

Para a reconstrução c(4x2)-MRAD (figura 3.28) uma fila contendo quatro átomos de Si é adsorvida ( $\Theta_{Si} = 1/2$ ) e há formação de dímeros de Si de forma alternada. A distância de ligação dos Si adsorvidos que no processo de relaxação formarão os dímeros ( $d_1$ ) é 2,32 Å. Para estes dímeros é observado um  $\Delta z$  de 0,09 Å. Os outros dímeros são formados na primeira camada da superfície e a distância de ligação dos átomos de Si nestes dímeros ( $d_3$  e  $d_4$ ) são de 2,56 Å.

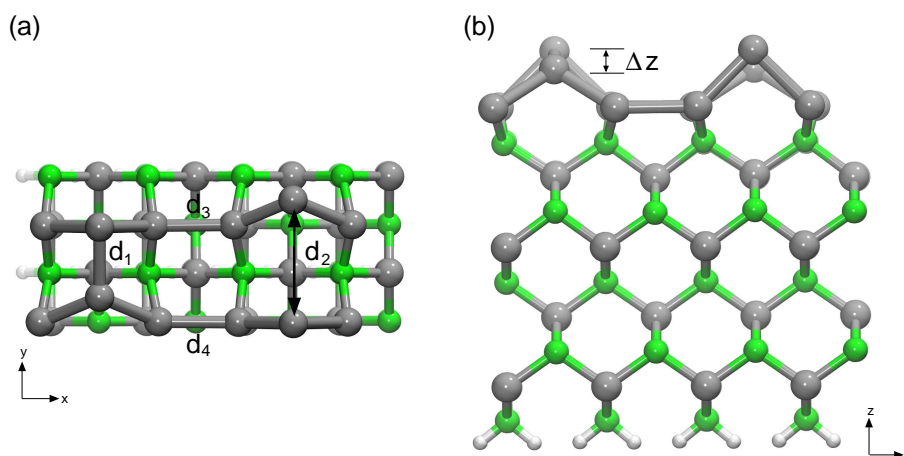


Figura 3.28: Representação da superfície  $\beta$ -SiC(001) com terminação em Si e reconstrução c(4x2)-MRAD com  $\Theta_{Si} = 1/2$ . Em (a) uma vista superior e em (b) uma vista lateral na direção y.

A análise da estabilidade da  $\beta$ -SiC(001) com terminação em Si e reconstrução c(4x2) foi feita através das expressões 3.4 e 3.5. Na tabela 3.4 estão ilustrados os resultados obtidos através dos cálculos das energias de formação para as sub-reconstruções c(4x2).

Tabela 3.4: Energia de formação para a  $\beta$ -SiC(001) com terminação em Si e reconstrução c(4x2).  $\Theta$  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 ( $\mu_{Si}$ ) 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.

Terminação	$\Theta$	$E_f(\mu_{Si})$	$E_f(\mu_{Si} - \Delta H_f)$
c(4x2)-MRAD	1/2	-1,423	0,742
c(4x2)-AADM	0	-0,157	-0.157
c(4X2)-AUDD	0	0	0

Nas reconstruções c(4x2) a mais estável é a sub-reconstrução c(4x2)-MRAD que apresenta uma cobertura  $\Theta_{Si} = 1/2$ . Embora, esta seja a mais estável, quando o sistema for rico em Si, as outras reconstruções apresentam baixas energias de formação e no caso de um sistema rico em C a reconstrução c(4x2)-AADM é a mais estável. Isto significa que a reconstrução mais estável irá depender de como o sistema é crescido (rico em Si ou rico em C). Com isso, devemos considerar que experimentalmente as três sub-reconstruções podem se observadas.

Para uma melhor visualização de como as energias de formação são função do potencial químico de Si ( $\mu_{Si}$ ) foi construído o gráfico representado na figura 3.29. O dois extremos estão separados pelo calor de formação do *bulk* de SiC ( $\Delta H_f$ ). Neste gráfico é usado como referência (zero de energia) a energia da superfície de  $\beta$ -Si-SiC(001) terminada em Si e reconstrução (2x1).

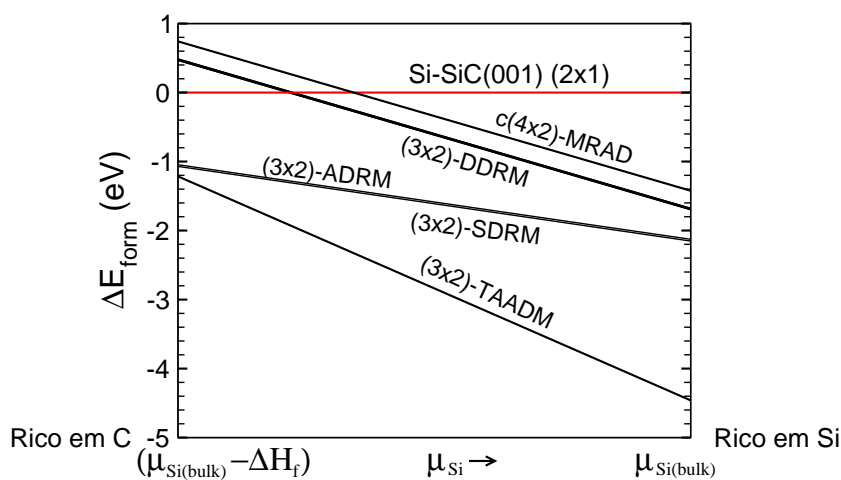


Figura 3.29: Gráfico da Energia de formação em relação a variação do calor de formação e do potencial químico do Si ( $\mu_{Si}$ ).

Nas terminações c(4x2) todas as reconstruções possuem caráter semicondutor (figura 3.30). A reconstrução c(4x2)-AADM (figura 3.30(a)), onde os dímeros possuem variação em z, apresenta um *gap* da ordem de 0,5 eV. A reconstrução c(4x2)-AUDD, parte (b) da figura 3.30, os dímeros estão alinhados em forma de fila e o *gap* é da ordem de 0,2 eV. Por fim a reconstrução c(4x2)-MRAD que é a terminação mais estável possui um *gap* maior, de 1,0 eV (parte (c) da figura 3.31).



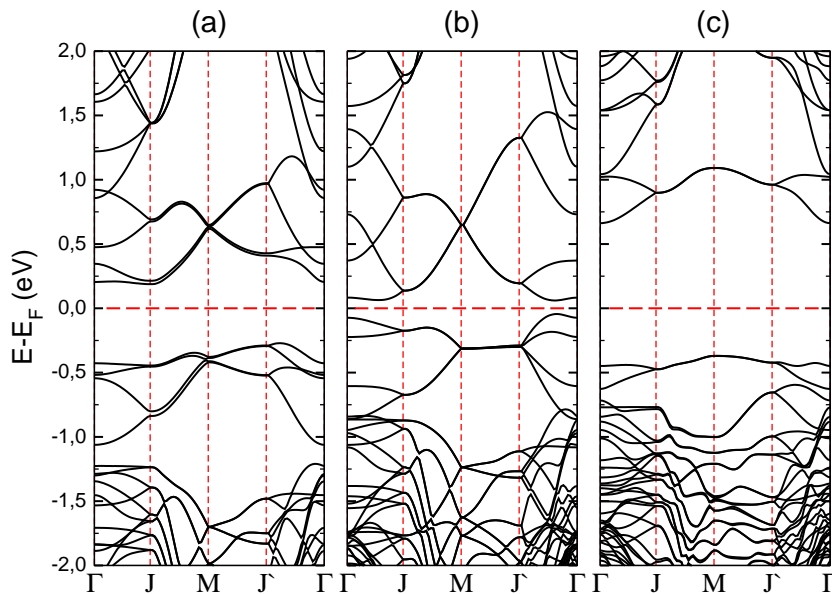


Figura 3.30: Estrutura de bandas para a superfícies  $\beta$ -SiC(001) com terminação em Si e reconstrução c(4x2). Em (a) c(4x2)-AADM em (b) c(4x2)-AUDD e em (c) c(4x2)-MRAD.

