é deslocada apenas na direção \mathbf{b} da célula anterior, assim, teremos representado uma nanofita com bordas *zigzag*. Agora se $q = 1$ teremos uma nanofita com bordas *armchair*.

O índice p contém a informação da largura da fita (m), em hexágonos. Para o exemplo da figura 1.3 a fita apresenta quatro hexágonos de largura ($m = 4$).

Agora se pegarmos um ponto na nanofita, o vetor será descrito por

$$\mathbf{R} = x\mathbf{a} + y\mathbf{b} \quad (1.2)$$

onde x e y são números inteiros. A largura w da fita pode ser encontrada a partir do ângulo entre o vetor de translação \mathbf{T} e a célula básica da fita.

$$w = 2m \cdot \text{sen}(\theta). \quad (1.3)$$

Devemos salientar que estes sistemas nanoestruturados, como nanotubos, nanofios e nanofitas são sistemas crescidos fora do equilíbrio termodinâmico. Assim, é provável que defeitos estejam presentes nestas estruturas. Os defeitos com grande probabilidade de ocorrer são defeitos nativos (antissítios e vacâncias) e impurezas. Estes defeitos já foram estudados e propriedades interessantes foram observados. Como por exemplo, a presença de vacâncias e impurezas podem levar os nanotubos e monocamadas de SiC a apresentarem propriedades magnéticas (SAHIN et al., 2009; BEKAROGLU et al., 2010; SUN et al., 2008).

Um outro ponto interessante a ser estudado é se existe a possibilidade que a interação de um metal de transição com estes sistemas (monocamadas e fitas) pode apresentar propriedades eletrônicas e magnéticas similares aos sistemas a base de carbono (nanotubo e grafeno). Neste trabalho foi realizado uma investigação acerca das propriedades (eletrônicas e magnéticas) e dos estados de estabilidade das monocamadas e das nanofitas de SiC com adsorção de Fe.

Para que possamos utilizar o SiC na fabricação de dispositivos eletrônicos como sensores e circuitos integrados é necessário que não apenas as propriedades do *bulk* sejam bem caracterizadas, mas também a sua superfície. No caso do SiC existe um número menor de trabalhos sobre a superfície, quando comparado ao estudo de superfície de outros semicondutores (por exemplo o Si). Assim, o projeto visa

principalmente fazer um estudo minucioso das estabilidades das possíveis reconstruções da superfície de SiC. As propriedades eletrônicas também serão abordadas.

1.3 Superfícies de SiC

Trabalhos teóricos e experimentais mostram uma certa dúvida em relação a estabilidade das possíveis reconstruções e sobre as propriedades estruturais e eletrônicas das reconstruções das superfícies de SiC (CATELLAN; GALLI, 2002; POLLMANN; KRÜGER, 2004). Contudo é observado uma maior estabilidade da superfície na fase hexagonal do que na fase cúbica do SiC. Com relação a fase cúbica (β -SiC), a maior controversa sobre a estabilidade da superfície está na geometria, ou seja, se é estequiométrica ou não estequiométrica.

Neste trabalho o nosso foco será na superfície de fase cúbica crescida na direção (001) (β -SiC(001)). A β -SiC não é a estrutura mais estável do SiC, porém é a mais estudada, porque apresenta propriedades com grande aplicação em dispositivos (CATELLAN; GALLI, 2002). Na direção (001) as superfícies são estudadas usando o método de *slab* assimétrico, sendo empilhadas sucessivas camadas de Si e C. A superfície β -SiC(001) apresenta diferentes estequiometrias, dependendo de como é a última camada é formada, ou seja, se é terminada em C ou em Si.

Na terminação em C a literatura apresenta que as reconstruções mais prováveis (mais estável) são $c(2 \times 2)$ e $p(2 \times 1)$. A reconstrução $c(2 \times 2)$ é obtida experimentalmente através de uma superfície de SiC com terminação em Si mergulhada numa atmosfera rica em C_2H_4 , CH_4 e por sublimação são removidos alguns átomos de Si da superfície (POWERS et al., 1991). A partir disso, são obtidas duas diferentes reconstruções para a $c(2 \times 2)$ que são *staggered dimer* (SD) e *bridge dimer* (BD).

Para a terminação em C são observados defeitos do tipo linhas dimensionais de dímeros. Os trabalhos experimentais (DERYCKE et al., 1998) mostram a formação de linhas de dímeros na terminação $c(2 \times 2)$ -BD. Para as linhas de dímeros

é esperado que suas propriedades sejam especiais para a adsorção de metais e moléculas, ou seja, esta é uma superfície que pode ser facilmente funcionalizada.

Na terminação em Si há um número maior de reconstruções, dentro das quais destacam-se: (2x1), c(4x2), (3x2), (5x2), (7x2), (8x2) e (15x2). Estas terminações apresentam geometrias com excesso de átomos de Si. Os excessos são coberturas de átomos de Si (θ_{Si}) sobre a β -SiC(001) onde a formação de dímeros é esperada e observada. O nosso estudo será sobre as reconstruções c(4x2) e (3x2) que novamente foram apontadas pela literatura como sendo as mais estáveis.

Na reconstrução c(4x2) são sugeridas três sub-reconstruções (KAPLAN, 1989). A primeira é conhecida como *anticorrelated asymmetric dimer* (AAD), onde ocorre uma diferença de altura (Δz) nos átomos de silício dos dímeros. Já o outro modelo é *alternating up-and-down dimers* (AUDD). Nesta reconstrução os dímeros vão estar ordenados em degraus alternados. A terceira reconstrução é *missing row asymmetric dimer* (MRAD) que apresenta uma sistema rico em Si ($\theta_{Si} = 1/2$).

Para a reconstrução (3x2) são sugeridas 5 modelos de reconstruções. Com $\theta_{Si} = 1/3$ são duas sub-reconstruções: *single dimer row model* (SDRM) e *alternate dimer row model* (ADRM). Para $\theta_{Si} = 2/3$ temos novamente duas sub-reconstruções conhecidas com a nomenclatura: *double dimer row models* (DDRM). E a última reconstrução (3x2) possui o $\theta_{Si} = 1$ e é conhecida como *two adlayer asymmetric dimer model* (TAADM).

No capítulo 3 serão abordados com detalhes todos os modelos de reconstrução para as superfícies com terminações em C e em Si. A seguir descrevemos a metodologia a ser utilizada para o estudo da monocamada, das nanofitas e das superfícies de SiC.

Nos dois capítulos seguintes serão apresentados os resultados da funcionalizada pela adsorção de hidrogênio na reconstrução c(2x2) terminada em C e pela adsorção de Fe na (3x2) rica em Si. Em um capítulo posterior apresentamos resultados dos cálculos para nanoestruturas de SiC, onde foi estudado a adsorção de Fe. No capítulo final são apresentadas as conclusões obtidas com este trabalho.

2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

O estudo de sistemas compostos por várias partículas interagentes tais como átomos, moléculas e sólidos é uma das questões mais importante da física. Essa parte da física vêm sendo estudada desde o início do século XX. Com a Mecânica Quântica foi possível descrever matematicamente a física de partículas interagentes pela equação de Schrödinger. Na equação de Schrödinger um sistema de N partículas em um estado estacionário e não-relativístico apresenta a forma:

$$-i\hbar\frac{\partial\Phi(\vec{r},t)}{\partial t} = \hat{H}\Phi(\vec{r},t), \quad (2.1)$$

onde \hat{H} é o operador hamiltoniano do sistema.

Devido as características do potencial (não dependente do tempo) a função $\Phi(\vec{r},t)$ pode ser escrita como um produto entre uma função que possui apenas dependência espacial e uma função que possui apenas dependência temporal.

$$\Phi(\vec{r},t) = \phi(\vec{r})T(t). \quad (2.2)$$

Através da substituição da relação 2.2 na equação 2.1, duas novas equações são obtidas: uma para a parte espacial $\phi(\vec{r})$ e outra para parte temporal $T(t)$. A parte temporal possui uma solução dada por $T(t) = e^{-\frac{iE}{\hbar}t}$, sendo E a energia do sistema. Com isso, a equação a ser resolvida é a da parte espacial que é chamada de equação de Schrödinger independente do tempo:

$$\hat{H}\phi(\vec{r}) = E\phi(\vec{r}); \quad (2.3)$$

onde $\phi(\vec{r})$ é a função de onda de um determinado estado quântico. Já E representa o autovalor de energia referente ao estado representado pela função de onda $\phi(\vec{r})$.

Assim, temos que um sistema multieletrônico é fundamentalmente um sistema quântico de muitos corpos. Para resolver este sistema são necessárias aproximações com fundamentos bem estabelecidos em fenômenos físicos da natureza. Um sólido é um problema quântico (em geral não relativístico), para descrever as suas propriedades devemos resolver a equação de Schrödinger independente do tempo para muitas partículas (elétrons e núcleos), arranjados em forma periódica que obedecem a equação:

$$H(\vec{r}, \vec{R})\Phi(\vec{r}, \vec{R}) = E\Phi(\vec{r}, \vec{R}) \quad (2.4)$$

onde H é o operador Hamiltoniano (em unidades atômicas) e $\Phi(\vec{r}, \vec{R})$ é a função de onda de muitas partículas, sendo \vec{r} o conjunto das coordenadas eletrônicas e \vec{R} o conjunto das coordenadas nucleares. O Hamiltoniano é dado por

$$H = T_e(\vec{r}) + T_n(\vec{R}) + V_{e-n}(\vec{r}, \vec{R}) + V_{e-e}(\vec{r}) + V_{n-n}(\vec{R}), \quad (2.5)$$

sendo cada termo representado por:

$$H = \underbrace{-\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2}_{T_e} - \underbrace{\frac{1}{2} \sum_A \frac{\nabla_A^2}{2M_A}}_{T_n} - \underbrace{\sum_i \sum_A \frac{Z_A}{r_{iA}}}_{V_{e-n}} + \underbrace{\sum_i \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}}}_{V_{e-e}} + \underbrace{\sum_A \sum_{B>A} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}}_{V_{n-n}}. \quad (2.6)$$

Os termos acima representam: a energia cinética dos elétrons, a energia cinética dos núcleos, a interação entre elétrons e núcleos (atrativo), a interação entre os elétrons e a interação entre os núcleos.

A equação 2.6 está longe de apresentar uma solução analítica. Para simplificar a descrição do sistema, em geral, utiliza-se a aproximação de Born-Oppenheimer que desacopla o movimento eletrônico do movimento dos núcleos. Esta aproximação é bastante razoável, pois como sabemos a massa dos núcleos é no mínimo 1.840 vezes maior que a massa de um elétron. Além disso, a separação em energia dos estados eletrônicos e nucleares é grande, o que permite usar o fato que o movimento de um núcleo não deve induzir uma excitação eletrônica. Assim, a aproximação de

Born-Oppenheimer (BORN; OPPENHEIMER, 1927) (também conhecida como aproximação adiabática) considera que os elétrons se adaptam “instantaneamente” às posições nucleares. Isto faz com que do “ponto de vista” dos elétrons os núcleos podem ser considerados como estando em posições fixas. Com esta aproximação a função de onda fica descrita como:

$$\Phi(\vec{r}, \vec{R}) = \Omega(\vec{R})\Psi(\vec{r}; \vec{R}). \quad (2.7)$$

Na expressão Ψ é a função de onda da parte eletrônica e Ω a função de onda da parte nuclear. Para a parte eletrônica as coordenadas nucleares são apenas parâmetros (posições dos núcleos) e não variáveis.

A parte nuclear obedece à equação

$$H_n\Omega(\vec{R}) = E_n\Omega(\vec{R}) \quad (2.8)$$

cujo a Hamiltoniano nuclear é dado por

$$H = T_n(\vec{R}) + V_{n-n}(\vec{R}) + V_e(\vec{R}). \quad (2.9)$$

Podemos perceber que para a descrição do problema nuclear é necessário que conheçamos a energia eletrônica E_e , pois V_e está relacionada a esta energia e descreve a forma potencial ao redor dos núcleos. A energia eletrônica E_e é obtida da solução do problema da parte eletrônica:

$$H_e\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = E_e\Psi(\vec{r}, \vec{R}). \quad (2.10)$$

Neste caso o novo Hamiltoniano, que denominamos de Hamiltoniano eletrônico tem a forma:

$$H_e = -\sum_{i=1}^N \left(\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right) + \sum_{i=1}^N V_{ext}(\vec{r}_i) + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\vec{r}_j - \vec{r}_i|}, \quad (2.11)$$

onde agora temos no primeiro termo a energia cinética dos elétrons, o segundo termo V_{ext} representa a energia potencial de atração núcleo-elétron e o último termo a energia de interação entre os elétrons. Para descrever o movimento nuclear na DFT (que será aproximação usada para a parte eletrônica) os núcleos estarão imersos em um “gel” de cargas que são representados por uma densidade de carga $\rho(\vec{r})$.

2.1 Solução da Parte Eletrônica

A solução do problema eletrônico, equação 2.10, está longe de ser um problema trivial (ainda temos um problema de muitos corpos). No entanto, com a evolução dos métodos de cálculo de estrutura eletrônica, surgiram métodos que possibilitam um bom conhecimento da função de onda do sistema e da energia eletrônica. Os métodos mais utilizados são os métodos de Hartree-Fock (HF) em sua forma *ab initio* acoplado a aproximação de Combinação Linear de Orbitais Atômicos (LCAO) proposta por Roothaan em 1951 (ROOTHAAN, 1951) e o método da Teoria do Funcional Densidade (Density Functional Theory – DFT) (ROOTHAAN, 1951).

O método HF permite avaliar com precisão a energia de troca (exchange) entre duas partículas, porém ignora por completo a correlação eletrônica. Procedimentos adicionais do tipo interação de configurações (configuration interaction - CI) são necessários para uma boa descrição do problema de muitos corpos. Por outro lado o método DFT permite que a parte de troca-correlação seja expressa por um único termo e que aproximações do tipo densidade local (LDA) e do gradiente generalizado (GGA) sejam utilizadas para descrever este termo. Atualmente existe uma concordância que o método DFT seja utilizado em detrimento aos métodos de HF. As razões são basicamente duas: 1) O método da DFT é mais fácil de ser resolvido computacionalmente (ocupa menos memória e tempo de CPU); 2) Os resultados utilizando a DFT em geral são mais precisos que os de HF (principalmente para sistemas com muitas partículas).

Ambos os métodos são derivados a partir de um procedimento variacional para a energia do sistema. Este procedimento variacional faz com que um processo de campo autoconsistente (*Self Consistent Field* - SCF) tenha que ser usado. Para resolvermos as equações de maneira autoconsistente é muito importante que tenhamos um algoritmo eficiente. Um algoritmo (método) muito utilizado é o de gradiente conjugado (*Conjugated Gradient*- CG). Este é um método avançado da busca de um mínimo da função energia, com isso, apresenta uma maior fidelidade na procura deste mínimo, sendo assim, é um método com grande uso nos cálculos de estrutura eletrônica. Este método além de utilizar a informação da derivada de primeira ordem (para cálculo do gradiente) leva em consideração o passo anterior percorrido na busca ao mínimo. Assim, o gradiente conjugado permite, em geral, uma convergência mais rápida em comparação com o método das etapas decrescentes (*Steepest Descent*).

O método do gradiente conjugado utiliza o valor do gradiente no ponto atual, mais o valor do gradiente obtido no passo anterior. Neste método, temos

$$\nabla r_{in} = \alpha_n \delta_{i,n}, \quad (2.12)$$

Onde α_n é um parâmetro ajustável a cada passo e

$$\delta_{i,n} = \left(\frac{F_{i,n}}{|F_{i,n}|} \right) + \delta_{i,n-1} \left(\frac{|F_{i,n}|^2}{|F_{i,n-1}|^2} \right), \quad (2.13)$$

sendo $F_{i,n}$ e $F_{i,n-1}$ as forças na n -ésimo e $(n-1)$ -ésimo ciclos.

A expressão 2.13 garante que a direção do gradiente do novo ponto ($r_{i,n+1} = r_{i,n} + \Delta r_{i,n}$) seja sempre ortogonal ao gradiente do ponto anterior ($r_{i,n}$), e assim, $\delta_{i,n}$ será conjugada a todas as direções anteriores.

Dada a eficiência e os bons resultados obtidos, a DFT é considerado o método mais poderoso na descrição das propriedades eletrônicas e estruturais de átomos, moléculas, sólidos e outras estruturas. Este é o método utilizado neste trabalho, e a seguir faremos uma descrição geral da DFT.

2.2 Teoria do Funcional da Densidade

O método DFT atualmente é considerado uma poderosa ferramenta em cálculos de primeiros princípios na física do estado sólido devido ao alto desempenho computacional e aos bons resultados fornecidos. Um dos criadores deste método é Walter Kohn (KOHN; SHAM, 1965) que recebeu o prêmio Nobel em química no ano de 1998.

A DFT considera o sistema total de elétrons, diferente do método de Hartree-Fock que começa com a descrição individual dos elétrons interagindo com o núcleo e com todos os outros elétrons do sistema. Além disso, dentro da DFT, todos os aspectos da estrutura eletrônica do sistema de elétrons interagindo com um potencial externo (potencial de interação entre núcleos e elétrons) são completamente determinados pela densidade de carga eletrônica $\rho(\vec{r})$.

A energia total do sistema é dada através da energia cinética, da energia coulombiana devido às interações entre todas as partículas no sistema e da energia de troca-correlação que representa a interação de muitos corpos. Na DFT a densidade eletrônica total é analisada dentro da densidade de um elétron, a qual é construída a partir da função de onda deste elétron. A DFT é fundamentada em dois teoremas propostos em 1964 por Hohenberg e Kohn (HK) (HOHENBERG; KOHN, 1964).

