

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

**SISTEMAS BIDIMENSIONAIS FORMADOS POR SILÍCIO
E GERMÂNIO: UM ESTUDO DE PRIMEIROS
PRINCÍPIOS**

TESE DE DOUTORADO

Caroline Jaskulski Rupp

Santa Maria, RS, Brasil

2015

PPGFiS/UFSM,RS,

RUPP, Caroline Rupp

Doutor

2015

SISTEMAS BIDIMENSIONAIS FORMADOS POR SILÍCIO E GERMÂNIO: UM ESTUDO DE PRIMEIROS PRINCÍPIOS

Caroline Jaskulski Rupp

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

Orientador: Prof. Rogério José Baierle

Santa Maria, RS, Brasil

2015

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

Jaskulski Rupp, Caroline
Sistemas Bidimensionais formados por Silício e
Germânio: um estudo de primeiros princípios / Caroline
Jaskulski Rupp.-2015.
200 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, 2015

1. Teoria do Funcional da Densidade 2. Silicano 3.
Germanano 4. Fotocatálise 5. Dopagem I. José Baierle,
Rogério II. Título.

©2015

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

Endereço eletrônico: caroljrupp@gmail.com

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

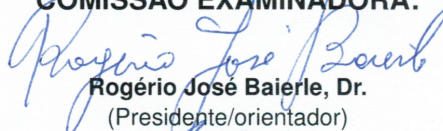
A Comissão Examinadora, abaixo assinada,
aprova a Tese de Doutorado

**SISTEMAS BIDIMENSIONAIS FORMADOS POR SILÍCIO E
GERMÂNIO: UM ESTUDO DE PRIMEIROS PRINCÍPIOS**

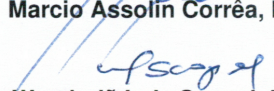
elaborada por
Caroline Jaskulski Rupp

como requisito parcial para obtenção do grau de
Doutora em Física

COMISSÃO EXAMINADORA:


Rogério José Baieler, Dr.
(Presidente/orientador)


Marcio Assolin Corrêa, Dr. (UFRN)


Wanderlâ Luis Scopel, Dr. (UFES)


Marcelo Pereira Machado, Dr. (UFPeI)


Carmen Luisa Kloster, Dr^a. (UFSM)

Santa Maria, 14 de julho de 2015.

Aos meus pais e irmãos, e ao Jonas, com amor.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer a Universidade Federal de Santa Maria (UFSM) e ao Programa de Pós-graduação em Física pela oportunidade de formação e realização deste trabalho.

Um agradecimento especial ao professor Rogério José Baierle, pela orientação, paciência, discussões e amizade ao longo destes dez anos de convívio e pela realização deste trabalho.

Gostaria de agradecer também:

Aos demais professores do Laboratório de Estrutura Eletrônica de Materiais (LE-ELMAT), Paulo Piquini e Leandro Barros da Silva, pela amizade e discussões sobre diversos assuntos.

Aos professores Rajeev Ahuja e Dr. Sudip Chakraborty, pela orientação e amizade durante o período de um ano que passei na Universidade de Uppsala, Suécia.

A todos os professores que contribuíram para a minha formação acadêmica, em especial ao professor Celso Arami Marques da Silva.

Aos meus colegas e ex-colegas do LEELMAT: Jussane, Cláudia, Vagner, Ernesto, Jeferson, Maurício, Ivi, Sandro, Eduardo, Mailing, Raisi, Jaciele, Ana, Guilherme, Larissa, Luianne, Rafael, Douglas e Luís, pela ajuda, incentivo e momentos de distrações.

Aos colegas e amigos da Universidade de Uppsala: Rodrigo, Débora, Rafael, Moysés, Fábio, Giane, Myskal, Adriana, Fabinho, Emilene, João, Nilva, pela amizade, ajuda e apoio durante o período que passei em Uppsala.

À secretária da Pós-graduação em Física, Saionara, pela dedicação e disponibilidade.

Aos meus pais, Nicodemo e Cecilia, pelo amor, dedicação, carinho, preocupação e apoio em minhas decisões.

Aos meus irmãos, André e Alexandro, pelo amor e conselhos.

Ao meu noivo Jonas, pelo amor, paciência, companheirismo e ajuda.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoas de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro durante os quatro anos de doutorado.

Ao Centro Nacional de Processamento de Alto Desempenho (CENAPAD), ao *Swedish National Infrastructure for Computing* (SNIC) e ao *High Performance Computing Center North* (HPC2N), pelo suporte computacional.

À Deus, pelas oportunidades oferecidas.

RESUMO

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

SISTEMAS BIDIMENSIONAIS FORMADOS POR SILÍCIO E GERMÂNIO: UM ESTUDO DE PRIMEIROS PRINCÍPIOS

AUTORA: CAROLINE JASKULSKI RUPP

ORIENTADOR: ROGÉRIO JOSÉ BAIERLE

Data e Local da Defesa: Santa Maria, 14 de julho de 2015.

Utilizando cálculos de primeiros princípios dentro da Teoria do Funcional da Densidade realizamos um estudo das principais propriedades estruturais, energéticas, eletrônicas e óticas dos sistemas hidrogenados formados por silício (Si) e germânio (Ge) na estrutura 2D (silicano e germanano). Os cálculos da parte energética foram realizados usando a aproximação GGA-PBE para descrever a energia de troca e correlação. Para uma melhor descrição da estrutura eletrônica usamos o funcional HSE06. Obtivemos que o silicano e o germanano são semicondutores com valores de *gap* de energia de 2,94 eV (indireto, onde o topo da banda de valência é localizado no ponto Γ e o fundo da banda de condução é localizado no ponto M) e 1,61 eV (direto, onde o topo da banda de valência e o fundo da banda de condução são localizados no ponto Γ). A análise das propriedades óticas mostra que o germanano é superior ao silicano para aplicações na fotocatalise utilizando a luz solar. Isto ocorre devido ao fato de que o germanano apresenta um espectro de absorção ótica na região da luz visível e um *gap* de energia direto. Entretanto, para a produção de H₂ e de O₂ a partir da quebra da molécula de H₂O, ambos os materiais são somente bons candidatos para a reação de redução da água.

Considerando a funcionalização química através da substituição de um átomo de H por um átomo de N, P, S, Li, Na, K, Mg e Ca, temos que a presença destes átomos não resulta em qualquer distorção na geometria do silicano e do germanano. Os valores das energias de ligação mostram que os elementos não metálicos, N, P e S, adsorvidos no lugar de um átomo de H apresentam os maiores valores de energias de ligação (maior estabilidade) em comparação com os metais alcalinos (Li, Na e K) e com os metais alcalinos terrosos (Mg e Ca). Os resultados mostram que a funcionalização química modifica as propriedades eletrônicas introduzindo níveis de defeitos nos *gap* de energias das estruturas eletrônicas de bandas em comparação com os sistemas pristinas. A utilização do funcional HSE06 faz com que os valores dos *gap* de energias e os valores das funções trabalho dos sistemas funcionalizados aumentem em comparação com os valores obtidos com o funcional GGA-PBE. Observamos que para os sistemas funcionalizados existe

uma relação entre a energia de ligação e a função trabalho, ou seja, maior a energia de ligação maior é o valor da função trabalho.

Consideramos também a dopagem química do silicano e do germanano com boro e nitrogênio substituindo um átomo de Si ou um átomo de Ge. Observa-se que quando um átomo de B substitui uma unidade SiH (GeH), os sistemas apresentam propriedades semicondutoras, com um nível de defeito no *gap* de energia. A adsorção de um átomo de H no átomo de B faz com que os valores das energias de formação diminuam e os sistemas apresentam propriedades metálicas (alta concentração de B) ou semicondutoras do tipo-*p* (baixa concentração de B). Quando um segundo átomo de H é adsorvido no átomo de B, os sistemas apresentam os menores valores de energias de formação e características semicondutoras. Para a dopagem com nitrogênio, temos que quando um átomo de N substitui uma unidade SiH (GeH), os sistemas apresentam propriedades semicondutoras com *gap* de energia direto no ponto Γ . A adsorção de um átomo de H no átomo de N faz com que os valores das energias de formação diminuam (aumentem) no germanano (silicano) e propriedades metálicas (alta concentração de N) ou semicondutoras do tipo-*n* (baixa concentração de N) são observadas. Quando um segundo átomo de H é adsorvido no átomo de N, a mesma tendência nas energias de formação é observada. Os sistemas apresentam propriedades semicondutoras com níveis de defeitos nos *gap* de energias devido a presença de ligações pendentes. Se átomos de H são adsorvidos nos átomos de Si (Ge) com ligações pendentes, os sistemas são estabilizados com valores de energias de formação negativos (os sistemas são exotérmicos).

Estes resultados mostram que os sistemas formados por Si e Ge hidrogenados na estrutura 2D são excelentes candidatos para serem utilizados em dispositivos com várias aplicações como na fotocatalise e na eletrônica.

Palavras chave: DFT. Silicano. Germanano. Fotocatálise. Dopagem. Eletrônica.

ABSTRACT

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

SILICON AND GERMANIUM IN TWO-DIMENSIONAL STRUCTURES: A FIRST PRINCIPLES STUDY.

AUTHOR: CAROLINE JASKULSKI RUPP

ADVISOR: ROGÉRIO JOSÉ BAIERLE

Local and date: Santa Maria, July 14th, 2015.

First principles calculations within the density functional theory have been used to study the main structural, energetic, electronic, and optical properties of hydrogenated Si and Ge in the 2D structures (silicane and germanane). The calculations of the energetic stability were performed using the GGA-PBE approximation for the exchange-correlation functional. To a better description of the electronic properties, the HSE06 functional was used. We obtain that silicane and germanane are semiconductors com energy band gap of 2.94 eV (indirect, where the VBM is localized in the Γ point while the CBM is localized in the M point) and 1.61 eV (direct, both VBM and CBM are localized in the Γ point), respectively. The analysis of optical properties shows that germanane has a direct and smaller band gap being superior to silicane for fotocatalysis using solar energy. However, considering the production of H₂ and O₂ from the water splitting both materials are suitable only to the water reduction.

The chemical functionalization through the substitution of a H atom by a N, P, S, Li, Na, K, Mg and Ca atom do not change the geometric structure of silicane and germanane. The calculated binding energies show that N, P and S adsorbed on a H site have greater binding energies (greater stability) when compared to alkaline metals (Li, Na, and K) and alkaline earth metals (Ca and Mg). The results show that the chemical functionalization give rise to new electronic levels inside the band gap, which is decreased when compared to the pristine system. Compared to the GGA-PBE functional, the use of HSE06 gives great values for the band gap as well as for the work function. A trend between the binding energies and the work functions is observed, the greater the binding energy the greater the work function.

We also considered the chemical doping when a boron or a nitrogen substitutes a Si or Ge atoms. We have observed that when a B substitutes a SiH (GeH) unit, the systems preserve the semiconductor properties with a localized and empty electronic level inside the band gap. The adsorption of a H atom on the B site decreases the formation energies and the systems present metallic (for high concentrations of B) or p-type semiconductor

(for low concentrations of B) properties. When a second H atom is adsorbed on the B atom the systems are more stable (lower formation energies) and semiconductor properties are observed. For N substituting a SiH (GeH) unit the semiconductor properties are preserved, however the band gap decreases and for silicane the band gap changes from indirect (pristine system) to direct (both VBM and CBM are localized in the Γ point). When a H atom is adsorbed on the N atom the systems present metallic (for high concentration of N) or n-type semiconductor properties (for low concentration of N). When a second H atom is adsorbed on the N impurity the systems present semiconductor properties, but localized electronic levels are present in the band gap. The analysis of the charge density and the electronic density of states shows that these localized levels come from Si (Ge) atoms with dangling bonds. The adsorption of H atoms on the dangling bonds stabilize the systems, which present negative values for the formation energies (the systems are exothermic).

These results show that the hydrogenated Si and Ge in the 2D structures are excellent candidates to be used in many applications, such as, photocatalysis and electronic devices.

Keywords: DFT. Silicane. Germanane. Photocatalysis. Doping. Electronic.

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Resultados dos parâmetros de rede de equilíbrio a e das energias de coesão (E_C) para os cristais de Si e de Ge em comparação com resultados teóricos (HAAS; TRAN; BLAHA, 2009; HUMMER; HARL; KRESSE, 2009) e com dados experimentais (MADELUNG; RÖSSLER; SCHULZ, 2002; HARRISON, 1930).....	81
Tabela 3.2 – Resultados dos parâmetros de rede de equilíbrio (a), distâncias de ligação (d_{X-X}), distâncias de <i>buckling</i> (Δ_z), energias de ligação (E_B) e <i>gap</i> de energias (E_g) para o siliceno e para o germaneno nas estruturas hexagonais planares (α) e corrugadas (β).....	85
Tabela 3.3 – Resultados dos parâmetros de rede (a), distâncias de ligação (d_{X-X}), distâncias de ligação (d_{X-H}), distâncias de <i>buckling</i> (Δ_z), energias de formação (E_F) e <i>gap</i> de energias (E_g) para o siliceno, silicano, germaneno e germanano nas estruturas corrugadas (β).....	93
Tabela 3.4 – Resultados dos <i>gap</i> de energias (E_g) e das funções trabalho (Φ) para o silicano e para o germanano usando o funcional GGA-PBE e o funcional HSE06.	98
Tabela 4.1 – Valores das distâncias de ligação d_{Si-X} (Å) e d_{Ge-X} (Å) para o silicano e o germanano funcionalizados com N, P, S, Li, Na, K, Mg e Ca.....	105
Tabela 4.2 – Valores das distâncias de ligação d_{Si-X} (Å) e d_{Ge-X} (Å) e das energias de ligação E_B (eV) para o silicano e o germanano funcionalizados com N, P, S, Li, Na, K, Mg e Ca.....	107
Tabela 4.3 – Valores dos <i>gap</i> de energias (E_{gap}) em eV utilizando os funcionais GGA-PBE e HSE06 para o silicano e o germanano funcionalizados com N, P, S, Li, Na, K, Mg e Ca.	123
Tabela 4.4 – Valores das funções trabalho em eV utilizando os funcionais GGA-PBE e HSE06 para o silicano e o germanano funcionalizados com N, P, S, Li, Na, K, Mg e Ca.	125
Tabela 4.5 – Valores das distâncias de ligação d_{Si-X} (Å), das distâncias d_{X-H_2} (Å) e das distâncias de ligação d_{H-H} (Å) para o silicano funcionalizado com N, P, S, Li, Na, K, Mg e Ca.....	140
Tabela 4.6 – Valores das distâncias de ligação d_{Ge-X} (Å), das distâncias d_{X-H_2} (Å) e das distâncias de ligação d_{H-H} (Å) para o germanano funcionalizado com N, P, S, Li, Na, K, Mg e Ca.....	141
Tabela 4.7 – Valores das energias de adsorção E_{H_2} (eV) e das distâncias d_{X-H_2} (Å) para o silicano e para o germanano funcionalizados com N, P, S, Li, Na, K, Mg e Ca.	143
Tabela 4.8 – Valores das distâncias de ligação d_{Si-X} (Å), das distâncias d_{X-O_2} (Å) e das distâncias de ligação d_{O-O} (Å) para o silicano funcionalizado com N, P, S, Li, Na, K, Mg e Ca.	144
Tabela 4.9 – Valores das distâncias de ligação d_{Ge-X} (Å), das distâncias d_{X-O_2} (Å) e das distâncias de ligação d_{O-O} (Å) para o germanano funcionalizado com N, P, S, Li, Na, K, Mg e Ca.....	145
Tabela 4.10 – Valores das energias de adsorção E_{O_2} (eV) e das distâncias d_{X-O_2} (Å) para o silicano e para o germanano funcionalizados com N, P, S, Li, Na, K, Mg e Ca.	148

Tabela 5.1 – Energias de formação para o silicano e o germanano com falta ou excesso de átomos de H.....	152
Tabela 5.2 – Energias de formação para a dopagem do silicano e do germanano com boro.....	159
Tabela 5.3 – Energias de formação para a dopagem do silicano e do germanano com nitrogênio.	168

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
1.1	Materiais bidimensionais “tipo o grafeno”	19
1.2	Siliceno e Germanano	27
1.3	Propriedades de fotocatalise	34
1.4	Objetivos do nosso trabalho	37
2	METODOLOGIA	39
2.1	Fundamentos do problema de muitos corpos	39
2.2	Teoria do Funcional da Densidade	42
2.2.1	Teoremas de Hohenberg e Kohn	43
2.3	Formalismo de Kohn-Sham	45
2.3.1	Formalismo de Kohn-Sham para o caso de spin	52
2.4	Funcional energia de troca e correlação	53
2.4.1	Aproximação da densidade local (LDA)	54
2.4.2	Aproximação do gradiente generalizado (GGA)	56
2.4.3	Funcionais híbridos	59
2.5	Funções de base, condições periódicas de contorno e amostragem do espaço recíproco	62
2.5.1	Ondas Planas (PW)	64
2.5.2	Amostragem do espaço recíproco	66
2.6	Método de Pseudopotenciais	68
2.6.1	Pseudopotenciais de Norma Conservada	70
2.7	Método PAW	72
2.8	Códigos computacionais	77
3	RESULTADOS I - SISTEMAS PRISTINAS FORMADOS POR SILÍCIO E GERMÂNIO	79
3.1	Cristais de Si e de Ge	80
3.2	Siliceno e Germaneno	84
3.3	Siliceno e Germanano	91
4	RESULTADOS II - FUNCIONALIZAÇÃO DO SILICANO E DO GERMANANO	103
4.1	Propriedades estruturais	104
4.2	Propriedades energéticas	106
4.3	Propriedades eletrônicas	109
4.3.1	Funções trabalho	124
4.4	Propriedades óticas	127
4.5	Propriedades de fotocatalise	136
4.6	Adsorção das moléculas de H ₂ e de O ₂	139
4.6.1	Propriedades estruturais e energéticas da adsorção da molécula de H ₂	139
4.6.2	Propriedades estruturais e energéticas da adsorção da molécula de O ₂	143
5	RESULTADOS III - DOPAGEM DO SILICANO E DO GERMANANO COM BORO E NITROGÊNIO	149
5.1	Propriedades energéticas e eletrônicas do siliceno e do germanano com falta ou excesso de um átomo de H	150

5.2	Dopagem do silicano e do germanano com boro	156
5.3	Dopagem do silicano e do germanano com nitrogênio	163
6	CONCLUSÕES	173
	Apêndice A – Aproximação de Born-Oppenheimer	179
	Apêndice B – Demonstração dos teoremas de Hohenberg e Kohn	183
	Apêndice C – Densidades de estados totais com o funcional HSE06	187
	Apêndice D – Trabalhos publicados durante o Doutorado	189
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	191

1 INTRODUÇÃO

A nanociência estuda as propriedades de moléculas e estruturas com dimensões nanométricas, que são denominadas de nanoestruturas. Esta ciência "nova" surgiu nas últimas décadas marcando a descoberta de novos materiais com potenciais aplicações na tecnologia. As aplicações tecnológicas dessas nanoestruturas em dispositivos são dadas pela nanotecnologia.

O estudo de nanoestruturas teve um dos seus marcos principais com a obtenção dos nanotubos de carbono por Sumio Iijima em 1991 (IJIMA, 1991). Estes nanotubos apresentam propriedades eletrônicas interessantes podendo ser semicondutores ou metálicos, dependendo do seu diâmetro e da sua quiralidade. Esta complexa dependência das propriedades eletrônicas com a quiralidade dos nanotubos atraiu muitos pesquisadores para este campo de pesquisa impulsionando a obtenção de nanotubos compostos por outros elementos químicos como o nitreto de boro (CHOPRA, 1995), o carbetto de silício (PHAM-HUUA, 2001), o silício (SHA, 2002) e o germânio (LI, 2011), entre outros.

O segundo marco no estudo de nanoestruturas pode ser considerado com a obtenção do grafeno por Konstantin Novoselov e André Geim em 2004 (NOVOSELOV, 2004). O grafeno consiste de uma única folha de átomos de carbono hibridizados em sp^2 arranjados em uma rede hexagonal. Esta rede bidimensional é a folha mais fina que pode ser feita.

O grafeno apresenta um *gap* de energia zero apresentando características de semicondutor de *gap* de energia zero. A sua obtenção em 2006, juntamente com as suas extraordinárias propriedades (alta resistência, excelente condutor de eletricidade e calor) e facilidade de isolamento impulsionou as pesquisas sobre o grafeno. O grafeno emergiu como um forte candidato para substituir o silício em dispositivos eletrônicos e muitas pesquisas foram direcionadas para a obtenção de um *gap* de energia no grafeno. Estas pesquisas incluem a dopagem (LIU; LIU; ZHU, 2011), a funcionalização, a hidrogenação formando o grafano (SLUITER; KAWAZOE, 2003; ELIAS, 2009), a criação de interfaces

e o corte formando nanofitas (SON; COHEN; LOUIE, 2006; KOSYNKIN, 2009; RIGO, 2010, 2009).

Na última década, com o rápido crescimento nas pesquisas sobre o grafeno, a atenção de alguns pesquisadores passou a ser centralizada nas nanoestruturas bidimensionais e formadas por outros átomos, além do carbono. Com isso, surgiram materiais classificados como "tipo o grafeno" (do inglês, "*like graphene*") onde destacam-se o siliceno e o germaneno (CAHANGIROV, 2009; GUZMÁN-VERRI; VOON, 2007; AUFRAY, 2010; LALMI, 2010; DÁVILA, 2014). Estes materiais apresentam características semelhantes ao grafeno, podendo ser mais atrativos e vantajosos para o uso em escala industrial, principalmente o siliceno, que é do mesmo componente (silício) da maioria dos circuitos integrados em larga escala fabricados na atualidade e sua adaptação às linhas de produção seria mais simples e barata do que o grafeno.

Similar ao grafeno, a hidrogenação do siliceno e do germaneno é uma maneira de obter um *gap* de energia e também originar estruturas mais estáveis, que são o silicano e o germanano. Estas estruturas representam uma nova geração de semicondutores com potenciais aplicações em células solares, produção e armazenagem de hidrogênio, fotocatalise para a geração de energia renovável e em dispositivos optoeletrônicos.

Em nosso trabalho, utilizamos cálculos de primeiros princípios para estudar as estruturas bidimensionais definidas como silicano (SiH) e germanano (GeH). Consideramos primeiramente o estudo das propriedades estruturais, energéticas, eletrônicas e óticas destes sistemas na forma pristina (Capítulo 3). Em seguida, apresentaremos os resultados da funcionalização destes sistemas com dopagem química fazendo uma engenharia de *gap* de energia e analisando as propriedades óticas e de fotocatalise. Com os sistemas funcionalizados, apresentaremos os resultados da adsorção das moléculas de H₂ e de O₂ (Capítulo 4). Posteriormente, apresentaremos os resultados da dopagem destes sistemas com um dopante do tipo-*p* e um dopante do tipo-*n* (Capítulo 5). No último capítulo, apresentaremos as conclusões.

A seguir, faremos uma descrição dos materiais conhecidos como "tipo o grafeno" e as propriedades necessárias para um semicondutor ser usado no processo de fotocatalise

para a quebra da molécula da água.

1.1 Materiais bidimensionais “tipo o grafeno”

Com a obtenção do grafeno (uma folha individual de grafite) em 2004 pelos cientistas Konstantin Novoselov e André Geim (NOVOSELOV, 2004), parte da atenção da comunidade científica passou a ser centralizada nos materiais bidimensionais (2D) com a espessura de um átomo. Dentre estes materiais bidimensionais destacam-se o siliceno e o germaneno.

O grafeno é uma folha bidimensional de carbono. Em sua estrutura, os átomos de carbono estão hibridizados em sp^2 , onde o orbital $2s$ e dois orbitais $2p$ de cada átomo de carbono formam três orbitais híbridos. Esses orbitais híbridos formam as ligações do tipo σ (ligações simples) no plano. As ligações do tipo σ são ligações covalentes, sendo ligações fortes e são responsáveis pelas propriedades elásticas e mecânicas do grafeno. São essas ligações que dão origem a rede hexagonal do grafeno, conhecida como favo de mel (do inglês, *honeycomb*).

Os orbitais $2p_z$ restantes (considerando que $2p_x$ e $2p_y$ participaram da hibridização) formam as ligações do tipo π . As ligações do tipo π - com elétrons mais deslocalizados - estão distribuídas na superfície do grafeno. Os elétrons que formam estas ligações π estão fracamente ligados aos átomos podendo se locomover pela rede cristalina ou serem excitados para níveis energéticos mais altos. Estes elétrons são responsáveis pelas principais propriedades eletrônicas e óticas do grafeno.

Inicialmente, o grafeno foi obtido através de duas técnicas: esfoliação mecânica de uma superfície de grafite usando uma fita adesiva (NOVOSELOV, 2004); e crescimento epitaxial de filmes de grafite compostos por três folhas de grafeno sobre uma superfície de carbeto de silício (SiC) (BERGER, 2004). Por seus trabalhos sobre o grafeno aplicáveis a física quântica, Konstantin Novoselov e André Geim foram laureados com o Prêmio Nobel de Física em 2010. A figura 1.1 apresenta as amostras de grafeno obtidas em 2004 pela

técnica de esfoliação mecânica.

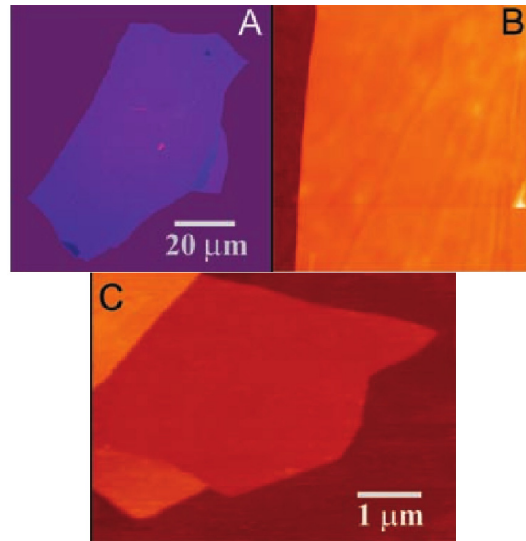


Figura 1.1 – (a) Fotografia de uma multicamada de grafeno. (b) Imagem de microscopia de força atômica da multicamada de grafeno. (c) Imagem de microscopia de força atômica de uma única camada de grafeno (NOVOSELOV, 2004).