Na densidade de carga para a sub-reconstrução c(4x2)-MRAD podemos observar que o último nível ocupado  $v_1$  está distribuído nos dímeros de Si da cobertura. O mesmo ocorre para o primeiro nível vazio  $c_1$  onde a densidade de carga está

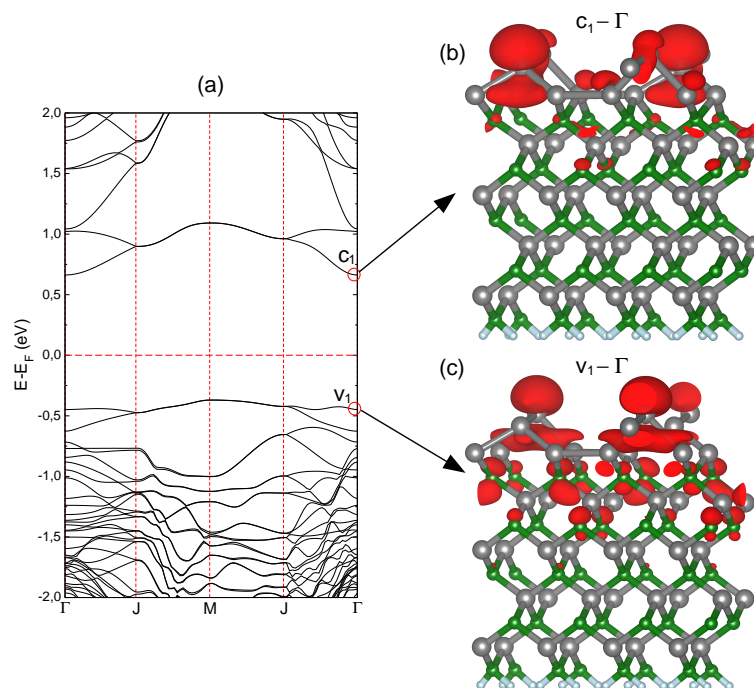


Figura 3.31: (a) Estrutura de bandas para a superfície  $\beta$ -SiC(001) com terminação em Si e reconstrução c(4x2)-MRAD. (b) Densidade de carga para o primeiro nível vazio  $c_1$  no ponto  $\Gamma$  e em (c) densidade de carga para o último nível ocupado  $v_1$  no ponto  $\Gamma$ .

---

quase que totalmente localizada nos dímeros de Si da cobertura.

Estes resultados concordam com cálculos de primeiros princípios (CATELLAN; GALLI, 2002; POLLMANN; KRÜGER, 2004) e resultados experimentais (DERYCKE et al., 1998; TEJEDA et al., 2007) encontrados na literatura. Uma vez caracterizada a superfície  $\beta$ -Si-SiC(001) “limpa” o nosso objetivo passa ser investigar como estas superfícies possam ser funcionalizadas de maneira a ser utilizadas para dispositivos como sensores ou em catálise. Para isso, iremos investigar a adsorção de Fe na superfície  $\beta$ -Si-SiC(001) nas terminações em Si e C. Para a terminação em C será estudado a adsorção de H. Os resultados serão apresentados nos capítulos seguintes.



## 4 ADSORÇÃO DE HIDROGÊNIO

Na classificação de Mendeleev o hidrogênio é o elemento químico mais simples por apresentar um único elétron. Isto faz com que seja de grande interesse na física de superfície como sendo um saturador ideal das ligações pendentes na superfície de um cristal, principalmente para semicondutores onde níveis de superfície na região do gap são indesejáveis. Um grande sucesso tem sido obtido quando o H é usado na decoração de átomos de superfícies, principalmente de superfícies de Si.

O sucesso na passivação da superfície de Si por H incentivou o estudo da interação do H com a superfície de SiC. Contudo, o sucesso foi parcialmente obtido. Para a superfície  $\beta$ -SiC(100)-(3X2) terminada em Si o sucesso foi total, contudo o mesmo não ocorre para a  $\beta$ -SiC(100)-c(4X2) que é totalmente inerte ao H (DERYCKE et al., 2001). Este sucesso/fracasso para a adsorção de H nas duas diferentes reconstruções foi mais tarde explicado em termos de interdímeros versus intradímeros sítios de adsorção (PENG; KRÜGER; POLLMANN, 2007).

WIDSTRAND et al. (2001) encontraram que há uma reversível transição entre as reconstruções c(4x2) e (2x1) para a superfície  $\beta$ -SiC(001) terminada em Si quando da adsorção e dessorção de H. Eles também observaram em experimentos de fotoemissão que H induz a presença de estados eletrônicos ocupados a cerca de 2.4 eV do topo da banda de valência. Com o objetivo de fornecer um suporte teórico a estes resultados experimentais, cálculos de primeiros princípios foram realizados. PENG, YE e WANG (2004) estudaram a hidrogenação da  $\beta$ -SiC(001)-c(4X2) nas sub-reconstruções AUDD e MRAD. Eles observaram que a distância entre os dímeros de Si são reduzidas após a hidrogenação. Na AUDD obtiveram um pico acentuado na DOS em torno de 2.6 eV abaixo do VBM em acordo com os resultados experimentais de WIDSTRAND et al. (2001). Para a MRAD foram observados picos na DOS numa região entorno de 4 eV abaixo do VBM. Isto ocorreu quando dois átomos de hidrogênio eram absorvidos em cada átomo de Si que forma o dímero.

Os resultados deles indicam que para a MRAD os resultados teóricos fecham com os experimentais de WIDSTRAND et al. (2001) quando átomos de Si da superfície estão mono hidrogenados (ligados apenas um H) e em parceria com outros átomos de Si dihidrogenados (ligados a dois H).

Um resultado muito interessante da interação de H com superfícies de SiC é o fato que a adsorção de H pode fazer com que uma superfície de SiC com propriedades semicondutoras possa se transformar em metálica quando ocorre a adsorção de H. Isto foi verificado para a  $\beta$ -SiC(001)-(3X2) rica em Si usando diferentes técnicas experimentais (DERYCKE et al., 2003; WILSON, 2003; BERMUDEZ, 2003). Esta metalização foi explicada por cálculos de primeiros princípios, ou seja, o estado metálico ocorre devido a adsorção de H de forma assimétrica nos dímeros Si-Si localizados na terceira camada atômica a partir da superfície, fazendo com que átomos de Si desta camada apresentem ligações pendentes (não saturadas) (FELICE et al., 2005; CHANG et al., 2005; PENG; KRÜGER; POLLMANN, 2005; MOTA; NASCIMENTO; CASTILHO, 2005). Experimentos de fotoemissão de radiação de sincrotron para os níveis 2p do Si (D'ANGELO et al., 2007) revelaram que a adsorção de H faz com que haja uma transferência de carga entre as três primeiras camadas da superfície devido a formação de ligações pendentes na terceira camada.