Consideramos um sistema com N partículas (elétrons) e o Hamiltoniano escrito da forma geral:

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N V_{ext}(\vec{r}_i) + \sum_{i=1}^N \sum_{i < j}^N \frac{1}{|\vec{r}_j - \vec{r}_i|}. \quad (2.14)$$

Resolvendo a equação de Schrödinger para o Hamiltoniano eletrônico, equação 2.14, temos que as funções de onda obtidas determinam todas as propriedades do sistema para o estado fundamental, onde o número de partículas N e a densidade de carga $\rho(\vec{r})$ estão relacionadas através da condição de normalização, que pode ser escrita da forma

$$N[\rho] = \int \rho(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (2.15)$$

O primeiro teorema de HK sugere o uso da densidade $\rho(\vec{r})$ como uma variável básica, ao invés de usar N e $V_{ext}(\vec{r})$. Isto é útil, pois a função de onda é uma grandeza mais abstrata que a densidade de carga e depende de $3N$ variáveis especiais, enquanto que $\rho(\vec{r})$ depende apenas de três variáveis especiais. Temos então:

Teorema 1: O potencial é determinado a menos de uma constante aditiva trivial através da densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$.

Portanto, de acordo com o primeiro teorema de HK existe uma única densidade que determina o potencial externo. Assim, $\rho(\vec{r})$ determina N e todas as propriedades do estado fundamental, como a energia cinética dos elétrons $T(\rho)$, a energia potencial $V(\rho)$ e a energia total $E(\rho)$. Representado o funcional energia total por

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{e-e}[\rho] + V_{n-e}[\rho]. \quad (2.16)$$

Podemos dividir esta expressão de energia em funcionais que dependem do sistema considerado, isto é, a energia potencial devida à atração núcleo-elétron, $V_{n-e}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r}$, e funcionais que são universais no sentido que sua forma é independente de N , R_A (coordenadas nucleares) e Z_A (número atômico). Escrevendo

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{e-e}[\rho] + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (2.17)$$

e colocando as partes independentes do sistema dentro de uma nova quantidade, o Funcional de Hohenberg-Kohn $F_{HK}[\rho]$, chega-se em

$$E[\rho] = F_{HK}[\rho] + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (2.18)$$

Assim, a densidade eletrônica do estado fundamental é, em princípio, suficiente para obtermos todas as propriedades do sistema. Mas para isso, é necessário estarmos certos que uma certa densidade eletrônica representa realmente a den-

cidade do estado fundamental que estamos procurando. Uma prescrição formal de como resolver este problema está contida no segundo teorema de Hohenberg-Kohn. Este teorema postula que $F_{HK}[\rho]$ o funcional que gera a energia do estado fundamental do sistema, gera a menor energia se e somente se a densidade inicial (ou densidade tentativa) é a densidade do estado fundamental exata ρ_0 .

Teorema 2: O valor mínimo do funcional da energia é a energia do estado fundamental e a densidade com a qual se obtém esse mínimo é a densidade exata de uma partícula no estado fundamental.

Este teorema pode ser escrito como: Para uma densidade tentativa $\tilde{\rho}(\vec{r})$, tal que $\tilde{\rho}(\vec{r}) \geq 0$ e $\int \tilde{\rho}(\vec{r}) d\vec{r} = N$, temos:

$$E[\rho] \leq E[\tilde{\rho}], \quad (2.19)$$

onde $E[\tilde{\rho}] = T[\tilde{\rho}] + V_{ee}[\tilde{\rho}] + V_{ne}[\tilde{\rho}]$ é o funcional energia total do sistema.

Resumindo, os dois teoremas nos garantem que encontrando a densidade de carga as principais propriedades do sistema estarão descritas. Para encontrarmos esta densidade de carga devemos resolver as equações de Kohn-Sham que descreveremos na próxima seção.

2.2.1 As Equações de Kohn-Sham

Como consequência dos teoremas de Hohenberg e Kohn (KOHN, 1999) obtém-se a energia eletrônica do estado fundamental minimizando o funcional da energia $E(\rho)$ em relação à densidade e mantendo constante o número de partículas. Admitindo a diferenciabilidade de $E(\rho)$, a densidade no estado fundamental deve obedecer à equação:

$$\delta E[\rho] - \mu \int [\rho(\vec{r}) d\vec{r} - N] = 0. \quad (2.20)$$

Assim, calculando a diferencial de $E(\rho)$ da equação 2.20 temos

$$\mu = \frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} = V_{ext}(\vec{r}) + \frac{\delta F[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (2.21)$$

onde μ é o multiplicador de Lagrange que está associado com a restrição que o número total de elétrons N seja fixo. A grandeza μ é também conhecida como o potencial químico. Considerando o caso dos elétrons não interagentes, temos

$$F_{HK}[\rho] = T[\rho] \quad (2.22)$$

onde $T[\rho]$ é a energia cinética dos elétrons. Assim, podemos escrever $E(\rho)$ como a soma de uma contribuição cinética e uma contribuição do potencial externo, dado por:

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{ext}[\rho] = T[\rho] + \int V_{ext}[\vec{r}] \rho(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (2.23)$$

Agora, temos que o estado fundamental de um sistema pode ser escrito como um determinante de Slater, com spin-orbitais satisfazendo a uma equação do tipo da equação de Schödinger para uma única partícula, que são as equações de Kohn-Sham:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{ef}(\vec{r}) \right) \psi_m = \epsilon_i \psi_m. \quad (2.24)$$

Onde:

$$V_{ef}(\vec{r}, \rho) = V_{ext}(\vec{r}, \rho) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{XC}(\vec{r}, \rho). \quad (2.25)$$

Quando Kohn e Sham propuseram esta equação em 1965, uma maneira prática para complementar os dois teorema foi também sugerida. A ideia fundamental consiste em representar a densidade de carga através da soma dos quadrados dos módulos das funções de onda de uma partícula:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{m=1}^{ocupados} \sum_s |\psi_m(\vec{r}, s)|^2, \quad (2.26)$$

onde $\psi_m(\vec{r}, s)$ é o spin-orbital s , representa as coordenadas de *spin*. Então, para o estado fundamental temos

$$\sum_{m=1}^{ocupados} \sum_s \epsilon_m = T[\rho] + \int V_{ext}(\vec{r}, \rho) \rho(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (2.27)$$

Agora podemos reescrever $E[\rho]$ para um sistema de elétrons interagentes, temos:

$$E[\rho] = T[\rho] + E_{XC}[\rho] + \int V_{ext}(\vec{r}, \rho) \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.28)$$

onde o segundo termo é a energia de troca-correlação que depende da densidade $\rho(\vec{r})$.

Fazendo a minimização da equação 2.28 em relação à densidade, encontramos o potencial químico:

$$\mu = V_{ext}(\vec{r}, \rho) + \frac{\delta T[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}'. \quad (2.29)$$

Esta equação é equivalente à expressão 2.17, com a diferença que o potencial é substituído pelo potencial efetivo, V_{ef}

$$V_{ef}(\vec{r}, \rho) = V_{ext}(\vec{r}, \rho) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{XC}(\vec{r}), \quad (2.30)$$

onde

$$V_{XC}(\vec{r}, \rho) \equiv \frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (2.31)$$

é o potencial de troca e correlação.

O potencial V_{ef} também pode ser escrito na forma:

$$V_{ef}(\vec{r}, \rho) = V_{ext}(\vec{r}, \rho) + V_{xc}(\vec{r}, \rho) + V_{Hartree}(\vec{r}, \rho), \quad (2.32)$$

onde

$$V_{Hartree}(\vec{r}, \rho) = \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}'. \quad (2.33)$$

Podemos reescrever as equações de Kohn-Sham da seguinte forma:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{ef}(\vec{r}, \rho) \right) \psi_m = \epsilon_m \psi_m, \quad \text{onde } m = 1, 2, \dots, N. \quad (2.34)$$

que é a forma mais conhecida (completa) da equação de Kohn-Sham. Sendo que a energia total é dada por:

$$E[\rho] = \sum_m^N \epsilon_m - \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + E_{XC}(\rho(\vec{r})) - \int V_{XC}(\vec{r}, \rho)\rho(\vec{r})d\vec{r}, \quad (2.35)$$

onde:

$$\sum_m^N \epsilon_m = T_{KS}[\rho] + \int \rho(\vec{r})V_{ef}(\vec{r})d\vec{r}. \quad (2.36)$$

Com este procedimento sabemos que, separando o funcional da energia conforme a equação 2.28, o termo $E_{xc}[\rho]$ é independente do potencial externo e os orbitais de Kohn-Sham usados na DFT formam um conjunto de orbitais não interagentes designados para dar a densidade exata.

Como podemos perceber, na DFT devemos procurar pela densidade eletrônica do estado fundamental. Uma vez obtida esta densidade teremos a energia total e os orbitais de KS. Com estes dados e munidos de interpretação física podemos calcular as principais propriedades estruturais e eletrônicas dos sistema base SiC, que é o objetivo do nosso trabalho. Antes de fazermos isto necessitamos de duas coisas:

1) Uma expressão para o termo de troca e correlação. No nosso trabalho devemos usar a aproximação do gradiente generalizado (*Generalized Gradient Approximation* - GGA) que descreveremos na próxima subseção.

2) Um conjunto de funções base. Optamos por um conjunto de ondas planas (*plane waves* - PW) que possuem a vantagem de descrever mais facilmente a periodicidade do sistema e como as equações de Kohn-Sham são resolvidas no espaço recíproco, o cálculo das transformadas de Fourier de PW é relativamente simples.

2.2.2 Termo de troca e correlação: Aproximação da Densidade Local e do Gradiente Generalizado

Inicialmente faremos uma descrição da aproximação LDA uma vez que a GGA é uma aproximação que foi desenvolvida no sentido de melhorar a LDA. A seguir apresentamos os fundamentos da LDA.

A aproximação LDA considera que a densidade de carga varia suavemente e podemos descrever $E_{xc}[\rho]$ da forma

$$E_{xc}[\rho] = \int \epsilon_{xc}(\rho(\vec{r}))\rho(\vec{r})d\vec{r}, \quad (2.37)$$

onde ϵ_{xc} é a energia de troca-correlação por partícula para um gás de elétrons homogêneo e de densidade ρ .

A parte de troca é dada em unidades atômicas, por:

$$\epsilon_x[\rho] = -\frac{0,458}{r_s}. \quad (2.38)$$

Onde r_s é o raio de uma esfera que contém um único elétron em seu interior.

A parte de correlação foi primeiramente estimada por E. P. Wigner em (1938), e foi representada por

$$\epsilon_c[\rho] = -\frac{0,44}{r_s - 7,8}. \quad (2.39)$$

Considerando sistemas de muitos corpos, incluindo metais de transição e também moléculas orgânicas e inorgânicas, a aproximação LDA fornece bons resultados principalmente na descrição de propriedades estruturais. Contudo, falha ao tentar descrever o gap de um semiconductor. Uma outra aproximação, posterior a LDA em sua forma funcional mas melhor em termos de resultados, é conhecida como aproximação da densidade local de spin (LSDA), a qual leva em consideração a polarização de spin. Porém, esta aproximação apresenta os mesmos problemas que a aproxima-

ção LDA, como por exemplo, subestima o *gap*, superestima as energias de ligação e em geral as energias de coesão não são obtidas com precisão devido ao erro cometido ao calcular a energia do átomo via um sistema homogêneo.

Sabemos que a densidade de um sistema real é não homogênea, variando espacialmente. Assim, foi proposto uma melhoria ao funcional de troca e correlação descrito pela LDA, tentando representar a variação da densidade nos contornos dos subsistemas. Isso pode ser feito por meio de um funcional de troca e correlação que não depende apenas da densidade $\rho(\vec{r})$ num ponto, mas também da vizinhança ou do módulo do seu gradiente.

Este é o método da GGA que de forma geral é mais apurado que a LDA. O funcional é escrito como:

$$E_{XC}^{GGA}[\rho, \nabla] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}(\rho(\vec{r}), |\nabla \rho(\vec{r})|) d\vec{r}, \quad (2.40)$$

onde ϵ_{xc} é a energia de troca e correlação por volume.

Existem várias formas propostas para o funcional E_{XC}^{GGA} ; atualmente as mais utilizadas são baseadas nos trabalhos de Perdew-Burke-Ernzerhof (PERDEW; BURKE; ERNZERHOF, 1996), de Lee-Yang-Parr-Becke (LEE; YANG; PARR, 1988), de Perdew-Wang (PERDEW; WANG, 1986), de Perdew (PERDEW, 1986) e de Becke (BECKE, 1993). Neste trabalho usaremos a aproximação de PERDEW, BURKE e ERNZERHOF (1996).

Trabalhos envolvendo melhorias no termo de troca e correlação estão sendo desenvolvidos e podemos citar como as principais modificações a exclusão do termo auto-interação (*Self Interaction Correction* - SIC) presentes na LDA e GGA, o super GGA e o Meta GGA, que envolvem cálculos de $\nabla^2(\rho)$. Estas aproximações têm-se mostrado algumas melhorias para a obtenção dos autovalores e conseqüentemente da estrutura de bandas. Uma metodologia um pouco diferente é a de métodos híbridos entre o HF e a DFT. Nos métodos híbridos o termo de troca e correlação é separado e a parte de troca e correlação por HF é subtraída do termo de troca e

correlação avaliado com a DFT. Estes métodos híbridos tem fornecidos bons valores para o *gap* de semicondutores. Contudo, é muito custoso do ponto de vista computacional.

Como em nosso trabalho estaremos interessados principalmente nos cálculos das energias e estabilidade do sistema optamos por não utilizar estas aproximações. Utilizamos a DFT-GGA que fornece bons resultados para estes problemas.

Apesar da DFT ser muito utilizada, a sua solução não é simples de se obter tanto algebricamente como computacionalmente. Portanto, outra aproximação é utilizada. Esta aproximação é conhecida como aproximação de pseudopotenciais.

Convém salientar que usaremos polarização de spin nos nossos cálculos. Com isso, a densidade de carga ρ será a soma da densidade de carga *up* (ρ_{\uparrow}) e da densidade de carga *down* (ρ_{\downarrow}), ou seja, $\rho = \rho_{\uparrow} + \rho_{\downarrow}$.

A função de onda $\psi(\vec{r})$ e o hamiltoniano de Kohn-Sham H_{KS} possuem informações sobre as coordenadas espaciais dos elétrons. Porém, existe outro grau de liberdade para o elétron associado ao momento orbital de spin. É necessário, assim, reescrever o hamiltoniano eletrônico e a função de onda de maneira que seja acrescentado esse momento angular.

A nova função de onda para um sistema de N partículas interagentes será reescrita em função das coordenadas espaciais \vec{r} e das coordenadas de *spin*⁽¹⁾. Como o *spin* é intrínseco ao elétron, não existe uma relação interna desse com as coordenadas espaciais do elétron. A independência do *spin* com a parte espacial (desconsiderando a interação *spin*-orbital) permite que a função de onda de todos os elétrons seja escrita como o produto da função de onda espacial $\phi(\vec{r})$ e da função de onda de *spin* $\chi(s)$, ou seja, temos

$$\psi(\vec{r}, s) = \phi(\vec{r})\chi(s). \quad (2.41)$$

¹Os valores possíveis de são: $-(\frac{1}{2})$ para o estado de *spin down*, e $(\frac{1}{2})$ para o estado de *spin up*.

Portanto, as equações de Kohn-Sham terão uma nova forma:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_s(\vec{r}) + v_s^{xc}(\vec{r}) \right] \psi_{i,s}(\vec{r}) = \epsilon_{i,s} \psi_{i,s}(\vec{r}), \quad (2.42)$$

onde $s = \alpha, \beta$ (α para *spin up* e β para *spin down*). Logo, a densidade de carga ficará:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i,s} n_{i,s} |\psi_{i,s}(\vec{r})|^2, \quad (2.43)$$

em que $n_{i,s}$ são as ocupações ($0 \leq n_{i,s} \leq 1$).

O formalismo da DFT com a polarização de *spin* (SP-DFT) assume que um potencial externo que depende do *spin* seja acoplado ao hamiltoniano. Isto será importante nos cálculos com defeitos onde o sistema poderá apresentar uma quebra de degenerescência com relação ao *spin*. Neste caso, na estrutura de bandas poderá existir níveis com ocupação simples e no caso que não encontrarmos efeito de spin os níveis estarão duplamente ocupados.

2.3 Métodos de correções da DFT

O sucesso da DFT depende de uma boa descrição para o termo de troca e correlação. As aproximações LDA e GGA apresentam grandes sucessos para descrever sistemas em que a densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ não varia de forma abrupta, ou seja, a densidade eletrônica do verdadeiro sistema pode ser modelada pela densidade eletrônica de um gás de elétrons homogêneo.

Quando consideramos um sistema fortemente interagente ou fortemente correlacionados as aproximações LDA e GGA não são apropriados. Para isso, melhorias nas aproximações do termo de troca e correlação são necessário funcionais que dependem dos orbitais atômicos.

Os funcionais híbridos (PERDEW; BURKE; ERNZERHOF, 1996; HARRIS; JONES, 1974) destacam-se por calcular de maneira exata o termo de troca (*exchange*)

de forma similar ao que é feito na aproximação de Hartre-Fock (HF). Esses funcionais têm alcançado grande sucesso, porém requer uma grande demanda computacional e é o que restringe o problema a poucos átomos na célula unitária.

Para melhor descrever elétrons fortemente localizados, como por exemplo, os elétrons dos orbitais d do átomo de ferro⁽²⁾, uma aproximação que corrige os problemas da DFT é o método DFT+U. Na DFT+U haverá um termo adicional U que é proveniente do hamiltoniano de muitos corpos de Hubbard que possui uma dependência orbital e é introduzido na DFT para corrigir a aproximação de campo médio quando LDA ou GGA é usada.

GUNNARSSON, SCHLÖNHAMMER. e NOACK (1995) formalizaram a aplicação da DFT no estudo de redes unidimensionais de Hubbard. Foi proposto que a variável agora é o número de ocupação n_i ao invés da densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$. Assim, os teoremas de Hohenberg-Kohn e as equações de Kohn-Sham foram estendidos da DFT padrão para essa nova versão da DFT. Em resumo, esse novo formalismo fez uma analogia entre a densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ e o número de ocupação n_i . A próxima seção será utilizado para uma breve descrição do método DFT+U em sua fundamentação.