Para descrever a estrutura dos materiais bidimensionais arranjados em uma rede hexagonal, consideramos a célula unitária mínima que é formada por dois átomos que são representados por A e B na figura 1.2 (a). Os vetores \vec{a}_1 e \vec{a}_2 são os vetores unitários da rede hexagonal no plano (x, y) e são escritos como:

$$\vec{a}_1 = \left(\frac{\sqrt{3}a\hat{i}}{2}, \frac{a\hat{j}}{2} \right); \quad \vec{a}_2 = \left(\frac{\sqrt{3}a\hat{i}}{2}, -\frac{a\hat{j}}{2} \right), \quad (1.1)$$

onde $a = |\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| = d_{c-c}\sqrt{3}$, sendo que d_{c-c} é a distância entre os átomos vizinhos na rede. Para o grafeno, existem dois átomos de carbono (A e B) não equivalentes separados pela distância d_{c-c} ao longo da direção $\vec{a}_1 + \vec{a}_2$. Logo, a rede hexagonal do grafeno pode ser vista como sendo duas sub-redes triangulares diferentes, uma contendo átomos do tipo A e a outra contendo átomos do tipo B, que estão deslocadas uma em relação a outra.

Usando os vetores \vec{a}_1 e \vec{a}_2 , os vetores \vec{b}_1 e \vec{b}_2 da rede recíproca são dados por:

$$\vec{b}_1 = \left(\frac{2\pi}{a\sqrt{3}}\hat{i}, \frac{2\pi}{a}\hat{j} \right); \quad \vec{b}_2 = \left(\frac{2\pi}{a\sqrt{3}}\hat{i}, -\frac{2\pi}{a}\hat{j} \right). \quad (1.2)$$

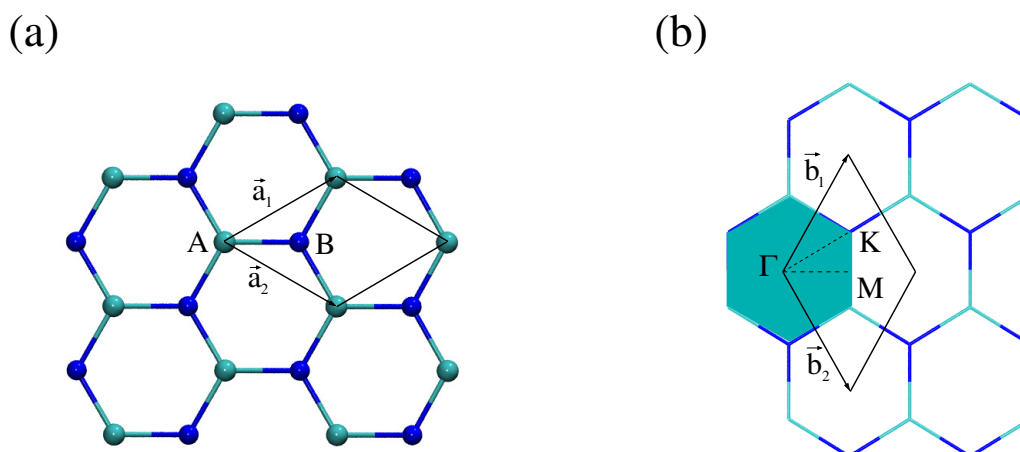


Figura 1.2 – (a) Representação da célula hexagonal no espaço real. A região descrita pelos vetores \vec{a}_1 e \vec{a}_2 representa a célula unitária mínima com dois átomos, A e B. (b) Representação da célula hexagonal no espaço recíproco. A região destacada (em azul) é a primeira zona de Brillouin, onde Γ , M e K são os pontos de alta simetria.

Os elétrons π do grafeno proporcionam um sistema bidimensional (2D) com uma particular estrutura eletrônica de bandas [figura 1.3 (a)]. Os estados π formam a banda de valência e os estados π^* formam a banda de condução. Essas duas bandas se tocam em seis pontos K na zona de Brillouin que são chamados de pontos de Dirac e são responsáveis pela condutividade no grafeno. Por simetria, esses seis pontos podem ser reduzidos a um par K e K' , que são independentes um do outro. Se nos limitarmos a região de baixas energias, as bandas de energias apresentam uma relação de dispersão linear ($E = \hbar k v_F$), podendo ser vistas como dois cones tocando-se no ponto de Dirac (AVOURIS, 2010) conforme a figura 1.3 (b).

Como essas bandas se tocam no ponto de Dirac, temos que o grafeno possui um *gap* de energia zero caracterizando-o como um semicondutor de *gap* de energia zero. Como a estrutura eletrônica de bandas do grafeno é simétrica em torno do ponto de Dirac, os elétrons e os buracos no grafeno que se encontra em um sistema puro e isolado, devem possuir as mesmas propriedades (AVOURIS, 2010). Com relação a condutividade elétrica, temos que o movimento dos portadores de cargas (elétrons e/ou buracos) é descrito pela equação relativística de Dirac, onde a velocidade de Fermi (no regime balístico) é em torno de $v_F \approx 10^6 \text{ m s}^{-1}$ (AVOURIS, 2010). À temperatura ambiente, a mobilidade eletrônica dos portadores é em torno de $200.000 \text{ cm}^2 (\text{V s})^{-1}$ (AVOURIS, 2010). Este valor

de mobilidade eletrônica é alto quando comparamos com a do silício que é em torno de $1.400 \text{ cm}^2(\text{Vs})^{-1}$ na temperatura de 300 K ¹.

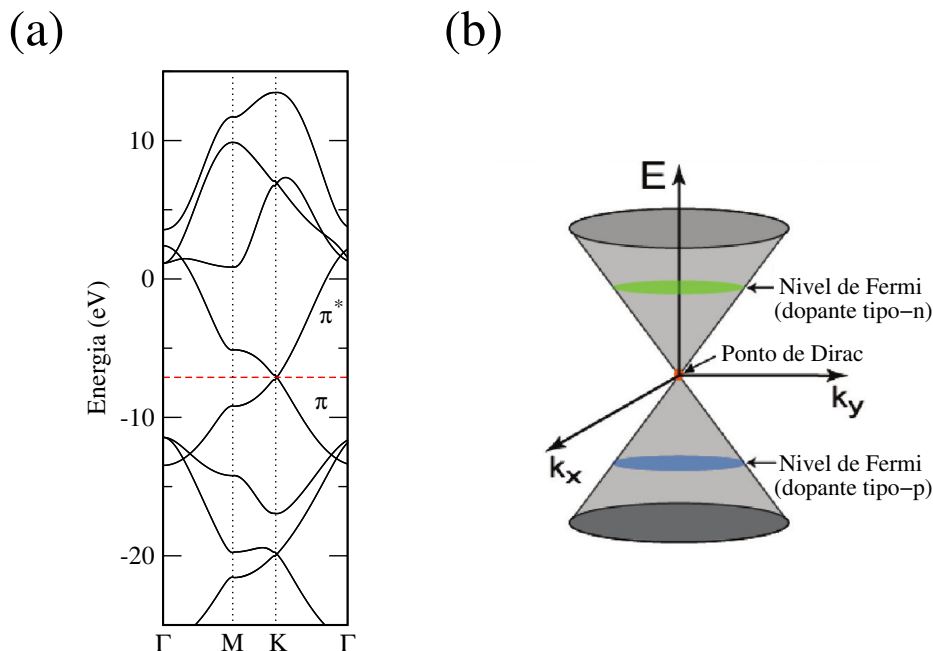


Figura 1.3 – (a) Estrutura eletrônica de bandas para a célula unitária mínima do grafeno na direção $\Gamma \rightarrow M \rightarrow K \rightarrow \Gamma$, onde as bandas π e π^* são mostradas. (b) Aproximação de baixas energias para a estrutura de bandas do grafeno, onde dois cones tocam-se no ponto de Dirac. A posição do nível de Fermi em relação ao ponto de Dirac determina o tipo de dopagem no grafeno. Imagem adaptada da referência (AVOURIS, 2010)

Devido a dispersão linear das bandas de energias, os elétrons no grafeno se comportam como Férmions de Dirac movendo-se com massa de repouso nula. A condutividade elétrica é fracamente dependente da temperatura e aproximadamente proporcional a densidade de portadores de cargas (LEE; CHO, 2009), sendo em torno de 100 vezes superior à do silício. Do ponto de vista mecânico é o material mais resistente (forte), em relação aos materiais cuja resistência já foi medida e possui uma condutividade térmica que é dez vezes maior do que a do cobre (WEHLING; KATSNELSON; LICHTENSTEIN, 2009). Algumas empresas como a IBM e a Fujitsu fabricaram transistores de grafeno que são 10.000 vezes mais eficientes (velocidade de processamento) do que os transistores produzidos com silício (LIN, 2009).

Como o grafeno apresentou excelentes propriedades eletrônicas e sendo formado por átomos de carbono (C) (grupo IV da tabela periódica) surgiu o interesse de estudar

¹Disponível em <http://www.ioffe.rssi.ru/SVA/NSM/Semicond/Si/electric.html>.

e obter outros materiais bidimensionais do grupo IV, ou seja, formados por Si, Ge, Sn e Pb. No entanto, existia a dúvida se materiais formados por estes átomos poderiam formar estruturas bidimensionais que fossem estáveis.

Em 2010, Wen e colaboradores (WEN; CAHILL; HOFFMANN, 2010) exploraram teoricamente as principais estruturas do grupo IV analisando estruturas unidimensionais, bidimensionais e tridimensionais. Os autores obtiveram que as estruturas em camadas formadas por Si, Ge, Sn e Pb não eram estáveis devido a fraca sobreposição dos orbitais do tipo π , diferentemente do carbono que forma orbitais híbridos do tipo sp^2 . Dessa maneira, os autores concluíram que estruturas do tipo grafeno formadas por Si, Ge, Sn e Pb seriam improváveis de existirem na forma livre.

O siliceno foi um dos primeiros materiais do grupo IV a ser estudado devido ao fato de que ele é composto do mesmo material da maioria dos transistores fabricados na atualidade, ou seja, de silício. Entretanto, o siliceno pode apresentar uma estrutura hexagonal planar (definida como α -Si₂) [figura 1.4 (b)] e corrugada (do inglês, *buckled* e definida como β -Si₂) [figura 1.4 (c)]. A estrutura corrugada é a forma mais estável para o siliceno (CAHANGIROV, 2009). O deslocamento dos átomos de Si na forma corrugada é dada pelo parâmetro Δ_z definido como sendo a distância de *buckling*.

Na estrutura corrugada, os átomos de Si estão deslocados uns em relação aos outros e hibridizados em uma forma mista entre sp^2 e sp^3 . Na hibridização sp^3 , o orbital $3s$ e três orbitais $3p$ de cada átomo de silício formam quatro orbitais híbridos (HOUSSA, 2010). Na estrutura planar, os átomos estão hibridizados em sp^2 , similar ao grafeno.

Os elétrons π no siliceno resultam da sobreposição dos orbitais $3p_z$ dos átomos de Si. Entretanto, essa sobreposição é relativamente fraca quando comparada com a sobreposição dos orbitais $2p_z$ do grafeno. Como a força da ligação π é relacionada com a sobreposição do orbital atômico, as ligações π no siliceno são relativamente fracas fazendo com que a forma planar seja instável (HOUSSA, 2010).

A estrutura eletrônica de bandas do siliceno é similar ao grafeno, independente se sua forma é planar ou corrugada [parte superior da figura 1.5]. Assim, como no grafeno, os estados π formam a banda de valência e os estados π^* formam a banda de condu-

ção. Estas bandas se tocam nos pontos K e K' formando os conhecidos cones de Dirac. Dessa maneira, o siliceno é um semicondutor de *gap* de energia zero. Porém, o siliceno na forma corrugada apresenta um maior acoplamento spin-órbita em comparação com o grafeno. O valor do *gap* de energia no ponto K devido ao acoplamento spin-órbita é de 1,55 meV (LIU; FENG; YAO, 2011; SAHIN; PEETERS, 2013) enquanto que no grafeno este valor é da ordem de 1,30 μeV (SAHIN; PEETERS, 2013). Outra propriedade interessante do siliceno é o efeito spin Hall quântico² previsto em um regime acessível de temperatura (MIRÓ; AUDIFFRED; HEINE, 2014).

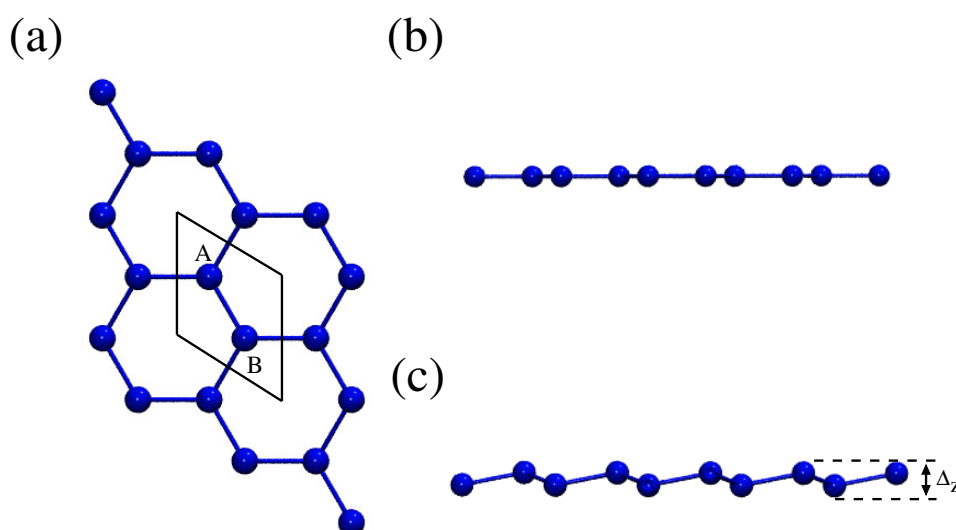


Figura 1.4 – (a) Estrutura hexagonal do siliceno com a célula primitiva formada por dois átomos (A e B). Vista lateral do siliceno na forma (b) planar (definida como $\alpha\text{-Si}_2$) e na forma (c) corrugada (definida como $\beta\text{-Si}_2$) mostrando o deslocamento dos átomos de Si (Δ_z).

Nanoestruturas de siliceno (folhas e nanofitas) foram primeiramente sintetizadas em 2010 utilizando substratos de prata e a técnica de crescimento epitaxial (AUFRAY, 2010; LALMI, 2010). Dois anos mais tarde, o siliceno foi sintetizado sobre uma superfície de prata na direção (111) utilizando a técnica de deposição química de vapor e condições de ultra vácuo (VOGT, 2012). Atualmente, o siliceno têm sido sintetizado sobre filmes de ZrB_2 na direção (0001) (FLEURENCE, 2012) e filmes de Ir na direção (111) (MENG,

²O efeito spin Hall quântico ocorre em materiais que apresentam um forte acoplamento spin-órbita. Este efeito se caracteriza pelo fato do material apresentar um *gap* finito de energia na sua estrutura eletrônica de bandas para os estados de *bulk* e estados metálicos separados por componentes de spin para a superfície ou interface. Além disso estes estados metálicos são protegidos pela simetria de reversão temporal e não são espalhados por impurezas não magnéticas (ANVERSA, 2014).

2013). Porém, o siliceno na forma livre ainda não foi sintetizado.

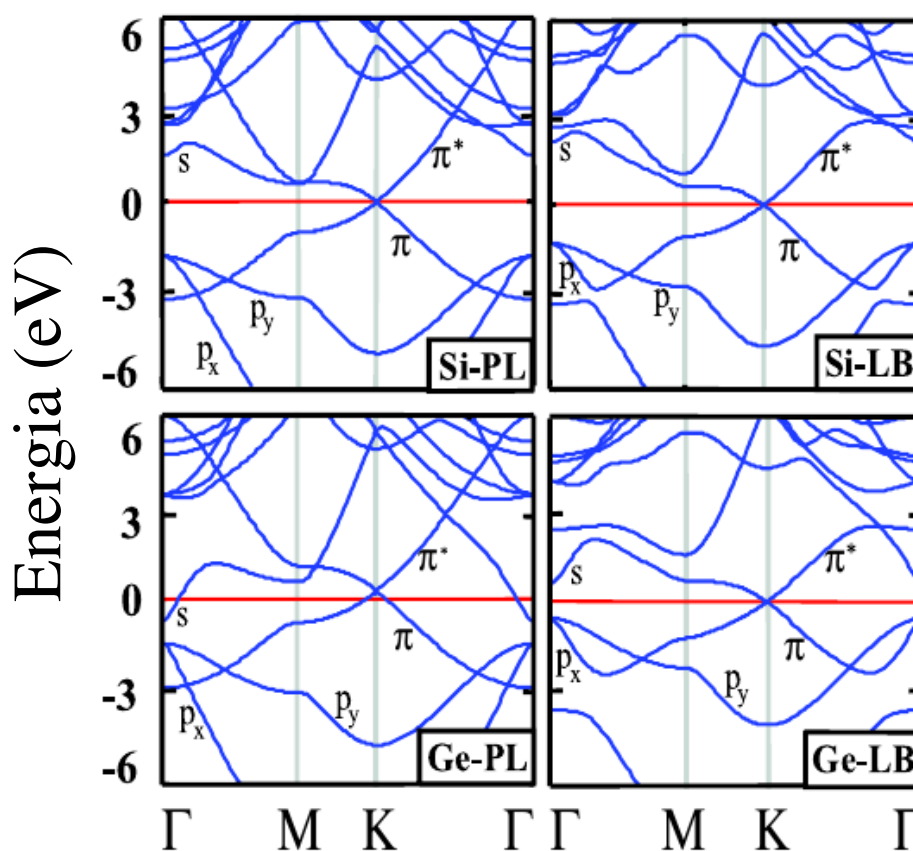


Figura 1.5 – Estruturas eletrônicas de bandas para o siliceno na forma planar (*Si – PL*) e corrugada (*Si – LB*) e para o germaneno na forma planar (*Ge – PL*) e corrugada (*Ge – LB*). Imagem adaptada da referência (CAHANGIROV, 2009).

Da mesma maneira que o siliceno, o germaneno também pode apresentar uma estrutura hexagonal planar e corrugada sendo que a forma corrugada é a mais estável (CAHANGIROV, 2009). No caso do germaneno, o parâmetro Δ_z é maior do que no siliceno. Recentemente, o germaneno foi sintetizado por Dávila e colaboradores (DÁVILA, 2014) fazendo a deposição de uma camada de átomos de germânio sobre um filme de ouro utilizando a técnica de epitaxia de feixe molecular. A estrutura formada foi confirmada por microscopia de varredura de tunelamento como sendo uma estrutura hexagonal quase planar. Uma estrutura similar ao germaneno na forma corrugada também foi sintetizada sobre uma superfície de Pt na direção (111) (LI, 2014a).

As estruturas eletrônicas de bandas do germaneno são ligeiramente diferentes na forma planar e na forma corrugada [parte inferior da figura 1.5]. Na forma planar, as

bandas π e π^* se tocam em um ponto que localiza-se um pouco acima do nível de Fermi (nos pontos K e K') e o nível s da banda de condução cruza o nível de Fermi na direção Γ -M. O germaneno na forma planar apresenta características metálicas. Já na forma corrugada, o ponto onde as bandas π e π^* se tocam desloca-se para o nível de Fermi e o germaneno apresenta características de semicondutor de *gap* de energia zero, similar ao siliceno.

O germaneno apresenta um acoplamento spin-órbita maior do que o siliceno, independente se a forma é planar ou corrugada. Na forma planar, o acoplamento spin-órbita é menor em comparação com a forma corrugada. Na forma planar o *gap* de energia no ponto K é somente de 4,00 meV enquanto que na forma corrugada, o *gap* de energia no ponto K devido ao acoplamento spin-órbita é de 23,90 meV (LIU; FENG; YAO, 2011).

Resultados teóricos obtidos por Ni e colaboradores (NI, 2012) mostram que um *gap* de energia pode ser obtido no siliceno e no germaneno se um campo elétrico perpendicular é aplicado. Além disso, o valor do *gap* de energia aumenta linearmente com a intensidade do campo elétrico [figura 1.6 (a)] e a distância de *buckling* aumenta monotonamente e é não linear com a aplicação do campo elétrico, como mostra a figura 1.6 (b).

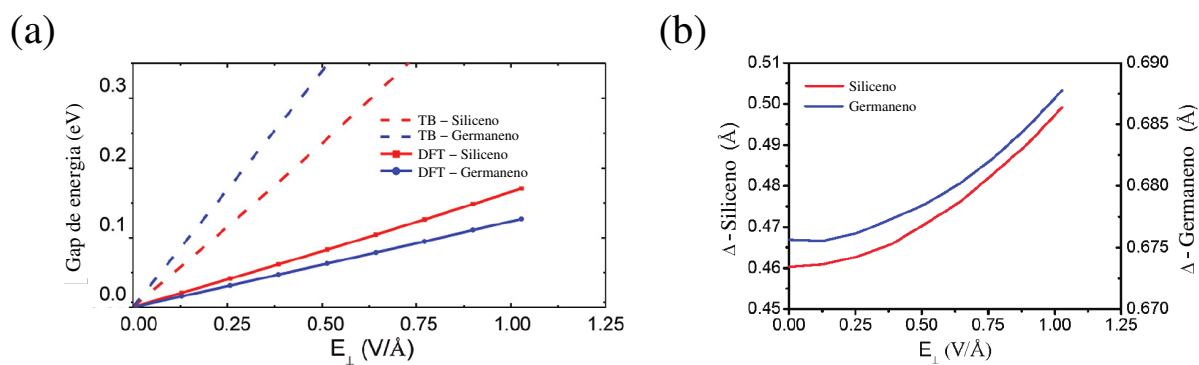


Figura 1.6 – (a) Valor do *gap* de energia e da (b) distância de *buckling* Δ_z do siliceno e do germaneno como função do campo elétrico aplicado. Imagem adaptada da referência (NI, 2012).

Resumindo, temos que o siliceno e o germaneno na forma corrugada apresentam propriedades eletrônicas similares ao grafeno. Além disso, como o acoplamento spin-órbita é maior no siliceno e no germaneno em comparação com o grafeno, os valores

dos *gap* de energias devido ao acoplamento spin-órbita são de 1,55 meV (siliceno) e de 23,90 meV (germaneno) que são maiores do que o valor de 1,30 μeV encontrado para o grafeno. A forma corrugada é a forma mais estável para o siliceno e o germaneno em comparação com a forma planar.

1.2 Silicano e Germanano

Como os átomos de silício e de germânio no siliceno e no germaneno na forma corrugada estão hibridizados em uma mistura de sp^2 e sp^3 , as ligações do tipo π são relativamente fracas (HOUSSA, 2010). Logo, quando o siliceno e o germaneno são expostos a ambientes onde encontram-se com diferentes espécies químicas, como o hidrogênio e o oxigênio, estas ligações do tipo π são facilmente quebradas fazendo com que as ligações químicas entre os átomos de Si (Ge) e as outras espécies químicas possam ser facilmente formadas. Isso faz com que o processo de hidrogenação no siliceno e no germaneno origina estruturas estáveis, que são o silicano [figuras 1.7 (a) e (c)] e o germanano [figuras 1.7 (b) e (d)] (BIANCO, 2013).

O silicano começou a ser estudado em 2010 por Houssa e colaboradores (HOUSSA, 2010). Os autores mostraram que o silicano era 0,20 eV/átomo mais estável do que o siliceno e apresentava propriedades semicondutoras. Além disso, a estrutura que o silicano apresentava maior estabilidade era na forma corrugada.

Voon e colaboradores (VOON, 2010) estudaram as propriedades estruturais e eletrônicas do silicano e do germanano na forma corrugada e na forma planar. Os autores consideraram duas configurações diferentes para os átomos de hidrogênio: a *chair* e a *boat*. Estas configurações diferem como os átomos de H ligados aos átomos de Si (Ge) estão arranjados no plano do silicano (germanano). A configuração *chair* apresentou maior estabilidade do que a configuração *boat*. Na configuração *chair*, os átomos de hidrogênio ligados aos átomos de Si (Ge) e vizinhos estão alternados acima e abaixo do plano do silicano (germanano) como mostra a figura 1.7. Na configuração *boat*, os átomos

de hidrogênio ligados aos átomos de Si (Ge) estão alternados aos pares acima e abaixo do plano do siliceno (germaneno). Além disso, os autores mostraram que nas estruturas mais estáveis (configuração *chair*), o siliceno apresentava um *gap* de energia indireto enquanto que o *gap* de energia do germaneno era direto, o que tornava o germaneno mais favorável do que o siliceno para aplicações na optoeletrônica.

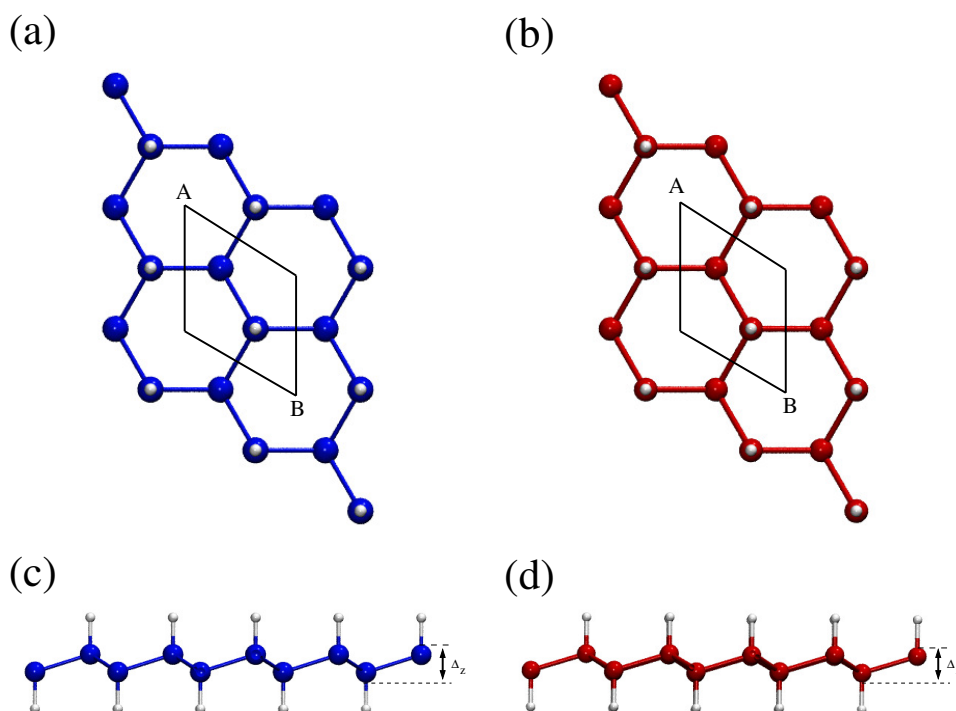


Figura 1.7 – Vista frontal e lateral das estruturas do siliceno [(a) e (c), respectivamente] e do germaneno [(b) e (d), respectivamente]. A célula primitiva é formada por quatro átomos. A distância de *buckling* Δ_z é mostrada.