A metalização da superfície  $\beta$ -SiC(001)-(3X2) rica em Si despertou o interesse na investigação se outras superfícies de SiC pudessem apresentar metalicidade quando da adsorção de H. Com relação a superfície  $\beta$ -SiC(001) com terminação e C na reconstrução c(2X2), OLIVEIRA, MOTA e CASTILHO (2009) investigaram a adsorção de H através de cálculos de primeiros princípios dentro da DFT, para diferentes modelos tanto com a c(2x2)-SD como a c(2x2)-BD. Eles observaram que para o H adsorvido nos dímeros de C da c(2x2)-SD o comportamento é típico do que ocorre numa superfície passivada (sem a presença de ligações pendentes). Para o caso da adsorção de H ocorrer somente nos dímeros de C da c(2x2)-BD uma redução no valor do gap é observada. Agora quando átomos de H estiverem ligados aos dímeros de Si da subsuperfície um carácter metálico é obtido. Portanto, reve-

---

lando que a adsorção de H pode também induzir uma metalicidade nas superfícies  $\beta$ -SiC(001) com terminada em C na reconstrução  $c(2 \times 2)$ .

Muito recentemente SOUKIASSIAN et al. (2013) relataram a formação de um nanotúnel dentro da superfície  $\beta$ -SiC(001) terminada em Si na reconstrução  $(3 \times 2)$ . Este nanotúnel é gerado pela auto organização da subsuperfície formando espaços vazios de dimensão nanométrica. Os resultados experimentais foram suportados por cálculos de primeiros princípios. Estes cálculos forneceram uma rota exotérmica para a adsorção de H que faz com que os nanotúneis formem-se na superfície  $\beta$ -SiC(001).

A formação de uma estrutura com nanotúnel foi atribuída à adsorção de hidrogênio sobre as superfícies reconstruídas, ou seja, a adsorção de H ativa os átomos de Si na terceira camada. Uma vez que os átomos da superfície estejam passivados o sistema passa de semicondutor para metálico. A origem da metalicidade está na presença de ligações pendentes nos átomos de Si da subsuperfície. Uma cobertura maior por H faz com que as ligações pendentes sejam removidas e o sistema retorne ao estado semicondutor. Foi sugerido que a cavidade na subsuperfície (nanotúnel de cerca de 4,4 Å de diâmetro) é espaço suficiente para a incorporação de outras espécies atômicas ou pequenas moléculas.

Neste trabalho iremos investigar a possibilidade da formação de um nanotúnel na  $\beta$ -SiC(001) terminada em C na reconstrução  $c(2 \times 2)$ -BD-DL. Nossos resultados mostram que isto é possível. Além disso, mostram que o nanotúnel é mais estável na superfície  $\beta$ -SiC com terminação em C do que com terminação em Si. Na sequência do capítulo indicaremos a rota para a formação do nanotúnel, as energias de adsorção dos H e as propriedades eletrônicas nas diferentes etapas de adsorção de H.

Inicialmente os H foram adsorvidos nos dímeros da primeira camada, para isso, vamos ter dois casos possíveis e ambos possuem a adsorção de 4H. No primeiro caso os H foram adsorvidos nos dímeros *bridge* BD ( $C \equiv C$ ) que é denominado de 4H-BD, estes dímeros estão representados na figura 4.1 como  $C_{1a}$  e  $C_{1b}$ . A esta-

bilidade do 4H-BD é calculada através das expressões 4.1 e 4.2.

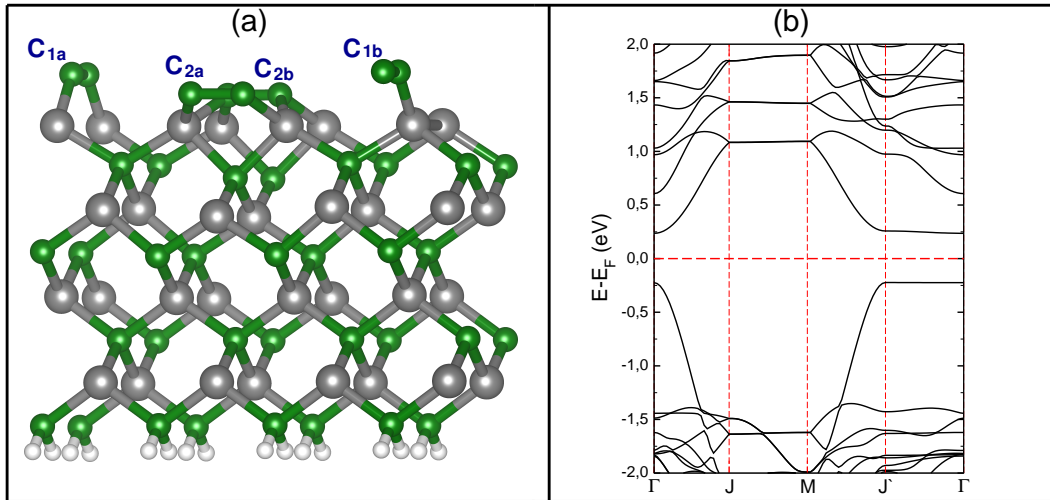


Figura 4.1: Modelo da superfície  $\beta$ -SiC-(001) com terminação em C na reconstrução c(4x2)-BD-DL. (a) Na figura está representado os átomos de C que foram passivados com H.  $C_{1a}$ ,  $C_{1b}$ , são os C dos dímeros C=C (BD) e  $C_{2a}$  e  $C_{2b}$  são os da DL (C=C), ambos estão na primeira camada. (b) Estrutura de bandas para a reconstrução c(4x2)-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.

$$E_{form}/A = E[C - SiC + nH] - E[C - SiC] - n \mu_H. \quad (4.1)$$

$$E_{ads}/H = E[C - SiC + nH] - E[C - SiC] - n \mu_H. \quad (4.2)$$

A equação 4.1 é a energia de formação e a equação 4.2 é a energia de adsorção. Em ambas as equações temos os termos  $E[C - SiC + nH]$  sendo esta a energia total da superfície com H,  $E[C - SiC]$  a energia total para a superfície pristina  $\beta$ -SiC(001) na reconstrução c(4x2)-BD-DL. O  $\mu_H$  é o potencial químico do H. Neste caso o valor do  $\mu_H$  é a energia total para um átomo isolado de H ( $E(H)$ ). A energia de formação é calculada em relação a área da superfície, ou seja,  $E_{form}/A$ . No entanto, a energia de adsorção é calculada em relação ao número de átomos de H adsorvido por célula ( $E_{ads}/H$ ).

Após a adsorção de H e otimização da geometria, analisamos as distâncias de ligações para o caso 4H-BD. Na figura 4.2, temos as ligações H-C-C-H, onde H-C ficou em 1,10 Å. A distância de ligação entre os C que formam os dímeros teve um aumento de 0,12 Å, passando de 1,24 Å para 1,36 Å quando passivada com H. Esta

nova distância de ligação é equivalente à distância de ligação entre os C no grafite e/ou grafeno.

Na análise da estabilidade a energia de formação é de  $E_{form} = -1,67$  eV/A e a energia de adsorção é  $E_{ads} = -3,53$  eV/H. Portanto, nas energias  $E_{form}$  e  $E_{ads}$  são observados valores baixos, assim, apresentando uma estável e possível saturação dos dímeros de C da BD, como já foi visto na literatura (OLIVEIRA; MOTA; CASTILHO, 2009).

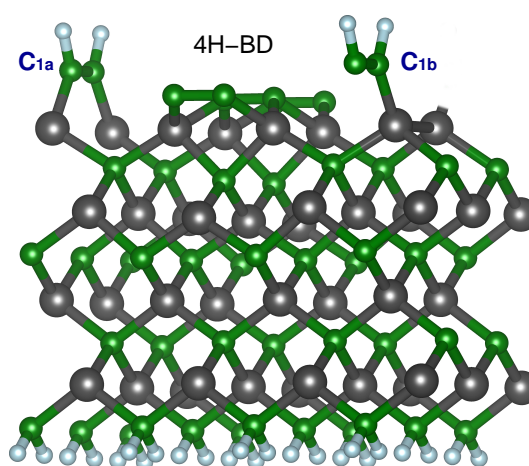


Figura 4.2: Superfície  $\beta$ -SiC-(001) com terminação em C na reconstrução c(4x2)-BD-DL com saturação de 4H (4H-BD).