2.4 Método DFT+U

A metodologia da DFT+U descreve satisfatoriamente os cálculos do tipo LDA e GGA acoplados a um termo adicional como a dependência orbital. Nesse método a utilização do termo U procedente do hamiltoniano de Hubbard busca corrigir de forma satisfatória o problema da autointeração na DFT (ANISIMOV; ZAAENEN; ANDERSEN, 1991b).

A solução desse problema é primordial em sistemas com elétrons fortemente interagentes ou elétrons localizados. O método basea-se na ideia de usar conheci-

²Configuração eletrônica do átomo de ferro (Fe): [Ar]3d⁶4s².

mentos do formalismo de muito corpos para buscar corrigir algumas falhas da DFT, e também descrever melhor a aproximação do campo médio. A abordagem do DFT+U é baseada em uma metodologia DFT modificada, que utiliza conhecimento provenientes de estudos do Hamiltoniano para correlações fortes, como o modelo de Hubbard e, assim, pode se incorporá-los à DFT (ANISIMOV; ZAAEN; ANDERSEN, 1991b).

A localização dos elétrons das camadas d e f pode causar correlação eletrônicas fortes nos sítios atômicos, essa etapa tem um papel importante no comportamento físico de metais de transição e cria alguns problemas para aproximações do tipo LDA e GGA, que não são construídas para tratar elétrons fortemente correlacionados.

A principal ideia do método é aplicar o formalismo de muitos corpos para tentar corrigir algumas falhas da DFT e ir além da aproximação do campo médio. O ponto inicial da teoria é descrever o sistema LDA como tendo alguma correlação no termo de energia $E_{LDA}[\rho(\vec{r})]$. Então essa contribuição $E_{dc}[\{N\}]$ não condiz com a realidade apresentada pelo sistema analisado, pois é resultante de uma teoria de campo médio. De tal modo, que esse termo $E_{dc}[\{N\}]$ é subtraído do funcional de energia, e o termo de correção $E_{Hub}[\{n_i\}]$ é inserido para que as correlações possam ser tratadas de maneira correta.

Portanto, o funcional de energia total fica:

$$E_{LDA+U}[\rho(\vec{r})] = E_{LDA}[\rho(\vec{r})] - E_{dc}[\{N\}] + E_{Hub}[\{n_i\}], \quad (2.44)$$

onde $\rho(\vec{r})$ é a densidade eletrônica, n_i são os estados ocupados dos orbitais dos níveis localizados (d ou f), e $N = \sum_i n_i$ é o número total de elétrons fortemente interagentes. O termo $E_{LDA}[\rho(\vec{r})]$ é o funcional de energia usual de cálculos DFT-LDA, $E_{dc}[\{N\}]$ é o termo em que está contido a aproximação de campo médio e por fim $E_{Hub}[\{n_i\}]$ é o termo que contém o funcional correto com relação a parte de correlação no sítio analisado.

De acordo com as propostas de ANISIMOV, ZAAEN e ANDERSEN (1991a), ANISIMOV, SOLOVYEV e KOROTIN (1993) e SOLOVYEV, DEDERICHS e ANISIMOV (1994) a principal ideia da aproximação se refere em modificar o funcional de energia total para a formulação:

$$E = E_{LDA} - UN \frac{(N-1)}{2} + \frac{1}{2}U \sum_i n_i n_j, \quad (2.45)$$

em que U é o parâmetro de Hubbard, n_i e n_j são os estados ocupados. O segundo e terceiro termo do lado direito da equação 2.45 são, respectivamente, E_{dc} e E_{Hub} . Se derivarmos a expressão 2.45 em relação às ocupações dos orbitais n_i são encontradas as energias dos orbitais (autovalores) ε_i e, assim, temos:

$$\varepsilon_i = \varepsilon_{LDA} + U\left(\frac{1}{2} - n_i\right). \quad (2.46)$$

Desta forma, as energias dos orbitais (autovalores) ε_i serão deslocadas em relação ao valor obtido com a LDA em $-U/2$ para orbitais ocupados ($n_i = 1$) e por $U/2$ para orbitais vazios ($n_i = 0$).

O potencial com dependência orbital $V_i(r)$ é obtido a partir da derivação do funcional de energia em relação a densidade do i -ésimo orbital $n_i(r)$:

$$V_i(r) = \frac{\partial(E)}{\partial n_i(r)} = V_{LDA}(r) + U\left(\frac{1}{2} - n_i\right). \quad (2.47)$$

A equação 2.47 fornece o potencial que será usado nas equações de Kohn-Sham. O potencial LDA+U com dependência orbital fornece as bandas superiores e inferiores de Hubbard, com separação de energia entre elas que será igual ao parâmetro U .

Embora as equações apresentadas acima se refiram especificamente à aproximação LDA este método é estendido perfeitamente para a aproximação GGA. O que muda é que na GGA teremos que os autovalores e o potencial serão os provenientes desta aproximação.

Em nossos cálculos usamos, também, a aproximação de invariância por rotação (DUDAREV et al., 1998). Para essa aproximação é considerado somente um parâmetro de interação (que é chamado de U_{eff}) que corresponde a $(U - J)$, onde U é o parâmetro de Coulomb e J é o parâmetro de troca.

Este valor de $U_{eff} = U - J$ é testado e parametrizado e os valores podem ser obtidos na literatura. Para nosso trabalho o valor de U_{eff} foi usado somente para tratamento dos elétrons d do átomo de Fe adsorvido na superfície de SiC. Usamos os valores $U_{eff} = 2,4$ eV e $U_{eff} = 4,0$ eV, dados por (SANTOS; AYUELA; SÁNCHEZ-PORTAL, 2010).

2.5 Funções de Base

Para a realização de cálculos de estrutura eletrônica utilizamos o método da supercélula, onde um sistema com um número muito grande de átomos pode ser dividido em várias células unitárias compostas por um número finito de átomos. Portanto, quando resolvermos o problema para uma célula unitária, consideramos que esta se repete infinitamente, formando um cristal. Isto significa que o sistema é periódico, ou seja, o potencial externo sobre os elétrons é tal que $V(\vec{r}) = V(\vec{r} + \vec{R})$, sendo \vec{r} o vetor posição dos elétrons e \vec{R} um vetor de translação da rede.

Os orbitais de Kohn-Sham devem ser escritos de uma forma que a simetria translacional esteja presente. Uma maneira que possibilita a solução é escrevê-los como uma expansão em um conjunto de ondas planas, que formam uma base completa e descreva a periodicidade da rede.

Assim, escrevemos os orbitais de Kohn-Sham como uma expansão em ondas planas de maneira que

$$\psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = u_{n\vec{k}}(\vec{r})e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \quad (2.48)$$

onde a função $u_{n\vec{k}}(\vec{r})$ descreve a periodicidade da rede. Se escolhermos uma base

de ondas planas (Planes Waves - PW), teremos:

$$u_{n\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{n,\vec{k}}(\vec{G}) e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}}, \quad (2.49)$$

ficando então:

$$\psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{n,\vec{k}}(\vec{G}) e^{i(\vec{G}+\vec{k})\cdot\vec{r}}. \quad (2.50)$$

Para este caso, \vec{G} são os vetores da rede recíproca, e portanto a soma nos orbitais de Kohn-Sham da equação 2.50 é efetuada no espaço dos momentos. Quanto mais termos são utilizados na expressão 2.50, mais preciso será o cálculo, porém há um limite computacional que deve ser levado em conta. Por isso, a soma em \vec{G} é restrita a uma energia de corte, que pode ser entendida como o valor máximo de energia cinética para um elétron do sistema. Assim, podemos expressar isso como:

$$E_{corte} \geq \frac{1}{2} |\vec{G} + \vec{k}|^2. \quad (2.51)$$

Utilizando ondas planas, as equações de Kohn-Sham são escritas da forma:

$$\begin{aligned} \langle C_{n,\vec{k}}(\vec{G}') e^{i(\vec{k}+\vec{G}')\cdot\vec{r}} | -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{KS} | \sum_{\vec{G}} C_{n,\vec{k}}(\vec{G}) e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}} \rangle = \\ \langle C_{n,\vec{k}}(\vec{G}') e^{i(\vec{k}+\vec{G}')\cdot\vec{r}} | \epsilon_n(\vec{k}) | \sum_{\vec{G}} C_{n,\vec{k}}(\vec{G}) e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}} \rangle, \end{aligned} \quad (2.52)$$

onde multiplicamos à esquerda por um dos termos da expansão e tomamos o produto escalar. Vamos agora desenvolver cada termo separadamente, começando pela energia cinética:

$$\begin{aligned}
\langle C_{n,\vec{G}'} e^{i(\vec{k}+\vec{G}')\cdot\vec{r}} | -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 | \sum_{\vec{G}} C_{n,\vec{G}} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}} \rangle &= \quad (2.53) \\
\langle C_{n,\vec{G}'} e^{i(\vec{k}+\vec{G}')\cdot\vec{r}} | \sum_{\vec{G}} \frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k} + \vec{G}|^2 C_{n,\vec{G}} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}} \rangle &= \\
&= \frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k} + \vec{G}'|^2 C_{n,\vec{G}'}^* C_{n,\vec{G}'}.
\end{aligned}$$

O termo referente ao potencial de Kohn-Sham terá a forma:

$$\begin{aligned}
\langle C_{n,\vec{G}'} e^{i(\vec{k}+\vec{G}')\cdot\vec{r}} | V_{KS} | \sum_{\vec{G}} C_{n,\vec{G}} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}} \rangle &= \quad (2.54) \\
\langle C_{n,\vec{G}'} | \sum_{\vec{G}} V_{KS}(\vec{k} + \vec{G}, \vec{k} + \vec{G}') | C_{n,\vec{G}} \rangle &= \\
\sum_{\vec{G}} V_{KS}(\vec{k} + \vec{G}, \vec{k} + \vec{G}') | C_{n,\vec{G}'}^* C_{n,\vec{G}} &,
\end{aligned}$$

onde os termos $V_{KS}(\vec{k} + \vec{G}, \vec{k} + \vec{G}') = \langle e^{i(\vec{k}+\vec{G}')\cdot\vec{r}} | V_{KS} | e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}} \rangle$ são as transformadas de Fourier do potencial de Kohn-Sham. O termo da direita na equação 2.52 fica:

$$\langle C_{n,\vec{k}} e^{i(\vec{k}+\vec{G}')\cdot\vec{r}} | \epsilon_n(\vec{k}) | \sum_{\vec{G}} C_{n,\vec{G}} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}} \rangle = \epsilon_n(\vec{k}) C_{n,\vec{G}'}^* C_{n,\vec{G}}. \quad (2.55)$$

Agora substituindo as expressões 2.53, 2.54 e 2.55 na equação 2.52 temos:

$$\left[\frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k} + \vec{G}'|^2 - \epsilon_n(\vec{k}) \right] C_{n,\vec{G}'} + \sum_{\vec{G}} V_{KS}(\vec{k} + \vec{G}, \vec{k} + \vec{G}') | C_{n,\vec{G}} = 0. \quad (2.56)$$

Se multiplicarmos a equação 2.56 por $C_{n,\vec{k}}^*(\vec{G}')$ e somarmos sobre todos os \vec{G}'_s , obtemos os autovalores de energia $\epsilon_n(\vec{k})$, ou seja:

$$\epsilon_n(\vec{k}) = \sum_{\vec{G}'} |C_{n,\vec{k}}(\vec{G}')|^2 \frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k} + \vec{G}'|^2 + \sum_{\vec{G},\vec{G}'} V_{KS}(\vec{k} + \vec{G}, \vec{k} + \vec{G}') C_{n,\vec{G}'}^*(\vec{G}') C_{n,\vec{G}}(\vec{G}). \quad (2.57)$$

Se somarmos os autovalores $\epsilon_n(\vec{k})$ sobre todos os N elétrons, e sobre todos

os vetores \vec{k} , podemos escrever a energia total de um sistema de elétrons e núcleos interagentes no espaço dos momentos, pela forma que segue:

$$E = \sum_{N,\vec{k}} \epsilon_n(\vec{k}) - \left[\frac{1}{2} \sum_{\vec{G}} V_{Coul}(\vec{G})\rho(\vec{G}) + \frac{1}{4} \sum_{\vec{G}} \mu_{tc}(G)\rho(\vec{G}) \right] + \frac{1}{2} \sum_{\mu \neq \nu} \frac{2Z^2}{|\vec{R}_\mu - \vec{R}_\nu|}. \quad (2.58)$$

A soma sobre os autovalores não fornece o valor exato da energia total, e por isso aparecem o segundo e o terceiro termo na equação 2.58. Já último termo inclui as interações entre os núcleos, que não é considerada na solução autoconsistente das equações de Kohn-Sham.

Esta energia (energia total do sistema) é calculada por diversos códigos computacionais. No nosso trabalho usamos o VASP (*Vienna Ab-initio Simulation Package*) que trabalha com ondas planas e DFT, sendo necessário informar a energia de corte para obter os coeficientes da expansão dos orbitais de Kohn-Sham. Após encontrar estes orbitais, podemos escrever a densidade eletrônica como

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{n,\vec{k}} |\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r})|^2, \quad (2.59)$$

onde os $\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r})$ são obtidos pela resolução das equações de Kohn-Sham no espaço recíproco, ou seja, obtém-se os coeficientes das funções de base (ondas planas) através da solução das equações de Kohn-Sham de forma autoconsistente. O índice n refere-se a uma banda ou sub-banda de energia e k um ponto do espaço recíproco contido na primeira zona de Brillouin.

2.5.1 Condições periódica de contorno e espaço recíproco

As equações de Kohn-Sham (KS) permitem obter a solução do problema de muitos elétrons. Porém, é necessário expandir os orbitais de KS em uma base espe-

cífica conhecida, assim sendo:

$$\psi_i(\vec{r}) = \sum_{m=1}^L c_{mi} \phi_m(\vec{r}), \quad (2.60)$$

em que $\psi(\vec{r})$ são as funções de base e c_{mi} são os coeficientes da expansão.

A utilização de condições periódicas de contorno junto com o teorema de Bloch (ASHCROFT; MERMIN, 1976) que transforma o problema de se ter um número infinito de funções de onda num problema de determinar um número finito de Funções de onda para um número infinito de pontos \mathbf{k} . Assim, é importante identificar cada orbital cristalino com um índice \mathbf{k} em que o orbital cristalino pertence, e com um índice n que vai identificar estados cristalinos ou sub-bandas de energia para cada \mathbf{k} na primeira zona de Brillouin. Com isso, a função de onda $\psi(\vec{r})$ na expressão 2.60 pode ser escrita como funções de Bloch da forma:

$$\psi_{n,k}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{n,k}(\vec{r}), \quad (2.61)$$

onde $u_{n,k}(\vec{r})$ é uma função que possui a mesma periodicidade da rede cristalina:

$$u_{n,k}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = u_{n,k}(\vec{r}), \quad (2.62)$$

em que $\mathbf{R} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3$ é o vetor translação da rede cristalina.

Podemos também expandir $u_{n,k}(\vec{r})$ em qualquer conjunto de funções de base. Isto é aceitável desde que satisfaça a condição imposta na expressão 2.62, de tal forma que $\psi_{n,k}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \psi_{n,k}(\vec{r})$.

Para a expansão da função de base $u_{n,k}(\vec{r})$ é natural utilizar ondas planas, pois estas podem ser mais facilmente constituídas de maneira a satisfazer o teorema de Bloch, assim:

$$u_{n,k}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_{n,\vec{G}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}}, \quad (2.63)$$

e desta forma a equação 2.61 apresenta uma nova forma:

$$\psi_{n,k}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_{n,\vec{k}+\vec{G}} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}}, \quad (2.64)$$

onde $\vec{G} = n_1 \mathbf{b}_1 + n_2 \mathbf{b}_2 + n_3 \mathbf{b}_3$ são os vetores de translação da rede recíproca e n_i ($i = 1,2,3$) são inteiros.

Substituindo 2.64 em 2.42 obtém-se uma equação secular para os coeficientes $c_{n,\vec{k}+\vec{G}}$. Agora o problema consiste em determinar este conjunto de coeficientes de tal forma a minimizar a energia total do sistema. A nova densidade eletrônica passa então a ser escrita da seguinte maneira:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i |\psi_i(\vec{r})|^2 = 2 \sum_n \int_{ZB} |\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r})|^2, \quad (2.65)$$

em que o somatório se dá sobre todos os estados ocupados e a integral deve ser calculada sobre “infinitos” (muito grande) pontos \mathbf{k} na zona de Brillouin.

Para determinar a densidade eletrônica mostrada na expressão 2.65 duas dificuldades devem ser supridas. A primeira delas está relacionada ao fato de que de acordo com a equação 2.64, $\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r})$ deve ser calculada a partir de uma soma sobre infinitos valores de \vec{G} . Esta soma pode se realizada sobre um conjunto finito de vetores de onda ($\vec{G} < \vec{G}_c$), desde que se admita que a energia total do sistema seja obtida de forma satisfatória. Na realidade, somente funções de onda com energia cinética menor do que uma certa energia de corte são empregadas na base, ou seja:

$$\frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k} + \vec{G}|^2 < E_c. \quad (2.66)$$

Assim sendo, a expressão 2.64 passa a ser escrita como:

$$\psi_{n,k}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G} < \vec{G}_c} c_{n,\vec{k}+\vec{G}} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}}. \quad (2.67)$$

A segunda dificuldade é o fato de que uma integral sobre um número “infinito”

de pontos \mathbf{k} na zona de Brillouin deve ser calculada. Isso está relacionado ao uso do teorema de Bloch que, como foi mencionado anteriormente, transforma o problema de calcular um número infinito de funções de onda no cálculo de um número finito de funções de onda em um conjunto infinito de pontos \mathbf{k} . Porém, temos que para pontos \mathbf{k} próximos um dos outros as funções de ondas são muito parecidas e, assim, é possível representar as funções de onda sobre uma região no espaço \mathbf{k} por funções de onda em um único ponto \mathbf{k} . Desta forma, os estados eletrônicos podem ser determinados para um número finito de pontos \mathbf{k} na zona de Brillouin e a integral na equação 2.65 será agora a soma ponderada sobre alguns pontos, que são chamados de pontos especiais:

$$\frac{1}{\Omega} \int_{ZB} \Rightarrow \sum_k \omega_{i\mathbf{k}}. \quad (2.68)$$

Cada um dos pontos especiais é multiplicado por um fator que está relacionado com o volume da célula no espaço recíproco (Ω) que este ponto representa. Um número maior de pontos \mathbf{k} , representa um menor erro no cálculo. O tamanho e a geometria da célula unitária também influenciam no número de pontos \mathbf{k} a serem utilizados na soma da expressão 2.68. Quando a célula unitária for grande no espaço real, poucos pontos \mathbf{k} podem ser usados, uma vez que a célula no espaço recíproco (zona de Brillouin) é pequena.