Em outro trabalho, Houssa e colaboradores (HOUSSA, 2011) estudaram as propriedades eletrônicas do siliceno e do germaneno utilizando o funcional híbrido HSE e a aproximação GW para obter os valores dos *gap* de energias. Os autores obtiveram que o siliceno e o germaneno são semicondutores de *gap* amplo com valores de *gap* variando entre 2,90 eV e 4,00 eV para o siliceno e entre 2,90 e 3,60 eV para o germaneno.

As propriedades estruturais e eletrônicas de estruturas bidimensionais formadas pelos elementos do grupo IV foram estudadas por Garcia e colaboradores (GARCIA, 2011). Os resultados mostraram que a forma corrugada é mais estável do que a forma planar para o siliceno, germaneno, estaneno e o carbeto de silício. Além disso, as distân-

cias de ligação para todos os elementos do grupo IV na forma planar são em média, 5% menores do que as distâncias de ligação nas respectivas fases cristalinas [figura 1.8 (a)]. Os valores dos *gap* de energias obtidos para o siliceno e o germaneno são de 2,11 eV e de 0,95 eV, respectivamente, e as distâncias de *buckling* Δ_z são de 0,69 Å e de 0,73 Å, respectivamente. Para estes valores de *gap* de energias foi utilizada a aproximação GGA-PBE para o funcional energia de troca e correlação onde os valores são subestimados.

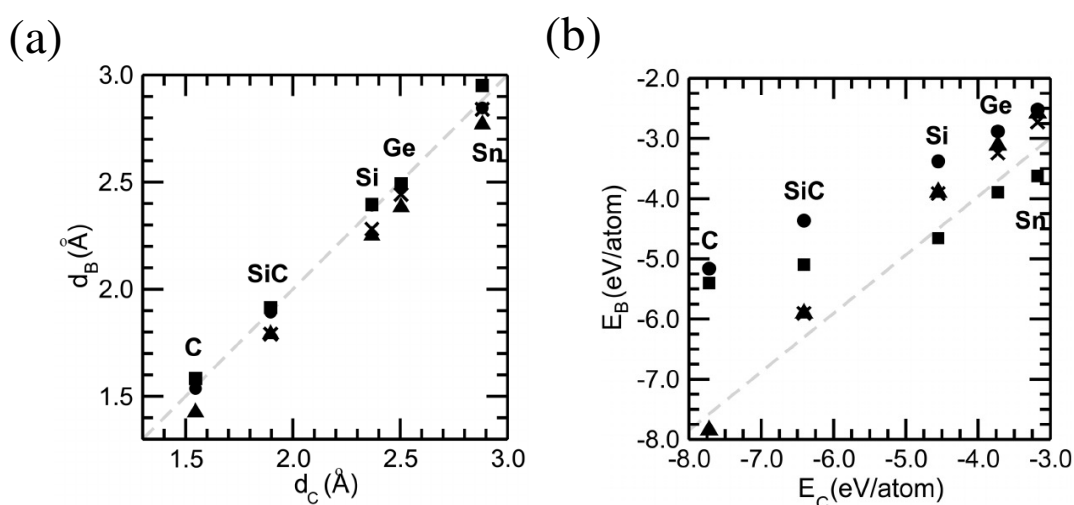


Figura 1.8 – Propriedades das estruturas formadas pelos elementos do grupo IV na forma planar e na forma corrugada com hidrogenação e fluoração. A figura (a) apresenta as distâncias de ligação (d_B) em comparação com as respectivas distâncias de ligação (d_C) nas fases cristalinas. A figura (b) apresenta as energias de ligação (E_B) em comparação com as respectivas energias de ligação (E_C) nas fases cristalinas. Os símbolos ▲ e × representam as estruturas na forma planar (α) ou corrugada (β) e para cada uma destas formas podem ser hidrogenadas (●) ou fluorinadas (■) (GARCIA, 2011).

A figura 1.8 (b) apresenta que as energias de ligação (E_B) das estruturas na forma planar e na forma corrugada, exceto para o carbono, são muito menores (menos ligados) do que as respectivas energias de ligação (E_C) nas fases cristalinas. Como os autores consideraram o siliceno e o germaneno fluorinados, os valores de energias de ligação (E_B) mostraram que estas estruturas são energeticamente mais estáveis do que as hidrogenadas [figura 1.8 (b)]. Porém, os valores dos *gap* de energias são menores nas estruturas fluorinadas em comparação com as hidrogenadas.

Como podemos constatar, os estudos teóricos mostram que o siliceno e o germaneno são estruturas estáveis e apresentam propriedades semicondutoras, sendo que o

gap de energia no silicano é indireto e no germanano é direto. Além disso, as estruturas na forma corrugada são mais estáveis do que na forma planar.

No ano de 2013, Bianco e colaboradores (BIANCO, 2013) reportaram a síntese do germanano através da separação topoquímica do cristal de CaGe_2 como mostra a figura 1.9. A obtenção de camadas simples de germanano foi obtida através da esfoliação mecânica das multicamadas de germanano. O tipo de ligação presente no germanano é uma mistura das hibridizações sp^2 e sp^3 sendo levemente corrugado.

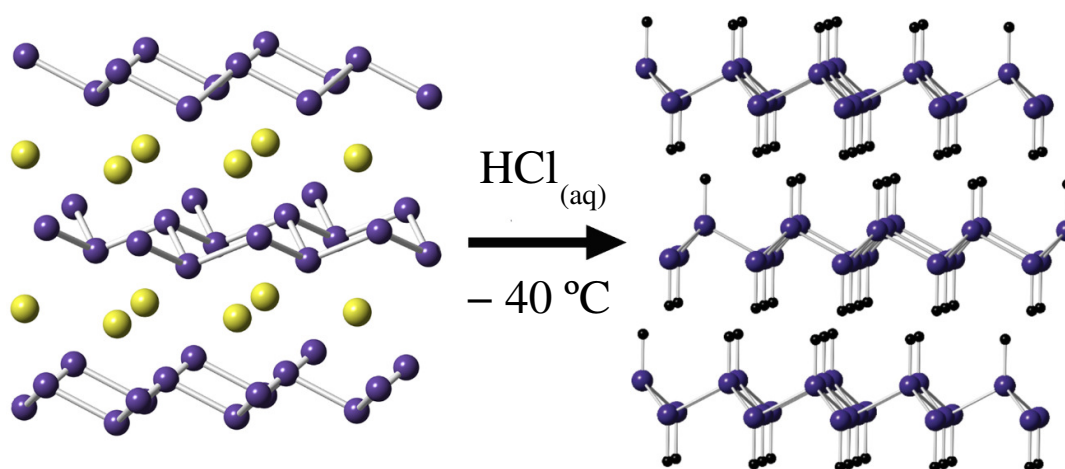


Figura 1.9 – Representação esquemática do processo de formação das multicamadas de germanano. A aplicação do ácido HCl no CaGe_2 remove os átomos de Ca (em amarelo) e funcionaliza as camadas de Ge (em roxo) com átomos de H (em preto) (BIANCO, 2013).

Além disso, Bianco e colaboradores (BIANCO, 2013) mostraram que o germanano apresenta uma favorável resistência à degradação oxidativa e é estável mesmo na ausência de um substrato. Porém, o germanano é termicamente estável somente até 75°C . A partir dessa temperatura, os processos de amorfização e desidrogenação começam a ocorrer. O processo de amorfização é completo quando a temperatura é de 175°C e o processo de desidrogenação ocorre entre as temperaturas de 200°C e 250°C . O resultado experimental mostrou que o germanano apresenta um *gap* direto de energia no valor de $1,59\text{ eV}$ e apresenta um valor de mobilidade dos elétrons que é cinco vezes maior do que o cristal de germânio e dez vezes maior do que o cristal de silício. Dessa maneira, o germanano apresenta excelente potencial para a optoeletrônica, em sensores óticos e em células solares.

Em 2014, Liu e colaboradores (LIU, 2014) sintetizaram o germanano utilizando cristais de CaGe_2 como precursores do procedimento experimental conhecido como método de troca iônica (do inglês, *ion-exchange approach*). O germanano foi obtido pela substituição dos átomos de Ca pelos átomos de H no CaGe_2 , similar ao processo realizado por Bianco e colaboradores (BIANCO, 2013). Os resultados experimentais mostraram que o germanano apresenta uma absorção de luz na região do visível. Além disso, os autores testaram a atividade fotocatalítica do germanano fazendo a decomposição de Rodamina B (RhB) irradiando uma luz visível ($\lambda = 420 \text{ nm}$) e obtiveram que o germanano apresenta uma alta atividade fotocatalítica sendo que 82% de Rodamina B é decomposta sobre o germanano em quatro minutos.

Liu e colaboradores (LIU, 2014) também obtiveram que o germanano pode ser utilizado no processo de fotocatalise para quebrar a molécula de água e produzir moléculas de H_2 quando luz visível é irradiada. O germanano mostrou-se estável durante as reações de fotocatalise após um período de vinte e quatro horas. Como o valor do *gap* de energia do germanano é de 1,58 eV e o germanano mostrou-se favorável para quebrar a molécula de água e produzir moléculas de H_2 , os autores concluíram que este material apresenta grande potencial para aplicações na geração de energia renovável.

As aplicações do siliceno e do germanano têm sido estudadas através de cálculos de primeiros princípios. A armazenagem de hidrogênio através da funcionalização do siliceno com metais alcalinos e alcalinos terrosos foi investigada por Hussain e colaboradores (HUSSAIN, 2013). Os autores obtiveram que os dopantes mais eficientes para a armazenagem de hidrogênio no siliceno são o Li e o Na, onde as capacidades de armazenagem de hidrogênio são de 6,30 wt%³ e de 5,40 wt%, respectivamente.

Wang e colaboradores (WANG, 2013) estudaram a adsorção de potássio no siliceno e no siliceno e obtiveram que dois átomos de K adsorvidos no siliceno apresentam uma capacidade de armazenagem de hidrogênio de 6,13 wt% com uma energia de adsorção média de 0,13 eV por molécula de H_2 . Os valores encontrados de capacidade de

³O Departamento de Energia (DOE) dos Estados Unidos definiu uma meta de densidade gravimétrica e volumétrica de 5,50 wt% e 62 kg/m³ para um material ser usado em escala industrial para armazenar hidrogênio (US., 2012).

armazenagem de hidrogênio no silicão dopado com Li, Na e K estão de acordo com o valor de 5,50 wt% definido pelo Departamento de Energia dos Estados Unidos.

Utilizando o funcional híbrido HSE06, Niu e colaboradores (NIU; CHENG; CAO, 2014) estudaram heterojunções de silicão e germanano com uma superfície de dióxido de titânio (TiO_2) (SiH/TiO_2 e GeH/TiO_2). Os autores mostraram que as bandas de energias das heterojunções apresentam um alinhamento de bandas do tipo II⁴, onde a banda de valência é proveniente do silicão (ou do germanano) e a banda de condução é proveniente da superfície de TiO_2 . Os valores dos *gap* de energias obtidos para o silicão e para o germanano são de 2,94 eV e de 1,64 eV, respectivamente. As heterojunções apresentam valores de *gap* de energias de 2,08 eV (SiH/TiO_2) e de 1,15 eV (GeH/TiO_2). Além disso, os autores acreditam que se um elétron for excitado para a banda de condução por irradiação com luz visível, os elétrons se localizariam no CBM da superfície de TiO_2 enquanto que os buracos se localizariam no VBM do silicão (ou do germanano), ou seja, as heterojunções favoreceriam a separação dos elétrons e dos buracos, o que é importante na fotocatalise. Como o valor do *gap* de energia da heterojunção de SiH/TiO_2 é de 2,08 eV, esta heterojunção seria mais promissora para aplicações na fotocatalise utilizando luz visível.

O efeito de deformações (*strain*⁵) no silicão foi estudado por Ding e colaboradores (DING; WANG, 2012). Os autores mostraram que se o silicão é comprimido, o valor do *gap* de energia diminui enquanto que se o silicão é alongado, o valor do *gap* de energia aumenta até um valor máximo e diminui posteriormente, conforme mostra a figura 1.10 (a). Os valores negativos de *strain* ϵ representam que o silicão está sendo comprimido enquanto que os valores positivos representam que o silicão está sendo alongado. Quando o silicão é comprimido, a diferença entre o *gap* de energia direto e indireto aumenta (aumenta a diferença em energia entre os pontos Γ e M na banda de condução) enquanto que quando o silicão é esticado, esta diferença diminui. Logo, quando o sili-

⁴No alinhamento de bandas do tipo II, os elétrons e buracos estão confinados em diferentes regiões do espaço devido ao fato de que o CBM está localizado de um lado da heterojunção enquanto que o VBM encontra-se do outro lado da heterojunção (SANTOS, 2011).

⁵O *strain* é uma deformação devido a força por unidade de área (do inglês, *stress*) aplicada no material, ou seja, o *stress* é uma força e o *strain* ϵ é a consequência da aplicação desta força. A força pode ser aplicada no sentido de alongar ou comprimir o material.

cano é alongado em torno de 1% (o valor do *strain* é de $\epsilon = 0,01$), ocorre a transição de *gap* indireto para direto [figura 1.10 (a)]. Isso ocorre devido a diminuição da intensidade da ligação Si-Si fazendo com que a separação entre os estados ligantes e antiligantes diminua. Este efeito é maior no ponto Γ e nos estados vazios. A figura 1.10 (b) mostra o comportamento do fundo da banda de condução quando o silicano é comprimido de 3% (*gap* de energia indireto) e esticado de 1% (transição de *gap* de energia indireto para direto) e de 5% (*gap* de energia direto).

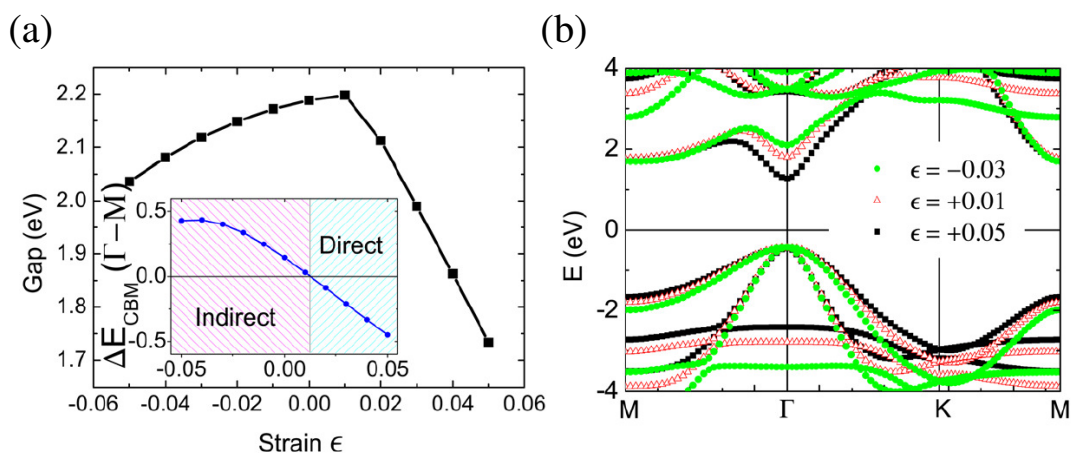


Figura 1.10 – (a) Gráfico do *gap* de energia em função do *strain* ϵ para o silicano. (b) Estrutura eletrônica de bandas do silicano quando é comprimido de 3% e quando é esticado de 1% e de 5% (DING; WANG, 2012).

As propriedades eletrônicas do silicano dopado com diferentes concentrações de boro e de fósforo foram estudadas por Pi e colaboradores (PI, 2015). Os autores mostram que dependendo da concentração de boro e de fósforo, o silicano apresenta um *gap* direto de energia. Com o aumento da concentração de boro e de fósforo, os níveis de energias das bandas de valência de condução deslocam-se para regiões mais baixas de energias e com isso, os valores dos *gap* de energias diminuem. Além disso, os autores mostram que a dopagem diminui os valores das massas efetivas⁶ dos buracos e dos elétrons no silicano.

Utilizando o funcional híbrido HSE06, Hu e colaboradores (HU; ZHAO; YANG,

⁶A massa efetiva é calculada como:

$$m^* = \hbar^2 \left(\frac{\partial^2 E}{\partial^2 k} \right)^{-1} \quad (1.3)$$

2014) estudaram o germanano com diferentes concentrações de flúor e/ou hidrogênio em sua superfície. Os resultados mostram que as propriedades eletrônicas do germanano são sensíveis apenas a concentração de flúor e independentes da configuração que os átomos de flúor estão arranjados na superfície do germanano. Com diferentes concentrações de flúor, o *gap* de energia pode ser modificado de 1,55 eV (hidrogenado) para 0,17 eV (totalmente fluorinado). Além disso, se a concentração de flúor é de 20%, os valores do topo da banda de valência e do fundo da banda de condução são apropriados para a quebra da molécula da água através do processo de fotocatalise, ou seja, os valores dos potenciais de oxidação e de redução da água localizam-se dentro do *gap* de energia do germanano, que será descrito posteriormente.

Como podemos perceber, o silicano e o germanano apresentam propriedades interessantes que vão desde o uso em armazenagem de hidrogênio, em dispositivos eletrônicos, em células solares, em dispositivos optoeletrônicos e para a quebra da molécula de água através do processo de fotocatalise. Isso estimula o nosso interesse em estudar as possíveis aplicações na eletrônica e na fotocatalise destes materiais.

1.3 Propriedades de fotocatalise

No processo de fotocatalise é necessário a presença de um fotocatalisador (semicondutor), água e energia solar. Esse processo utiliza a energia solar para quebrar a molécula de água em seus constituintes. Esse processo pode ocorrer à temperatura ambiente e pressão atmosférica, o que proporciona um balanço energético favorável.

Materiais semicondutores podem ser utilizados para a fotocatalise e consequentemente quando imersos em água juntamente com a energia solar surgem como meios promissores para a quebra da molécula da água em oxigênio e hidrogênio. Os semicondutores podem atuar como agentes fotocatalíticos onde o mecanismo da fotocatalise depende da estrutura eletrônica do semicondutor.

Os semicondutores podem ser excitados pelos fótons de energia $h\nu$ provenientes

da luz solar que devem possuir energia igual ou superior ao *gap* de energia do semicondutor. Assim, elétrons da banda de valência são excitados para a banda de condução gerando buracos (do inglês, *holes*) na banda de valência, conforme mostra a figura 1.11. Este estado é chamado de foto-excitado.

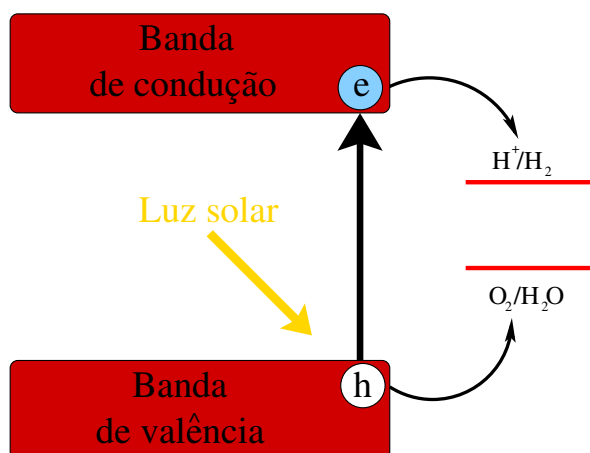
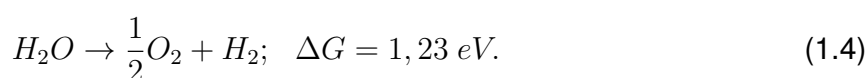


Figura 1.11 – Ilustração do processo de quebra da molécula da água através da fotocatalise. Elétrons da banda de valência são excitados para a banda de condução através dos fótons de energia $h\nu$ provenientes da luz solar fazendo com que buracos sejam gerados na banda de valência. Os elétrons e os buracos reagem com as moléculas de H_2O fazendo as reações de redução e de oxidação da água.

Os elétrons excitados e os buracos gerados devem estar espacialmente separados e migrarem para a superfície do semicondutor, pois do contrário, eles podem se recombinar e dissipar a energia solar absorvida na forma de calor. O processo de quebra da molécula da água torna-se favorável quando a recombinação elétron-buraco é minimizada e assim, as moléculas de água podem interagir com os elétrons e com os buracos para gerar hidrogênio e oxigênio, respectivamente.

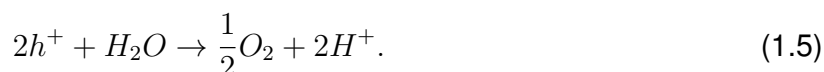
Para que o processo de fotocatalise ocorra juntamente a quebra da molécula de água é necessário uma energia mínima de 1,23 eV onde esta energia está relacionada com a energia livre de Gibbs ($\Delta G^0 = -nFE^0$):



Portanto, o *gap* de energia do semicondutor fotocatalítico deve ser maior do que 1,23 eV para que as reações de oxidação e de redução da molécula de água ocorram

espontaneamente. Além disso, é necessário que os níveis de energias do topo da banda de valência e do fundo da banda de condução do semicondutor sejam adequados com os níveis dos potenciais de oxidação (O_2/H_2O) e de redução (H^+/H_2) da água, ou seja, é necessário que estes valores de potenciais estejam posicionados dentro do *gap* de energia do semicondutor como mostra o lado direito da figura 1.11. Além disso, é necessário que o semicondutor possua um espectro de absorção na região da luz visível (350 – 700 nm) e apresente resistência à corrosão.

Uma vez que estas condições ocorram, os buracos gerados na banda de valência fazem a reação de oxidar a água gerando oxigênio e cátions hidrogênio:



Os cátions hidrogênio gerados interagem com os elétrons foto-excitados que encontram-se na banda de condução e são reduzidos a hidrogênio molecular:



Os valores experimentais dos potenciais de oxidação e de redução a 25°C são -5,67 eV e -4,44 eV, onde o nível de referência (zero de energia) é o nível de vácuo (LI, 2013). Isso limita a aplicabilidade dos semicondutores e temos que alguns semicondutores são bons somente para a reação de redução do hidrogênio e alguns somente bons para a reação de oxidação da água, conforme mostra a figura 1.12 (GRÄTZEL, 2001).

Podemos observar na figura 1.12 que os semicondutores CdSe, CdS, ZnO, TiO₂ e SiC apresentam posições dos extremos das bandas de valência e de condução adequados com os níveis dos potenciais de oxidação (linha azul) e de redução (linha vermelha) da água, ou seja, os valores destes potenciais estão posicionados dentro do *gap* de energia dos semicondutores. Os semicondutores GaAs e GaP são bons candidatos somente para reduzir a água (o potencial de redução localiza-se dentro do *gap* de energia) enquanto que os semicondutores Fe₂O₃, WO₃ e SnO₂ são bons para oxidar a água (o potencial de oxidação localiza-se dentro do *gap* de energia).

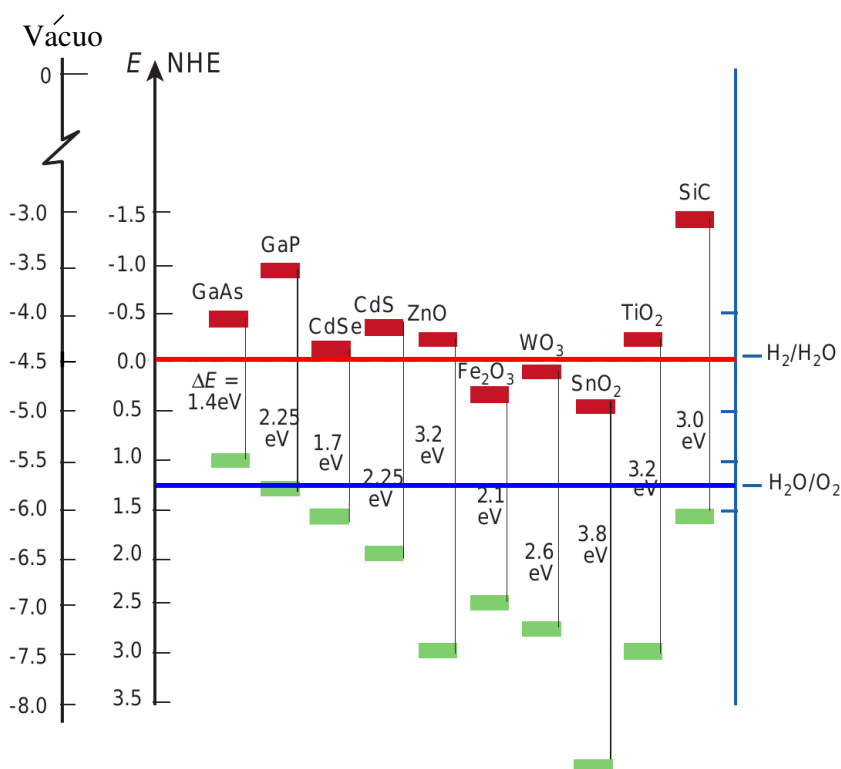


Figura 1.12 – Posições dos extremos das bandas de valência (inferior) e de condução (superior) de alguns semicondutores em relação aos potenciais de oxidação e de redução da água (GRÄTZEL, 2001).