Na estrutura de bandas da 4H-BD (figura 4.3) não é observada alterações relevantes em relação ao sistema pristina, parte (b) da figura 4.1. A região do *gap* não apresenta níveis de defeito e não há mudança na  $E_{gap}$ , permanecendo o mesmo valor como no sistema pristina ( $E_{gap} = 0,5$  eV).

O segundo caso da adsorção de H é a passivação na linha de dímeros (DL) com ligação C=C (4H-DL), representado na figura 4.4. Neste caso as distâncias de ligações dos C da superfície que são passivados com H vão ser alteradas. Os H fazem a ligação H-C-C-H com distância de ligação H-C de 1,10 Å, que é a mesma da passivação 4H-BD. Para os dímeros C-C a distância de ligação passa de 1,39 Å para 1,63 Å. Esta distância de ligação possui valor muito próximo à distância de ligação entre os C do diamante.

A estabilidade para 4H-DL apresenta uma  $E_{form} = -1,86$  eV/A e a  $E_{ads} =$



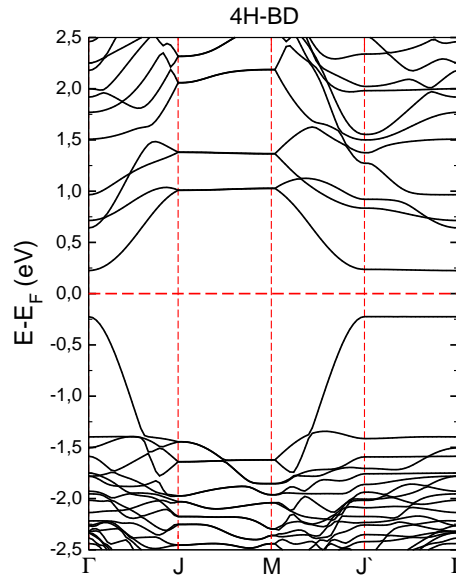


Figura 4.3: Estrutura de bandas da superfície  $\beta$ -SiC-(001) com terminação em C no modelo  $c(4 \times 2)$ -BD-DL com 4H (4H-BD).

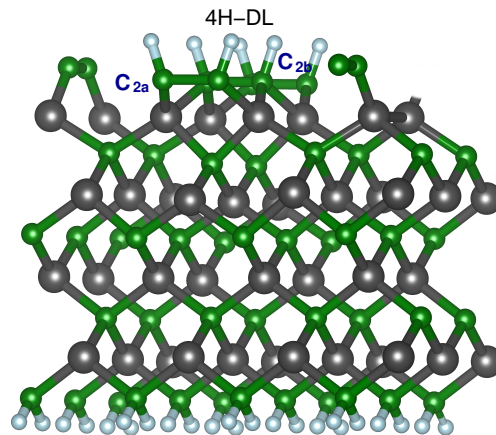


Figura 4.4: Estrutura da superfície  $\beta$ -SiC-(001) com terminação em C na reconstrução  $c(4 \times 2)$ -BD-DL com saturação de 4H na linha de dímeros (4H-DL).

$-3,73$  eV/H. Comparando as duas passivação com 4H, temos que a 4H-DL é aproximadamente  $0,4$  eV mais estável que a 4H-BD. Isto mostra que a DL, que apresentava ligação C=C, interage mais fortemente com os átomos de H.

A análise das propriedades eletrônicas e feita através da estrutura de bandas e da densidade de carga local. Na figura 4.5 (a) é observado um aumento da energia de *gap* em relação ao sistema pristina (figura 4.1). A energia de *gap* da 4H-DL é de  $1,14$  eV, assim, um aumento de  $0,64$  eV em relação à superfície limpa. Este aumento da energia de *gap* é relacionado ao cancelamento do nível característico

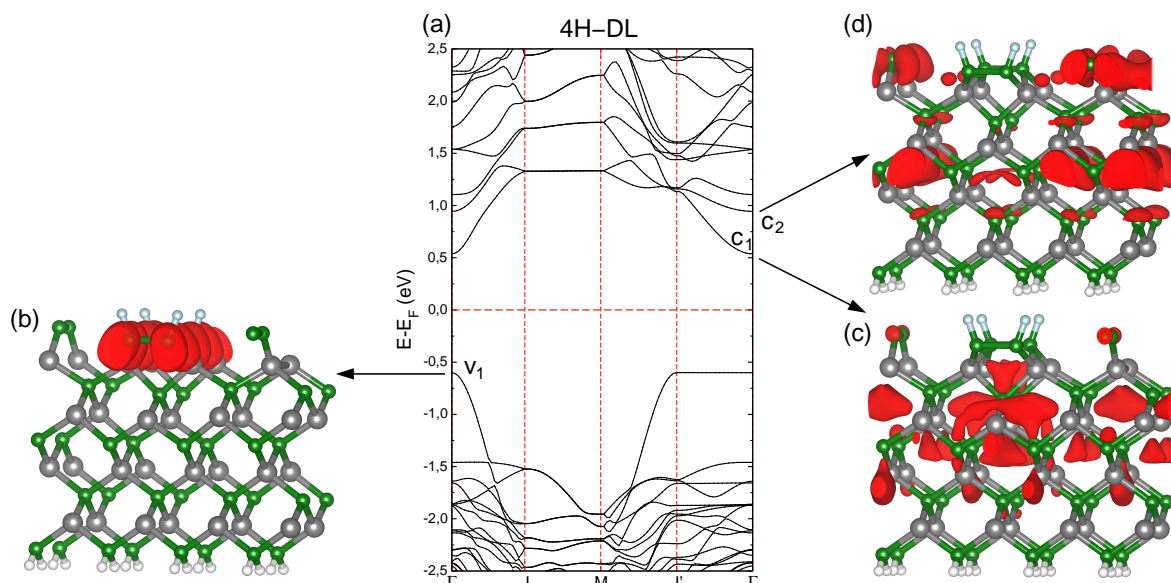


Figura 4.5: Em (a) estrutura de bandas da superfície  $\beta$ -SiC-(001) com terminação em C na reconstrução  $c(4 \times 2)$ -BD-DL com hidrogenação 4H na DL. Densidade de carga localizada no ponto  $\Gamma$  para (b) nível  $v_1$ , (c) nível  $c_1$  e em (d) nível  $c_2$ . A densidade de carga e representada na cor vermelha.

das ligações pendentes dos dímeros de C da DL que formam o fundo da banda de condução do sistema pristina. Na figura 4.5 (b) está representada a densidade de carga para o nível  $v_1$  no ponto  $\Gamma$ . O nível  $v_1$  está localizado na região da DL. O nível  $c_1$  (figura 4.5(c)), ao contrário, está espalhado pela superfície sendo, assim, um nível das região de *bulk*. O nível  $c_2$  (figura 4.5(d)) está mais localizado nos C que formam os dímeros BD (que não estão passivados com H), e apresenta contribuições da região de *bulk*.

Com a hidrogenação inicial e parcial da superfície partimos agora para uma hidrogenação mais abrangente da superfície, conforme esta ilustrado na figura 4.6. Temos a passivação 8H, para este caso a primeira camada é totalmente coberta (saturado os dímeros  $C \equiv C$  e  $C = C$  da primeira camada - 1ML).