O método mais conhecido para a determinação dos pontos \mathbf{k} é o método de Monkhorst-Pack (MONKHORST; PACK, 1976). Neste método os pontos especiais na zona de Brillouin são determinados através de uma sequência x de números definidos por:

$$u_\alpha = \frac{2\alpha - x - 1}{2x}, \quad \text{com } \alpha = 1, 2, \dots, x. \quad (2.69)$$

Estes números definem um conjunto de x^3 pontos \mathbf{k} dado por:

$$\mathbf{k}_{fgh} = u_f \mathbf{b}_1 + u_g \mathbf{b}_2 + u_h \mathbf{b}_3, \quad (2.70)$$

onde \mathbf{b}_1 , \mathbf{b}_2 e \mathbf{b}_3 são os vetores base da rede recíproca.

O conjunto de pontos gerados com o método de Monkhorst-Pack forma um *grid* na zona de Brillouin onde inicialmente cada ponto possui um peso igual a 1. Quando pontos do *grid* estiverem fora da primeira zona, pontos equivalentes dentro dela são escolhidos. Para os casos em que algum ponto gerado pela sequencia 2.69 seja igual a algum ponto gerado numa sequencia com x menos este ponto passa a ter um peso maior do que 1. Finalmente, os pontos neste esquema são normalizados de modo que $\sum_i \omega_i = 1$.

Com os métodos discutidos acima, a densidade eletrônica passa a ter a forma:

$$\rho(\vec{r}) = 2 \sum_n \sum_k^{SP} \omega_{i\vec{k}} |\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r})|^2, \quad (2.71)$$

onde $\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r})$ é dado pela equação 2.67 e a soma em \mathbf{k} (\sum_R^{SD}) é sobre os pontos especiais gerados no procedimento de Monkhorst-Pack. O termo 2 da expressão 2.71 provem do fato que cada sub-camada pode ser ocupada por dois elétrons.

2.5.2 Pseudopotenciais

A ideia da aproximação na qual se baseia a teoria do pseudopotencial é simples. Nela a densidade eletrônica total de uma átomo é dividida em duas contribuições: uma de caroço e outra de valência. Usando esta aproximação a energia total é obtida a partir da equação 2.18 onde substitui-se a densidade eletrônica total pela de valência e o potencial V_{ext} pelo pseudopotencial gerado pelo caroço (núcleo e elétron) e camada interna.

Considera-se que os estados eletrônicos presentes em moléculas e sólidos estão divididos em elétrons mais próximos ao núcleo atômico (elétrons de caroço) e elétrons mais afastados do núcleo (elétrons de valência). Os elétrons do caroço estão fortemente ligados ao núcleo, permanecendo quase que inalterados frente a aplicação de um potencial externo. Já os elétrons de valência por estarem mais

afastados do núcleo são mais suscetíveis a ação do potencial externo. Portanto, são os elétrons de valência que têm maior relevância nas ligações atômicas que compõem os sólidos e as moléculas.

Desta forma, é razoável considerar somente os elétrons de valência em cálculos de propriedades eletrônicas de sólidos. No entanto, é necessário levar em consideração a ortogonalidade entre os estados de caroço e os estados de valência. Isto pode ser feito com a utilização de pseudopotenciais, onde substituímos os elétrons de caroço e sua forte interação com o núcleo por um pseudopotencial.

Os métodos para construir o pseudopotencial são dois: (i) pseudopotenciais empíricos e (ii) pseudopotencial *ab initio*. Os pseudopotenciais empíricos possuem um conjunto de parâmetros ajustáveis, de forma a reproduzir alguns dados experimentais. Os pseudopotenciais *ab initio* são construídos de forma a obter a solução da equação de Schrödinger para o caso atômico. Atualmente, o segundo enfoque é mais utilizado em cálculos de estrutura eletrônica.

No pseudopotencial *ab initio* há dois tipos que são mais utilizados: os de norma conservada e os de norma não conservada. Dentre os de norma conservada se destacam o de Bachelet, Hamann e Schlüter (BACHELET; HAMANN; SCHULÜTER, 1982) e de Troulier e Martins (TROULLIER; MARTINS, 1991), que seguem o procedimento proposto por A. Zunger e M. L. Cohen (ZUNGER; COHEN, 1978).

A característica dos pseudopotenciais de norma conservada, é que dentro de um raio de corte r_C , que define o tamanho do caroço atômico, as pseudofunções de onda (ψ^{PS}) diferem das funções de onda de todos os elétrons (ψ_{AE}), mas mantêm a mesma norma, ou seja:

$$\int_0^{r_C} \psi^{*PS}(r)\psi^{PS}(r)dr = \int_0^{r_C} \psi^*(r)\psi(r)dr. \quad (2.72)$$

Esses pseudopotenciais são bastante utilizados, mas para descrever alguns orbitais de valência não se mostram eficazes. Outro tipo de pseudopotenciais são os chamados pseudopotenciais *ultrasoft*, que não possuem o vínculo da conservação da

norma, e foram descritos por Vanderbilt (VANDERBILT, 1990).

Os pseudopotenciais *ultrasoft* são descritos segundo a prescrição de Kleinman-Bylander (KLEINMAN; BYLANDER, 1982), onde o pseudopotencial é escrito como a soma de uma parte local com uma parte não local, de maneira que o termo local vai a zero acima do raio de corte r_C . Pelo fato das propriedades de espalhamento serem verificadas para um grande número de valores de energia, e não só para uma única energia como ocorre nos pseudopotenciais de norma conservada, há um maior transferibilidade dos potenciais do tipo *ultrasoft*, ou seja, são aplicáveis a diferentes sistemas sem a necessidade de quaisquer alterações.

Outro fato importante desses pseudopotenciais é a necessidade de um número menor de ondas planas na expansão dos orbitais de Kohn-Sham, permitindo, assim, uma rápida convergência do cálculo, diminuindo conseqüentemente o tempo computacional. Com a ideia central dos métodos de pseudopotenciais, foi desenvolvido o método PAW, que gera pseudofunções com alta transferibilidade e não necessita de um número muito grande de ondas planas para a expansão dos orbitais de Kohn-Sham. Estes são os pseudopotenciais que estão sendo usados no nosso trabalho e na próxima seção descreveremos a essência do método PAW.

2.5.3 Método PAW

O método PAW (sigla do inglês *Projector Augmented Wave*) constitui em definir uma região de caroço Ω_R centrada no núcleo atômico, e que contém os elétrons de caroço. Seja essa região uma esfera em torno do núcleo, o raio R dessa esfera delimita as regiões de caroço e valência.

Devido ao potencial atrativo do núcleo, as funções de onda que descrevem os elétrons oscilam fortemente nessa região, o que torna necessário o uso de um número muito grande de ondas planas na expressão, fazendo com que a solução do problema seja impraticável.

No método PAW (BLÖCHL, 1994) contornamos essa dificuldade definindo primeiramente um conjunto de pseudofunções de onda $\tilde{\psi}$, ortogonais aos estados de caroço, e que são idênticas às funções de onda exatas ψ_{AE} fora da região de caroço. Essas pseudofunções são escolhidas de forma que sejam suaves na região do caroço, e no raio R as pseudofunções $\tilde{\psi}$ e as funções ψ_{AE} devem coincidir, bem como as suas derivadas.

Deve haver portanto uma transformação linear que leve do espaço das pseudofunções ao espaço das funções exatas, ou seja, um operador tal que possamos escrever:

$$|\psi_{AE}\rangle = \tau|\tilde{\psi}\rangle. \quad (2.73)$$

O valor esperado de um operador A é escrito no espaço das funções ψ_{AE} como $A = \langle\psi_{AE}|A|\psi_{AE}\rangle$, e mediante uma transformação τ podemos obter o valor esperado desse mesmo operador no espaço das funções de onda $\tilde{\psi}$ escrevendo $A = \langle\tilde{\psi}|\tilde{A}|\tilde{\psi}\rangle$ onde $\tilde{A} = \tau^\dagger A \tau$.

Uma escolha para o operador transformação linear τ deve levar em conta o fato que fora da região do caroço as pseudofunções e as funções de onda ψ_{AE} coincidam, e dessa forma τ deve agir sobre as pseudofunções de onda apenas dentro de Ω_R , ou seja:

$$\tau = 1 + \sum_R \tilde{\tau}_R \quad (2.74)$$

onde R é o raio da esfera que define Ω_R .

O problema agora é descrever os estados de valência na região do caroço. Ou seja, escrever as funções de onda que representam esses estados de maneira mais satisfatória. Para isso, começamos por escrever as pseudofunções de onda na região do caroço em termos de ondas parciais $\tilde{\phi}_i$, como segue:

$$|\tilde{\psi}\rangle = \sum_i c_i |\tilde{\phi}_i\rangle \quad (2.75)$$

sendo c_i os coeficientes dessa expansão, onde os índices i se referem aos sítios atômicos e aos números quânticos associados aos momentos angulares l e m .

Agora agindo com o operador τ sobre as $\tilde{\phi}$ teremos as ondas parciais exatas ϕ_i , ou seja, $|\phi\rangle = \tau|\tilde{\phi}_i\rangle$. Ou ainda:

$$|\psi_{AE}\rangle = \sum_i c_i |\phi_i\rangle \quad (2.76)$$

As funções representadas nas equações 2.75 e 2.76 são restritas a Ω_R e os coeficientes c_i são os mesmos em ambas, sendo as ϕ_i e as $\tilde{\phi}_i$ funções radiais multiplicadas por harmônicos esféricos. Se subtrairmos da pseudofunção $\tilde{\psi}$ as funções $\tilde{\phi}_i$, cancelamos a suavidade da pseudofunção na região de caroço. Somando as funções ϕ à pseudofunção $\tilde{\psi}$ acrescentamos um termo que descreve de maneira mais correta os estados de valência na região do caroço, mas com vantagem de que agora a solução nessa região são funções de átomo isolado.

A função de onda total para elétrons de valência é então escrita como:

$$|\psi_{AE}\rangle = |\tilde{\psi}\rangle - \sum_i |\tilde{\phi}_i\rangle c_i + \sum_i |\phi_i\rangle c_i. \quad (2.77)$$

Com isso, identificamos imediatamente o operador de transformação linear como sendo:

$$\tau = 1 + \sum_i c_i (|\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle). \quad (2.78)$$

Para obter os coeficientes c_i definimos um conjunto de funções projetoras \tilde{p}_i , localizadas em Ω_R e cujo produto escalar com as pseudofunções $\tilde{\psi}$ são os próprios coeficientes, ou seja:

$$c_i = \langle \tilde{p}_i | \tilde{\psi} \rangle. \quad (2.79)$$

Portanto, temos que um operador linear do tipo $\tau = 1 + \sum_i (|\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle) \langle \tilde{p}_i |$, nos leva do espaço das pseudofunções $\tilde{\psi}$ para o espaço das funções ψ_{AE} .

As funções de onda para os elétrons de caroço são obtidas de maneira similar ao que foi feito para os elétrons de valência, com a vantagem de não precisarmos definir funções projetoras, ficando então:

$$|\psi^C\rangle = |\tilde{\psi}^C\rangle + |\phi^C\rangle - |\tilde{\phi}^C\rangle. \quad (2.80)$$

Esses estados de caroço não participam do processo autoconsistente, sendo a densidade eletrônica do caroço definida a partir da solução do átomo isolado. Isso simplifica de maneira eficaz o problema, pois diminui o número de equações a serem resolvidas, o que resulta em um menor custo computacional.

2.6 Vienna Ab-initio Simulation Package - VASP

Neste trabalho foi utilizado o código computacional VASP (KRESSE; HAFNER, 1994; KRESSE; FURTHMÜLLER, 1996) implementa a DFT e usa como base ondas planas (PW) e nele está implementado o método PAW. A utilização do VASP é motivado pelo grande sucesso da implementação computacional além de excelentes resultados em cálculos de estrutura eletrônica.

Dentre os possíveis cálculos e propriedades que podem ser determinados pelo VASP, destacam-se: otimização estrutural, dinâmica molecular quântica, estrutura eletrônica de bandas, tensor de *stress*, densidades de estados (DOS), densidade de cargas, propriedades magnéticas, óticas, vibracionais, carga elétrica, entre outras propriedades.

O VASP utiliza o procedimento de obter as média de funções periódicas no espaço recíproco através dos pontos especiais, assim sendo, as integrais no espaço recíproco são substituídas por médias utilizando um número limitado de pontos **K**'s.

Além disso, o VASP é um código computacional paralelizado o que faz com que os cálculos de DFT-PW sejam computacionalmente factíveis em computadores de porte médio ou em *cluster* de pequena área computacional.

3 PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ELETRÔNICAS DE SUPERFÍCIES DE β -SiC

Neste capítulo vamos discutir os resultados obtidos para superfícies de SiC, em particular para a fase cúbica de SiC crescida na direção (001) (β -SiC(001)). Estas superfícies apresentam terminações em C (C-SiC(001)) ou em Si (Si-SiC(001)) e formam dímeros C-C ou Si-Si. Inicialmente foi testado o parâmetro de rede de equilíbrio da superfície (a_s) de SiC. Esse parâmetro foi calculado tendo como referência o parâmetro de rede de equilíbrio do *bulk*. Com isso, o a_s é encontrado através da expressão 3.1

$$a_s = \frac{a_0\sqrt{2}}{2}. \quad (3.1)$$

Obtivemos para a_0 o valor de 4,40 Å, portanto, o $a_s = 3,11$ Å.

Para verificar a estabilidade da superfície β -SiC(001) com as duas possíveis terminações (carbono ou silício) calculamos as energias de superfície (γ) através da expressão 3.2:

$$\gamma = \frac{1}{2A} \left[E_T - \sum n_i \mu_j \right], \quad (3.2)$$

onde E_T é a energia total de cada célula unitária de C-SiC ou Si-SiC, n_i é o número de cada espécie, μ_i é o potencial químico de cada espécie (Si ou C)¹ e A é a área da superfície (área superficial da célula unitária utilizada).

Nos cálculos das energias de superfície não foi observado diferença significativa de energia entre as duas terminações. O valor de γ está em torno de 0,194 eV/Å² para ambas terminações. Assim, as duas terminações devem ser observadas, ou seja, o nosso estudo aponta que as duas terminações apresentam praticamente a mesma estabilidade. Obtido o parâmetro de rede da superfície e a estabilidade

¹O cálculo dos potenciais químicos estão demonstrados no apêndice A

passamos a estudar as terminações. Inicialmente vamos descrever as terminações mais estáveis para C-SiC(001) e em seguida para Si-SiC(001).

3.1 Superfície β -SiC(001) com terminação em C

De acordo com a literatura a superfície β -SiC(001) com terminação em C (C-SiC) apresenta 2 tipos de reconstrução: a c(2x2) e a p(2x1) (CATELLAN; GALLI, 2002; POLLMANN; KRÜGER, 2004). Na reconstrução c(2x2) foram estudados os modelos *Staggered Dimer* (SD) que possui a formação de dímeros alternados e *Bridge Dimer* (BD) onde a formação de dímeros é na forma de pontes. Na p(2x1) a reconstrução conhecida é *Dimer Row* (linhas de dímeros) (DR). Ambas reconstruções são formadas por *slab*, ou seja, sucessivas camadas de C e de Si.

Para simular a superfície C-SiC foram utilizados 10 camadas, sendo 4 constituídas de silício, 5 de carbono e 1 de hidrogênio. Na última camada os átomos de H estão ligados a nona camada de C, de modo a saturar as ligações pendentes e simular a simetria translacional. Na figura 3.1 temos a representação da supercélula da reconstrução (2x1). As supercélulas usadas para os modelos BD, SD e DR possuem 20 átomos de C, 16 átomos de Si e 8 átomos de H. Com exceção das duas camadas iniciais, todas as superfícies apresentam as mesmas características, sendo que na primeira camada ocorrem as formações dos dímeros de C.

No processo de relaxação é simulado o comportamento dos átomos da superfície interagindo com o vácuo. Neste caso as seis primeiras camadas irão relaxar livremente e as posições atômicas serão otimizadas. Já para as quatro últimas camadas a geometria mantêm-se como na fase *bulk*, ou seja as posições atômicas serão mantidas fixas ao longo da relaxação. Para a C-SiC(001) o vácuo utilizado foi de 11,0 Å que juntamente com as 10 camadas formam a supercélula que se repete na direção de crescimento (no caso na direção z).

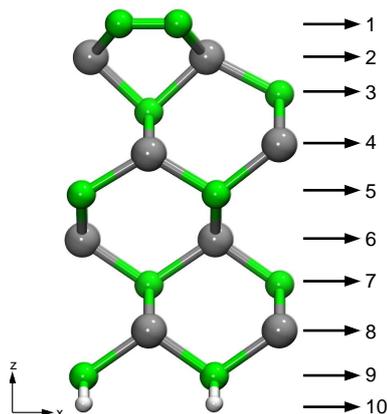


Figura 3.1: Estrutura da superfície β -SiC(001) na reconstrução (2x1). A figura mostra as nove camadas contendo C e Si e uma camada com os átomos de H que são utilizados para saturar as ligações pendentes dos átomos de C da nona camada. As esferas verdes representam os átomos de C, as esferas cinzas os átomos de Si e as esferas brancas os átomos de H.