Em 1972, Honda e Fujishima (FUJISHIMA; HONDA, 1972) utilizando irradiação ultravioleta fizeram a primeira célula solar fotovoltaica de TiO₂. Eles obtiveram a quebra da molécula de água em hidrogênio e oxigênio. A partir disso, surgiram diversos estudos e experimentos na busca de novos materiais fotocatalíticos. Alguns materiais como o ZnO, WO₃, SnO₂ e Fe₂O₃ são exemplos dos semicondutores que quando submetidos a uma fonte de radiação de energia adequada podem ser usados na conversão de energia solar em hidrogênio.

Recentemente, materiais bidimensionais da família dos calcogenetos amorfos (MX₂, onde M = W, Mo e X = S, Se, Te) têm atraído a atenção da comunidade científica para aplicação na fotocatalise. O MoS₂ apresenta um espectro de absorção na região da luz visível, um *gap* direto de energia de 1,75 eV (que está de acordo com o requisito de ser superior a 1,23 eV) e além disso, as posições dos extremos da banda de valência e de condução estão adequados em relação os potenciais de redução e de oxidação da água (LI, 2013; ZHUANG; HENNING, 2013). O germanano por possuir um *gap* direto de ener-

gia de 1,59 eV têm sido considerado como um possível semicondutor fotocatalítico (LIU, 2014).

1.4 Objetivos do nosso trabalho

Em nosso trabalho, estudamos as propriedades estruturais, energéticas, eletrônicas e óticas dos novos materiais bidimensionais definidos como silicano e germanano. Consideramos também a dopagem do silicano e do germanano com elementos não metálicos, metais alcalinos e metais alcalinos terrosos com a finalidade de analisar as posições dos extremos da banda de valência e da banda de condução em relação aos potenciais de redução e de oxidação da água. O objetivo deste estudo é utilizar o silicano e o germanano como semicondutores fotocatalíticos para realizar a quebra da molécula da água e produzir as moléculas de H₂ e de O₂. Além disso, analisamos as propriedades óticas desses semicondutores e a adsorção das moléculas de H₂ e de O₂.

Outro objetivo do nosso trabalho é a dopagem do silicano e do germanano com um dopante do tipo-*p* e um dopante do tipo-*n*, que no caso, são o boro e o nitrogênio. Para aplicações do silicano e do germanano na eletrônica é necessário verificar as propriedades destes materiais bidimensionais na presença destes dopantes. Também analisamos de que maneira o processo de hidrogenação do boro e do nitrogênio modifica e estabiliza o processo de dopagem.

2 METODOLOGIA

A teoria no qual se baseia o estudo das propriedades estruturais, eletrônicas, óticas e magnéticas dos materiais a partir dos átomos que os constituem é a mecânica quântica. Para obtermos essas propriedades temos que resolver a equação de Schrödinger e obter a função de onda $\Psi(\vec{r}, \vec{R})$. Entretanto, uma solução analítica exata da equação de Schrödinger é impossível de ser obtida quando tratamos de sistemas eletrônicos com mais de um elétron sob a ação de um potencial periódico. Para tentarmos resolver esse problema é de fundamental importância a utilização de algumas aproximações ou simplificações.

No decorrer deste capítulo discutiremos a teoria geral sobre o problema de descrever as propriedades de um sistema quântico de muitos corpos e as aproximações necessárias para a realização dos cálculos com a finalidade de obtermos as propriedades de interesse dos nossos sistemas.

2.1 Fundamentos do problema de muitos corpos

O sistema que trataremos é fundamentalmente um sistema quântico de muitos corpos. Como se trata de um problema quântico, devemos resolver a equação de Schrödinger para um sistema de muitos corpos. A equação de Schrödinger independente do tempo e não relativística para um sistema de muitas partículas composta por N elétrons e M núcleos pode ser escrita como:

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = E\Psi(\vec{r}, \vec{R}), \quad (2.1)$$

onde \hat{H} é o operador Hamiltoniano total não relativístico que descreve todas as interações do sistema, E é a energia total do sistema, $\Psi(\vec{r}, \vec{R})$ é a função de onda do sistema, \vec{r} e \vec{R} são o conjunto das posições dos elétrons e dos núcleos que compõem o sistema. O

Hamiltoniano é formado por termos acoplados e pode ser escrito como uma soma, ou seja,

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_{e-N} + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{N-N}, \quad (2.2)$$

onde

$$\hat{T}_e = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 \quad (2.3)$$

é o operador energia cinética dos elétrons,

$$\hat{T}_N = -\frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 \quad (2.4)$$

é o operador energia cinética dos núcleos,

$$\hat{V}_{e-N} = - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|} \quad (2.5)$$

é o operador energia potencial referente a interação elétron-núcleo,

$$\hat{V}_{e-e} = \sum_{i=1}^N \sum_{j<i}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (2.6)$$

é o operador energia potencial referente a interação elétron-elétron e,

$$\hat{V}_{N-N} = \sum_{A=1}^M \sum_{B<A}^M \frac{Z_A Z_B}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|} \quad (2.7)$$

é o operador energia potencial referente a interação núcleo-núcleo.

Nas equações acima, usamos unidades atômicas, onde a carga do elétron (e) ao quadrado, a constante de Planck (\hbar) e a massa do elétron (m_e) (não relativística) são iguais a unidade, ou seja, $e^2 = \hbar = m = 1$. Nas equações 2.4 e 2.5, M_A e Z_A são a massa e a carga do núcleo A , respectivamente. Os laplacianos nas equações 2.3 e 2.4 atuam nas coordenadas dos elétrons e dos núcleos (VIANNA; FAZZIO; CANUTO, 2004).

O Hamiltoniano na expressão 2.2 apresenta características de um sistema de muitos corpos e não apresenta solução analítica exata, a menos no caso do átomo de hidro-

gênio. Portanto, para tratarmos esse sistema, temos que fazer aproximações. A primeira delas é a aproximação de Born-Oppenheimer ou aproximação adiabática.

A aproximação de Born-Oppenheimer (BORN; OPPENHEIMER, 1927) consiste em desacoplar os movimentos nucleares e eletrônicos. Utilizando essa aproximação, que está descrita no Apêndice A, o problema básico a resolver consiste na equação de Schrödinger para o problema eletrônico dada por:

$$[\hat{T}_e + \hat{V}_{ext} + \hat{V}_{e-e}] \psi(\vec{r}, \vec{R}) = E_e \psi(\vec{r}, \vec{R}), \quad (2.8)$$

onde a função de onda $\psi(\vec{r}, \vec{R})$ possui \vec{R} como parâmetro. O termo referente a energia potencial de interação elétron-elétron, \hat{V}_{e-e} , engloba a energia clássica de interação eletrostática (conhecida como termo de Hartree) e os efeitos de troca e correlação. Os efeitos de correlação também estão presentes na energia cinética dos elétrons, \hat{T}_e .

Embora a aproximação de Born-Oppenheimer simplifique o problema quântico inicial, a equação 2.8 não pode ainda ser resolvida analiticamente, ou seja, o problema eletrônico permanece sem solução exata. A partir desse ponto, temos que usar outros métodos aproximativos.

A primeira aproximação para o problema de muitos elétrons foi sugerida por Hartree em 1928 (HARTREE, 1928) nos primórdios da mecânica quântica. Hartree sugeriu que a correlação e a troca fossem ignoradas. Slater mostrou que a aproximação de Hartree seria equivalente a considerar que a função de onda total $\Psi(\vec{r})$ do sistema era o produto direto das funções de onda de uma partícula, ou seja,

$$\Psi(\vec{r}) = \prod_{i=1}^N \varphi_i(\vec{r}_i). \quad (2.9)$$

Como a função de onda total é escrita como um produto direto, esta aproximação violava o princípio de indistinguibilidade das partículas¹. Para solucionar esse problema, a função de onda total deve ser escrita como um produto simétrico ou anti-simétrico.

¹Resultados mensuráveis obtidos por cálculos de mecânica quântica não devem depender da possibilidade de identificação de partículas idênticas (EISBERG; RESNICK, 1979).

Entretanto, como os elétrons são férmions com spin igual a $1/2$ e dois férmions não podem ocupar o mesmo estado quântico, a solução é somente o produto anti-simétrico.

A função de onda total escrita como um produto anti-simétrico obedece o princípio de exclusão de Pauli ² e possui a forma de um determinante, conhecido como determinante de Slater:

$$\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1) & \varphi_2(1) & \dots & \varphi_N(1) \\ \varphi_1(2) & \varphi_2(2) & \dots & \varphi_N(2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \varphi_1(N) & \varphi_2(N) & \dots & \varphi_N(N) \end{vmatrix} \quad (2.10)$$

A aproximação que consiste em escrever a função de onda total nessa forma recebe o nome de Hartree-Fock (HF). Neste método, os efeitos de troca do problema eletrônico são explicitamente obtidos, porém os efeitos de correlação entre os elétrons são completamente desprezados. Para incluir os efeitos de correlação foram propostos métodos pós Hartree-Fock. Estes métodos são utilizados, mas possuem um custo computacional grande. Um método em que o custo computacional não é grande e considera os efeitos de troca e de correlação nos sistemas é a Teoria do Funcional da Densidade. Atualmente, este método é o mais utilizado, onde os efeitos de troca e correlação não são necessariamente calculados explicitamente, o que facilita o custo computacional.

2.2 Teoria do Funcional da Densidade

Nos últimos vinte anos, a Teoria do Funcional da Densidade (do inglês, DFT - *Density Functional Theory*) tornou-se uma das ferramentas mais usadas para a obtenção das propriedades eletrônicas e estruturais do estado fundamental de sistemas multieletrônicos (BURKE, 2012) através do conhecimento da densidade eletrônica total, $\rho(\vec{r})$.

A ideia inicial da DFT surgiu com os trabalhos de Thomas (THOMAS, 1926) e de

²Em um átomo multieletrônico nunca pode haver mais de um elétron ocupando o mesmo estado quântico (EISBERG; RESNICK, 1979).

Fermi (FERMI, 1928) originando a formulação conhecida como aproximação de Thomas-Fermi (TF). Em seu trabalho original, Thomas e Fermi, de maneira independente, propuseram uma expressão para a energia eletrônica total onde as contribuições da energia cinética, da energia de troca e da energia de correlação foram obtidas a partir de um gás de elétrons homogêneo (KOHANOFF, 2006) e escritas como um funcional da densidade eletrônica. O problema dessa formulação é que a aproximação usada para a energia cinética eletrônica não descrevia estados ligados e não reproduzia estruturas em camadas.

A aproximação de Thomas-Fermi foi desenvolvida na esperança de que a energia poderia em fato ser escrita exclusivamente em termos da densidade eletrônica. Esta ideia foi intuitiva no momento, mas a prova de que isto poderia ser feito teve que esperar por mais de trinta anos (KOHANOFF, 2006). Em 1964, Hohenberg e Kohn (HOHENBERG; KOHN, 1964) formularam e provaram dois teoremas que são a base da Teoria do Funcional da Densidade (DFT). Por esse trabalho, Walter Kohn (KOHN, 1999) recebeu o prêmio Nobel de Química em 1998³. Um importante avanço na aplicação dessa teoria foi feito por Kohn e Sham em 1965 (KOHN; SHAM, 1965) usando o método do campo autoconsistente.

2.2.1 Teoremas de Hohenberg e Kohn

A Teoria do Funcional da Densidade fundamenta-se em dois teoremas fundamentais propostos e demonstrados por Hohenberg e Kohn em 1964. Os teoremas afirmam que:

Teorema I. A densidade como variável básica: *A densidade eletrônica do estado fundamental $\rho_o(\vec{r})$ é uma função unívoca do potencial externo $V_{ext}(\vec{r})$, a menos de uma constante aditiva.*

O primeiro teorema nos diz que o potencial é um funcional único da densidade eletrônica. Logo, dois potenciais $V_{ext}(\vec{r})$ e $V'_{ext}(\vec{r})$ diferentes, não podem levar à mesma densidade eletrônica $\rho_o(\vec{r})$ para o estado fundamental. Dessa maneira, podemos deter-

³A palestra Nobel pode ser encontrada em <http://nobelprize.org/>.

minar todas as propriedades do estado fundamental de um sistema conhecendo a densidade eletrônica do estado fundamental. Porém, é necessário termos certeza de que a densidade em questão é realmente a densidade do estado fundamental. Uma descrição de como resolver esse problema é dada pelo segundo teorema de Hohenberg e Kohn.

Teorema II. O princípio variacional: *A energia do estado fundamental $E_o[\rho_o]$ obedece a um princípio variacional e é mínima para a densidade eletrônica $\rho_o(\vec{r})$ correta.*

Através do teorema I, a energia é escrita como um funcional de densidade $\rho(\vec{r})$:

$$E[\rho] = \langle \psi | \hat{T} + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{ext} | \psi \rangle . \quad (2.11)$$

Que pode ser escrita na forma:

$$E[\rho] = \langle \psi | \hat{T} + \hat{V}_{e-e} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{V}_{ext} | \psi \rangle \quad (2.12)$$

$$E[\rho] = F_{HK}[\rho] + \langle \psi | \hat{V}_{ext} | \psi \rangle \quad (2.13)$$

$$E[\rho] = F_{HK}[\rho] + \int v_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r}, \quad (2.14)$$

onde $F_{HK}[\rho] = T[\rho] + V_{e-e}[\rho]$ é um funcional universal conhecido como funcional de Hohenberg e Kohn. O segundo termo do funcional depende do sistema que está sendo analisado e representa a contribuição do potencial externo.

O segundo teorema nos diz que a energia calculada para qualquer densidade ρ que não seja a densidade do estado fundamental sempre será maior que a energia do estado fundamental. Portanto, se fizermos um processo de minimização da energia em função da densidade eletrônica, encontraremos um mínimo para a energia apenas para a verdadeira densidade eletrônica do estado fundamental. A densidade eletrônica está sujeita ao vínculo de conservação do número de partículas do sistema, ou seja,

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

onde N é o número total de elétrons no sistema.

2.3 Formalismo de Kohn-Sham

Os teoremas de Hohenberg e Kohn, nos quais a DFT está fundamentada, não fornecem informações de como encontrar o funcional que gera a energia total do estado fundamental a partir da densidade eletrônica. Um esquema prático para obter a densidade eletrônica do estado fundamental foi dada por Kohn e Sham em 1965 (KOHN; SHAM, 1965).

Considerando a expressão da energia escrita como um funcional de densidade (2.11), temos que a energia potencial de interação entre os elétrons \hat{V}_{e-e} e a energia cinética dos elétrons \hat{T} englobam termos que não são conhecidos exatamente. A energia potencial \hat{V}_{e-e} engloba a energia clássica de interação eletrostática (conhecida como termo de Hartree) e os efeitos de troca e correlação. Já a energia cinética dos elétrons \hat{T} engloba a energia cinética dos elétrons e os efeitos de correlação dinâmica.

Uma estratégia para abordar o problema eletrônico é separar em \hat{V}_{e-e} , a energia eletrostática clássica (termo de Hartree) das contribuições de troca e correlação. Esta estratégia é usada porque divide o termo \hat{V}_{e-e} em pedaços de importância decrescente do ponto de vista energético: Hartree, troca e correlação. O termo mais importante é o de Hartree que é a energia eletrostática clássica. O segundo mais importante é o termo de troca, que em princípio pode ser calculado exatamente da teoria de Hartree-Fock. Porém, por razões computacionais, esse termo é aproximado. Assim, a ignorância completa do problema eletrônico é o termo de correlação (KOHANOFF, 2006).

A energia cinética dos elétrons \hat{T} em função da densidade para um sistema de elétrons interagentes não possui uma expressão explícita. Então, o que se faz é introduzir um sistema auxiliar de elétrons não interagentes possuindo a mesma densidade eletrônica total do sistema real de elétrons interagentes, com a energia cinética T_s dada por:

$$T_s[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_i \int \phi_i^* \nabla^2 \phi_i d\vec{r}. \quad (2.16)$$

Assim, no formalismo de Kohn-Sham, a energia cinética T é dividida em duas componentes: uma componente é a energia cinética de um gás de elétrons não interagentes,

T_s , e a outra componente, V_c , incorpora os efeitos de correlação dinâmica. O potencial de interação entre os elétrons V_{e-e} também é dividido em duas componentes: uma componente descreve a interação coulombiana entre os elétrons, V_H (potencial de Hartree), e a outra componente, V_x , incorpora os efeitos de troca e correlação. Utilizando este método, uma quantidade maior de termos são calculados exatamente restando o funcional energia de troca e correlação, $V_{xc}[\rho]$ para ser determinado por um funcional aproximado.

Segundo Hohenberg e Kohn, a energia do estado fundamental de um gás de elétrons interagentes não homogêneo, sob a ação de um potencial externo pode ser escrita como:

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

Usando o formalismo de Kohn-Sham, a equação 2.17 pode ser escrita como:

$$E[\rho] = T_s[\rho] + V_c[\rho] + V_H[\rho] + V_x[\rho] + \int v_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} \quad (2.18)$$

$$E[\rho] = T_s[\rho] + (V_c[\rho] + V_x[\rho]) + V_H[\rho] + \int v_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} \quad (2.19)$$

$$E[\rho] = T_s[\rho] + V_{xc}[\rho] + V_H[\rho] + \int v_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} \quad (2.20)$$

onde, $V_{xc}[\rho] = V_c[\rho] + V_x[\rho]$ é o funcional energia de troca e correlação que incorpora os efeitos de troca e correlação do potencial e os efeitos de correlação da energia cinética de um sistema interagente com densidade ρ . Em sistemas em que os elétrons são fracamente correlacionados, temos que $V_c \ll V_x$.

Explicitando o potencial de Hartree, $V_H[\rho]$, na expressão 2.20 pela expressão em 2.6 escrita em termos da densidade eletrônica, temos:

$$E[\rho] = T_s[\rho] + V_{xc}[\rho] + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + \int v_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r}, \quad (2.21)$$

que pode ser arranjada como:

$$E[\rho] = T_s[\rho] + \int v_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + V_{xc}[\rho]. \quad (2.22)$$

O funcional energia na expressão 2.22 não corresponde a verdadeira energia eletrônica pois está associado a um sistema de elétrons não interagentes visto que o termo $T_s[\rho]$ não corresponde à energia cinética do sistema real. Na expressão 2.22, o funcional energia de troca e correlação $V_{xc}[\rho]$ é o termo mais complexo. Neste termo estão contidas todas as contribuições à energia total que não estão incluídas nos demais termos, como a energia de troca entre os elétrons, a energia de correlação entre os elétrons, a parcela da energia cinética $T[\rho]$ do sistema real de muitos elétrons que não está incluída em $T_s[\rho]$. Assim, o funcional $V_{xc}[\rho]$ é um termo desconhecido e incorpora toda a dificuldade inerente ao problema de muitas partículas e não existe uma expressão exata em termos da densidade eletrônica para este termo.

A densidade eletrônica do estado fundamental é encontrada através do processo variacional, isto é, minimizando a expressão 2.22 com a densidade $\rho(\vec{r})$ apresentando pequenas variações e sujeita ao vínculo de conservação do número de partículas do sistema. Esse processo de minimização é realizado através da inclusão dos multiplicadores de Lagrange, ou seja,

$$\frac{\delta}{\delta\rho(\vec{r})} \left\{ E[\rho] - \mu \left[\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} - N \right] \right\}_{\rho=\rho_0} = 0, \quad (2.23)$$

onde μ é o multiplicador de Lagrange introduzido para incorporar o vínculo de conservação do número de partículas do sistema, interpretado como o potencial químico do sistema.

Para entendermos o processo de minimização da energia, vamos considerar o caso do nosso sistema auxiliar, que é o sistema de elétrons não interagentes submetidos a um potencial externo, V_s . A energia é dada por:

$$E_s[\rho] = T_s[\rho] + V_s[\rho] \quad (2.24)$$

$$= T_s[\rho] + \int v_s(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r}. \quad (2.25)$$

Fazendo o processo de minimização da expressão 2.25 da seguinte forma,

$$\frac{\delta}{\delta\rho(\vec{r})} \left\{ T_s[\rho] + \int v_s(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} - \mu \left[\int \rho(\vec{r})d\vec{r} - N \right] \right\}_{\rho=\rho_o} = 0 \quad (2.26)$$

obtemos:

$$\left\{ \frac{\delta T_s[\rho_o]}{\delta\rho_o} + v_s(\vec{r}) - \mu \right\} = 0, \quad (2.27)$$

onde usamos a propriedade da derivação funcional:

$$\frac{\delta}{\delta f(x)} \left(\int g[f]dx \right) = \frac{\delta g[f]}{\delta f(x)}. \quad (2.28)$$

Usando a expressão em 2.16 para a energia cinética de um sistema de elétrons não interagentes, a solução da expressão 2.27 satisfazendo a conservação do número de partículas é dada pela equação de Schrödinger de uma única partícula:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_s(\vec{r}) \right] \phi_i = \epsilon_i \phi_i, \quad (2.29)$$

onde a densidade eletrônica do estado fundamental é dada por:

$$\rho_o^s(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\vec{r})|^2, \quad (2.30)$$

e o somatório em N é sobre os estados ocupados.

A energia do estado fundamental será dada pela soma dos autovalores ϵ_i ,

$$E_s[\rho_o] = T_s[\rho_o] + \int \rho_o(\vec{r})v_s(\vec{r})d\vec{r} = \sum_i^N \epsilon_i. \quad (2.31)$$

Para o caso de um sistema de elétrons interagentes, o sistema de elétrons não interagentes atua como um sistema auxiliar com a energia dada pela expressão 2.22.

Fazendo a minimização do funcional da expressão 2.22 da seguinte forma,

$$\frac{\delta}{\delta\rho(\vec{r})} \left\{ T_s[\rho] + \int v_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + V_{xc}[\rho] - \mu \left[\int \rho(\vec{r})d\vec{r} - N \right] \right\}_{\rho=\rho_o} = 0 \quad (2.32)$$

obtemos:

$$\left\{ \frac{\delta T_s[\rho_o]}{\delta\rho_o} + v_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{\rho_o(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' + \frac{\delta V_{xc}[\rho_o]}{\delta\rho_o} - \mu \right\} = 0, \quad (2.33)$$

onde usamos as propriedades da derivação funcional:

$$\frac{\delta}{\delta f(x)} \left(\int g[f]dx \right) = \frac{\delta g[f]}{\delta f(x)}, \quad (2.34)$$

$$\frac{\delta}{\delta f(x)} \left(\int g[f]f(x)dx \right) = \frac{\delta g[f]}{\delta f(x)} f(x) + g[f(x)], \quad (2.35)$$

$$\frac{\delta}{\delta f(x)} \left(\frac{1}{2} \int \int g(x, x')f(x)f(x')dx dx' \right) = \int g(x, x')f(x')dx'. \quad (2.36)$$

A expressão 2.33 pode ser escrita como,

$$\left\{ \frac{\delta T_s[\rho_o]}{\delta\rho_o} + v_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{\rho_o(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' + v_{xc}[\rho_o] - \mu \right\} = 0, \quad (2.37)$$

onde

$$v_{xc}[\rho_o] \equiv \frac{\delta V_{xc}[\rho_o]}{\delta\rho_o} \quad (2.38)$$

é o potencial de troca e correlação.

Comparando a expressão em 2.37 com a expressão em 2.27, podemos definir o potencial efetivo de Kohn-Sham como:

$$v_{KS}(\vec{r}) = v_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{\rho_o(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' + v_{xc}[\rho_o]. \quad (2.39)$$

Logo, temos para a expressão 2.37:

$$\left\{ \frac{\delta T_s[\rho_o]}{\delta\rho_o} + v_{KS}(\vec{r}) - \mu \right\} = 0 \quad (2.40)$$

Podemos observar que a solução da equação 2.40 pode ser obtida usando o fato

de que o integrando desta equação é equivalente a uma equação de Schrödinger de uma única partícula (sistema de elétrons não interagentes) dada pela expressão 2.29. Por analogia, temos:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{KS}(\vec{r}) \right] \phi_i = \epsilon_i \phi_i. \quad (2.41)$$

Assim, a solução da equação 2.41 fornece as funções de onda ϕ_i que reproduzem a densidade eletrônica do sistema original através da relação:

$$\rho_o(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\vec{r})|^2, \quad (2.42)$$

onde o somatório em N é sobre os estados ocupados.

As equações 2.39, 2.41 e 2.42 são conhecidas como as equações de Kohn-Sham, as funções ϕ_i são os orbitais de Kohn-Sham e as energias ϵ_i são os autovalores de Kohn-Sham. A equação 2.42 não pode ser obtida sem o conhecimento das funções ϕ_i , mas para obtermos $v_{KS}(\vec{r})$ é preciso conhecer $\rho(\vec{r})$ que depende de ϕ_i . Logo, trata-se de um processo autoconsistente.

As equações de Kohn-Sham são resolvidas de forma autoconsistente da seguinte maneira:

- escolhe-se um valor inicial $\rho_i(\vec{r})$ para a densidade eletrônica do estado fundamental, $\rho_o(\vec{r})$;
- constrói-se o potencial efetivo, $v_{KS}(\vec{r})$, proveniente da densidade $\rho_i(\vec{r})$;
- com o potencial efetivo, $v_{KS}(\vec{r})$, resolve-se a equação 2.41 obtendo as funções ϕ_i ;
- com as funções ϕ_i , determina-se uma nova densidade, $\rho_{i+1}(\vec{r})$;
- compara-se a nova densidade, $\rho_{i+1}(\vec{r})$, com a densidade inicial, $\rho_i(\vec{r})$. Se $\rho_{i+1}(\vec{r}) \approx \rho_i(\vec{r})$ dentro de um critério de convergência, então $\rho_{i+1}(\vec{r})$ é a densidade procurada. Se o critério de convergência não é satisfeito, usa-se a densidade $\rho_{i+1}(\vec{r})$ juntamente com a $\rho_i(\vec{r})$ fazendo uma mistura entre as duas como sendo o valor inicial para a densidade eletrônica e repete-se o procedimento até que o critério de convergência seja satisfeito.

Obtida a densidade eletrônica correta através do processo autoconsistente, a ener-

gia total do estado fundamental do sistema pode ser obtida através da equação 2.22:

$$E[\rho] = T_s[\rho] + \int v_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + V_{xc}[\rho]. \quad (2.43)$$

Porém, este funcional energia não pode ser escrito simplesmente como a soma dos autovalores ϵ_i da maneira como na expressão 2.31. Existem termos que devem ser subtraídos para obtermos o funcional energia total correto.