Com relação a parte energética temos uma  $E_{form} = -3,52$  eV/A e a  $E_{ads} = -3,52$  eV/H, assim, pela  $E_{form}$  temos uma maior estabilidade em relação aos casos 4H. As distâncias de ligação permanecem a mesmas que os casos 4H, H-C de 1,10 Å e C-C (DL) de 1,63 Å e C-C (BD) de 1,36 Å.

Na estrutura de bandas da 8H (figura 4.7(a)) temos um *gap* de energia de 1,18 eV. Em comparação com a superfície pristina tem um aumento de 0,68 Å. Agora se

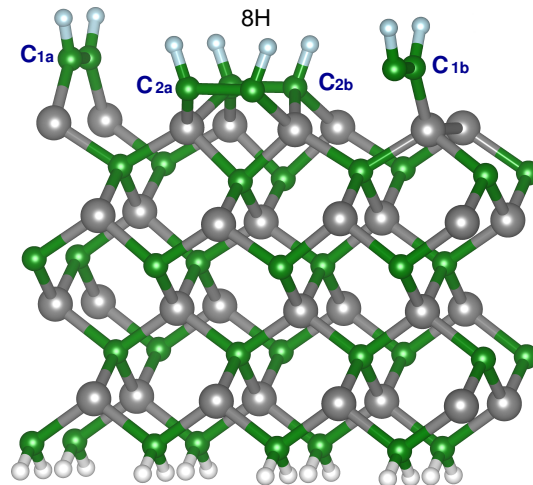


Figura 4.6: Representação da superfície  $\beta$ -SiC-(001) com terminação em C na reconstrução c(4x2)-BD-DL e saturado com oito H (8H).

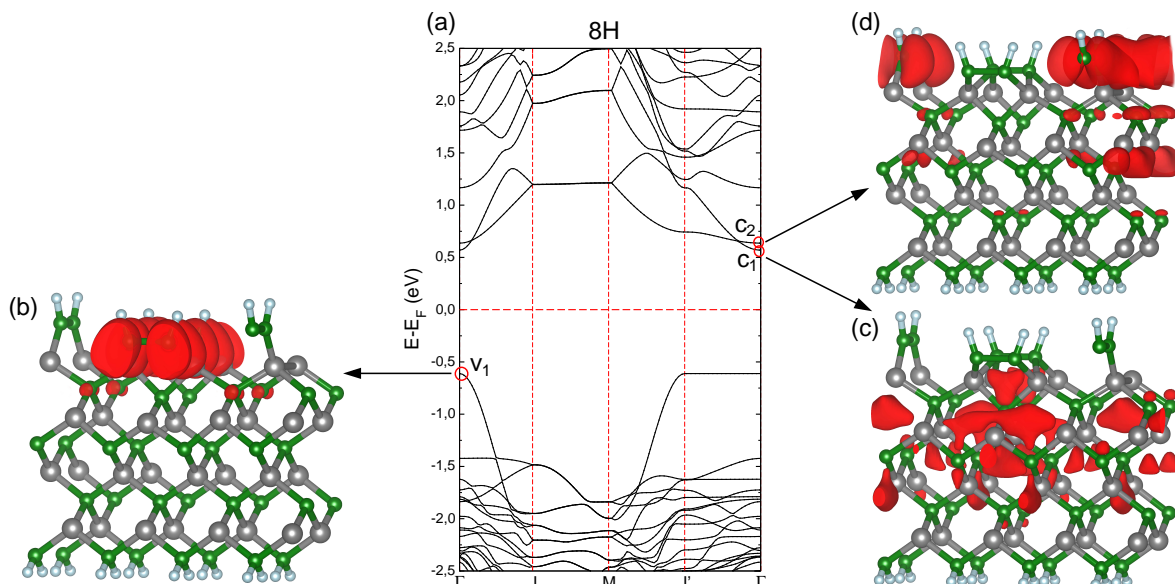


Figura 4.7: Estrutura de bandas da superfície  $\beta$ -SiC-(001) com terminação em C na reconstrução c(4x2)-BD-DL com hidrogenação 8H em (a). Densidade de carga localizada no ponto  $\Gamma$  para (b) nível  $v_1$ , (c) nível  $c_1$  e (d) nível  $c_2$ .

comparado com a hidrogenação 4H-DL o aumento é de 0,04 eV, notamos que 8H mostra pouca alteração na estrutura de bandas em relação a 4H-DL. A localização dos níveis de energia que formam o *gap* também estão representados na figura 4.7. Como podemos notar o nível  $v_1$  no ponto  $\Gamma$  (parte (b) da figura 4.7) é localizado nos dímeros de C da DL hidrogenada. O nível  $c_1$  (figura 4.7(c)) está distribuído no corpo da superfície (parte mais interna) que possui características de *bulk*, já o nível  $c_2$  (parte (d) da figura 4.7) está mais localizado nos dímeros de C BD.

Como citado no início do capítulo, recentemente SOUKIASSIAN et al. (2013) relataram a formação de nanotúnel na superfície  $\beta$ -SiC(001) com terminação em Si na reconstrução (3x2). Os nanotúneis são induzidos pela hidrogenação da superfície. Os cálculos de SOUKIASSIAN et al. (2013) sugerem uma sequência de hidrogenação. Inicialmente com 2H nos dímeros da última camada de Si adsorvido, depois passa com a hidrogenação da segunda camada com 6H e, assim, sucessivamente, ou seja, terá a adsorção de 8H e finalmente com 10H, quando irá aparecer o nanotúnel. As energias de adsorção ( $E_{ads}$ ) seguem a sequência de passivação de H: -3,23  $\rightarrow$  -1,50  $\rightarrow$  -2,37  $\rightarrow$  -2,76 eV/H com uma energia média de  $\bar{E}_{ads} = -2,27$  eV/H.

Em nosso estudo apresentamos átomos de H que também induzem a formação de nanotúnel na superfície  $\beta$ -SiC(001) com terminação em C e na reconstrução c(4x2)-BD-DL. A sequência de hidrogenação inicia em 4H-DL ( $C_{2a}$  e  $C_{2b}$ ), 8H ( $C_{1a}$ ,  $C_{2b}$  e  $C_{2a}$ ,  $C_{2b}$ ) (que foram analisadas nos parágrafos anteriores). A próxima sequência de adsorção de H, já apresenta H nos átomos de Si da segunda camada 12H ( $Si_{2a}$  e  $Si_{2b}$ ) em seguida ocorre a hidrogenação nos átomos de C da terceira camada 14H e 16H ( $C_{3a}$  e  $C_{3b}$ ). Este roteiro está representado na figura 4.8 e a sequência de hidrogenação para a formação do nanotúnel é mostrada na figura 4.9.

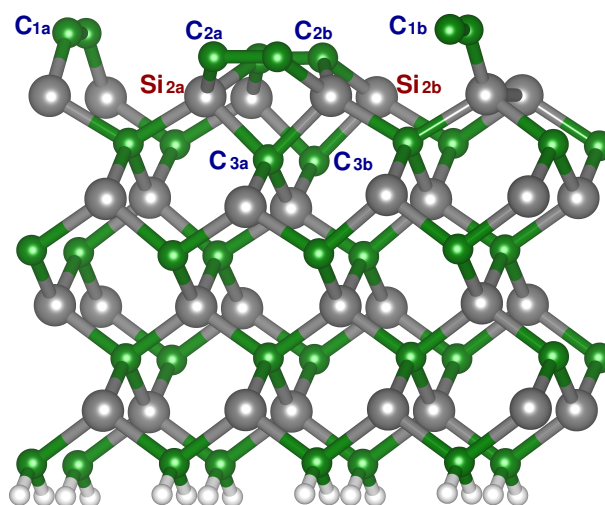


Figura 4.8: Representação da estrutura  $\beta$ -SiC-(001)-c(4x2)-BD-DR com as posições da passivação.  $C_{1a}$  e  $C_{1b}$  representam os dímeros  $C\equiv C$ , os  $C_{2a}$  e  $C_{2b}$  os dímeros  $C=C$  os  $Si_{2a}$  e  $Si_{2b}$  são os átomos de Si na segunda camada e  $C_{3a}$  e  $C_{3a}$  são os átomos de C da terceira camada.