Nas superfícies com terminação em C são observados defeitos do tipo linhas de dímeros (DL). Na terminação $c(2 \times 2)$ -BD, há um trabalho experimental (DERYCKE et al., 1998) que mostra a formação de linhas de dímeros (DL) de C. Para os outros modelos $c(2 \times 2)$ -SD e $p(2 \times 1)$ -DR não encontramos resultados experimentais na literatura. Porém, nossos cálculos simulam a formação de linhas de dímeros bastante estáveis.

Descreveremos a seguir as propriedades estruturais e a estabilidade da β -SiC(001) posteriormente as propriedades eletrônicas.

3.1.1 Reconstrução $c(2 \times 2)$

Para a reconstrução $c(2 \times 2)$ temos duas subreconstruções porém cada uma delas irá levar a formação de dímeros do tipo DL. Assim, foram estudados quatro tipos de possíveis reconstruções para $c(2 \times 2)$: $c(2 \times 2)$ -BD, $c(2 \times 4)$ -BD-DL, $c(2 \times 2)$ -SD e $c(2 \times 2)$ -SD-DL.

Inicialmente foi calculado a energia de formação (E_{form}) para as superfícies de C-SiC(001) na reconstrução $c(2 \times 2)$. Para calcular a energia de formação foi utilizado a expressão:

$$E_{form} = E_T - [E_0 + n_C \mu_C] \quad (3.3)$$

onde E_T é a energia total da superfície com reconstrução c(2x2) (e posteriormente a p(2x1)), E_0 é a energia total da superfície C-SiC(001) na estequiometria 1:1, ou seja, a menor célula da superfície. Temos ainda que n_C é o número de átomos de C em excesso (átomos de C adsorvidos na superfície para a estabilização) e μ_C é o potencial químico do átomo de C.

Para a terminação em C as superfícies são estequiométricas, não há cobertura de átomos de C. Portanto na expressão 3.3 o termo n_C é nulo. Os resultados para as energias de formação das terminações em C para a c(2x2) estão na tabela 3.1.

Tabela 3.1: Energia de formação (E_{form}) para a Superfície SiC(001) com terminação em C na reconstrução c(2x2).

Terminação	E_{form} (eV/Å ²)	E_{gap} eV
c(2x2)-BD	-0,250	2,0
c(2x2)-BD-DL	-0,245	0,4
c(2x2)-SD	0,065	0,1
c(2x2)-SD-DL	0,663	0

Observamos que a energia de formação mais baixa é para a terminação c(2x2)-BD, ligeiramente mais estável (0,005 eV) que c(2x2)-BD-DL com formação de linha de dímeros. Portanto, a diferença na E_{form} das reconstruções c(2x2)-BD e c(2x2)-BD-DL é pequena mostrando, o surgimento de linhas de dímeros nesta superfície.

Inicialmente analisamos as reconstruções c(2x2)-BD e BD-DL. Para a c(2x2)-BD, as distâncias de ligação dos dímeros de C e de Si bem como a altura da camada de dímeros em relação a segunda camada estão representadas na tabela 3.2.

A reconstrução da superfície c(2x2)-BD está representada na figura 3.2, em perfil lateral e perpendicular. Neste modelo os dímeros estão alternados e cada C está ligado a um silício da segunda camada. A distância de ligação entre os C do dímero (d_1) é de 1,24 Å que é muito próxima à distância de ligação entre carbonos

Tabela 3.2: Distâncias de ligação para as superfície com terminação em C na reconstrução $c(2 \times 2)$. Temos que d_1 é a distância de ligação dos C que formam os dímeros, d_2 é a distância de ligação dos Si que formam os dímeros, d_3 altura dos dímeros em relação a segunda camada, d_4 é a distância de ligações dos C dos dímeros das linhas e d_5 é a altura da DL em relação a segunda camada. As distâncias estão em Å.

Terminação	d_1	d_2	d_3	d_4	d_5
$c(2 \times 2)$ -BD	1,24	2,42	1,84		
$c(2 \times 2)$ -BD-DL	1,24	2,42	1,84	1,39	1,88
$c(2 \times 2)$ -SD	1,39		1,94		
$c(2 \times 2)$ -SD-DL	1,39		1,94	1,39	2,00

de um hidrocarboneto (1,22 Å). Para a reconstrução $c(2 \times 2)$ -BD ocorre a formação de dímeros de Si com distância de ligação entre os Si de $d_2 = 2,42$ Å. Já a altura dos dímeros de C em relação a segunda camada é de $d_3 = 1,84$ Å, pode ser comparada com as distâncias de ligação Si-C da parte da superfície com característica de *bulk* de SiC (a partir da terceira camada) que é de 1,89 Å.

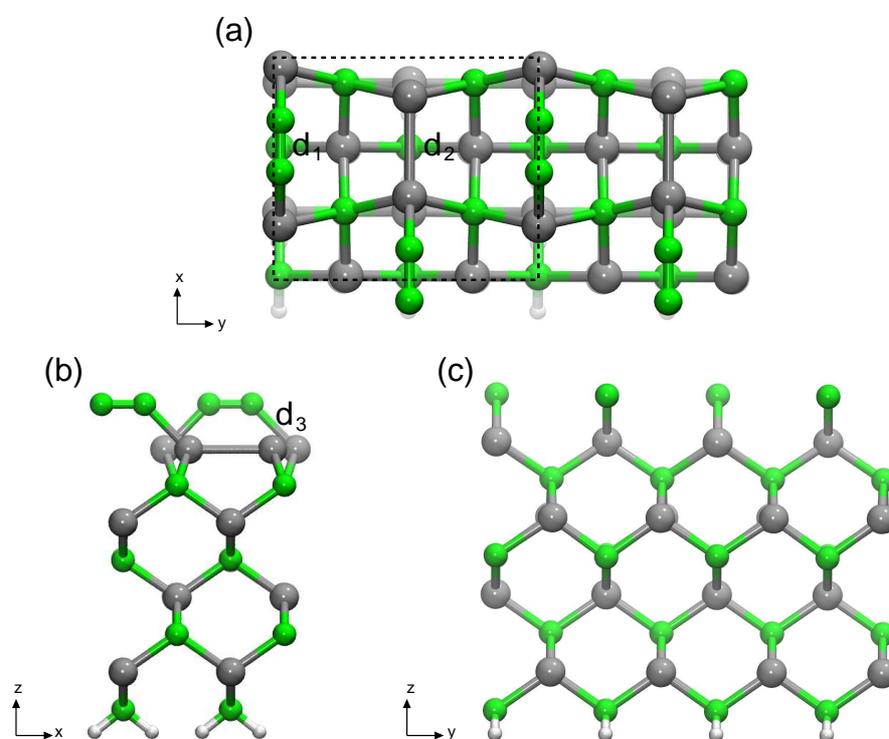


Figura 3.2: Superfície β -C-SiC- $c(2 \times 2)$ -BD. Em (a) vista superior, (b) vista da parte lateral na direção y e em (c) vista da parte lateral na direção x. Na parte (a) a linha tracejada representa as dimensões laterais da célula unitária.

Com base nas energias de formação da tabela 3.1 foi observado uma alta estabilidade na superfície com formação de linha de dímeros (DL). A DL possui dímeros de C alinhados ao longo das direções cristalográficas específicas. Os dímeros da DL terão orientações perpendicular aos dímeros de origem BD.

A figura 3.3 mostra o modelo $c(2 \times 2)$ -BD-DL. Os dímeros de C que estão na linha terão uma distância de ligação maior $d_4 = 1,39 \text{ \AA}$ (tabela 3.2) e a altura em relação a segunda camada irá diminuir, $d_5 = 1,88 \text{ \AA}$. Isto mostra uma maior relaxação da geometria ocasionada pela formação da linha de dímeros.

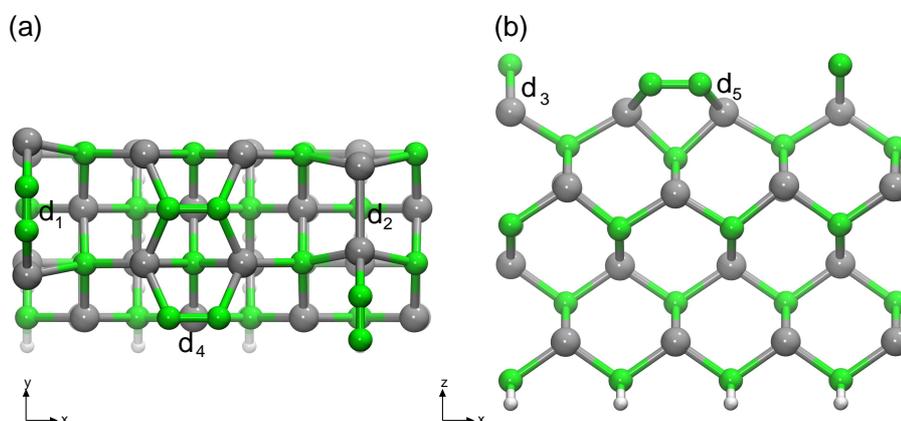


Figura 3.3: Superfície com reconstrução $c(2 \times 2)$ -BD-DL. Na parte (a) vista superior e em (b) vista lateral.

Partimos agora para a análise das estruturas eletrônicas, que é feita através das estruturas de banda e das densidades de carga. As estruturas de bandas são construídas ao longo das direções de simetria da Zona de Brillouin (BZ). No nosso caso usamos as direções Γ , J , M , J' e Γ . O caminho é ilustrado na figura 3.4

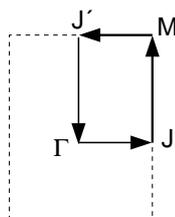


Figura 3.4: Caminho percorrido na zona de Brillouin para desenhar a estrutura de bandas.

Como pode ser observado na figura 3.5, na reconstrução $c(2 \times 2)$ -BD temos

um sistema semiconductor. A reconstrução $c(2 \times 2)$ -BD apresenta um *gap* amplo da ordem de 2,0 eV. Na figura 3.5 são também mostradas as densidades de carga para os pontos Γ e M . No ponto M o nível v_1 é o último nível ocupado (VBM), e está todo concentrado na ligação do dímero de Si da segunda camada e não apresenta contribuição dos dímeros de C. Já o nível c_1 primeiro nível vazio (CBM), ao contrário de v_1 , está totalmente localizado nos dímeros de C. Isto indica que o nível c_1 muito provavelmente seja referente as ligações pendentes dos C do dímero.

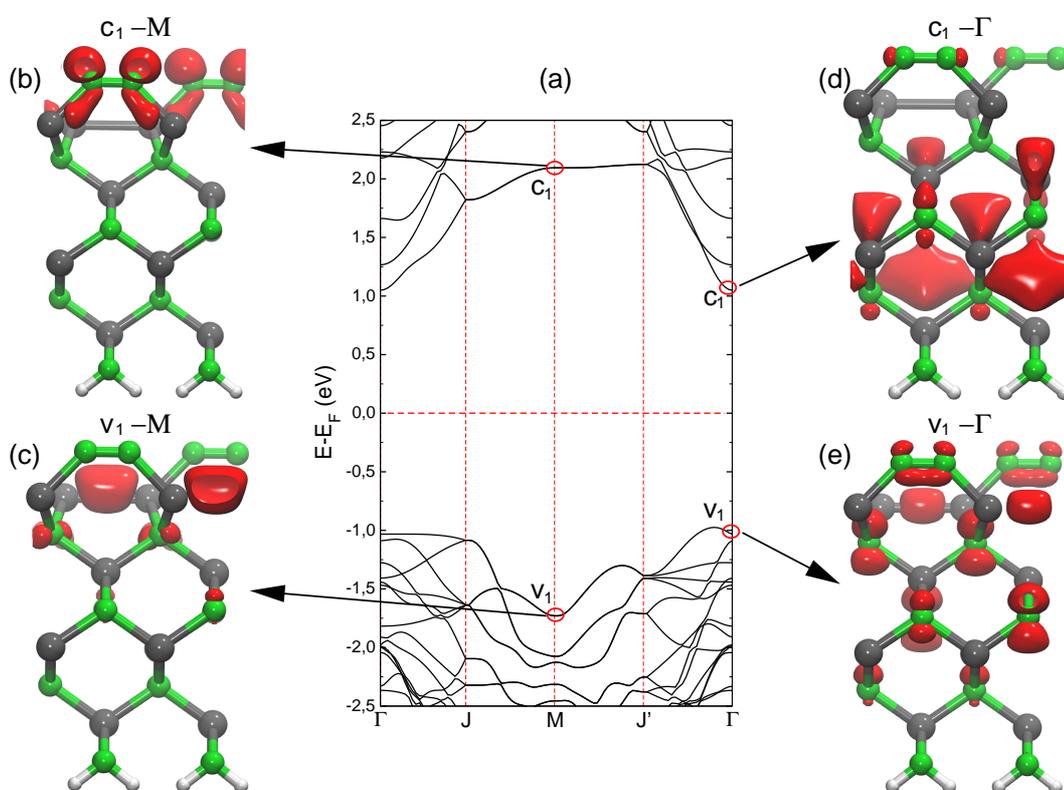


Figura 3.5: Em (a) estrutura de bandas para a superfície β -SiC(001) na terminação em C com reconstrução $c(2 \times 2)$ -BD. Junto é apresentado a localização das densidades de cargas para o ponto M em (b) CBM e em (c) VBM. No ponto Γ é mostrado em (d) CBM e na (e) VBM. Na estrutura de bandas a linha tracejada em vermelho representa a energia de Fermi (E_F).

No ponto Γ onde fica o nível v_1 (o VBM) e o nível c_1 (o CBM) estão distribuídos nas regiões mais internas da superfície. Esta região apresenta característica de *bulk*. Para o nível v_1 além da contribuição dos estados de *bulk* é observado uma contribuição dos dímeros de C e das ligações dos dímeros de Si, que é a mesma região observado no nível v_1 do ponto M . Já o nível c_1 no ponto Γ , é praticamente

localizada na região de *bulk*.

Quando é observado a formação da linha de dímeros (c(2x2)-BD-DL) ainda é mantido o carácter semiconductor, porém há uma variação (diminuição) no valor do *gap* (parte (a) da figura 3.6). O valor do *gap* agora é de 0,5 eV. A redução ocorre devido ao surgimento de níveis na região do *gap*. Fazendo um estudo destes níveis, temos que para o ponto Γ o nível v_1 (topo da banda de valência) está todo localizado nos dímeros de C da DL (figura 3.6(e)). O mesmo observa-se para o nível c_1 (fundo da banda de condução) onde a contribuição é toda da DL (figura 3.6(d)). No ponto

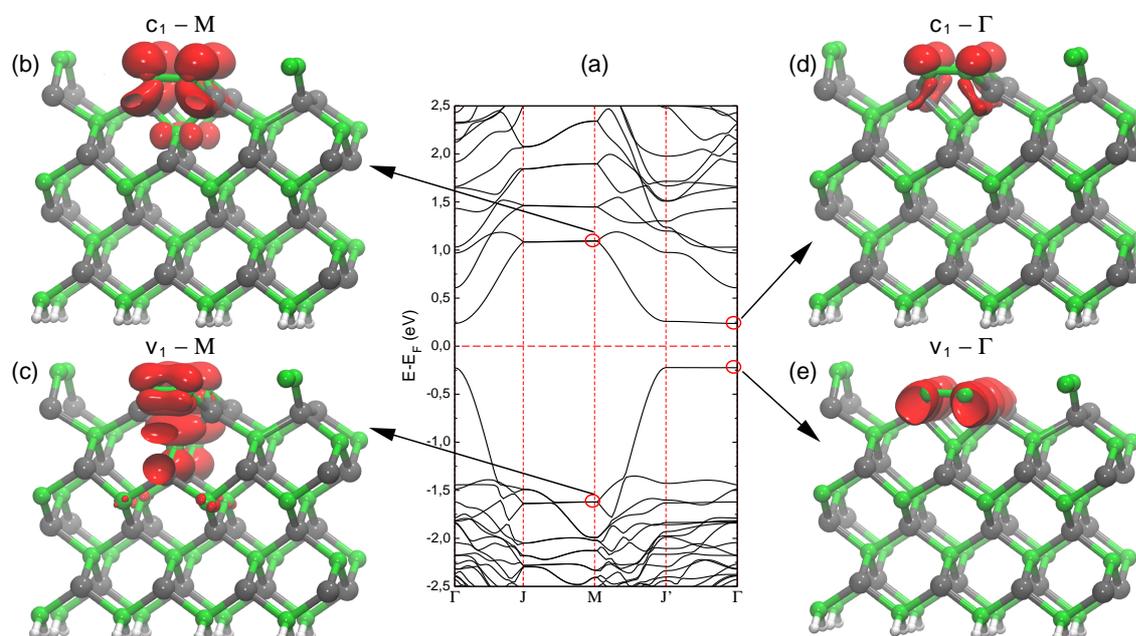


Figura 3.6: Estrutura de bandas para a superfície β -SiC(001) na terminação em C para Reconstrução c-(2x2)-BD-DL em (a). As densidades de cargas localizadas estão apresentadas em (b) nível c_1 no ponto M em (c) nível v_1 no ponto M . Já em (d) nível c_1 no ponto Γ e em (e) nível v_1 no ponto Γ .

M o nível c_1 está localizado na DL de C e nos C da terceira camada abaixo da linha de dímeros, parte (b) da figura 3.6. O mesmo é observado para o nível v_1 , parte (c) da figura 3.6.