Conforme a equação 2.39, o potencial externo $v_{ext}(\vec{r})$ é dado por:

$$v_{ext}(\vec{r}) = v_{KS}(\vec{r}) - \int \frac{\rho_o(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' - v_{xc}[\rho_o]. \quad (2.44)$$

Substituindo a expressão 2.44 para $v_{ext}(\vec{r})$ na expressão 2.43 com $\rho = \rho_o$, obtemos:

$$\begin{aligned} E[\rho_o] &= T_s[\rho_o] + \int v_{KS}(\vec{r})\rho_o(\vec{r})d\vec{r} - \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho_o(\vec{r})\rho_o(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + \\ &- \int v_{xc}[\rho_o]\rho_o(\vec{r})d\vec{r} + V_{xc}[\rho_o]. \end{aligned} \quad (2.45)$$

Usando a expressão 2.31 na expressão 2.45 chega-se a expressão para a energia total do estado fundamental:

$$E[\rho_o] = \sum_i^N \epsilon_i - \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho_o(\vec{r})\rho_o(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' - \int v_{xc}[\rho_o]\rho_o(\vec{r})d\vec{r} + V_{xc}[\rho_o]. \quad (2.46)$$

As equações de Kohn-Sham mostram que podemos substituir o problema de muitas partículas por um problema mais simples de uma única partícula e determinar a densidade eletrônica do estado fundamental de um sistema de elétrons interagentes. O problema de resolver um sistema de elétrons interagentes consiste principalmente em encontrar uma forma adequada para o funcional energia de troca e correlação, $V_{xc}[\rho_o]$, contido na expressão 2.46.

2.3.1 Formalismo de Kohn-Sham para o caso de spin

Para estender o formalismo de Kohn-Sham para sistemas com polarização de spin devemos considerar que a densidade eletrônica total é composta por duas densidades de spin independentes: ρ_{\uparrow} (*up*) e ρ_{\downarrow} (*down*). Assim, a densidade eletrônica total é escrita como:

$$\rho(\vec{r}) = \rho_{\uparrow}(\vec{r}) + \rho_{\downarrow}(\vec{r}). \quad (2.47)$$

Estas densidades são construídas com os orbitais de spin de Kohn-Sham ($\phi_{i,s}$), os quais satisfazem as equações autoconsistentes de Kohn-Sham:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{KS,s}(\vec{r}) \right] \phi_{i,s} = \epsilon_{i,s} \phi_{i,s}, \quad (2.48)$$

onde o sub-índice s indica a componente de spin *up* (\uparrow) ou *down* (\downarrow). O potencial efetivo de Kohn-Shan ($v_{KS,s}(\vec{r})$) é obtido a partir da equação 2.39 para o caso de spin, ou seja,

$$v_{KS,s}(\vec{r}) = v_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{\rho_o(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + v_{xc,s}[\rho_{o\uparrow}, \rho_{o\downarrow}], \quad (2.49)$$

onde,

$$v_{xc,s}[\rho_{o\uparrow}, \rho_{o\downarrow}] \equiv \frac{\delta V_{xc}[\rho_{o\uparrow}, \rho_{o\downarrow}]}{\delta \rho_{o,s}} \quad (2.50)$$

é o potencial de troca e correlação.

Na expressão 2.49 temos que apenas o potencial de troca e correlação, $v_{xc,s}$, depende das componentes de spin da densidade eletrônica total ($\rho_{o\uparrow}, \rho_{o\downarrow}$). O potencial de Hartree depende apenas da densidade eletrônica total ($\rho(\vec{r})$) e o potencial externo não depende diretamente da densidade eletrônica total.

Como a energia de troca e correlação ($V_{xc}[\rho_{o\uparrow}, \rho_{o\downarrow}]$) e o potencial efetivo de Kohn-Shan ($v_{KS,s}(\vec{r})$) dependem das densidades de spin, a solução da equação 2.48 fornece as funções de onda $\phi_{i,s}$ que reproduzem a densidade eletrônica do sistema original através da relação:

$$\rho_{o,s}(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N_s} |\phi_{i,s}(\vec{r})|^2, \quad (2.51)$$

onde N_s é o número de orbitais ocupados de spin com projeção s .

A densidade dada pelas expressões 2.47 e 2.51 envolvem dois diferentes números de elétrons, N_\uparrow e N_\downarrow , de maneira que a soma $N = N_\uparrow + N_\downarrow$ é o número total de elétrons no sistema. Não é necessário que $N_\uparrow = N_\downarrow$ pois sistemas magnéticos e com camadas abertas possuem projeções de spin diferentes.

A DFT com polarização de spin é conhecida como SDFT (do inglês, *Spin Density Functional Theory*). A construção teórica da SDFT vem diretamente da DFT, onde na maioria das vezes é necessário apenas acrescentar os índices de spin *up* e *down* no funcional energia total e nas equações de Kohn-Sham. Dessa maneira, na SDFT, a energia total do sistema é escrita como:

$$E[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow] = T_s[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow] + \int v_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + V_{xc}[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow], \quad (2.52)$$

com

$$T_s[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow] = -\frac{1}{2} \sum_s^2 \sum_i^{N_s} \int \phi_{i,s}^* \nabla^2 \phi_{i,s} d\vec{r}. \quad (2.53)$$

Logo, a energia do estado fundamental será dada por:

$$E[\rho_{o\uparrow}, \rho_{o\downarrow}] = \sum_s^2 \sum_i^{N_s} \epsilon_{i,s} - \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho_o(\vec{r})\rho_o(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' - \int v_{xc}[\rho_{o\uparrow}, \rho_{o\downarrow}]\rho_o(\vec{r})d\vec{r} + V_{xc}[\rho_{o\uparrow}, \rho_{o\downarrow}]. \quad (2.54)$$

Podemos observar que no caso de sistemas não polarizados $\rho_\uparrow(\vec{r}) = \rho_\downarrow(\vec{r})$, a SDFT reduz-se ao caso simples da DFT.

2.4 Funcional energia de troca e correlação

Para obtermos o potencial efetivo de Kohn-Sham, $v_{KS}(\vec{r})$, e resolver a equação de Kohn-Sham precisamos fazer uma escolha para o funcional energia de troca e correlação, $V_{xc}[\rho]$ e o sucesso da Teoria do Funcional da Densidade está relacionado a uma boa escolha para $V_{xc}[\rho]$. Existem algumas aproximações para este funcional e os dois

tipos mais simples e mais utilizados são a aproximação da densidade local (LDA) (do inglês, *Local Density Approximation*) e a aproximação do gradiente generalizado (GGA) (do inglês, *Generalized Gradient Approximation*).

2.4.1 Aproximação da densidade local (LDA)

A aproximação da densidade local (LDA) (CEPERLEY; ALDER, 1980) é a forma mais simples de aproximação para o funcional energia de troca e correlação. Esta aproximação tornou-se popular nos cálculos de estrutura eletrônica de sólidos no final do século passado (BURKE, 2012).

Na aproximação da densidade local, a energia de troca e correlação $V_{xc}[\rho]$ para um gás de elétrons interagentes com densidade $\rho(\vec{r})$ numa pequena região ao redor da posição \vec{r} é assumida ser igual a energia de troca e correlação de um gás de elétrons homogêneo com a mesma densidade $\rho(\vec{r})$. Assim, o funcional $V_{xc}[\rho]$ é escrito da seguinte forma:

$$V_{xc}[\rho] \simeq V_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) v_{xc}^h(\rho(\vec{r})) d\vec{r}, \quad (2.55)$$

onde $\rho(\vec{r})$ é a densidade eletrônica no ponto \vec{r} e $v_{xc}^h(\rho(\vec{r}))$ é a densidade de energia de troca e correlação de um gás de elétrons homogêneo. Na aproximação da densidade local supõe-se que $\rho(\vec{r})$ varia suavemente nas proximidades do ponto \vec{r} e a densidade de energia de troca e correlação é determinada a partir do valor de $\rho(\vec{r})$ em cada ponto \vec{r} .

O potencial de troca e correlação, $v_{xc}[\rho]$, conforme 2.38 é dado por

$$v_{xc}[\rho] \equiv \frac{\delta V_{xc}[\rho]}{\delta \rho}. \quad (2.56)$$

Logo, considerando a expressão 2.55, temos:

$$v_{xc}^{LDA}[\rho] \equiv \frac{d}{d\rho(\vec{r})} [\rho(\vec{r}) v_{xc}^h(\rho(\vec{r}))]. \quad (2.57)$$

Na aproximação da densidade local, o termo $v_{xc}^h(\rho(\vec{r}))$ pode ser separado em duas

componentes: $v_x(\rho(\vec{r}))$, que é o termo de troca e $v_c(\rho(\vec{r}))$, que é o termo de correlação.

Assim:

$$v_{xc}^h(\rho(\vec{r})) = v_x^h(\rho(\vec{r})) + v_c^h(\rho(\vec{r})). \quad (2.58)$$

A energia de troca e correlação, $V_{xc}[\rho]$, na expressão 2.55 é escrita como:

$$V_{xc}[\rho] \simeq V_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) v_{xc}^h(\rho(\vec{r})) d\vec{r} \quad (2.59)$$

$$= \int \rho(\vec{r}) [v_x^h(\rho(\vec{r})) + v_c^h(\rho(\vec{r}))] d\vec{r}. \quad (2.60)$$

O termo de troca para o gás de elétrons homogêneo é obtido através da energia de troca de Hartree-Fock (VIANNA; FAZZIO; CANUTO, 2004):

$$v_x^h(\rho(\vec{r})) = -\frac{3}{4}e^2 \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} (\rho(\vec{r}))^{\frac{4}{3}}. \quad (2.61)$$

O termo de correlação é mais complexo e não pode ser determinado exatamente mesmo para um gás de elétrons homogêneo. Para esse termo é bastante usada a fórmula paramétrica obtida por Perdew e Zunger em 1981 (PERDEW; ZUNGER, 1981). Esta fórmula foi construída através dos dados obtidos por Ceperley e Alder em 1980 (CEPERLEY; ALDER, 1980) usando o método de Monte Carlo quântico para um gás de elétrons homogêneo e interagente. Logo, o termo de correlação é dado por:

$$v_c^{PZ}(\rho(\vec{r})) = \begin{cases} 0,0311 \ln r_s - 0,048 + 0,002 r_s \ln r_s - 0,0116 r_s, & r_s \leq 1 \\ -0,1423[1 + 1,0529 \sqrt{r_s} + 0,3334 r_s]^{-1}, & r_s > 1. \end{cases}$$

A aproximação da densidade local fornece resultados satisfatórios para sistemas nos quais a densidade de partícula varia lentamente com a posição. De uma maneira geral, as características que são bem estabelecidas na aproximação da densidade local (LDA) são:

- descreve muito bem sistemas homogêneos.
- as energias de ligação das moléculas e as energias de coesão dos sólidos são superestimadas. Na teoria de Hartree-Fock, a tendência é oposta, ou seja, as energias

de ligação são subestimadas.

- as geometrias de sistemas bem comportados (que envolvem ligações fortes) são favoráveis dentro da LDA. Os comprimentos de ligação, os ângulos de ligação e as frequências vibracionais reproduzem valores próximos dos experimentais.

- as interações de dispersão são pobremente reproduzidas, como as ligações de hidrogênio ou as interações do tipo Van der Waals.

- as tendências químicas em função do número atômico, como potencial de ionização e transferências de energias entre estados de diferentes simetrias são bem descritas.

- para semicondutores, o *gap* de energia é subestimado em torno de 40% do verdadeiro *gap* de energia.

Em um sólido, sabemos que a densidade eletrônica não é homogênea e a aproximação da densidade local (LDA) não é uma boa aproximação para o funcional energia de troca e correlação, $V_{xc}[\rho]$. Entretanto, podemos melhorar a aproximação da densidade local expressando o funcional $V_{xc}[\rho]$ em termos do gradiente e do valor da densidade em cada ponto \vec{r} .

2.4.2 Aproximação do gradiente generalizado (GGA)

Uma maneira de melhorar a descrição do funcional energia de troca e correlação $V_{xc}[\rho]$ é expressar esse funcional não apenas pelo valor da densidade $\rho(\vec{r})$ em cada ponto \vec{r} mas também como essa densidade $\rho(\vec{r})$ varia espacialmente nas proximidades de cada ponto \vec{r} . Essa variação espacial da densidade é expressa em termos do gradiente da densidade $|\nabla\rho(\vec{r})|$ em cada ponto \vec{r} . Essa aproximação é conhecida como aproximação do gradiente generalizado (GGA) e o funcional $V_{xc}[\rho]$ é escrito da seguinte maneira:

$$V_{xc}[\rho] \simeq V_{xc}^{GGA}[\rho, \nabla\rho] = \int f(\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|) d\vec{r}, \quad (2.62)$$

onde f é uma função analítica parametrizada que não possui uma forma única.

Na aproximação GGA, o funcional $V_{xc}[\rho]$ depende da forma como a função f é

escrita. Existem diferentes parametrizações para a função $f(\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|)$ que levam a diferentes funcionais, cujas formas podem ser bastante complexas. Entre as parametrizações mais utilizadas estão os métodos de Perdew-Burke-Ernzerhof de 1996 (PERDEW; BURKE; ERNZERHOF, 1996) conhecido como funcional PBE; de Lee-Yang-Parr-Becke de 1988 (LEE; YANG; PARR, 1988) e de Perdew-Wang de 1992 (PERDEW; WANG, 1992) conhecido como funcional PW91. Neste trabalho utilizamos a aproximação do gradiente generalizado com a função $f(\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|)$ parametrizada pelo método de Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA-PBE) para o funcional $V_{xc}[\rho]$. O funcional PBE é baseado no funcional PW91 e consiste de uma simplificação do funcional PW91. Em contraste com a construção do PW91, que é satisfatório para muitas condições exatas possíveis, o funcional PBE satisfaz somente aquelas que são energeticamente significantes. O funcional de troca PBE é dado por:

$$V_x^{PBE}[\rho, \nabla\rho] = \int \rho(\vec{r}) v_x(\rho(\vec{r})) F_x^{PBE}(s) d\vec{r}, \quad (2.63)$$

onde F_x é o fator de intensificação (do inglês, *enhancement factor*) dado por:

$$F_x^{PBE}(s) = 1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 + \mu s^2 / \kappa}, \quad (2.64)$$

onde $\kappa = 0,804$, $\mu = \beta(\pi^2/3) = 0,21951$ e $\beta = 0,066725$ (KOHANOFF, 2006). O fator de intensificação F_x descreve os efeitos associados a não homogeneidade da densidade eletrônica e depende da densidade local ρ , da densidade de magnetização ξ (no caso do spin) e do gradiente da densidade através da quantidade s , dada por:

$$s = \frac{|\nabla\rho(\vec{r})|}{2k_F\rho}, \quad (2.65)$$

onde k_F é o vetor de onda de Fermi dado por

$$k_F(\vec{r}) = (3\pi^2\rho(\vec{r}))^{\frac{1}{3}}. \quad (2.66)$$

O funcional de correlação PBE é dado por:

$$V_c^{PBE}[\rho, \nabla\rho] = \int \rho(\vec{r})[v_c(\rho(\vec{r})) + H_c^{PBE}(r_s, t)]d\vec{r}, \quad (2.67)$$

onde

$$H_c^{PBE}(r_s, t) = \gamma \ln \left[1 + \frac{\beta}{\gamma} t^2 \left(\frac{1 + At^2}{1 + At^2 + A^2 t^4} \right) \right], \quad (2.68)$$

com,

$$t(\vec{r}) = \frac{|\nabla\rho(\vec{r})|}{2k_s\rho(\vec{r})}, \quad \gamma = \frac{1 - \ln 2}{\pi^2}, \quad A(r_s) = \frac{\beta}{\gamma(\gamma e^{-v_c/\gamma} - 1)} \quad e \quad k_s = \sqrt{4k_F/\pi}. \quad (2.69)$$

Analisando as expressões em 2.69 observamos que t está relacionado com o gradiente da densidade sendo k_s o número de onda de Thomas-Fermi e A é um parâmetro que depende de r_s (raio de Wigner-Seitz). Os valores de β e γ são 0,066725 e 0,031091, respectivamente (KOHANOFF, 2006).

As características gerais das aproximações do gradiente generalizado (GGAs) em comparação com a aproximação da densidade local (LDA) são:

- as energias de ligação e as energias atômicas são melhores descritas.
- os comprimentos de ligação e os ângulos são melhores descritos.
- as propriedades energéticas, geométricas e dinâmicas da água, gelo e *clusters* de água são melhores descritas.
- as propriedades estruturais dos semicondutores são melhores descritas na LDA do que na GGA, exceto para as energias de ligação.
- as constantes de rede de metais nobres (Ag, Au, Pt) são superestimados nas GGAs.
- o *gap* de energia dos semicondutores é superestimado em comparação com a LDA.

Um dos maiores problemas nos funcionais LDA e GGAs é a autointeração (do inglês, *self-interaction*) que não é satisfatoriamente cancelada. Isso é conhecido como erro de autointeração (do inglês, *SIE - Self-Interaction Error*), segundo o qual a energia de au-

to interação de funcionais aproximados não se cancela em sistemas com uma partícula, mantendo uma interação falsa da partícula consigo mesma. Outro problema nos funcionais LDA e GGAs é a descrição do *gap* de energia de semicondutores e isolantes. Esta descrição têm sido melhorada com a utilização de outros métodos, como os funcionais híbridos.

2.4.3 Funcionais híbridos

Os funcionais híbridos misturam uma certa quantidade da troca exata (proveniente da teoria de Hartree-Fock) com a troca e a correlação de funcionais LDA/GGA. Os funcionais híbridos foram introduzidos por Becke em 1993 (BECKE, 1993) usando uma fórmula de conexão adiabática:

$$V_{xc} = \int_0^1 d\lambda V_{xc}^\lambda, \quad (2.70)$$

onde V_{xc} é a energia de troca e correlação e λ é um fator de escala que dimensiona a contribuição da troca exata. A equação 2.70 representa a conexão entre o sistema não interagente e o sistema interagente com densidade $\rho(\vec{r})$. No limite em que $\lambda = 0$, temos que o sistema restabelece-se ao de partículas não interagentes de Kohn-Sham.

No primeiro funcional híbrido criado por Becke usava-se a porcentagem de troca exata de 50%. Este funcional deu origem ao funcional B3LYP (BECKE, 1993; LEE; YANG; PARR, 1988) que é amplamente usado, principalmente em cálculos de química quântica. Neste funcional são empregados três parâmetros para tratar a mistura da troca exata com a troca e a correlação proveniente da DFT.

O funcional híbrido PBE0 (PERDEW; ERNZERHOF; BURKE, 1996) é baseado no funcional de troca e correlação PBE (PERDEW; BURKE; ERNZERHOF, 1996), onde a energia de troca e correlação é dada pela expressão:

$$V_{xc}^{PBE0} = aV_x^{HF} + (1 - a)V_x^{PBE} + V_c^{PBE}, \quad (2.71)$$

onde a é um parâmetro de mistura, V_x^{PBE} é o funcional de troca PBE e V_c^{PBE} é o funcional de correlação PBE. O termo de troca exato V_x^{HF} é obtido da teoria de Hartree-Fock e é conhecido como termo de Fock (KOHANOFF, 2006):

$$V_x^{HF} = -\frac{1}{2} \sum_{i,j} \int \int \Psi_i^*(\vec{r}_1) \Psi_j^*(\vec{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \Psi_i(\vec{r}_2) \Psi_j(\vec{r}_1). \quad (2.72)$$

No funcional PBE0, o parâmetro de mistura a é igual a $1/4$ e é determinado através da teoria de perturbação. Dessa maneira, a expressão 2.71 é dada por:

$$V_{xc}^{PBE0} = \frac{1}{4} V_x^{HF} + \frac{3}{4} V_x^{PBE} + V_c^{PBE}, \quad (2.73)$$

Em 2003 foi proposto o funcional HSE (HEYD; SCUSERIA; ERNZERHOF, 2003) que recebeu esse nome em função de seus criadores: Heyd, Scuseria e Ernzerhof. Este funcional é baseado no funcional PBE0 e considera o potencial de Coulomb blindado (do inglês, *screened*) para a interação de troca. Isso faz com que a parte de longo alcance da interação de troca proveniente da troca exata de Hartree-Fock seja eliminada. Somente a parte de curto alcance é tratada exatamente. Este potencial blindado não é usado nas outras interações do Hamiltoniano, como no termo de repulsão dos elétrons.

Dessa maneira, o operador de Coulomb é separado em duas componentes: a de curto alcance definida como SR (do inglês, *short-range*); e a de longo alcance definida como LR (do inglês, *long-range*):

$$\frac{1}{\vec{r}} = SR_\mu(\vec{r}) + LR_\mu(\vec{r}) \quad (2.74)$$

$$= \frac{erfc(\mu r)}{\vec{r}} + \frac{erf(\mu r)}{\vec{r}}, \quad (2.75)$$

onde $erfc(\mu r) = 1 - erf(\mu r)$ e μ é um parâmetro ajustável que define o intervalo de separação e está relacionado com uma distância característica de $2/\mu$ em que as interações de curto alcance se tornam desprezíveis. Se tivermos que $\mu = 0$, o termo de longo alcance torna-se zero e o termo de curto alcance é equivalente ao operador de Coulomb. O limite oposto com $\mu \rightarrow \infty$, também é válido.

Considerando somente a parte referente a energia de troca do funcional PBE0 na expressão 2.71, temos:

$$V_{xc}^{PBE0} = aV_x^{HF} + (1 - a)V_x^{PBE}. \quad (2.76)$$

Separando os termos na expressão 2.76 nas componentes de curto alcance (SR) e longo alcance (LR), temos:

$$\begin{aligned} V_{xc}^{PBE0} &= aV_x^{HF,SR}(\mu) + aV_x^{HF,LR}(\mu) + (1 - a)V_x^{PBE,SR}(\mu) \\ &+ (1 - a)V_x^{PBE,LR}(\mu) \end{aligned} \quad (2.77)$$

$$\begin{aligned} &= aV_x^{HF,SR}(\mu) + aV_x^{HF,LR}(\mu) + (1 - a)V_x^{PBE,SR}(\mu) \\ &+ V_x^{PBE,LR}(\mu) - aV_x^{PBE,LR}(\mu). \end{aligned} \quad (2.78)$$

Os valores obtidos para o parâmetro μ (HEYD; SCUSERIA; ERNZERHOF, 2003) mostram que as contribuições de longo alcance para os termos de troca de Hartree-Fock e PBE para o funcional na expressão 2.78 possuem magnitudes pequenas e estes termos tendem a se cancelar mutuamente. Dessa maneira, assume-se que os termos $aV_x^{HF,LR}(\mu)$ e $aV_x^{PBE,LR}(\mu)$ são desprezíveis e podem ser compensados por outros termos no funcional. Assim, o funcional híbrido HSE é dado por:

$$V_{xc}^{HSE} = aV_x^{HF,SR}(\mu) + (1 - a)V_x^{PBE,SR}(\mu) + V_x^{PBE,LR}(\mu) + V_c^{PBE}. \quad (2.79)$$

No trabalho original do funcional híbrido HSE (HEYD; SCUSERIA; ERNZERHOF, 2003) foi publicado que o valor de $0,15 \text{ bohr}^{-1}$ foi utilizado para o parâmetro μ . Três anos mais tarde, os autores publicaram uma correção (HEYD; SCUSERIA; ERNZERHOF, 2006) afirmando que foram utilizados dois valores diferentes para o parâmetro μ : um valor para a parte de Hartree-Fock ($\mu_{HF} = 0,15/\sqrt{2}$); e outro valor para a parte do funcional PBE ($\mu_{PBE} = 0,15 \times 2^{1/3}$)⁴. Neste mesmo ano, Krukau e colaboradores (PAIER, 2006) mostraram que μ_{HF} deve possuir o mesmo valor que μ_{PBE} e devem ser iguais a $0,11 \text{ bohr}^{-1} = 0,20 \text{ \AA}^{-1}$ para garantir a qualidade dos resultados em relação ao custo

⁴Estes valores estão em unidades de bohr^{-1} sendo que 1 bohr é aproximadamente $0,529 \text{ \AA}$.

computacional. Este funcional foi definido como HSE06 e o funcional original HSE foi definido como HSE03. O funcional HSE06 foi utilizado para a realização dos nossos cálculos e está implementado no código computacional VASP.

A figura 2.1 apresenta os valores de *gap* de energia de alguns semicondutores obtidos com os funcionais HSE03 e PBE0 em comparação com os valores experimentais representados pelo ajuste linear em vermelho.

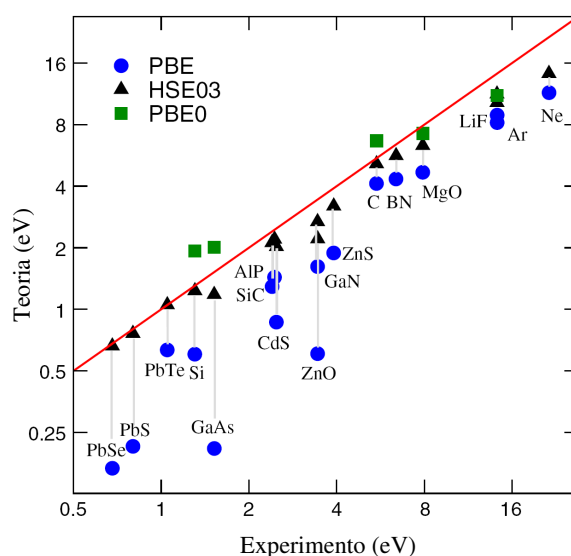


Figura 2.1 – Valores de *gap* de energia de alguns semicondutores obtidos com os funcionais PBE, HSE03 e PBE0 em comparação com os valores experimentais (MARSMAN, 2008).