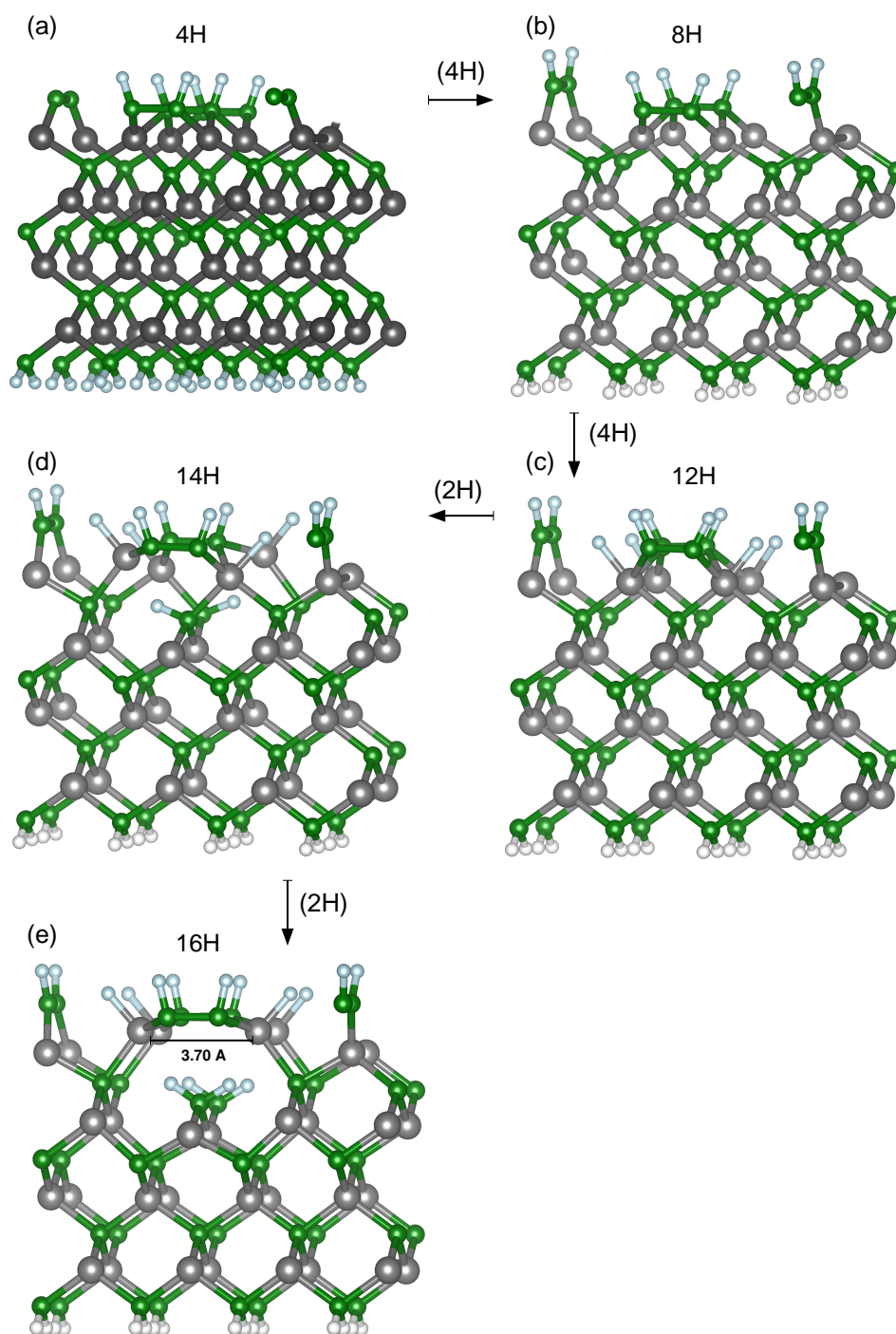


Figura 4.9: Sequência de hidrogenação na superfície  $\beta$ -SiC-(001) com terminação em C no modelo c(4x2)-BD-DR. Em (a) com 4H, em (b) com 8H, em (c) com 12H, em (d) com 14H e em (e) com 16 H (nanotúnel). Em parentese ( $n$ H) representa o números de H adsorvidos.

Na hidrogenação com 12H, o H é adsorvido nos dímeros da superfície (já relatado anteriormente) e também nos Si da segunda camada que irão possuir ligações com H (Si-H), figura 4.10. A distância de ligação Si-H é de 1,58 Å, já as ligações dos  $\text{Si}_{2a(2b)}$  com  $\text{C}_{2a(2b)}$  (dímeros de C correspondentes à DL) são de 2,15 Å, apre-



sentando um aumento de 0,26 Å em relação a superfície pristina. A parte energética fornece  $E_{form} = -3,85$  eV/Å e a  $E_{ads} = -2,57$  eV/H. Isto significa que a superfície fica mais estável em relação a hidrogenação somente da primeira camada (4H e 8H), pois a  $E_{form}$  é menor.

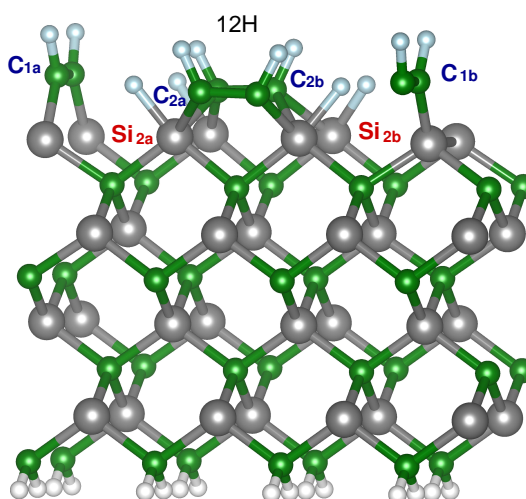


Figura 4.10: Representação da superfície  $\beta$ -SiC-(001) com terminação em C no modelo  $c(4 \times 2)$ -BD-DL com 12H. Os  $Si_{2a}$  e  $Si_{2b}$  são os átomos de Si da segunda camada que são hidrogenados.

Com a formação das ligação Si-H na 12H a característica semicondutora é mantida, com uma energia de *gap* de 0,90 eV, ver na figura 4.11(a). Esse *gap* é indireto, com o topo da BV no ponto  $\Gamma$  e o fundo da BC ao longo do caminho  $\Gamma - J$ . Contudo, observa-se dois estados vazios ( $c_1$  e  $c_2$ ) com energia de dispersão de aproximadamente 0,5 eV localizado em torno de 1,2 eV acima do último nível da banda de valência e que não estão presentes no 8H.

O cálculo da densidade de carga para os estados vazios  $c_1$  e  $c_2$ , (figura 4.11(b) e (c)), mostra que  $c_1$  está concentrado nos H das ligações  $Si_{2a}-H$  e  $Si_{2b}-H$  e  $c_2$  possui uma contribuição da linha de dímeros (DL) de C ligados ao H. No caso dos níveis ocupados, para o nível  $v_1$  observamos a localização maior da carga na região da DL e nas ligações  $Si_{2a}-H$  e  $Si_{2b}-H$  (figura 4.11(d)). O nível  $v_2$ , parte (e) da figura 4.11, está bem distribuído nas camadas internas que possui características de *bulk* (cristal).