Na figura 3.7 é mostrado uma simulação da imagem de STM (*Scanning Tunneling Microscopy*) para a reconstrução c(2x2)-BD-DL. A simulação de STM varreu uma região de 2,0 eV para os níveis ocupados e para os níveis vazios. Na STM podemos observar uma maior intensidade (representado na cor vermelha) dos dímeros de C

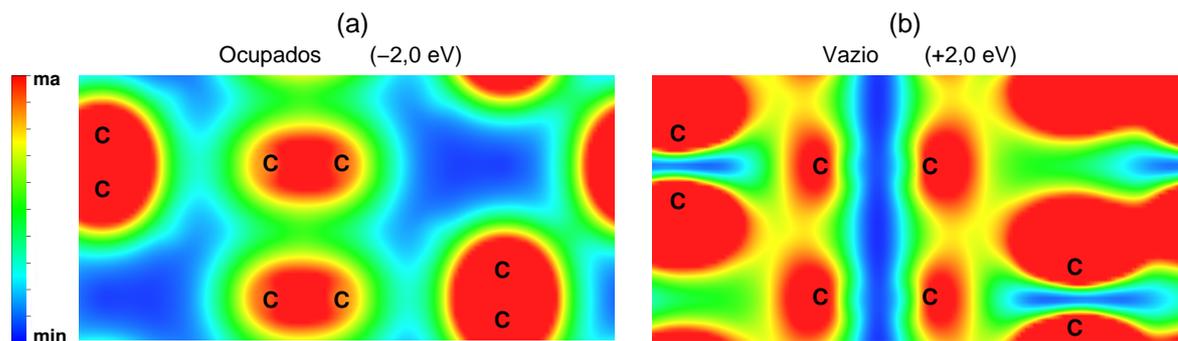


Figura 3.7: Imagem em STM para superfície β -SiC(001) na terminação em C para a reconstrução c(2x2)-BD-DL. Em (a) STM para os níveis ocupado e em (b) STM para os níveis vazios.

BD e dos dímeros de C da DL, isto é observado para os níveis ocupados e para os níveis vazios. Os níveis ocupados são característicos de estados ligantes, e os níveis vazios são característicos de estados anti-ligantes.

A superfície c(2x2)-SD está representada na figura 3.8. Como na reconstrução c(2x2)-BD, a reconstrução c(2x2)-SD ocorre a formação de dímeros alternados, porém os dímeros estão mais inclinados em relação aos dímeros BD e BD-DL. A energia de formação é de 0,065 eV, apresentando 0,31 eV menos estável que a reconstrução c(2x2)-BD.

A distância de ligação dos C que formam os dímeros ($d_1 = 1,39 \text{ \AA}$) e as alturas dos dímeros de C em relação a segunda camada ($d_3 = 1,94 \text{ \AA}$) são superiores em relação as distância de ligação da reconstrução c(2x2)-BD, como mostrado na tabela 3.2. Para a reconstrução c(2x2)-SD não foi observada a formação de dímeros de Si na segunda camada.

Para a reconstrução c(2x2)-SD com linha de dímeros (c(2x2)-SD-DL), representado na figura 3.9, a energia de formação é maior, entorno de 0,91 eV em relação a c(2x2)-BD-DL. Comparado com a reconstrução c(2x2)-SD sem a linha a variação da energia de formação é 0,6 eV.

As estruturas de bandas para as reconstruções c-(2x2)-SD e SD-DL estão representadas na figura 3.10. Na estrutura sem o defeito da linha de dímeros é observado um pequeno *gap* (aproximadamente 0,1 eV) caracterizando um semicondutor.

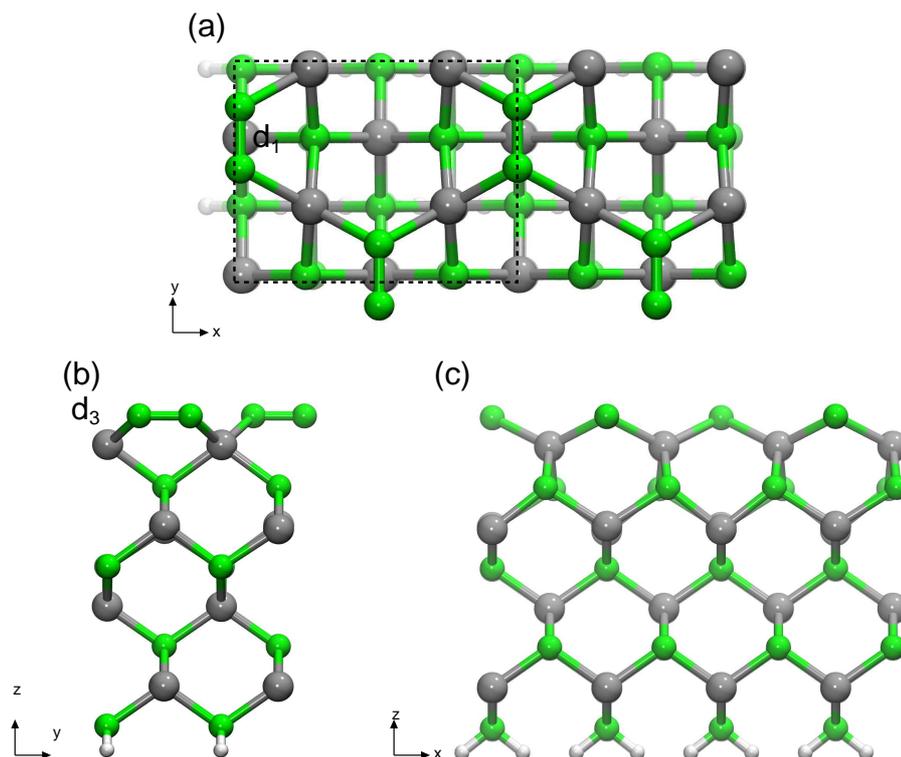


Figura 3.8: Superfície com reconstrução $c(2 \times 2)$ -SD. Na parte (a) vista superior, em (b) vista lateral na direção y e em (c) vista da lateral na direção x . Nestas figuras d_1 é a distância de ligação C-C dos dímeros e d_3 é a altura da camada de dímero em relação a segunda camada. Na parte (a) a linha tracejada representa as dimensões laterais da célula unitária.

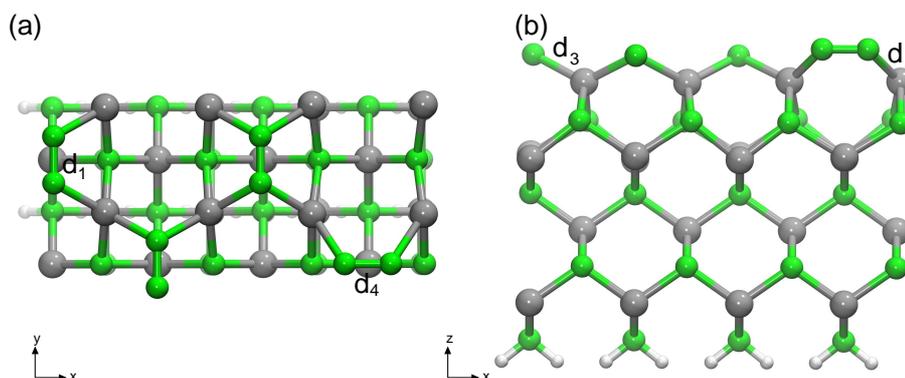


Figura 3.9: Estrutura da reconstrução $c(2 \times 2)$ -SD-DL. Na parte (a) vista superior e em (b) vista lateral. Nesta figura d_1 é a distância de ligação dos C que formam dímero d_3 é a altura da camada de dímero em relação a segunda camada, d_4 é a distância de ligação dos C que formam o dímero de C da linha e d_5 é a altura da linha de dímeros em relação a segunda camada.

Para a terminação SD-DL (3.10(b)) ocorre o cruzamento dos estados de superfície ao longo da linha Γ J , caracterizando uma superfície metálica. Isto está em acordo com o fato que nesta direção ocorre a formação da linha dímeros e estes serão os

responsáveis pelo carácter metálico.

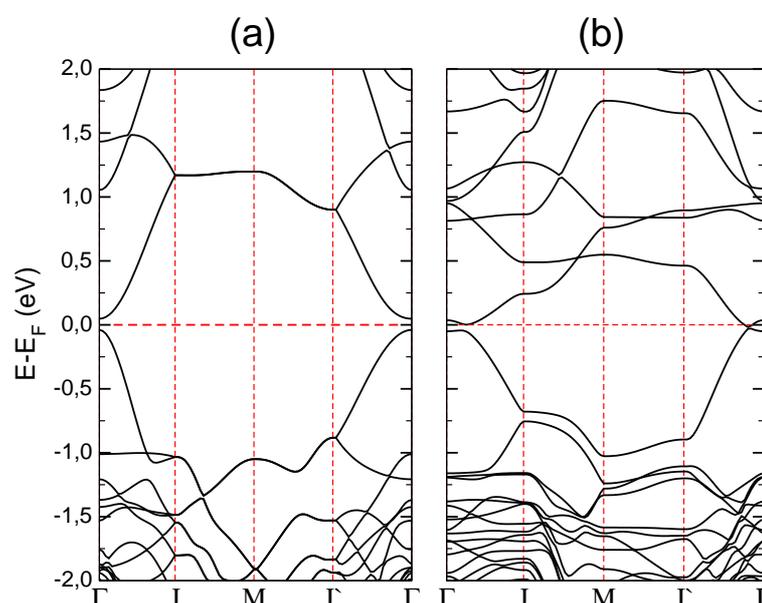


Figura 3.10: Estrutura de bandas para (a) a terminação em C na reconstrução c-(2x2)-SD e para (b) a reconstrução com linha de dímeros c-(2x2)-SD-DL. A linha tracejada em vermelho representa o nível de Fermi.

Como conclusão inicial podemos apresentar que a superfície β -SiC(001) na reconstrução c(2x2), dependendo de como é a formação da camada de dímeros, podem apresentar característica metálica ou semicondutora. Porém as reconstruções mais estáveis são semicondutoras.

3.1.2 Reconstrução p(2x1)

Na superfície β -SiC(001) com terminação em C na reconstrução p(2x1)-DR, os dímeros de C não são alternados (como ocorre na reconstrução c(2x2)). Esta reconstrução caracteriza-se por uma fila de dímeros, como mostrado na figura 3.11. Neste modelo de superfície não é observado a dimerização de Si da segunda camada e a distância de ligação dos C do dímero (d_1) é de 1,39 Å. A distância em z da fila de dímeros (d_3) em relação a segunda camada é de 1,88 Å.

Na análise da energia de formação da reconstrução p(2x1)-DR, temos $E_{form} =$

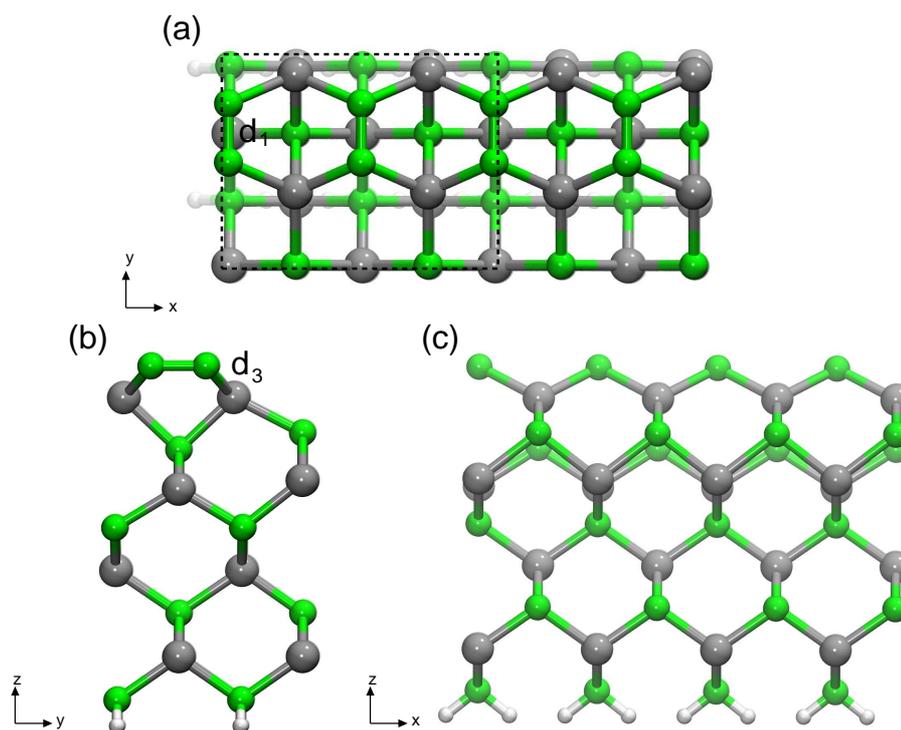


Figura 3.11: Estrutura da superfície com reconstrução p(2x1)-DR. Na parte (a) vista superior, em (b) vista lateral na direção y e em (c) vista da lateral na direção x. Nestas figuras d_1 é a distância de ligação C-C dos dímeros e d_3 é a altura da camada de dímero em relação a segunda camada. Na parte (a) a linha tracejada representa a célula unitária.

-0,227 eV, o que mostra ser uma superfície estável. A reconstrução p(2x1)-DR apresenta uma E_{form} de 0,02 eV maior que a reconstrução c(2x2)-BD. A p(2x1)-DR com

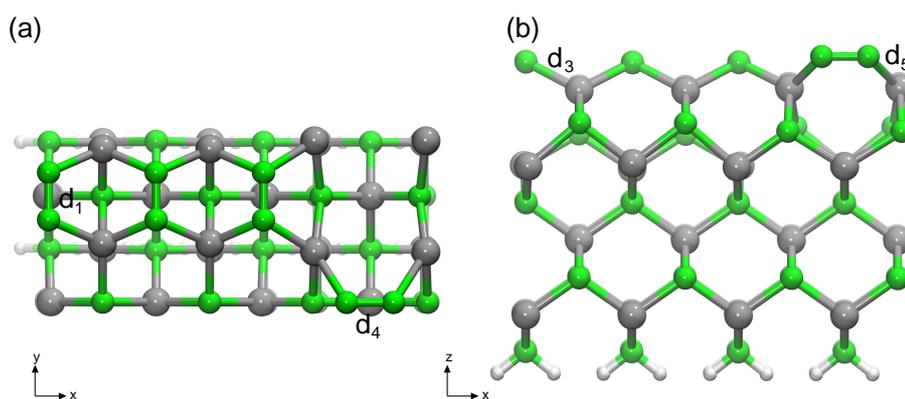


Figura 3.12: Estrutura da superfície com reconstrução p(2x1)-DR-DL. Na parte (a) vista superior e em (b) vista lateral. Nestas figuras d_1 é a distância de ligação do dímero C, d_3 é a altura da camada de dímero em relação a segunda camada, d_4 é a distância do dímero de C da linha unidimensional e d_5 é a altura da linha de dímeros em relação a segunda camada.

formação de linha (DL) (figura 3.12) não apresenta uma estabilidade, a sua $E_{form} =$

0,551 eV. Logo, é 0,78 eV menos estável que a reconstrução sem a DL. Se compararmos com a reconstrução c(2x2)-BD-DL a diferença da energia de formação sobe para 0,8 eV.

As propriedades eletrônicas da reconstrução p(2x1)-DR apresenta níveis de energia que irão cortar a energia de Fermi (E_F) (parte (a) da figura 3.13) caracterizando, assim, uma estrutura metálica. Os níveis que cortam a E_F estão localizadas no ponto Γ e no ponto J' . Um estudo mais completo sobre a metalização da recons-

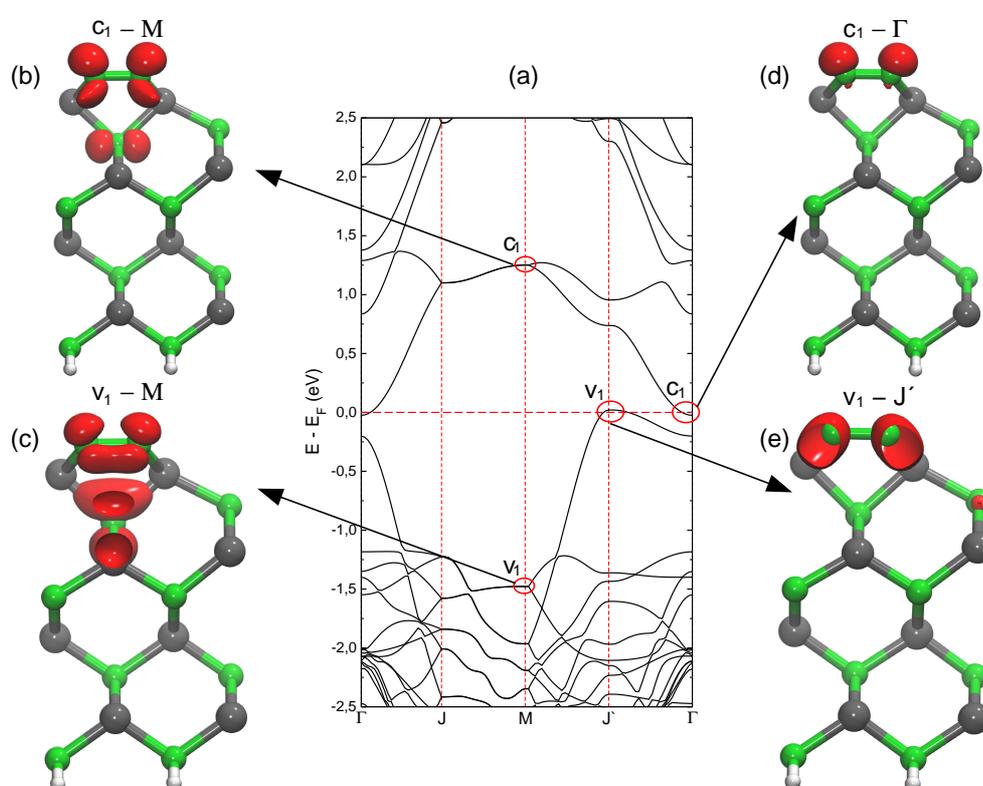


Figura 3.13: Estrutura de bandas para a superfície β -SiC(001) na terminação em C para reconstrução p(2x1)-DR em (a). Temos também as densidades de carga em (b) nível vazio c_1 e em (c) nível ocupado v_1 , ambos para o ponto M . Em (d) nível c_1 no ponto Γ e em (e) nível v_1 no ponto J' .

trução p(2x1)-DR, pode ser feito analisando as densidades de cargas para os níveis que cortam a E_F .

No ponto Γ o nível c_1 (figura 3.13(d)) apresenta a densidade localizada nos C que formam a fila de dímeros. Para o ponto J' o nível v_1 (figura 3.13(e)) a densidade está novamente localizada nos C da fila de dímeros. Portanto, são os dímeros de C da fila que fazem com que a superfície β -SiC(001) com reconstrução p(2x1)-DR seja

metálica. Assim, tanto o VBM como o CBM são característicos da fila de dímeros de C.