2.5 Funções de base, condições periódicas de contorno e amostragem do espaço recíproco

A Teoria do Funcional da Densidade (DFT) juntamente com a aproximação de Born-Oppenheimer permitem descrever as propriedades de sistemas multieletrônicos. Um importante avanço na aplicação da DFT foi feito por Kohn e Sham (1965) usando o método autoconsistente para solucionar a equação 2.41 e obter as autofunções ϕ_i (orbitais de Kohn-Sham) e as autoenergias ϵ_i (autovalores de Kohn-Sham). Entretanto, nem sempre é possível conhecer a forma exata da autofunção ϕ_i para cada partícula. Logo,

em sistemas periódicos, para obter as autofunções ϕ_i é necessário expandir estas autofunções sobre um conjunto adequado de funções base, ou seja,

$$\phi_i(\vec{r}) = \sum_n c_n \phi_n(\vec{r}), \quad (2.80)$$

onde c_n são os coeficientes de expansão e $\phi_n(\vec{r})$ são as funções de base.

Como o sistema a ser estudado é periódico, a sua natureza infinita deve ser considerada. Neste caso, existem infinitos elétrons que estão relacionados a muitos pontos \vec{k} do espaço recíproco. Porém, como o sistema é periódico é possível utilizar condições periódicas de contorno para resolver o problema da base infinita e tratarmos computacionalmente o sistema de forma a se comportar como finito.

Utilizando o teorema de Bloch podemos transformar o problema de calcular um número infinito de funções de onda para o de calcular um número finito de funções de onda para cada ponto \vec{k} . Assim, é conveniente identificar cada orbital cristalino com um índice \vec{k} para o qual o orbital cristalino pertence e com um índice n para representar o número de estados para cada \vec{k} (SANTOS, 2011). Com isso, a função de onda em 2.80 pode ser escrita como funções de Bloch (ASHCROFT; MERMIN, 1976),

$$\phi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{n,\vec{k}}(\vec{r}), \quad (2.81)$$

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

$$u_{n,\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = u_{n,\vec{k}}(\vec{r}), \quad (2.82)$$

onde $\vec{R} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3$ é o vetor de translação da rede. Temos que $u_{n,\vec{k}}(\vec{r})$ pode ser expandida em qualquer conjunto de funções de base, desde que satisfaça a condição imposta em 2.82, de maneira que, $\phi_{n,\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \phi_{n,\vec{k}}(\vec{r})$.

Existem diversas escolhas para o tipo de funções de base. Os mais utilizados são o método de Ondas Planas (do inglês, PW - *Planes Waves*) e o método de Combinação Linear de Orbitais Atômicos (do inglês, LCAO - *Linear Combination of Atomic Orbitals*). O

programa computacional VASP utiliza o método PW enquanto que o código computacional SIESTA utiliza o método LCAO.

2.5.1 Ondas Planas (PW)

As ondas planas são usadas como um conjunto de base para a solução de diferentes equações, incluindo a equação de Schrödinger (ANVERSA, 2014). Como os sólidos apresentam propriedades de periodicidade, a base de ondas planas torna-se uma escolha adequada pois elas satisfazem o teorema de Bloch,

$$u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_{n,\vec{G}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}}. \quad (2.83)$$

Dessa maneira, a expressão 2.81 é dada por:

$$\phi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_{n,\vec{k}}(\vec{G}) e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}}, \quad (2.84)$$

onde $\vec{G} = n_1\vec{b}_1 + n_2\vec{b}_2 + n_3\vec{b}_3$ são os vetores da rede recíproca.

Substituindo a expressão 2.84 na expressão 2.41, a equação de Kohn-Sham é dada por:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_{KS} \right] \left(\sum_{\vec{G}} c_{n,\vec{k}}(\vec{G}) e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}} \right) = \epsilon_n(\vec{k}) \sum_{\vec{G}} c_{n,\vec{k}}(\vec{G}) e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}}. \quad (2.85)$$

Multiplicando à esquerda da equação 2.85 por $e^{-i(\vec{k}+\vec{G}')\cdot\vec{r}}$ e tomando o produto escalar, temos:

$$\begin{aligned} & \langle c_{n,\vec{k}}(\vec{G}') e^{i(\vec{k}+\vec{G}')\cdot\vec{r}} | -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_{KS} | \sum_{\vec{G}} c_{n,\vec{k}}(\vec{G}) e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}} \rangle \\ &= \langle c_{n,\vec{k}}(\vec{G}') e^{i(\vec{k}+\vec{G}')\cdot\vec{r}} | \epsilon_n(\vec{k}) | \sum_{\vec{G}} c_{n,\vec{k}}(\vec{G}) e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}} \rangle. \end{aligned} \quad (2.86)$$

Desenvolvendo os termos da expressão 2.86 separadamente, temos para a ener-

gia cinética:

$$\begin{aligned}
& \langle c_{n,\vec{G}'} e^{i(\vec{k}+\vec{G}')\cdot\vec{r}} | -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 | \sum_{\vec{G}} c_{n,\vec{G}} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}} \rangle \\
&= \langle c_{n,\vec{G}'} e^{i(\vec{k}+\vec{G}')\cdot\vec{r}} | \sum_{\vec{G}} \frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k} + \vec{G}|^2 c_{n,\vec{G}} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}} \rangle \\
&= \frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k} + \vec{G}'|^2 c_{n,\vec{G}'}^* c_{n,\vec{G}'}.
\end{aligned} \tag{2.87}$$

Para o termo referente ao potencial de Kohn-Sham, v_{KS} , temos:

$$\begin{aligned}
& \langle c_{n,\vec{G}'} e^{i(\vec{k}+\vec{G}')\cdot\vec{r}} | v_{KS} | \sum_{\vec{G}} c_{n,\vec{G}} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}} \rangle \\
&= \langle c_{n,\vec{G}'} | \sum_{\vec{G}} v_{KS}(\vec{k} + \vec{G}, \vec{k} + \vec{G}') | c_{n,\vec{G}} \rangle \\
&= \sum_{\vec{G}} v_{KS}(\vec{k} + \vec{G}, \vec{k} + \vec{G}') c_{n,\vec{G}'}^* c_{n,\vec{G}},
\end{aligned} \tag{2.88}$$

onde $(\vec{k} + \vec{G}, \vec{k} + \vec{G}') = \langle e^{i(\vec{k}+\vec{G}')\cdot\vec{r}} | v_{KS} | e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}} \rangle$ são as transformadas de Fourier do potencial de Kohn-Sham.

O termo à direita da expressão 2.86 é dado por:

$$\begin{aligned}
& \langle c_{n,\vec{G}'} e^{i(\vec{k}+\vec{G}')\cdot\vec{r}} | \epsilon_n(\vec{k}) | \sum_{\vec{G}} c_{n,\vec{G}} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}} \rangle \\
&= \epsilon_n(\vec{k}) c_{n,\vec{G}'}^* c_{n,\vec{G}'}.
\end{aligned} \tag{2.89}$$

Logo, substituindo as expressões 2.87, 2.88 e 2.89 na expressão em 2.86, temos:

$$\left[\frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k} + \vec{G}'|^2 - \epsilon_n(\vec{k}) \right] c_{n,\vec{G}'} + \sum_{\vec{G}} v_{KS}(\vec{k} + \vec{G}, \vec{k} + \vec{G}') c_{n,\vec{G}} = 0. \tag{2.90}$$

Os autovalores de energia em 2.90 são obtidos resolvendo-se a equação secular:

$$\det \left[\left(\frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k} + \vec{G}'|^2 - \epsilon_n(\vec{k}) \right) \delta_{\vec{G}\vec{G}'} + v_{KS_{\vec{G}\vec{G}'}} \right] = 0 \tag{2.91}$$

Os elementos de matriz do hamiltoniano são dados, em unidades atômicas, por:

$$H_{\vec{G}\vec{G}'}(\vec{k}) = \frac{1}{2}|\vec{k} + \vec{G}'|^2 \delta_{\vec{G}\vec{G}'} + v_{KS_{\vec{G}\vec{G}'}} \quad (2.92)$$

onde

$$v_{KS_{\vec{G}\vec{G}'}} = v_{ion}(\vec{G} - \vec{G}') + v_H(\vec{G} - \vec{G}') + v_{xc}(\vec{G} - \vec{G}'). \quad (2.93)$$

Dessa maneira, podemos usar um conjunto de ondas planas para expandir a função de onda de um elétron em um potencial periódico usando o teorema de Bloch. Os vetores \vec{G} permitidos na expansão das ondas planas são os vetores da rede recíproca. Quanto maior for o número de ondas planas utilizadas na expansão em 2.84, mais preciso será o nosso cálculo. Porém, temos que levar em conta o custo computacional. Dessa maneira, a expansão em ondas planas pode ser realizada sobre um conjunto finito de vetores de onda ($\vec{G} < \vec{G}_c$) limitando ao conjunto àquelas funções de onda com energia cinética menor do que uma certa energia de corte E_{corte} , ou seja,

$$\frac{\hbar^2}{2m}|\vec{k} + \vec{G}'|^2 < E_{corte}. \quad (2.94)$$

Fornecendo o valor da energia de corte, os coeficientes da expansão dos orbitais de Kohn-Sham são obtidos. Com os orbitais, podemos obter a densidade eletrônica pela resolução das equações de Kohn-Sham no espaço recíproco.

2.5.2 Amostragem do espaço recíproco

Para obtermos os valores de algumas grandezas (energias, forças e densidades) é necessário calcular integrais sobre todo o volume do sistema. Considerando o sistema periódico e utilizando o teorema de Bloch é possível transformar estas integrais, que em princípio tem que ser calculadas para um número infinito de átomos, em integrais sobre a

primeira zona de Brillouin (1ª ZB). Logo, podemos escrever a densidade eletrônica como:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\vec{r})|^2 = 2 \sum_N \int_{ZB} |\phi_{n,\vec{k}}(\vec{r})|^2, \quad (2.95)$$

onde os $\phi_{n,\vec{k}}(\vec{r})$ são os orbitais de Kohn-Sham e o somatório é sobre todos os estados ocupados. Entretanto, a integral em 2.95 deve ser calculada em um número infinito de pontos \vec{k} na zona de Brillouin. Isso é consequência do teorema de Bloch que 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 \vec{k} . É neste ponto que surge a dificuldade.

No entanto, como as funções de onda em pontos \vec{k} próximos são semelhantes é possível representar as funções de onda sobre uma região no espaço \vec{k} por funções de onda em um único ponto \vec{k} desta região. Logo, os estados eletrônicos podem ser determinados por um número finito de pontos \vec{k} na zona de Brillouin e pode-se substituir a integração por uma soma ponderada sobre alguns pontos que são chamados de pontos especiais, ou seja,

$$\frac{1}{\Omega} \int_{ZB} \Rightarrow \sum_{i,\vec{k}} w_{i,\vec{k}}. \quad (2.96)$$

Cada um desses pontos é multiplicado por um fator que está relacionado com o volume da célula no espaço recíproco (Ω) que este ponto representa. Quanto maior o número de pontos \vec{k} maior é a precisão no cálculo. Se a célula unitária é grande, podem ser usados poucos pontos \vec{k} pois a célula unitária no espaço recíproco é pequena. Assim, a geometria e o tamanho da célula unitária influenciam no número de pontos \vec{k} que serão utilizados na soma da expressão 2.96.

Um dos métodos mais conhecidos para a determinação dos pontos \vec{k} é o método de Monkhorst-Pack (MONKHORST; PACK, 1976), que foi usado neste trabalho. Neste método, os pontos especiais na zona de Brillouin são determinados através de uma sequência x de números dados por:

$$u_\alpha = \frac{2\alpha - x - 1}{2x}, \text{ com } \alpha = 1, 2, \dots, x. \quad (2.97)$$

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

$$\vec{k}_{fgh} = u_f \vec{b}_1 + u_g \vec{b}_2 + u_h \vec{b}_3, \quad (2.98)$$

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

O conjunto de pontos gerados com o método de Monkhorst-Pack forma uma malha (do inglês, *grid*) na zona de Brillouin onde cada ponto possui um peso igual a 1. Se pontos desta malha estiverem fora da primeira zona, pontos equivalentes dentro dela serão escolhidos. Se algum desses pontos for igual a algum outro escolhido, este passará a ter um peso maior do que 1 (SANTOS, 2011).

Com isso, a densidade eletrônica na expressão em 2.95 é dada por:

$$\rho(\vec{r}) = 2 \sum_N \sum_{\vec{k}}^{SP} w_{i\vec{k}} |\phi_{n,\vec{k}}(\vec{r})|^2, \quad (2.99)$$

onde os pesos $w_{i\vec{k}}$ e os pontos \vec{k} são escolhidos de forma a reproduzir o valor da integral o melhor possível. As outras grandezas que utilizam integrais sobre a zona de Brillouin são obtidas de forma análoga.

2.6 Método de Pseudopotenciais

O método de pseudopotenciais é a terceira aproximação fundamental utilizada nos cálculos de estrutura eletrônica dos sólidos. O uso deste método não é estritamente necessário, porém, utilizamos para reduzir a complexidade do problema eletrônico. Os estados eletrônicos de um átomo podem ser classificados como: (i) estados de caroço, que são altamente localizados e não participam das ligações químicas e (ii) estados de valência, que são responsáveis pelas ligações químicas.

No método de pseudopotenciais, as fortes interações entre os elétrons de valência e os caroços atômicos são substituídos por um pseudopotencial suave que age sobre os elétrons de valência e as funções de onda de valência são substituídas por pseudofun-

ções de onda de valência sem nós e suaves na região do caroço. Como consequência, essa pseudofunção obtida do método de pseudopotenciais é diferente da função de onda obtida usando o potencial total incluindo todos os elétrons. Porém, a partir de um determinado ponto (raio de corte, r_c), essas duas funções de onda obtidas com todos os elétrons ou apenas com os elétrons de valência, ficam iguais, conforme apresenta a figura 2.2.

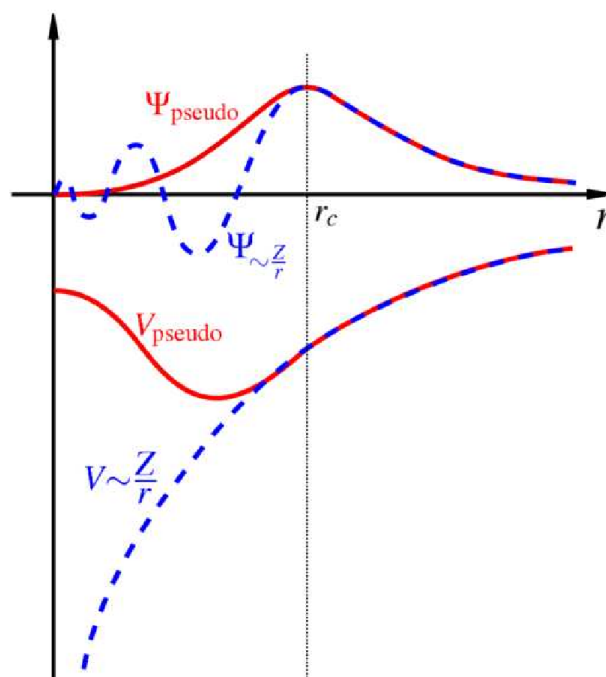


Figura 2.2 – Comparação entre uma função de onda com todos os elétrons (linha tracejada) e uma pseudofunção de onda (linha contínua) e entre o potencial real (linha tracejada) e o pseudopotencial (linha contínua) (SANTOS, 2011)

A justificativa do uso do método de pseudopotenciais é que a maioria das propriedades físicas e químicas dos sólidos e moléculas são determinadas pelos elétrons de valência. Além disso, o custo computacional é muito menor, pois apenas uma certa quantidade de elétrons são tratados autoconsistentemente.

Podemos destacar dois métodos para a construção de pseudopotenciais: empíricos, que envolvem um conjunto de parâmetros ajustáveis e capazes de reproduzirem algum conjunto de dados experimentais; e os *ab-initios*, que são construídos através da resolução da equação de Schrödinger para o caso atômico, como são os pseudopotenciais de norma conservada.

2.6.1 Pseudopotenciais de Norma Conservada

Os pseudopotenciais conhecidos como pseudopotenciais de norma conservada não usam qualquer parâmetro experimental para ajustar os dados. O conceito de conservação de norma é importante para aumentar a aplicabilidade destes pseudopotenciais. Estes pseudopotenciais são gerados a partir de cálculos envolvendo a função de onda atômica de todos os elétrons. Na Teoria do Funcional da Densidade, isso é feito resolvendo autoconsistentemente a equação radial de Kohn-Sham para os orbitais de Kohn-Sham:

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V_{ps}^l[\rho, r] \right] r R_{nl}(r) = \epsilon_{nl} r R_{nl}(r), \quad (2.100)$$

onde $V_{ps}^l[\rho, r]$ é o potencial autoconsistente de um elétron, dado por:

$$V_{ps}^l[\rho, r] = -\frac{Z}{r} + V_H[\rho, r] + V_{xc}[\rho, r]. \quad (2.101)$$

Na equação 2.101, o primeiro termo representa a interação eletrostática elétron-núcleo, o segundo termo $V_H[\rho, r]$ é o potencial de Hartree e $V_{xc}[\rho, r]$ é o potencial de troca e correlação.

Temos que os pseudopotenciais devem satisfazer certas condições, como:

- As pseudofunções de onda de valência (PS) geradas dos pseudopotenciais não devem conter nodos, garantindo assim, uma forma suave para a pseudofunção;
- Para cada orbital de valência de momento angular l , a partir de um raio de corte, r_c , escolhido, a pseudofunção de onda radial normalizada deve ser igual à função de onda radial de todos os elétrons (AE):

$$R_i^{PS}(r) = R_i^{AE}(r), \quad \text{para } r > r_c; \quad (2.102)$$

- A densidade de carga contida em uma esfera de raio r_c deve ser igual usando a pseudofunção de onda (PS) ou a função de onda real (AE):

$$\int_0^{r_c} |R_i^{PS}|^2 r^2 dr = \int_0^{r_c} |R_i^{AE}|^2 r^2 dr; \quad (2.103)$$

• Os autovalores associados a todos os elétrons de valência e do pseudopotencial devem ser iguais:

$$\epsilon_l^{PS} = \epsilon_l^{AE}; \quad (2.104)$$

• A derivada logarítmica das funções de onda de todos os elétrons e das pseudofunções de onda, assim como a primeira derivada na energia devem ser iguais para $r > r_c$. Essa condição garante uma boa transferibilidade⁵.

Se o pseudopotencial escolhido satisfaz essas condições, temos que o pseudopotencial é chamado de norma conservada. Essas condições foram propostas por Hamann, Schlüter e Chiang (HAMANN; SCHLÜTER; CHIANG, 1979). Além das condições descritas anteriormente para obtermos um bom pseudopotencial, temos que a escolha do raio de corte, r_c , também é importante para descrever a função de onda. Geralmente é escolhido um raio de corte pequeno, pois é necessário descrever as funções de onda da melhor maneira possível na região próxima ao átomo. Mas, pseudofunções mais suaves são obtidas escolhendo-se um raio de corte maior gerando potenciais mais “suaves”. Com um raio de corte maior, é necessário usar um menor número de funções de base para gerar o pseudopotencial. Logo, a escolha do pseudopotencial deve levar em conta as propriedades do sistema em questão e testes devem ser feitos para a escolha correta.

Os pseudopotenciais de norma conservada fazem parte dos enfoques mais utilizados nos cálculos com a Teoria do Funcional da Densidade. Entre os pseudopotenciais de norma conservada destacamos a formulação de Troullier-Martins de 1991 (TROULLIER; MARTINS, 1991). O pseudopotencial de Troullier-Martins é um exemplo de pseudopotencial suave e garante uma rápida convergência nas propriedades do sistema, com respeito ao número de funções de base. Outra classe de pseudopotenciais são os chamados *ultrasoft* que não possuem o vínculo de conservação da norma e foram desenvolvidos por Vanderbilt (VANDERBILT, 1990).

Logo, escolhido o tipo de pseudopotencial que irá ser utilizado, os parâmetros que devem ser ajustados são os raios de corte r_c para cada orbital de valência do elemento

⁵A transferibilidade de um pseudopotencial significa que ele pode ser usado em diferentes ambientes (atômico, molecular, etc...) sem precisar de ajustes.

em questão e a escolha das funções de base para expandir os orbitais de Kohn-Sham.

2.7 Método PAW

O método PAW (do inglês, PAW - *Projector Augmented Wave*) desenvolvido por Peter Blöchl em 1994 (BLÖCHL, 1994) incorpora algumas ideias do método de pseudo-potenciais, como o tratamento diferenciado entre os elétrons de caroço e os elétrons de valência. A diferença básica é que no método PAW todos os elétrons são considerados, inclusive os elétrons de caroço.

Podemos definir uma região de caroço Ω_R centrada no núcleo atômico e que contém os elétrons de caroço. Consideramos essa região como uma esfera em torno do átomo, onde o raio R da esfera delimita as regiões de caroço e de valência. Nessa região, as funções de onda que descrevem os elétrons de valência oscilam fortemente devido ao potencial atrativo do núcleo. Logo, é necessário usar um número muito grande de ondas planas nessa região, o que torna impraticável a solução do problema.

No método PAW, essa dificuldade é contornada 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 do caroço. Essas pseudofunções são escolhidas de maneira que sejam suaves na região do caroço. Porém, na região de raio R , as pseudofunções $\tilde{\psi}$, as funções ψ e suas respectivas derivadas devem coincidir. Isso é feito utilizando uma transformação linear, que recupera o caráter nodal de ψ_{AE} na região definida por uma esfera centrada em cada átomo com raio R , ou seja,

$$|\psi_{AE}\rangle = \tau|\tilde{\psi}\rangle. \quad (2.105)$$

Usando esta transformação, as funções de onda $\tilde{\psi}$ podem ser expandidas em funções de base convenientes, por exemplo, ondas planas, e todas as propriedades físicas

do sistema podem ser obtidas depois que as funções de onda ψ_{AE} forem reconstruídas (SANTOS, 2011).

Se considerarmos o valor esperado de um operador A escrito no espaço das funções ψ_{AE} , temos $A = \langle \psi_{AE} | A | \psi_{AE} \rangle$. Se fizermos uma transformação τ podemos obter o valor esperado deste mesmo operador A 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 considerar o fato de que fora da região do caroço, as pseudofunções $\tilde{\psi}$ e as funções de onda ψ_{AE} devem coincidir e assim, o operador τ deve agir sobre as pseudofunções de onda apenas dentro de Ω_R , ou seja,

$$\tau = 1 + \sum_R \tilde{\tau}_R, \quad (2.106)$$

onde R é o raio da esfera que define Ω_R .

Os estados de valência na região do caroço devem ser descritos da forma mais correta possível, ou seja, temos que escrever as funções de onda que representam os estados de caroço de maneira satisfatória. Dessa maneira, escrevemos as pseudofunções de onda na região do caroço em termos de ondas parciais $\tilde{\phi}_i$, como:

$$|\tilde{\psi}\rangle = \sum_i |\tilde{\phi}_i\rangle c_i, \quad (2.107)$$

onde os índices i se referem aos sítios atômicos e aos números quânticos associados ao momento angular, l e m .

Se o operador τ agir sobre as $\tilde{\phi}_i$ teremos as ondas parciais exatas ϕ_i , ou seja, $|\phi\rangle = \tau |\tilde{\phi}_i\rangle$. Podemos escrever essa operação como:

$$|\psi_{AE}\rangle = \sum_i |\phi_i\rangle c_i. \quad (2.108)$$

As funções representadas nas expressões 2.107 e 2.108 são restritas a Ω_R e os coeficientes c_i são os mesmos nas duas expressões, sendo que as ϕ_i e as $\tilde{\phi}_i$ são funções radiais multiplicadas por harmônicos esféricos. Se subtrairmos da pseudofunção $\tilde{\psi}$

as funções $\tilde{\phi}$, a suavidade da pseudofunção na região do caroço é cancelada. E se somarmos às funções ϕ a pseudofunção $\tilde{\psi}$ iremos acrescentar um termo que descreve de maneira mais correta os estados de valência na região do caroço, mas com a vantagem de que agora a solução nessa região são funções de átomo isolado.

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

$$|\psi_{AE}\rangle = |\tilde{\psi}\rangle - \sum_i |\tilde{\phi}_i\rangle c_i + \sum_i |\phi_i\rangle c_i, \quad (2.109)$$

onde os coeficientes c_i 's ainda precisam ser determinados.

Podemos então identificar o operador de transformação linear como:

$$\tau = 1 + \sum_i (|\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle) c_i. \quad (2.110)$$

Uma vez que a transformação τ é linear, os coeficientes c_i 's devem ser funcionais lineares da pseudofunção de onda $\tilde{\psi}_i$. Desta forma, eles são produtos diretos das funções $\tilde{\psi}_i$ com as funções projetoras \tilde{p}_i , localizadas em Ω_R , que são definidas para cada átomo:

$$c_i = \langle \tilde{p}_i | \tilde{\psi}_i \rangle. \quad (2.111)$$

Por definição, $|\tilde{p}_i\rangle$, que são as funções projetoras, devem satisfazer as relações de ortogonalidade e completude dentro das esferas:

$$\langle \tilde{p}_i | \tilde{\phi}_j \rangle = \delta_{ij} \quad (2.112)$$

$$\sum_i |\tilde{\phi}_i\rangle \langle \tilde{p}_i| = 1. \quad (2.113)$$

Substituindo a expressão em 2.111 na expressão em 2.109, temos:

$$|\psi_{AE}\rangle = |\tilde{\psi}\rangle - \sum_i |\tilde{\phi}_i\rangle \langle \tilde{p}_i | \tilde{\psi}_i \rangle + \sum_i |\phi_i\rangle \langle \tilde{p}_i | \tilde{\psi}_i \rangle. \quad (2.114)$$

Comparando a expressão em 2.114 com a expressão em 2.105, temos que o

operador de transformação linear é dado por:

$$\tau = 1 + \sum_i (|\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle)\langle\tilde{p}_i|. \quad (2.115)$$

O operador na expressão em 2.115 nos leva do espaço das pseudofunções $\tilde{\psi}_i$ para o espaço das funções ψ_{AE} . Analizando a expressão em 2.114 podemos observar que a função de onda ψ_{AE} possui três componentes que podem ser escritas como:

$$|\psi_{AE}\rangle = |\tilde{\psi}\rangle - \sum_i |\tilde{\psi}_i^1\rangle + \sum_i |\psi_i^1\rangle. \quad (2.116)$$

O primeiro termo do lado direito da equação 2.116 é a função de onda $\tilde{\psi}$ que é idêntica à função de onda verdadeira fora das esferas. Os dois últimos termos servem para recuperar o comportamento nodal da função ψ_{AE} na região próxima aos núcleos. Estes termos anulam a função $\tilde{\psi}$ no sítio (segundo termo) ao mesmo tempo em que adicionam o comportamento correto (terceiro termo). A figura 2.3⁶ mostra de forma representativa estas três componentes da função ψ_{AE} .