Na reconstrução 14H (figura 4.12) ocorrem as ligações  $H-C_{3a}$  e  $H-C_{3b}$  com

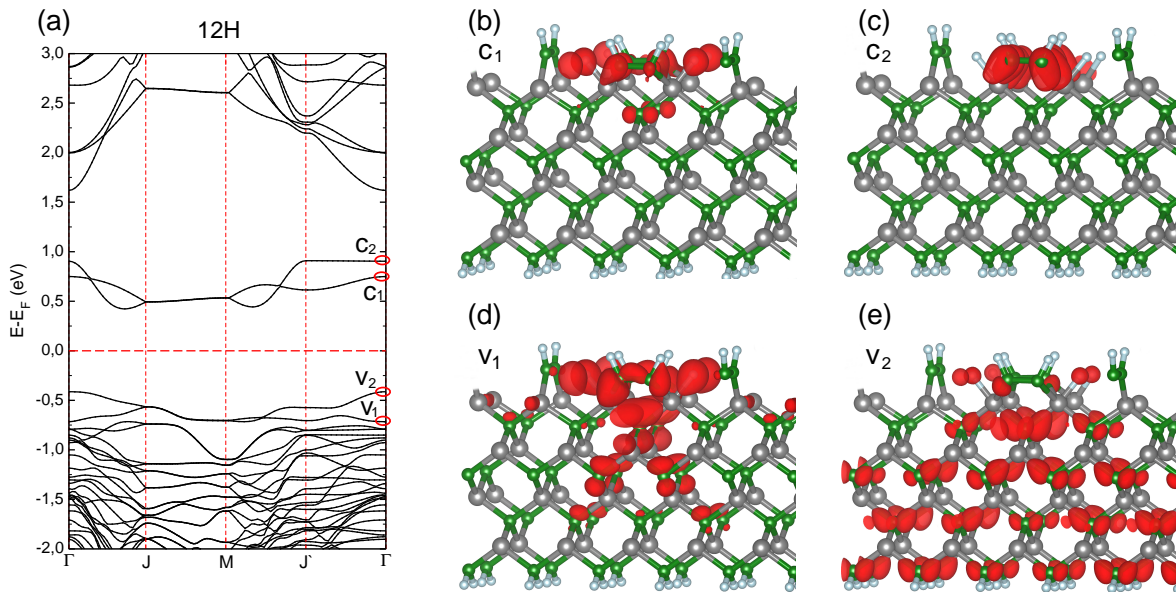


Figura 4.11: Estrutura de bandas e densidade de carga no ponto  $\Gamma$  para SiC-(001)-c(4x2)-BD-DR com 12H. Em (a) estrutura de bandas da 12H, em (b) primeiro nível vazio  $c_1$ , (c) o segundo nível vazio  $c_2$  e em (d) penúltimo nível ocupado  $v_1$  e em (e) o último nível ocupado  $v_2$ . A densidade de carga é representada em vermelho.

distância de ligação  $H - C$  de 1,10 Å. Estas ligações  $H-C_{3a(3b)}$  irão fazer com que a ligação  $C_{3a}-Si_{2a}$  seja rompida, ou seja, os átomos de  $C_{3a}$  e  $Si_{2a}$  ficam a uma distância de 2,81 Å que é cerca de 67 % maior que a ligação entre eles antes da adsorção de H, que era de 1,89 Å. Neste caso já observa-se a formação de um nanotúnel (figura 4.12)

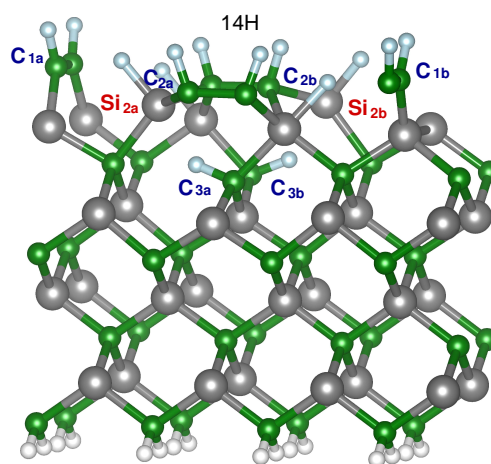


Figura 4.12: Representação da superfície  $\beta$ -SiC-(001) com terminação em C no modelo c(4x2)-BD-DL com 14H.  $C_{3a}$  e  $C_{3b}$  são os átomos de C da terceira camada.

Com a parcial hidrogenação da DL de C dentro do nanotúnel (14H) são encontrados estados de spin polarizados e parcialmente ocupados na estrutura de bandas, como mostrado na parte (a) da figura 4.13. Neste caso o sistema torna-se metálico, ou seja, o nível de Fermi cruza estes estados de spin polarizado. O nível  $v_1$  que é cortado pelo nível de Fermi tem uma contribuição na região DL dos C e dos  $Si_{2a}$  e  $Si_{2b}-H$  (parte (b) da figura 4.13). Para os estados de *spin down* a carga está localizada nos dímeros de C BD ( $H-C-C-H$ ) e nos  $Si_{2a}$  e  $Si_{2b}$  ligados aos H para o nível  $c_1$ , parte (c) da figura 4.13. E no nível  $c_2$  a carga está localizada na região abaixo do dímero de C DL (4.13(d)), ou seja, para este nível a contribuição é da região de *bulk* da superfície.

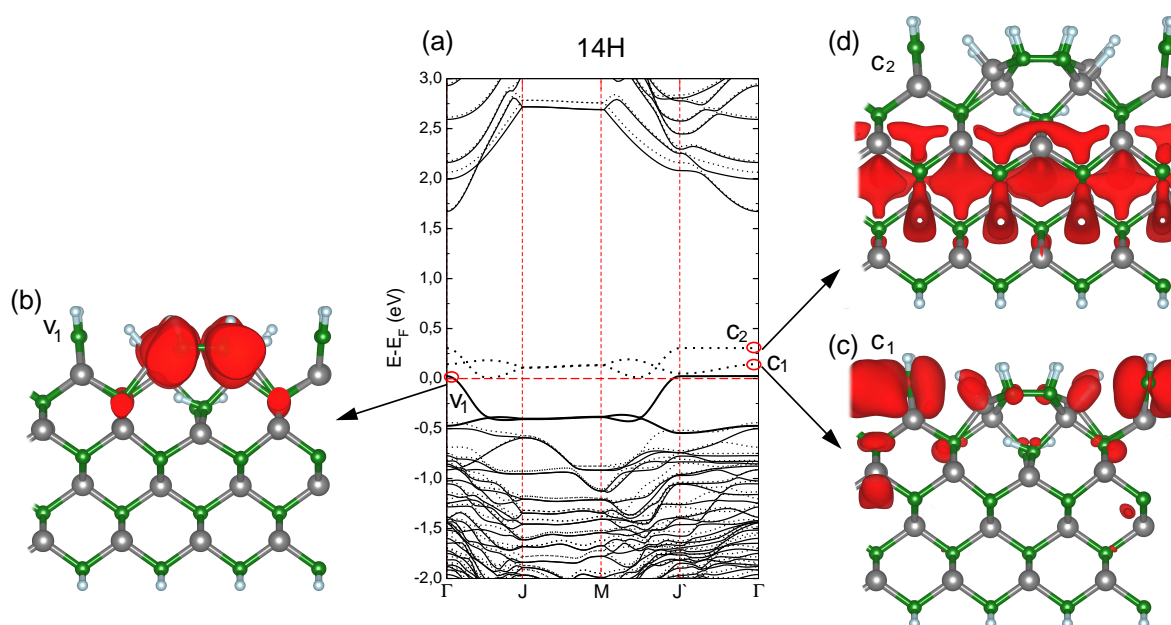


Figura 4.13: Estrutura de bandas e densidade de carga para a superfície  $\beta$ -SiC-(001) com terminação em C no modelo  $c(4 \times 2)$ -BD-DL com 14H. Em (a) estrutura de bandas, em (b) representada o nível  $v_1$ , em (c) o primeiro nível vazio  $c_1$  e em (d) segundo nível vazio  $c_2$ . A densidade de carga é representada pela nuvem em vermelho.