As densidades de carga para o nível v_1 no ponto M apresentam-se distribuídas nos dímeros de C e uma grande concentração nos C da terceira camada, parte (c) da figura 3.13. O nível c_1 no ponto M novamente concentra-se nos dímeros de C e em menor escala nos C da terceira camada (figura 3.13(b)). A análise das densidades de carga mostra que v_1 possui um carácter ligante enquanto que o c_1 possui um carácter anti-ligante.

Quando partimos para a formação da linha de dímeros (DL) a estrutura de bandas apresenta um carácter metálico (figura 3.14), ou seja, o topo da banda de valência e o fundo da banda de condução se tocam no ponto Γ .

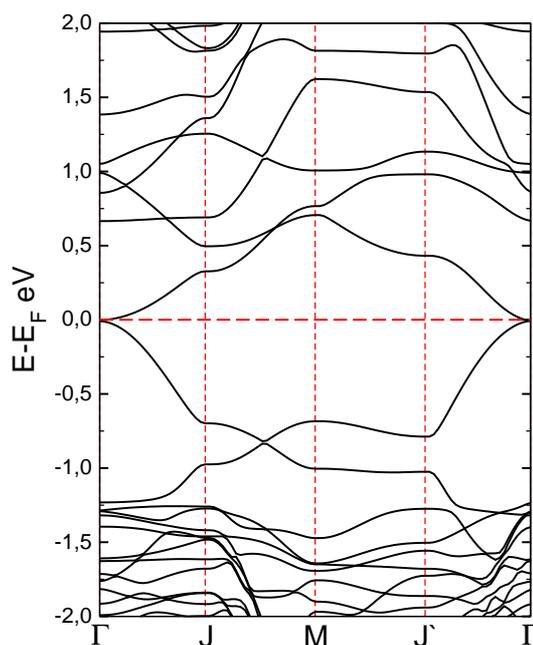


Figura 3.14: Estrutura de bandas da superfície β -SiC(001) com terminação em C e na reconstrução p-(2x1)-DR-DL. A linha tracejada em vermelho representa o nível de Fermi.

3.2 Superfície β -SiC(001) com terminação em Si

A superfície β -SiC(001) com terminação em Si apresenta um número maior de reconstruções quando comparado com a β -SiC(001) com terminação em C. O nosso trabalho será voltado para as reconstruções (3x2) e c(4x2) que são as mais estudadas e de acordo com a literatura são as mais estáveis (CATELLAN; GALLI, 2002; POLLMANN; KRÜGER, 2004; LU; KRÜGER; POLLMANN, 1999; SOUKIASIAN et al., 1997). Para descrever a terminação em Si da β -SiC(001), na célula unitária foram utilizados 11 camadas, sendo 5 camadas de átomos de Si, 5 de átomos de C e 1 camada de átomos de H para saturar as ligações pendentes. A figura 3.15 representa a menor célula unitária de uma superfície de β -SiC com terminação em Si na direção (001).

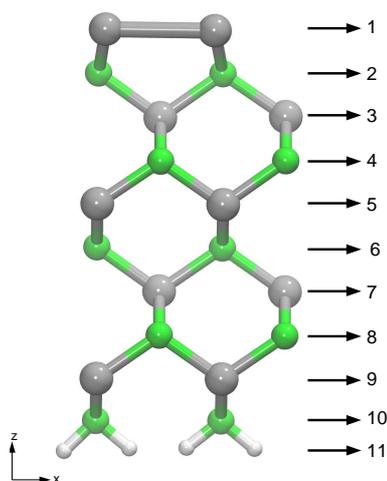


Figura 3.15: Representação da célula unitária da superfície β -SiC(001) com terminação em Si na reconstrução (2x1) com a representação das onze camadas. As esferas verdes representam os átomos de C, as esferas cinzas os átomos de Si e as esferas brancas os átomos de H.

No processo de relaxação da superfície β -SiC(001) com terminação em Si, as 6 primeiras camadas estarão livres para relaxar e as últimas serão mantidas fixas com posições iguais as de *bulk*. O vácuo utilizado foi de 11,0 Å que junto com as 11 camadas irá formar a supercélula.

3.2.1 Reconstrução (3x2)

Na terminação em Si da β -Si-SiC com reconstrução (3x2) foram estudados 5 formas de reconstruções. Todas essas reconstruções apresentam um sistema rico em Si. Isto foi obtido fazendo com que átomos de Si fossem adsorvidos sobre a camada superior da superfície. Está adsorção é conhecida como cobertura (Θ). Os modelos (3x2) podem ter Θ_{Si} igual a 1/3, 2/3 ou 1. Os valores 1/3, 2/3 e 1 significam que temos um, dois ou três Si adsorvido para três Si da superfície original.

Para o primeiro caso de superfícies (3x2) e com $\Theta_{Si}=1/3$, há dois modelos: (i) o *single dimer row model* (3x2)-SDRM (HARA et al., 1990) com uma única fila de dímero (figura 3.16) e (ii) *alternate dimer row model* (2x3)-(ADRM) (YAN; SMITH; JÓNSSON, 1995), onde temos uma fila de dímeros alternados, veja a figura 3.17.

Ambos modelos possuem dois átomos de Si adsorvidos na camada superior que

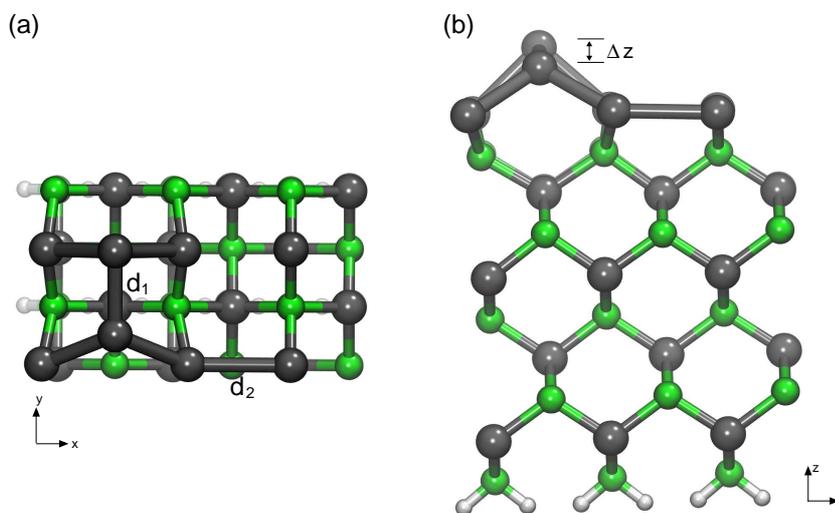


Figura 3.16: Estrutura da superfície β -Si-SiC(001) com terminação em Si na reconstrução (3x2)-SDRM. Em (a) uma vista superior na direção z em (b) uma vista lateral na direção y. As esferas verdes representam os átomos de C, as esferas cinzas os átomos de Si e as esferas brancas os átomos de H.

forma uma fila de dímeros de Si. A diferença entre as duas sub-reconstruções é que a (2x3)-ADRM tem uma rotação de 90° em relação a (3x2)-SDRM, como pode ser observado ao compararmos as figuras 3.16 e 3.17.

Na superfície estável com Θ_{Si} igual a 1/3 na reconstrução (3x2)-SDRM ocorre

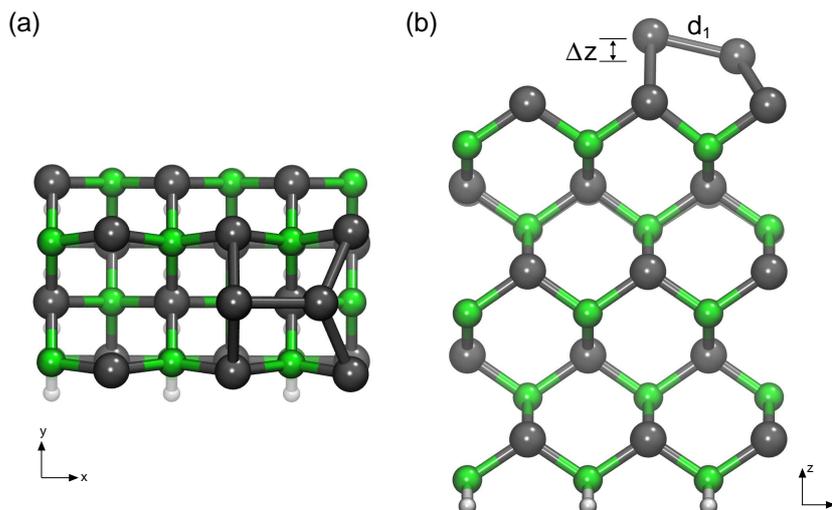


Figura 3.17: Representação da superfície β -Si-SiC(001) com terminação em Si na reconstrução (2x3)-ADRM. Em (a) uma vista superior na direção z em (b) uma vista lateral na direção x.

a dimerização dos dois átomos de Si adsorvidos com distância de ligação Si-Si (d_1) de 2,31 Å. O fato novo ocorrido nestes dímeros e não observado nos dímeros da β -Si-SiC(001) com terminação em C é o surgimento de uma diferença na coordenada z (Δz) ao longo do dímero. O Δz encontrado é de 0,08 Å. Na reconstrução (3x2)-SDRM ocorreu também a formação de um dímero Si-Si na primeira camada perpendicular ao dímero da fila adsorvida (figura 3.16). A distância de ligação entre os Si que formam o dímero (d_2) é 2,73 Å.

A reconstrução (3x2)-ADRM está representada na figura 3.17. A fila de átomos adsorvidas é paralela a primeira camada da superfície. O dímero de Si-Si apresenta uma distância de ligação d_1 igual a 2,29 Å e um Δz de 0,1 Å.

Partindo agora para a reconstrução com $\Theta_{Si} = 2/3$ temos a estrutura *double dimer row models* (3x2)-DDRM (KAPLAN, 1989; HARA et al., 1996, 1994). Neste modelo são adsorvidos quatro átomos de Si (por célula unitária) na primeira camada que irá formar duas filas de dímeros de Si. Veja as figuras 3.18 e 3.19.

A superfície β -Si-SiC(001) com terminação em Si na reconstrução com $\Theta_{Si} = 2/3$ é (3x2)-DDRM e possui dois modelos de reconstrução. No primeiro, ilustrado na figuras 3.18, temos uma fila de Si adsorvidos e os dímeros são alternados. A distância de ligação dos Si que formam o dímero é $d_1 = 2,74$ Å e não foi observado

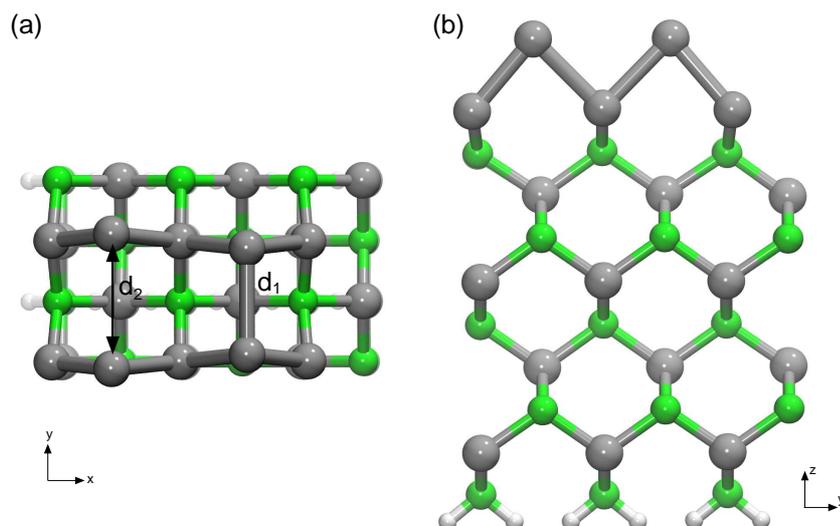


Figura 3.18: Representação da superfície β -Si-SiC(001) com terminação em Si na reconstrução com $\Theta_{Si} = 2/3$ (3x2)-DDRM com os dímeros alternados. Em (a) uma vista superior na direção z em (b) uma vista lateral na direção y. As esferas verdes representam os átomos de C, as esferas cinzas os átomos de Si e as esferas brancas os átomos de H.

um Δz entre os dois Si que formam o dímero. No segundo modelo (figura 3.19), os

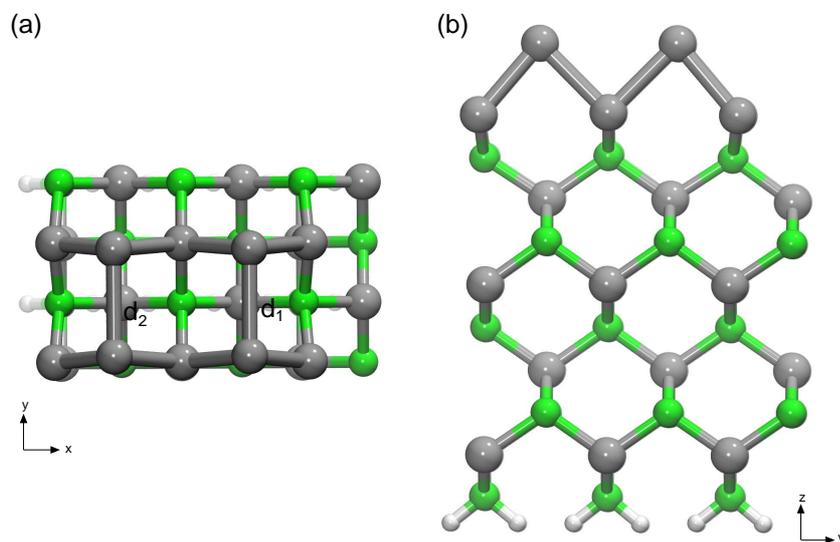


Figura 3.19: Estrutura da superfície β -Si-SiC(001) com terminação em Si na reconstrução com $\Theta_{Si} = 2/3$ com terminação (3x2)-DDRM com as filas de dímeros. Em (a) uma vista superior na direção z em (b) uma vista lateral na direção y.

átomos de Si adsorvidos formam uma fila de dímeros. A distância de ligação dos Si que formam os dímeros (d_1) é de 2,77 Å e novamente Δz é nulo.

No último modelo da reconstrução (3x2) temos um $\Theta_{Si} = 1$. Para o $\Theta_{Si} = 1$

foram adsorvidas duas camadas de átomos de Si na parte superior da superfície, ou seja, teremos um total de seis átomos de Si adsorvidos (em cada célula unitária). Esta superfície é conhecida como (3x2)-TAADM (*two adlayer asymmetric dimer model*) (LU; KRÜGER; POLLMANN, 1999) (veja na figura 3.20).

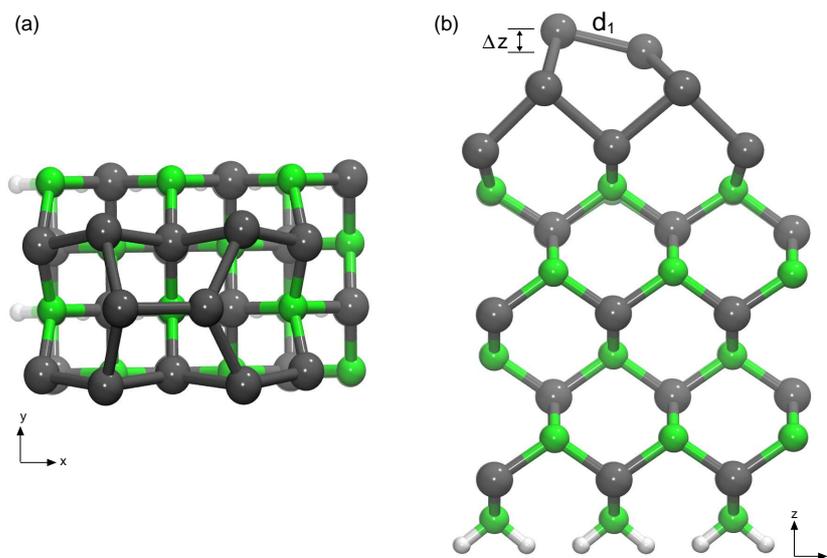


Figura 3.20: Representação da superfície β -Si-SiC(001) com terminação em Si com $\Theta_{Si} = 1$ na reconstrução (3x2)-TAADM. Em (a) uma vista superior na direção z em (b) uma vista lateral na direção y. As esferas verdes representam os átomos de C, as esferas cinzas os átomos de Si e as esferas brancas os átomos de H.

A reconstrução estável (3x2)-TAADM, que possui um $\Theta_{Si} = 1$, ou seja, a primeira camada adsorvida contém quatro átomos de Si e a segunda camada possui dois átomos de Si adsorvidos. Com a relaxação o dímero de Si se formou na última camada adsorvida. A distância de ligação dos Si que formam o dímero (d_1) é de 2,30 Å. O dímero formado terá um Δz de 0,09 Å.

Para mapear as terminações em Si energeticamente mais estáveis calculamos as energias de formação para cada reconstrução. A energia de formação é calculada através da expressão 3.3, utilizando o potencial químico do Si (μ_{Si}). Como em determinados casos as superfícies são ricas em Si, ou seja, Θ é diferente de zero, haverá um n_{Si} que será diferente de zero. Outra forma de calcular a energia de formação é em relação a variação do potencial químico μ_{Si} . Isso é dado pelo calor de formação

do *bulk* de SiC (ΔH_f) ou seja:

$$\Delta H_f = E_T(\text{SiC}) - \mu_{\text{Si}} - \mu_{\text{C}} \quad (3.4)$$

onde $E_T(\text{SiC})$ é a energia total do *bulk* de SiC, μ_{Si} é o potencial químico do Si e μ_{C} o potencial químico do C. Com a expressão do calor de formação a nova equação para energia de formação passa a ser escrita da forma:

$$E_{\text{form}} = E_T - \left[E_0 + n_{\text{Si}}(\mu_{\text{Si}} - \Delta H_f) \right] \quad (3.5)$$

em que E_T é a energia total da célula unitária usado para simular a β -Si-SiC(001) com terminação em Si e onde há reconstrução da superfície devido a adsorção de átomos de Si (possui Θ diferente de zero). E_0 é a energia total da superfície que possui um Θ igual a zero. Os valores de μ_{Si} e μ_{C} são obtidos da estrutura do diamante para o Si e C (ver Apêndice A).