Para os elétrons de caroço utiliza-se a aproximação do caroço congelado (do inglês, *frozen core approximation*) sendo que a densidade eletrônica do caroço é definida a partir da solução do átomo isolado. Estes estados de caroço não participam do processo autoconsistente. As funções de onda dos estados de caroço são obtidas de maneira similar ao procedimento usado para os elétrons de valência, mas com a vantagem de que não precisamos definir funções projetoras. Para os estados de caroço, podemos escrever:

$$|\psi_c\rangle = |\tilde{\psi}_c\rangle + |\phi_c\rangle - |\tilde{\phi}_c\rangle, \quad (2.117)$$

onde o índice c designa os estados de caroço.

Para obtermos as grandezas físicas devemos ser capazes de escrever o valor esperado de um dado operador A em termos das pseudofunções de onda. O valor esperado

⁶Imagem disponível em https://itp.tugraz.at/LV/ewald/TFKP/Literatur_Pseudopotentiale/. Acesso em 20 de fevereiro de 2015.

desse operador é escrito como:

$$\langle A \rangle = \sum_n f_n \langle \psi_n | A | \psi_n \rangle = \sum_n f_n \langle \tilde{\tau}^* \tilde{\psi}_n | A | \tau \tilde{\psi}_n \rangle = \sum_n f_n \langle \tilde{\psi}_n | \tilde{\tau}^\dagger A \tau | \tilde{\psi}_n \rangle, \quad (2.118)$$

onde n é o índice da banda e f_n é a ocupação da banda n . O termo $\tilde{\tau}^\dagger A \tau$ é o operador \tilde{A} . Aplicando o operador da expressão em 2.115 no operador A e as relações de completudeza definidas em 2.112 e 2.113, obtemos:

$$\tilde{A} = A + \sum_{i,j} |\tilde{p}_i\rangle (\langle \phi_i | A | \phi_j \rangle - \langle \tilde{\phi}_i | A | \tilde{\phi}_j \rangle) \langle \tilde{p}_j|. \quad (2.119)$$

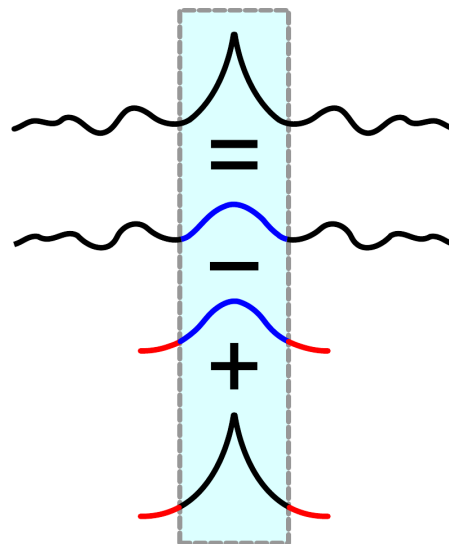


Figura 2.3 – Imagem representativa da função de onda total de valência ψ_{AE} em termos de suas três componentes. De cima para baixo apresentamos a sequência dos termos: ψ_{AE} , $\tilde{\psi}$, $\tilde{\psi}^1$ e ψ^1 . O retângulo central indica a região do caroço.

Se substituirmos a expressão em 2.118 na expressão em 2.119 podemos obter o valor esperado do operador A . Como exemplo, podemos encontrar pelo cálculo do valor esperado do operador projeção, a densidade eletrônica em um determinado ponto \vec{r} do espaço. Substituindo A por $|r\rangle\langle r|$ na expressão 2.119 e este resultado na expressão 2.118 podemos escrever a densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ como:

$$\rho(\vec{r}) = \tilde{\rho}(\vec{r}) + \rho^1(\vec{r}) - \rho^{-1}(\vec{r}), \quad (2.120)$$

onde

$$\tilde{\rho}(\vec{r}) = \sum_n f_n \langle \tilde{\psi}_n | r \rangle \langle r | \tilde{\psi}_n \rangle, \quad (2.121)$$

$$\rho^1(\vec{r}) = \sum_{n,(i,j)} f_n \langle \tilde{\psi}_n | \tilde{p}_i \rangle \langle \phi_i | r \rangle \langle r | \phi_j \rangle \langle \tilde{p}_j | \tilde{\psi}_n \rangle, \quad (2.122)$$

$$\rho^{-1}(\vec{r}) = \sum_{n,(i,j)} f_n \langle \tilde{\psi}_n | \tilde{p}_i \rangle \langle \tilde{\phi}_i | r \rangle \langle r | \tilde{\phi}_j \rangle \langle \tilde{p}_j | \tilde{\psi}_n \rangle. \quad (2.123)$$

Os últimos dois termos são localizados ao redor de cada átomo e as integrais podem ser resolvidas em coordenadas esféricas.

2.8 Códigos computacionais

A metodologia descrita anteriormente encontra-se implementada em vários códigos computacionais que são utilizados para obter as propriedades eletrônicas, estruturais, energéticas e óticas de moléculas e sólidos. Atualmente, os códigos mais utilizados são o VASP (*Vienna Ab-initio Simulation Package*) (KRESSE; HAFNER, 1993, 1994; KRESSE; FURTHMÜLLER, 1996a, 1996b) e o SIESTA (*Spanish Initiative for the Electronic Simulations of Thousand of Atoms*) (SOLER, 2002). Estes códigos resolvem as equações de Kohn-Sham utilizando um conjunto de base para expandir os orbitais de Kohn-Sham. No VASP é utilizado como base um conjunto de ondas planas e no SIESTA é utilizado o método LCAO (Combinação Linear de Orbitais Atômicos). Além disso, o código SIESTA utiliza pseudopotenciais de norma conservada de Troullier-Martins.

3 RESULTADOS I - SISTEMAS PRISTINAS FORMADOS POR SILÍCIO E GERMÂNIO.

Neste capítulo apresentaremos os resultados dos cálculos de primeiros princípios usando o código computacional VASP para os sistemas pristinas de silício e de germânio. Inicialmente apresentaremos os resultados dos cristais de silício e de germânio na estrutura do diamante. Em seguida, apresentaremos os resultados obtidos para o siliceno e o germaneno e por fim, os resultados do silicano e do germanano.

Para estudarmos as propriedades estruturais e eletrônicas dos sistemas pristinas formados por Si e Ge realizamos cálculos de primeiros princípios dentro do formalismo da Teoria do Funcional da Densidade (DFT) com as equações de Kohn-Sham resolvidas de forma autoconsistente usando o código computacional VASP. A base utilizada foi ondas planas com uma energia de corte de 500 eV. O funcional GGA-PBE foi usado para descrever a parte estrutural e energética. O funcional híbrido HSE06 foi utilizado para obter os valores dos *gap* de energias dos sistemas. Para obter os pontos especiais no espaço recíproco que são os pontos representativos da zona de Brillouin utilizamos o método de Monkhorst-Pack. O critério utilizado para a convergência da energia foi de 10^{-5} eV e o critério utilizado para a força foi de -0,01 eV/Å.

Para os cristais de Si e de Ge utilizamos uma malha de 15x15x15 para gerar os pontos representativos da zona de Brillouin com o funcional GGA-PBE e uma malha de 9x9x9 com o funcional HSE06. Para o siliceno, germaneno, silicano e o germanano utilizamos uma malha de 15x15x1 tanto para o funcional GGA-PBE como para o funcional HSE06. Os sistemas bidimensionais (2D) foram construídos utilizando condições periódicas de contorno com uma célula de simetria hexagonal, onde um valor de vácuo de 15 Å foi utilizado na direção z , que é perpendicular aos planos, para evitar a interação entre os átomos da célula principal e suas imagens.

Para a descrição das propriedades do silicano e do germanano foi utilizada uma supercélula 3x3x1 que corresponde a uma célula primitiva triplicada nas direções periódicas.

dicas (x e y). Para obter os resultados das densidades de estados (DOS) e das funções trabalho utilizamos uma malha de $15 \times 15 \times 1$ com o funcional GGA-PBE e uma malha de $5 \times 5 \times 1$ com o funcional HSE06.

3.1 Cristais de Si e de Ge

O silício e o germânio são semicondutores do grupo IV que cristalizam-se na estrutura do diamante. A estrutura do diamante é conhecida como sendo duas cúbicas de face centrada (do inglês, fcc - *face centered cubic*) deslocadas uma em relação a outra de $\frac{a}{4}$ (a é o parâmetro de rede) ao longo da diagonal principal. Para a descrição destes cristais usamos uma célula unitária mínima, ou seja, com dois átomos na base, um localizado na posição $(0,0,0)$ e o outro em $(\frac{a}{4}, \frac{a}{4}, \frac{a}{4})$. Nesta estrutura, os átomos de Si e de Ge formam quatro ligações covalentes e apresentam hibridização do tipo sp^3 . A simetria local é tetraédrica com um átomo no centro de um tetraedro regular e quatro átomos semelhantes nos vértices. Uma representação desta estrutura pode ser observada na figura 3.1.

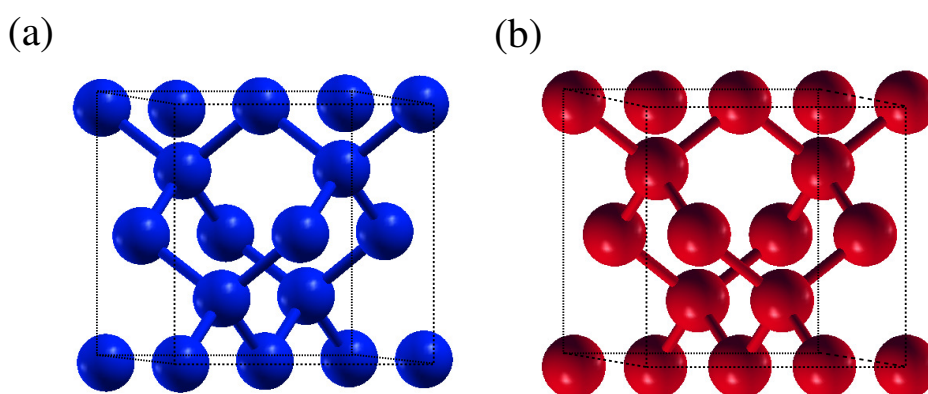


Figura 3.1 – Representação do cristal de (a) Si e do cristal de (b) Ge na estrutura do diamante. Os átomos de Si são representados por esferas azuis e os átomos de Ge são representados por esferas vermelhas.

Os parâmetros de rede de equilíbrio para os cristais de Si e de Ge foram obtidos através do ajuste de dados da energia total em função do parâmetro de rede. Os valores encontrados são de $5,47 \text{ \AA}$ e $5,78 \text{ \AA}$, respectivamente. Como podemos observar na tabela 3.1, estes valores estão próximos dos valores encontrados usando uma metodologia

similar (5,47 Å e 5,77 Å, respectivamente) e dentro do erro esperado (entre 1% e 2%) quando comparado com os valores experimentais. As distâncias de ligação Si-Si e Ge-Ge encontradas são de 2,37 Å e de 2,50 Å, respectivamente.

Para analisarmos a estabilidade dos cristais de Si e de Ge consideramos o cálculo da energia de coesão (E_C), que é dada pela diferença entre a energia total dos átomos livres e a energia total do cristal. Naturalmente, um cristal será estável se a sua energia total for menor do que a energia total dos seus constituintes no estado livre. Para o silício, encontramos um valor de $E_C = 4,58$ eV/átomo e para o germânio encontramos um valor de $E_C = 3,70$ eV/átomo. Estes valores estão mais baixos em comparação com os valores experimentais de 4,63 eV/átomo para o Si e de 3,85 eV/átomo para o Ge. A diferença maior é verificada para o cristal de Ge, onde o valor teórico difere de 0,15 eV/átomo (3,8%) do valor experimental. No entanto, é conhecido que o funcional GGA-PBE subestima os valores de energias de coesão.

Tabela 3.1 – Resultados dos parâmetros de rede de equilíbrio a e das energias de coesão (E_C) para os cristais de Si e de Ge em comparação com resultados teóricos (HAAS; TRAN; BLAHA, 2009; HUMMER; HARL; KRESSE, 2009) e com dados experimentais (MADELUNG; RÖSSLER; SCHULZ, 2002; HARRISON, 1930).

	Si	Ge
a (Este trabalho)	5,47 Å	5,78 Å
a (PAW - PBE)	5,47 (5,47) Å	5,77 (5,76) Å
a (Experimental)	5,43 Å	5,66 Å
E_C (Este trabalho)	4,58 eV/átomo	3,70 eV/átomo
E_C (Experimental)	4,63 eV/átomo	3,85 eV/átomo

As estruturas eletrônicas de bandas para os cristais de Si e de Ge podem ser observadas nas figuras 3.2 (a) e (b), respectivamente. Para o cristal de Si, o último nível ocupado (do inglês, *VBM - Valence Band Maximum*) encontra-se no ponto Γ e o primeiro nível vazio (do inglês, *CBM - Conduction Band Minimum*) encontra-se próximo ao ponto X , como podemos observar na figura 3.2 (a). Logo, o cristal de Si é um semicondutor de *gap* indireto. O valor do *gap* de energia (indireto Γ - X) encontrado é de 0,61 eV e o valor do *gap* de energia (direto em Γ) encontrado é de 2,56 eV, que estão de acordo com os valores encontrados na literatura utilizando uma metodologia similar (HUMMER; HARL;

KRESSE, 2009). Contudo, os dados experimentais para os *gap* de energias são de 1,12 eV (indireto) e de 3,40 eV (direto em Γ) (MADELUNG; RÖSSLER; SCHULZ, 2002).

O germânio na estrutura cristalina do diamante apresenta características semicondutoras com um *gap* de energia indireto sendo o último nível ocupado localizado no ponto Γ e o primeiro nível vazio localizado no ponto L . Como podemos observar na figura 3.2 (b), o funcional GGA-PBE não reproduz corretamente as propriedades eletrônicas do cristal de germânio resultando em um sistema metálico onde os níveis da banda de valência e da banda de condução se cruzam próximo ao ponto Γ . Esse problema com o cristal de Ge é conhecido da literatura, onde muitos autores obtêm propriedades eletrônicas que variam desde semicondutoras (com um *gap* de energia direto no ponto Γ) a metálicas para este cristal (SEIDL, 2009; HUMMER; HARL; KRESSE, 2009; HINUMA, 2014).

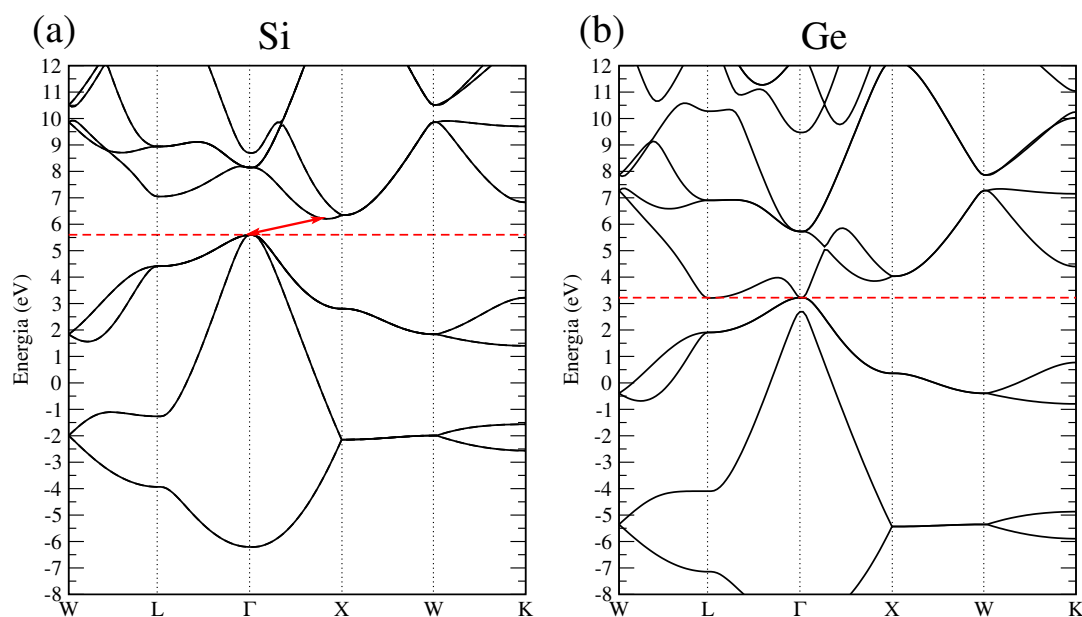


Figura 3.2 – Estruturas eletrônicas de bandas para os cristais de (a) Si e de (b) Ge utilizando o funcional GGA-PBE. A energia de Fermi é representada por uma linha tracejada vermelha.

Para analisarmos as contribuições para o último nível ocupado e para o primeiro nível vazio das estruturas eletrônicas de bandas dos cristais de Si e de Ge construímos a densidade de estados projetada sobre os orbitais s , p e d (no caso, do Ge). Podemos ver na figura 3.3 (a) que o último nível ocupado para o Si é devido principalmente aos orbitais p e o primeiro nível vazio é devido aos orbitais s e p . Para o cristal de Ge, o último nível

ocupado é devido principalmente aos orbitais p [figura 3.3 (b)] e o primeiro nível vazio é devido aos orbitais s e p com uma pequena contribuição do orbital d .

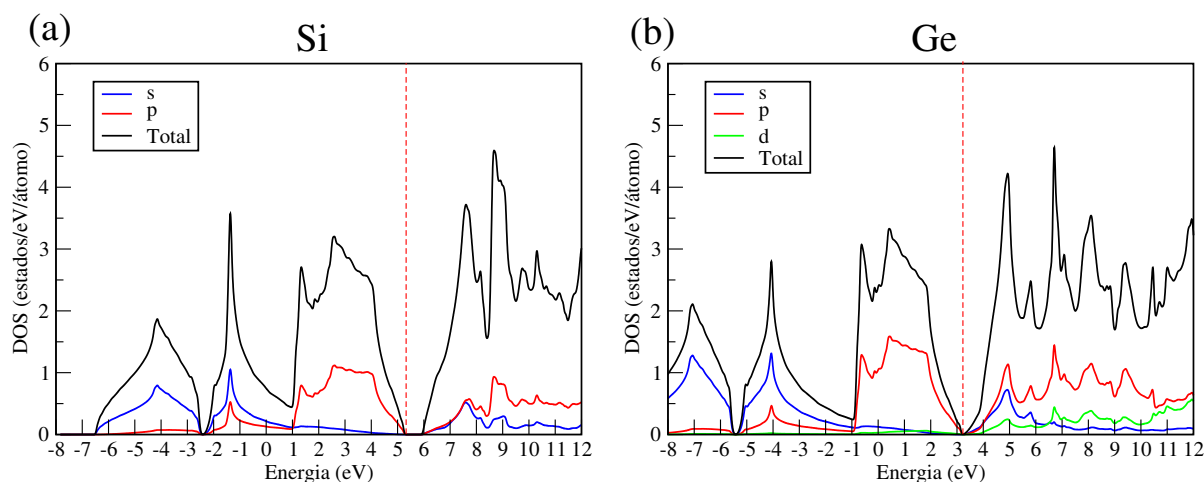


Figura 3.3 – Densidades de estados totais (DOS) e projetadas (pDOS) sobre os orbitais s , p e d para o (a) cristal de Si e para o (b) cristal de Ge utilizando o funcional GGA-PBE. A energia de Fermi é representada por uma linha tracejada vermelha.

Uma maneira de contornar o problema do *gap* de energia na Teoria do Funcional da Densidade é utilizar os funcionais híbridos. Por exemplo, considerando o cálculo do cristal de Si utilizando o funcional híbrido HSE06, obtemos um *gap* de energia indireto de 1,15 eV e um *gap* de energia direto em Γ de 3,33 eV. Estes valores estão mais próximos dos valores experimentais (1,12 eV e 3,40 eV) (MADELUNG; RÖSSLER; SCHULZ, 2002). A estrutura eletrônica de bandas para o cristal de Si utilizando o funcional HSE06 é mostrada na figura 3.4 (b).

Como podemos notar, para o cristal de Si a nossa metodologia está de acordo com os outros resultados teóricos e próximos dos resultados experimentais quando utilizamos o funcional híbrido HSE06. Para o cristal de Ge, o uso do funcional híbrido HSE06 resolve o problema da metalicidade mas o *gap* de energia continua sendo direto, em desacordo com os dados experimentais. Cálculos dentro da Teoria do Funcional da Densidade utilizando o funcional HSE06 mostram que para a obtenção do *gap* indireto de energia para o cristal de Ge é necessário a inclusão dos elétrons d no cálculo autoconsistente. Isso se torna inviável quando utilizamos sistemas formados por muitos átomos. Porém, como veremos nas próximas seções, a nossa metodologia é satisfatória para descrever as prin-

cipais propriedades dos sistemas bidimensionais formados por Si e Ge.

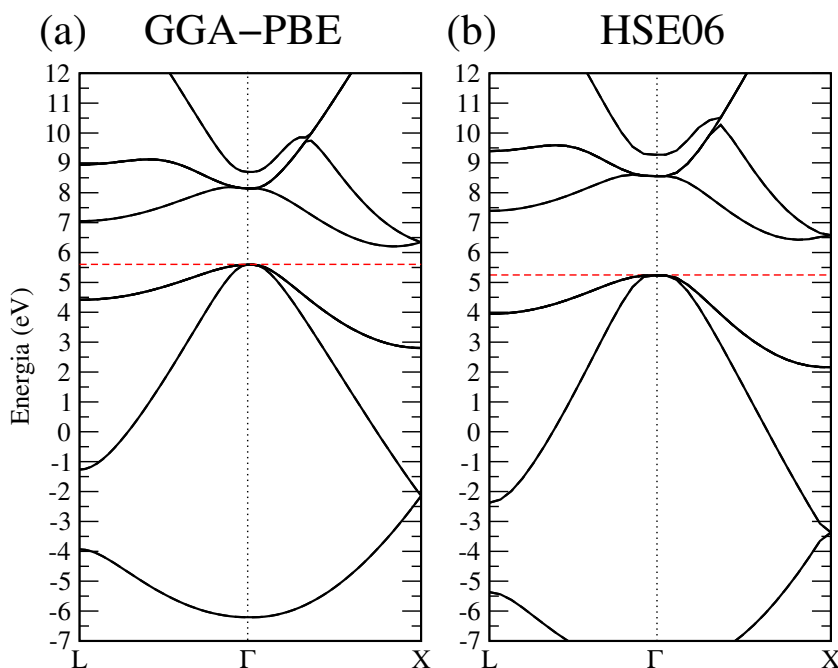


Figura 3.4 – Estruturas eletrônicas de bandas para o cristal de Si utilizando o (a) funcional GGA-PBE e o (b) funcional HSE06. A energia de Fermi é representada por uma linha tracejada vermelha.

3.2 Siliceno e Germaneno

O siliceno e o germaneno são materiais bidimensionais (2D) formados por átomos de silício e de germânio arranjados em uma rede hexagonal. Estes materiais formam uma estrutura hexagonal planar (α) ou corrugada (β) (do inglês, *buckled*). A célula hexagonal primitiva é formada por dois átomos.

Os parâmetros de rede de equilíbrio encontrados para o siliceno na estrutura hexagonal planar e corrugada são de 3,90 Å e de 3,87 Å, respectivamente. As distâncias de ligação Si-Si são de 2,25 Å ($\text{Si}_2 - \alpha$) e de 2,28 Å ($\text{Si}_2 - \beta$). Na estrutura corrugada, os átomos de Si estão deslocados uns em relação aos outros com uma distância de *buckling* de $\Delta_{z\text{Si}} = 0,45$ Å.

Para o germaneno, os parâmetros de rede de equilíbrio encontrados na estrutura

hexagonal planar (α) e corrugada (β) são de 4,13 Å e de 4,07 Å, respectivamente. As distâncias de ligação Ge-Ge são de 2,39 Å ($\text{Ge}_2 - \alpha$) e de 2,45 Å ($\text{Ge}_2 - \beta$). A distância de *buckling* $\Delta_{z_{\text{Ge}}}$ é de 0,69 Å.

Os valores dos parâmetros de rede, distâncias de ligação e distâncias de *buckling* estão resumidos na tabela 3.2. Os valores encontrados estão de acordo com a literatura (LEBÈGUE; ERIKSSON, 2009; NI, 2012; GARCIA, 2011; DING; WANG, 2012). Os valores das distâncias de ligação na estrutura planar são em torno de 5% menores do que os valores encontrados nos cristais de Si e de Ge, descritos na seção anterior. Já os valores das distâncias de ligação na estrutura corrugada estão entre 4% e 2% menores do que os valores encontrados nos cristais de Si e de Ge, respectivamente.

Tabela 3.2 – Resultados dos parâmetros de rede de equilíbrio (a), distâncias de ligação (d_{X-X}), distâncias de *buckling* (Δ_z), energias de ligação (E_B) e *gap* de energias (E_g) para o siliceno e para o germaneno nas estruturas hexagonais planares (α) e corrugadas (β).

	a (Å)	d_{X-X} (Å)	Δ_z (Å)	E_B (eV/átomo)	E_g (eV)
$\text{Si}_2 - \alpha$	3,90	2,25	0,00	-3,91	0,00
$\text{Si}_2 - \beta$	3,87	2,28	0,45	-3,93	0,00
$\text{Ge}_2 - \alpha$	4,13	2,39	0,00	-3,09	0,00
$\text{Ge}_2 - \beta$	4,07	2,45	0,69	-3,22	0,00

Os valores dos parâmetros de rede a na estrutura corrugada são em torno de 0,8% e 1,7% menores do que na estrutura planar para o siliceno e o germaneno, respectivamente. Porém, as distâncias de ligação entre os átomos de Si-Si e de Ge-Ge são maiores na estrutura corrugada do que na estrutura planar.