Finalmente temos a formação de um nanotúnel, isto ocorre com a hidrogenação total da superfície, ou seja, 16H adsorvidos por célula. Na 16H as três primeiras camadas da reconstrução  $c(4 \times 2)$ -BD-DL estão passivadas com H. Com a hidrogenação da terceira camada, átomos de H são adsorvidos nos átomos  $C_{3a}$  e  $C_{3b}$ . Neste caso é observado a formação do nanotúnel (figura 4.14) de forma similar ao que foi



observado por SOUKIASSIAN et al. (2013). Na formação do nanotúnel os átomos  $C_{3a}$  e  $C_{3b}$  estão ligados a dois H com uma distância de ligação  $C - H$  de 1,09 Å. O nanotúnel é formado com o rompimento das ligações dos átomos de  $C_{3a(3b)}$  com os átomos de  $Si_{2a(2b)}$ , ficando estes átomos a uma distância de 3,70 Å, sendo que quando estavam ligados (antes da hidrogenação) a distância de ligação era de 1,89 Å. O cálculo da energia de formação para a 16H, mostra que esta reconstrução é a mais estável, com  $E_{form} = -5,21$  eV/A. Já a energia de adsorção apresenta um valor de  $E_{ads} = -2,60$  eV/A que também é maior. Pela análise das energias pode-se observar a estabilidade da formação do nanotúnel na estrutura 16H.

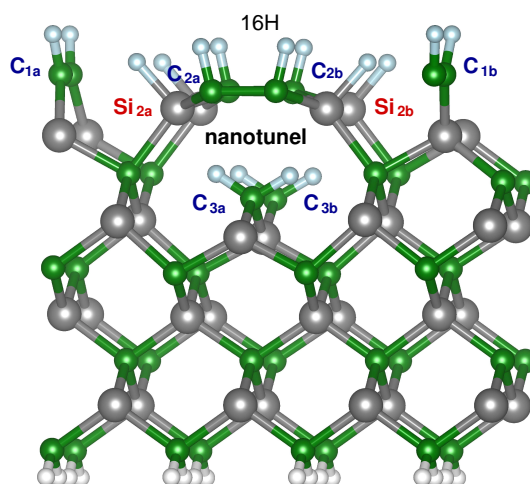


Figura 4.14: Representação da superfície  $\beta$ -SiC-(001) com terminação em C no modelo  $c(4 \times 2)$ -BD-DL com 16H.  $C_{3a}$  e  $C_{3b}$  são os átomos de C da terceira camada que irão adsorver os H.

No nanotúnel da 16H, ao contrário da 14H, o sistema retorna para semicondutor com uma energia de *gap* de 1,84 eV localizado no ponto  $\Gamma$ , parte (a) da figura 4.15. A densidade de carga mostra que o nível ocupado  $v_1$  (figura 4.15(b)) está mais concentrado nos dímeros de C da DL e, em pequena quantidade, nos C da terceira camada que estão dentro do nanotúnel. Em comparação com a superfície pristina, temos que o nível  $v_1$  permanece similar e é característico de estados ligantes dos dímeros de C da DL. Para os níveis vazios  $c_1$  e  $c_2$ , pode-se observar que o nível  $c_1$  (figura 4.15(c)) está distribuído na parte interna da superfície com uma concentração maior na região do nanotúnel. Já o  $c_2$  (parte (d) da figura 4.15) está em maior desta-

que nos dímeros de C da BD. Assim, os níveis  $c_1$  e  $c_e$  apresentam características de estados não ligantes.

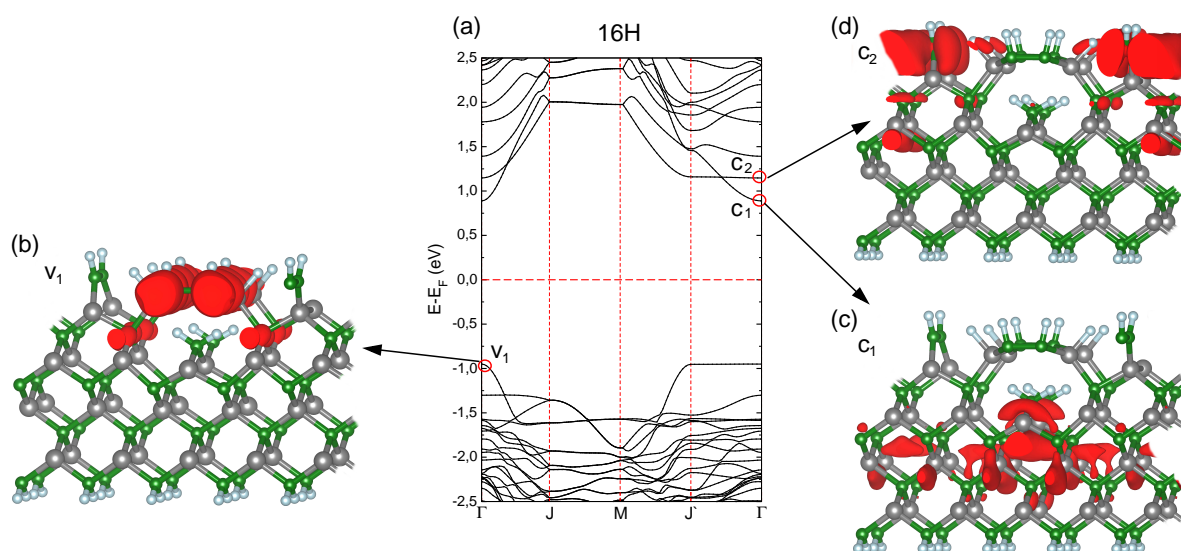


Figura 4.15: Estrutura de bandas e densidade de carga para  $\beta$ -SiC-(001)-c(4x2)-BD-DL com 16H. Em (a) estrutura de bandas, em (b) está representada a densidade de carga para o nível  $v_1$ , em (c) para o primeiro nível vazio  $c_1$  e em (d) para segundo nível vazio  $c_2$ .

Da investigação feita para a possível formação do nanotúnel na superfície  $\beta$ -SiC(001) devido a hidrogenação, podemos concluir que a formação de um nanotúnel na terminação em C é mais provável que na terminação em Si. Isto está fundamentado no fato que a energia de adsorção para a hidrogenação é menor (mais estável) na terminação em C. Obtivemos uma energia média de adsorção de 3,10 eV/H na terminação em C, enquanto que para a terminada em Si nossos cálculos (realizados com o objetivo de reproduzir os cálculos de SOUKIASSIAN et al. (2013)) forneceram uma energia média de adsorção de 2,34 eV/H. Isto está de acordo com o fato que nanoestruturas ocas, como nanotúneis e nanocluster são mais estáveis em sistemas a base de carbono que em sistemas a base de silício.