A tabela 3.3 ilustra os cálculos das energias de formação para a superfície β -SiC(001) com terminação em Si na reconstrução (3x2).

Tabela 3.3: Energia de formação para β -SiC(001) com terminação em Si na reconstrução (3x2). O Θ representa a fração de cobertura de Si em cada terminação, $E_f(\mu_{\text{Si}})$ é energia de formação em relação ao potencial químico μ_{Si} (rico em Si) e $E_f(\mu_{\text{Si}} - \Delta H_f)$ (pobre em Si) é a energia de formação em relação ao calor de formação do SiC. Todos os valores de energia estão em eV.

Terminação	Θ	$E_f(\mu_{\text{Si}})$	$E_f(\mu_{\text{Si}} - \Delta H_f)$
(3x2)-TAADM	1	-4,461	-1,214
(3x2)-SDRM	1/3	-2,152	-1,070
(3x2)-ADRM	1/3	-2,127	-1,045
(3x2)-DDRM	2/3	-1,692	0,473

Através da figura 3.29 podemos perceber que a superfície β -Si-SiC(001) com terminação em Si na reconstrução (3x2) mais estável (para todos os valores de μ_{Si}) é a reconstrução (3x2)-TAADM que apresenta um número maior de cobertura ($\Theta = 1$). Embora, esta seja a mais estável, as outras reconstruções apresentam baixas ener-

gias (e, mais importante, a E_{form} possui valores negativos), sendo assim, prováveis de serem encontradas experimentalmente.

Para o estudo das propriedades eletrônicas utilizamos as análises das estruturas de banda e densidade de carga para a terminação em Si nas reconstruções (3x2). Na parte (a) da figura 3.21 é mostrado a estrutura de bandas da reconstrução (3x2)-TAADM, que tem o $\Theta = 1$ e é a reconstrução mais estável, observa-se um sistema semiconductor com um *gap* em torno de 1,0 eV. A figura 3.21(b) mostra a densidade de carga para o nível c_1 (no ponto Γ), nível este que é um nível proveniente da cobertura de Si. Para o nível v_1 no ponto Γ (parte (c) da figura 3.21) a concentração é maior no dímero de Si da cobertura, mas pode-se observar carga nos C que ligam-se a cobertura.

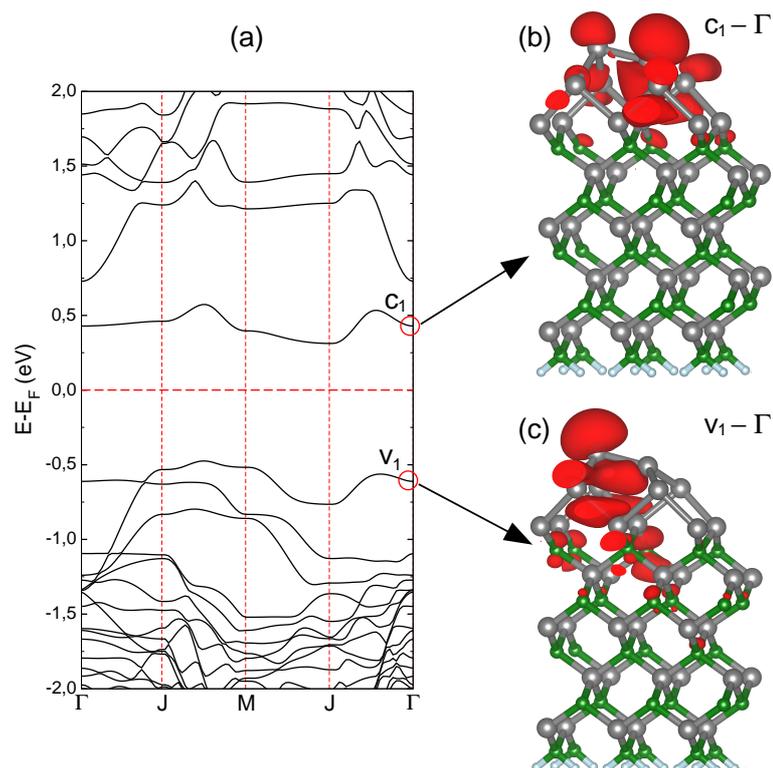


Figura 3.21: Estrutura de bandas e densidade de carga para a superfície β -SiC com terminação em Si e reconstrução (3x2)-TAADM. Em (a) estrutura de bandas em (b) densidade de carga para o primeiro estado vazio c_1 (CBM) no ponto Γ ; e em (c) densidade carga para o último estado ocupado v_1 (VBM) no ponto Γ . A linha tracejada em vermelho representa o nível de Fermi.

Na figura 3.22 é mostrada uma simulação da imagem de STM para a reconstrução (3x2)-TAADM. A simulação de STM varreu uma região de 1,5 eV para os níveis

ocupados e para os níveis vazios. Na STM podemos observar uma maior intensidade (representado na cor vermelha) dos dímeros de Si. Os dímeros são formado pelos Si adsorvidos. Para os níveis ocupados observamos estados ligantes no dímero de Si. Porém para os níveis vazios observamos estados anti-ligantes nos Si que formam o dímero.

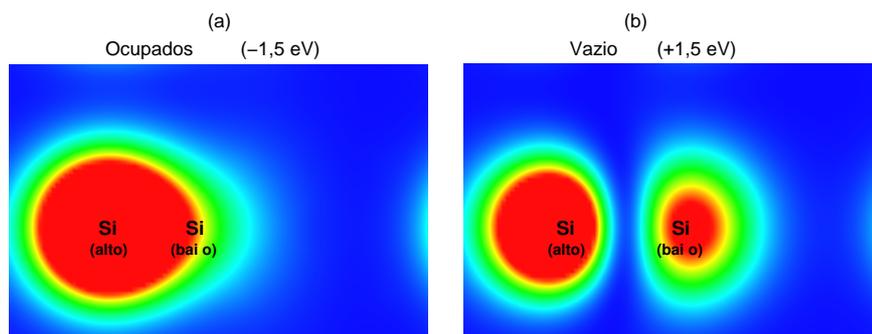


Figura 3.22: Imagem em STM para superfície β -SiC(001) na terminação em Si para a reconstrução (3x2)-TAADM. Em (a) STM para os níveis ocupado e em (b) STM para os níveis vazios.

A reconstrução (3x2)-SDRM ($\Theta = 1/3$) que é menos estável que a c(3x2)-TAADM (em torno de 2,3 eV) igualmente é um semicondutor com um $gap = 1,0$ eV, como pode ser visto na parte (a) da figura 3.23.

A análise do primeiro nível vazio (CBM) c_1 (figura 3.23(b)) mostra que este é proveniente do dímero da cobertura e dos dímeros de Si que estão logo abaixo da cobertura. Para o último nível ocupado (VBM) v_1 a carga está principalmente localizada no dímero de Si da cobertura e com contribuição dos C mais internos (2° e 3° camadas) da superfície.

Para a reconstrução (3x2)-ADRM que novamente apresenta um $\Theta = 1/3$ temos uma superfície semicondutora, porém com um gap menor, de 0,4 eV e localizado no ponto Γ (figura 3.24 (a)). A análise da densidade de carga para o nível c_1 (CBM) (figura 3.24(b)) mostra que a carga não está localizado nos dímeros de Si da cobertura e sim nos Si da primeira camada. Já para o nível v_1 (VBM) há uma contribuição do dímero de Si da cobertura, mas a maior densidade de carga está nos Si da primeira camada.

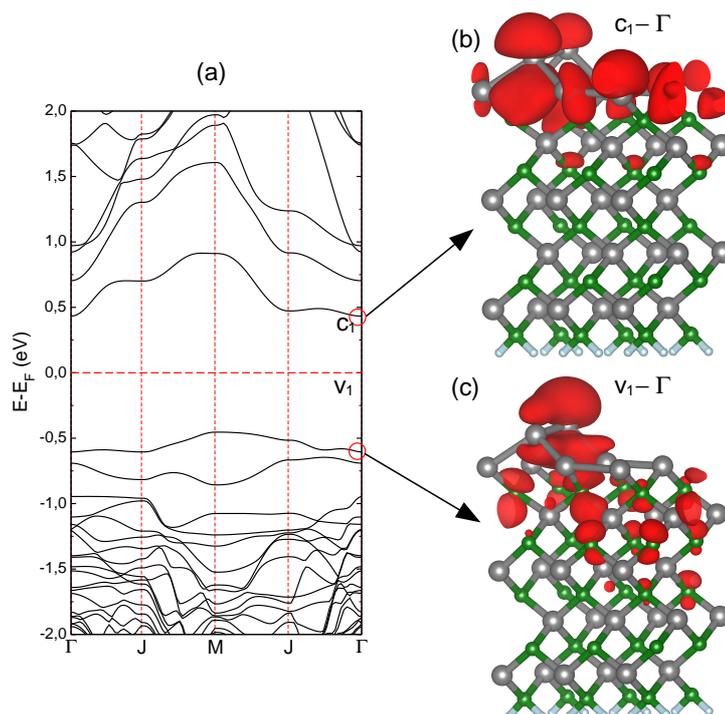


Figura 3.23: Estrutura de bandas (a) e densidade de carga para a sub-reconstrução (3x2)-SDRM. Em (b) densidade de carga para para o nível c_1 (CBM) e em (c) densidade de carga para o nível v_1 (VBM).

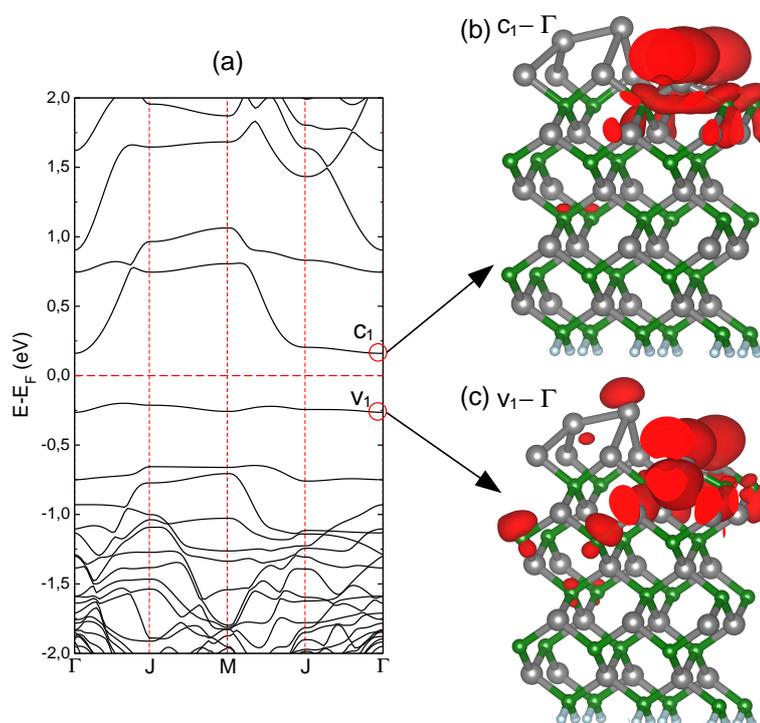


Figura 3.24: (a) Estrutura de bandas para a superfície β -SiC(001) com terminação em Si na reconstrução (3x2)-ADRM. (b) Densidade de carga para o primeiro nível vazio (CBM) c_1 no ponto Γ e em (c) densidade de carga para o último estado ocupado (VBM) v_1 no ponto Γ . A linha tracejada em vermelho representa o nível de Fermi.

As reconstruções (3x2)-DDR são as únicas superfícies terminadas em Si que apresentam um carácter metálico, conforme observa-se nas estruturas de bandas da figura 3.25. Essa metalicidade é observada na reconstrução com formação de dímeros alternados e na reconstrução com uma fila de dímeros.

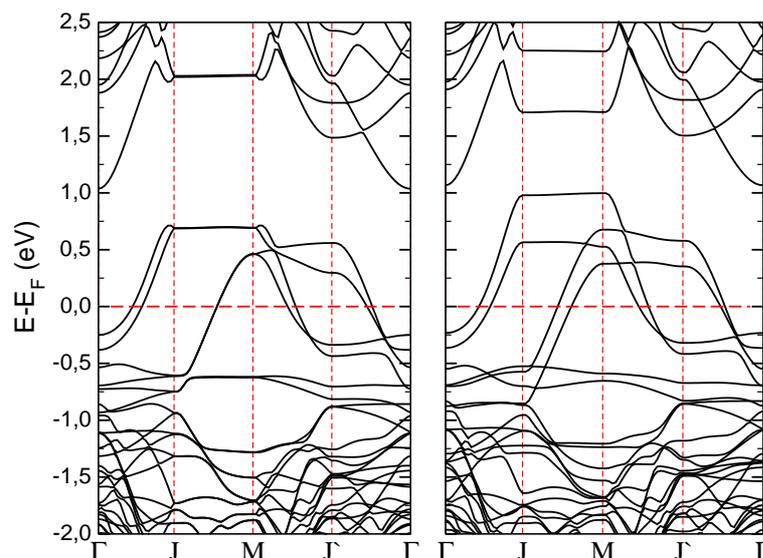


Figura 3.25: Estrutura de bandas para a superfície β -SiC(001) com terminação em Si e reconstrução (3x2)-DDR: Em (a) para a DDR com os dímeros alternados e em (b) com os dímeros em filas.

3.2.2 Reconstrução c(4x2)

Na superfície β -SiC(001) com terminação em Si e reconstrução c(4x2) foram observadas três sub-reconstruções (SOUKIASSIAN et al., 1997; TEJEDA et al., 2007). A primeira reconstrução é a *Alternating up and down dimer model* c(4x2)-AUDDM, mostrado na figura 3.26. Outra sub-reconstrução com o $\Theta_{Si} = 0$ é a c(4x2)-AADM (*Anticorrelated asymmetric dimer model*), neste caso específico os dímeros são assimétricos e anti-correlacionados, como ilustrado na figura 3.27. A subreconstrução com Θ_{Si} diferente de zero (na qual o valor de Θ_{Si} é 1/2) será a c(4x2)-MRADM (*Missing row asymmetric dimer model*), representada na figura 3.28.

As sub-reconstruções c(4x2)-AADM e c(4x2)-AUDDM não possuem adsorção

de Si. Portanto, os dímeros são formados na primeira camada da superfície e irão formar filas contínuas de dímeros de Si.

A sub-reconstrução $c(4 \times 2)$ -AUDDM é a superfície considerada limpa (figura 3.26), não possui adsorção de átomos de Si e os dímeros estão em filas sem variação na direção z ($\Delta z = 0$). Nos dímeros a distância de ligação Si-Si é de 2,72 Å.

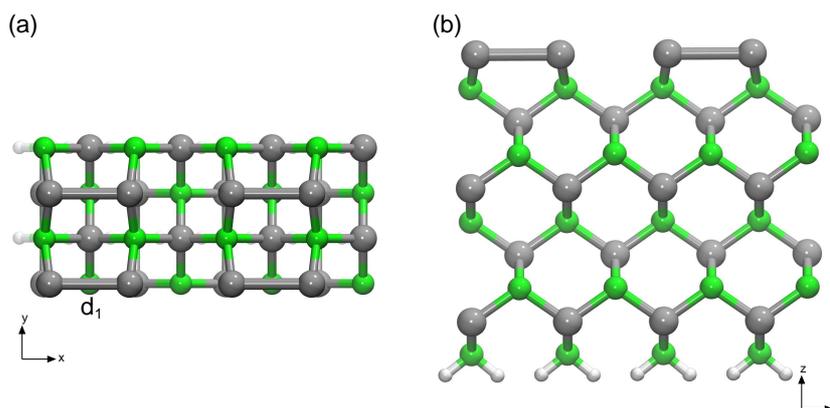


Figura 3.26: Estrutura da superfície β -SiC(001) com terminação em Si na reconstrução $c(4 \times 2)$ -AUDDM. Em (a) uma vista superior e em (b) uma vista lateral na direção y . As esferas verdes representam os átomos de C, as esferas cinzas os átomos de Si e as esferas brancas os átomos de H.

A superfície β -SiC(001) com terminação em Si na reconstrução $c(4 \times 2)$ -AADM está representada na figura 3.27. Neste caso os dímeros estão em filas com uma alternância *up* e *down* nos Si que formam os dímeros (Δz de 0,1 Å). A distância de ligação entre os átomos de Si que formam os dímeros é de 2,50 Å.

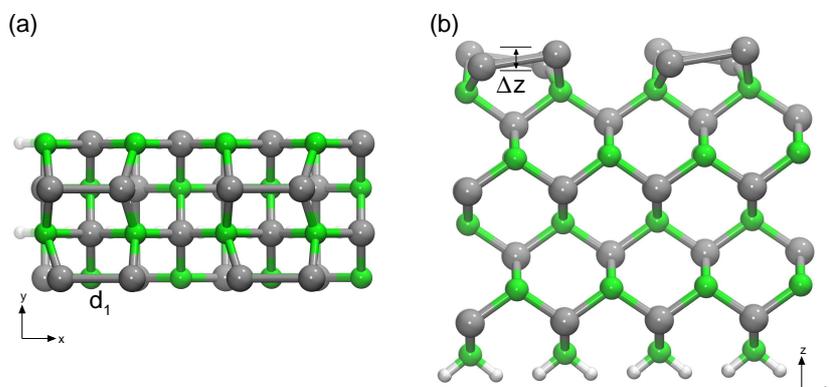


Figura 3.27: Estrutura da superfície β -SiC(001) com terminação em Si e reconstrução $c(4 \times 2)$ -AADM. Em (a) uma vista superior e em (b) uma vista lateral na direção y .