Na tabela 3.2 são apresentadas as energias de ligação (E_B) do siliceno e do germaneno nas estruturas planares e corrugadas. A energia de ligação de uma certa estrutura é calculada como a diferença em energia da estrutura estável e as energias dos respectivos átomos isolados e no estado de carga neutro (GARCIA, 2011). No caso do siliceno é calculada através da expressão:

$$E_B = \frac{E_T[\text{siliceno}] - n_{\text{Si}} E_T[\text{Si}]}{n_{\text{Si}}}, \quad (3.1)$$

onde $E_T[\text{siliceno}]$ é a energia total do siliceno; n_{Si} é o número de átomos de Si no siliceno e $E_T[Si]$ é a energia total do átomo de Si. Os cálculos são feitos usando a simetria translacional onde a energia dos átomos são provenientes de uma célula unitária. Similar expressão é usada para o germaneno.

A estabilidade de uma estrutura pode ser analisada pela energia de ligação. Quanto maior (em módulo) for a energia de ligação, mais estável é a estrutura, pois será mais difícil quebrar uma ligação. Analisando a tabela 3.2 podemos observar que as estruturas corrugadas apresentam uma energia de ligação superior em comparação com as estruturas planares. Isso significa que as estruturas planares são metaestáveis. A estrutura corrugada apresenta hibridização mista entre sp^2 e sp^3 , que estabiliza a estrutura hexagonal do siliceno e do germaneno, diferentemente da hibridização sp^2 observada nas estruturas planares.

Na figura 3.5 apresentamos as estruturas otimizadas do siliceno e do germaneno na estrutura corrugada usando uma célula que foi triplicada nas direções periódicas (3x3x1). Neste caso, a célula contém 18 átomos de Si (Ge).

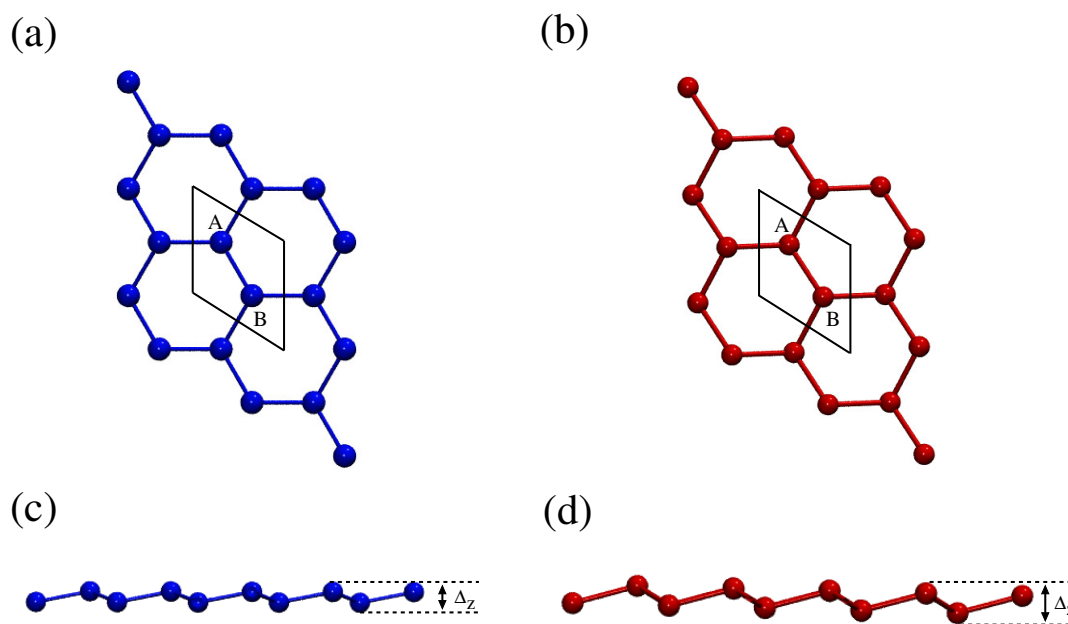


Figura 3.5 – Vista frontal e lateral da estrutura corrugada do siliceno [(a) e (c), respectivamente] e do germaneno [(b) e (d), respectivamente]. A região formada pelo hexágono representa a célula primitiva composta por dois átomos (A e B). A distância de *buckling* (Δ_z) é mostrada na figura.

A figura 3.6 apresenta as estruturas eletrônicas de bandas para o siliceno e o germaneno nas estruturas planares [(a) e (c)] e corrugadas [(b) e (d)]. Assim, como no grafeno, os estados π formam a banda de valência e os estados π^* formam a banda de condução. Estas bandas apresentam uma dispersão linear e se tocam nos pontos K da rede recíproca. Nas proximidades da interseção das duas bandas de energias é que se localiza o nível de Fermi. Essa dispersão linear dá origem aos chamados cones de Dirac e é característica de uma estrutura hexagonal composta por uma única espécie atômica como é o caso do siliceno, do germaneno e o mais representativo e estudado grafeno.

As estruturas eletrônicas de bandas das estruturas planares do siliceno e do germaneno [figuras 3.6 (a) e (c)] apresentam características diferentes. O siliceno planar é um semicondutor de *gap* de energia zero, similar ao grafeno enquanto que o germaneno planar apresenta características metálicas. Na estrutura eletrônica de bandas do germaneno planar [figura 3.6 (c)] podemos observar que o ponto de cruzamento das bandas π e π^* (nos pontos K e K') localiza-se um pouco acima do nível de Fermi e o nível com característica de orbital s da banda de condução cruza o nível de Fermi na direção Γ -M.

O siliceno e o germaneno nas estruturas corrugadas apresentam estruturas eletrônicas de bandas similares [figuras 3.6 (b) e (d)]. Na estrutura corrugada do germaneno, o nível de Fermi desloca-se para o ponto de cruzamento das bandas π e π^* e o germaneno apresenta características de semicondutor de *gap* de energia zero, similar ao siliceno na estrutura corrugada. Estas características nas estruturas eletrônicas de bandas estão de acordo com as encontradas na literatura (CAHANGIROV, 2009; LEBÈGUE; ERIKSSON, 2009; GARCIA, 2011), indicando que a nossa metodologia está apropriada para descrever estes sistemas bidimensionais.

Para analisar os orbitais que contribuem para o topo da banda de valência e para o fundo da banda de condução do siliceno e do germaneno nas estruturas planares e corrugadas construímos a densidade de estados e projetamos sobre os orbitais s , p e d . A figura 3.7 apresenta os resultados referentes a pDOS. Podemos observar nas figuras 3.7 (a) e (b) referentes ao siliceno nas estruturas planares e corrugadas que a banda de valência é devida aos orbitais p do silício. O orbital s do silício apresenta uma contribuição

relevante somente para a banda de condução. Na estrutura eletrônica de bandas do siliceno planar [figura 3.6 (a)], o orbital s contribui para a banda de condução no intervalo entre 1,00-2,00 eV acima do primeiro estado vazio enquanto que na estrutura corrugada [figura 3.6 (b)], esta contribuição ocorre entre 2,00-2,50 eV.

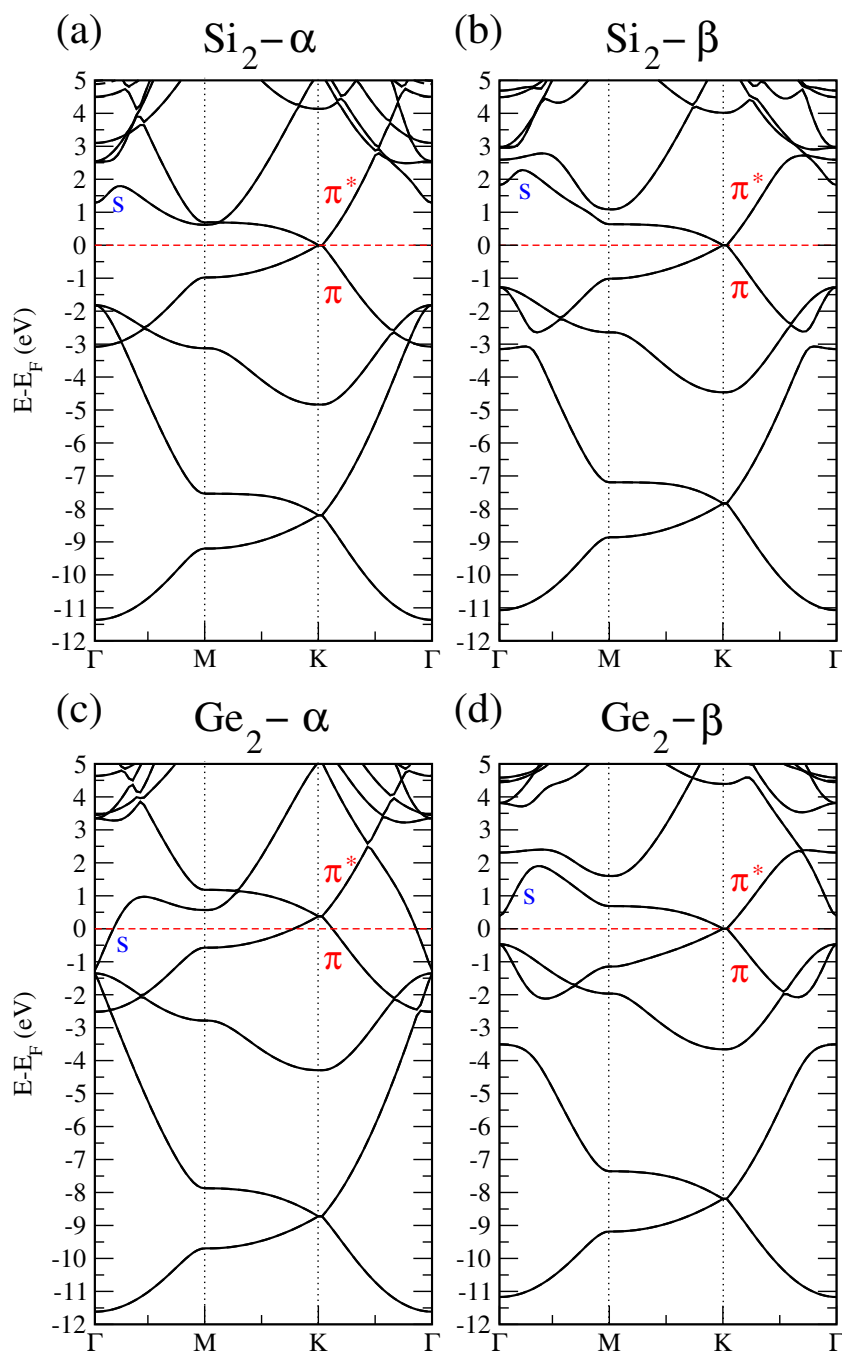


Figura 3.6 – Estruturas eletrônicas de bandas para o siliceno e o germaneno na estrutura planar (α) [(a) e (c)] e na estrutura corrugada (β) [(b) e (d)]. O caminho percorrido na zona de Brillouin é Γ -M-K- Γ . A energia de Fermi é representada por uma linha tracejada em vermelho.

Podemos observar na figura 3.7 (c) que o germaneno na estrutura planar apresenta características metálicas. Porém, como a densidade de estados que cruza o nível de Fermi é baixa, o germaneno na estrutura planar é um metal “pobre”, como já foi descrito por Eriksson (LEBÈGUE; ERIKSSON, 2009). Além disso, podemos observar que a banda de valência é formada principalmente pelo orbital p enquanto que a banda de condução apresenta também contribuição do nível s . Conforme já foi apresentado na estrutura eletrônica de bandas [figura 3.6 (c)], o nível com características de orbital s cruza o nível de Fermi na direção Γ -M.

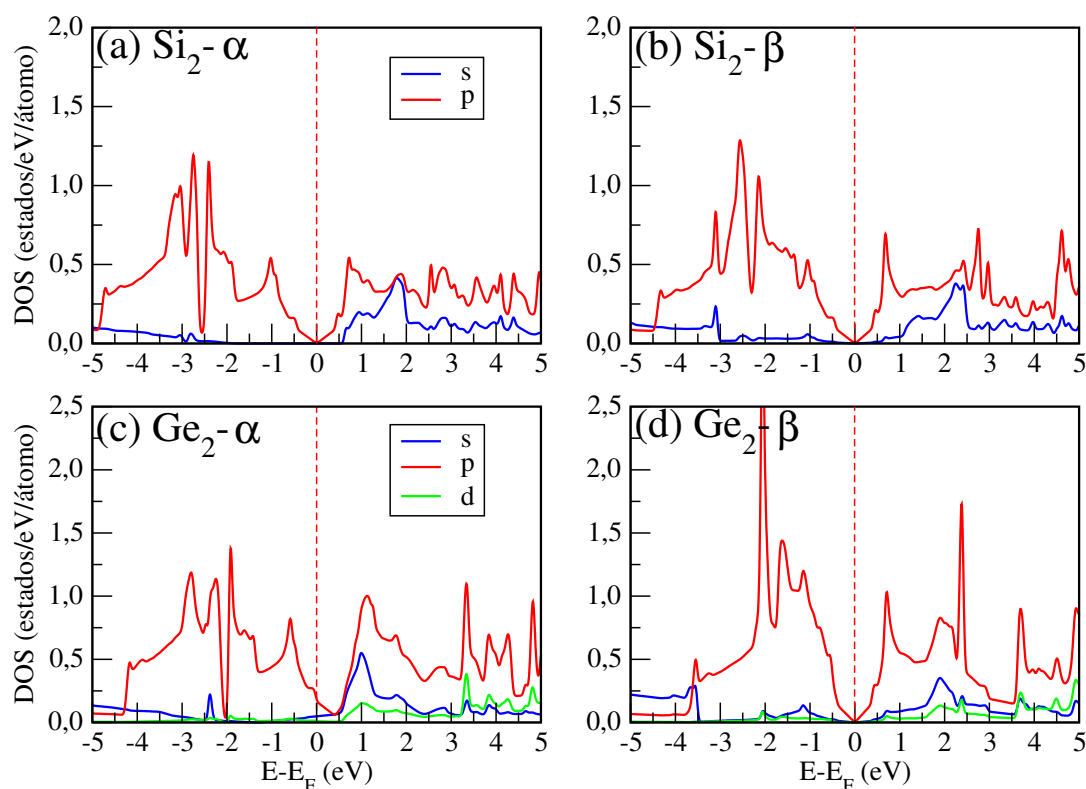


Figura 3.7 – Densidade de estados projetada (pDOS) sobre os orbitais s , p e d para as estruturas planares [(a) e (c)] e corrugadas [(b) e (d)] do siliceno e do germaneno. A energia de Fermi é representada por uma linha tracejada vermelha e está no zero de energia.

O germaneno na estrutura corrugada apresenta picos na DOS que são provenientes do orbital p . Estes picos estão localizados em 2,00 eV abaixo do topo da banda de valência e em 2,50 eV acima do fundo da banda de condução [figura 3.7 (d)] e estão de acordo com a literatura (XIA, 2014). O orbital s apresenta contribuição relevante somente na banda de condução, em torno de 2,00 eV.

Quando consideramos superfícies, é sempre interessante analisar a função trabalho que é um dado importante e pode ser medido. Para as estruturas planares e corrugadas do siliceno e do germaneno realizamos o cálculo da função trabalho (do inglês, *work function*). A função trabalho é definida como a energia necessária para remover um elétron de um determinado material, ou seja, é dada pela expressão:

$$\Phi = V_{vac} - E_F, \quad (3.2)$$

onde V_{vac} é o potencial eletrostático no vácuo e E_F é a energia de Fermi. Para um sistema pristina com características semicondutoras (a $T = 0$), a energia de Fermi localiza-se no meio do *gap* de energia.

O valor teórico encontrado na literatura para a função trabalho do grafeno é de 4,26 eV (CHAN; NEATON; COHEN, 2008). Para o siliceno e o germaneno nas estruturas planares encontramos os valores de função trabalho de $\Phi_{Si-\alpha} = 4,66$ eV e $\Phi_{Ge-\alpha} = 4,76$ eV. Nas estruturas corrugadas, encontramos os valores de função trabalho de $\Phi_{Si-\beta} = 4,60$ eV e $\Phi_{Ge-\beta} = 4,45$ eV. Para as estruturas corrugadas, encontramos na literatura os valores de $\Phi_{Si-\beta} = 4,57$ eV (GÜREL; ÖZÇELİK; CIRACI, 2013) e de $\Phi_{Si-\beta} = 4,59$ eV (LIU; GAO; ZHAO, 2013) para o siliceno e de $\Phi_{Ge-\beta} = 4,37$ eV (GÜREL; ÖZÇELİK; CIRACI, 2013) e de $\Phi_{Ge-\beta} = 4,19$ eV (ZHANG, 2015) para o germaneno. Isso mostra que os nossos resultados estão em acordo com a literatura.

Na figura 3.8 apresentamos somente os resultados do potencial eletrostático ao longo da direção z das estruturas corrugadas. Para as estruturas planares, os gráficos são similares. Como podemos observar na figura 3.8, na região central onde as estruturas se encontram existe uma oscilação do potencial eletrostático. Nas regiões mais distantes das estruturas, o potencial eletrostático assume um valor constante e é este valor que assumimos como sendo V_{vac} . Com esse valor de V_{vac} , calculamos a função trabalho utilizando a expressão em 3.2.

Resumindo, as estruturas corrugadas do siliceno e do germaneno são mais estáveis do que as estruturas planares. Além disso, as propriedades eletrônicas do siliceno

nas estruturas planares e corrugadas são similares enquanto que no germaneno, a estrutura planar apresenta propriedades metálicas e a estrutura corrugada é similar ao siliceno e ao grafeno. Porém, nas estruturas eletrônicas de bandas da figura 3.6 não consideramos nos cálculos o acoplamento spin-órbita. Resultados obtidos por Liu e colaboradores (LIU; FENG; YAO, 2011) mostram que o valor do *gap* de energia devido ao acoplamento spin-órbita na estrutura planar do siliceno é de 0,07 meV e na estrutura corrugada é de 1,55 meV. Na estrutura planar do germaneno, o valor do *gap* de energia devido ao acoplamento spin-órbita é de 4,00 meV e na estrutura corrugada é de 23,90 meV. Assim, temos que o germaneno apresenta um acoplamento spin-órbita superior em comparação com o siliceno e o grafeno, o que indica que este material pode ser mais apropriado em sistemas para a spintrônica¹.

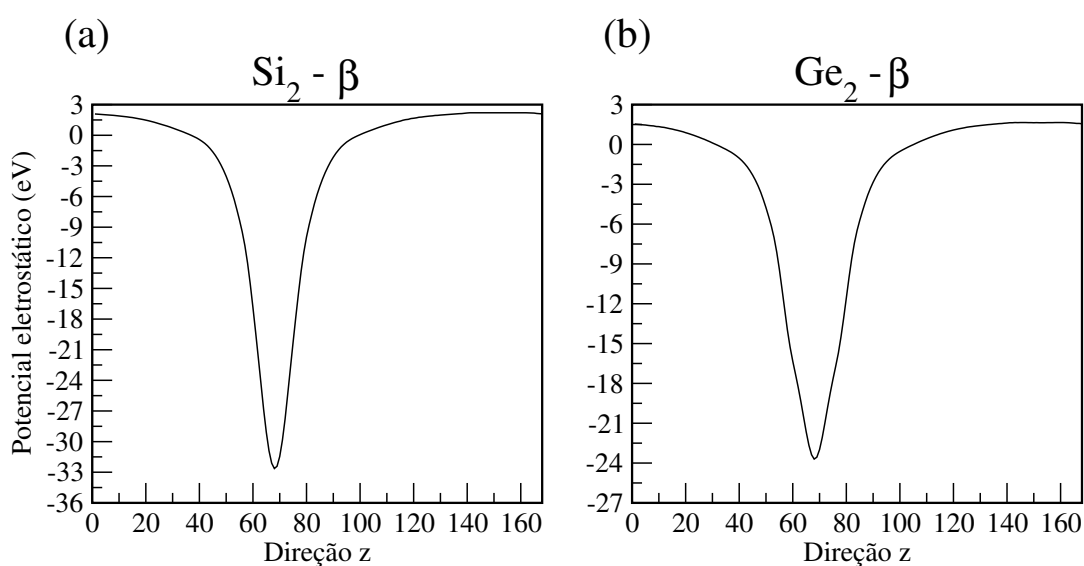


Figura 3.8 – Gráficos do potencial eletrostático ao longo da direção perpendicular (direção z) ao (a) siliceno e ao (b) germaneno nas estruturas corrugadas.

Na próxima seção, descreveremos as principais propriedades do siliceno e do germaneno quando submetidos ao processo de hidrogenação.

¹O termo spintrônica refere-se a uma eletrônica onde o spin do elétron e/ou buraco assume o papel da carga elétrica do portador.

3.3 Silicano e Germanano

O processo de hidrogenação do siliceno e do germaneno forma estruturas estáveis que são o silicano e o germanano. Estes materiais foram estudados teoricamente por Voon e colaboradores (VOON, 2010) considerando a forma planar e a forma corrugada. Para estes materiais, os autores mostraram que a forma corrugada é mais estável que a forma planar. Além disso, os autores consideraram duas diferentes configurações para os átomos de hidrogênio: a *chair* e a *boat*. A configuração *chair* apresentou maior estabilidade do que a configuração *boat* para os átomos de hidrogênio. Na configuração *chair*, os átomos de hidrogênio ligados aos átomos de Si vizinhos estão alternados acima e abaixo do plano e na configuração *boat*, os átomos de hidrogênio ligados aos átomos de Si estão alternados aos pares acima e abaixo do plano.

Neste trabalho, as estruturas do silicano e do germanano foram estudadas na forma corrugada e na configuração *chair* para os átomos de hidrogênio. A célula hexagonal primitiva é formada por quatro átomos, sendo dois átomos de silício (ou germânio) e dois átomos de hidrogênio.

Os parâmetros de rede de equilíbrio encontrados para o silicano e o germanano foram de 3,89 Å e de 4,09 Å, respectivamente. As distâncias de ligação Si-Si e Ge-Ge são de 2,36 Å e de 2,47 Å, respectivamente. As distâncias de ligação Si-H e Ge-H são de 1,50 Å e de 1,56 Å. Na estrutura corrugada, os átomos de Si e de Ge estão deslocados uns em relação aos outros com uma distância de *buckling* de $\Delta_{z_{Si}} = 0,72$ Å e $\Delta_{z_{Ge}} = 0,73$ Å.

Os valores dos parâmetros de rede, distâncias de ligação e distâncias de *buckling* estão resumidos na tabela 3.3. Os valores encontrados para estes parâmetros estão de acordo com os valores encontrados na literatura (GARCIA, 2011; DING; WANG, 2012; WEI, 2013; PENG; DE, 2014; HU; ZHAO; YANG, 2014).

Como podemos observar na tabela 3.3, as distâncias de *buckling* aumentam quando o siliceno e o germaneno são hidrogenados. Este aumento da distância de *buckling* nas estruturas hidrogenadas faz com que os parâmetros de rede e as distâncias de ligação

sejam maiores em comparação com as estruturas não hidrogenadas. Os parâmetros de rede aumentam de 0,5% para o silicano e 0,7% para o germanano em comparação com os valores encontrados para o siliceno e para o germaneno. As distâncias de ligação Si-Si e Ge-Ge aumentam de 3,3% e 1,1% em comparação com o siliceno e o germaneno. Como a ligação Si-H é mais forte do que a ligação Ge-H, a ligação Si-Si no silicano aumentou com uma porcentagem maior do que a ligação Ge-Ge no germanano.

Tabela 3.3 – Resultados dos parâmetros de rede (a), distâncias de ligação (d_{X-X}), distâncias de ligação (d_{X-H}), distâncias de *buckling* (Δ_z), energias de formação (E_F) e *gap* de energias (E_g) para o siliceno, silicano, germaneno e germanano nas estruturas corrugadas (β).

	a (Å)	d_{X-X} (Å)	d_{X-H} (Å)	Δ_z (Å)	E_F^*	E_g (eV)
Si ₂ - β	3,87	2,28		0,45		0,00
Si ₂ H ₂	3,89	2,36	1,50	0,72	-0,30	2,19
Ge ₂ - β	4,07	2,45		0,69		0,00
Ge ₂ H ₂	4,09	2,47	1,56	0,73	-0,14	0,94

* A unidade de E_F são eV/átomo.

Para o silicano e para o germanano analisamos a estabilidade através dos valores de energias de formação. Se considerarmos que o silicano e o germanano são formados através da hidrogenação do siliceno e do germaneno, podemos calcular as energias de formação através da expressão:

$$E_F = \frac{E_T[\text{silicano}] - E_T[\text{siliceno}] - E_T[H_2]}{n_{\text{atomos}}}, \quad (3.3)$$

onde $E_T[\text{silicano}]$ é a energia total do silicano; $E_T[\text{siliceno}]$ é a energia total do siliceno usando as células unitárias primitivas (quatro e dois átomos, respectivamente); $E_T[H_2]$ é a energia total da molécula de H₂ isolada e n_{atomos} é o número de átomos da célula unitária do silicano e do germanano (quatro átomos). No caso do germanano, trocam-se os dois primeiros termos da expressão pelas energias totais do germanano e do germaneno, respectivamente.

Os valores de energias de formação encontrados são de -0,30 eV/átomo e -0,14 eV/átomo para o silicano e o germanano, respectivamente. Estes valores de energias de formação mostram que o silicano e o germanano são termodinamicamente mais estáveis

do que o grafano que apresenta um valor de energia de formação de $-0,10$ eV/átomo (WEI, 2013). Além disso, estes valores de energias de formação mostram que o processo de formação do siliceno (germanano) a partir do siliceno (germaneno) hidrogenado é um processo exotérmico.

Na figura 3.9 apresentamos as estruturas otimizadas do siliceno e do germaneno na configuração *chair* e usando uma supercélula que foi triplicada da célula primitiva nas direções periódicas ($3 \times 3 \times 1$) formada por 18 átomos de Si (Ge) e 18 átomos de H. Como veremos, é este tamanho de supercélula que utilizamos para fazer os cálculos da funcionalização e da dopagem com boro e nitrogênio. Os parâmetros de rede utilizados são de $11,69$ Å e de $12,29$ Å, para o siliceno e o germaneno, respectivamente.

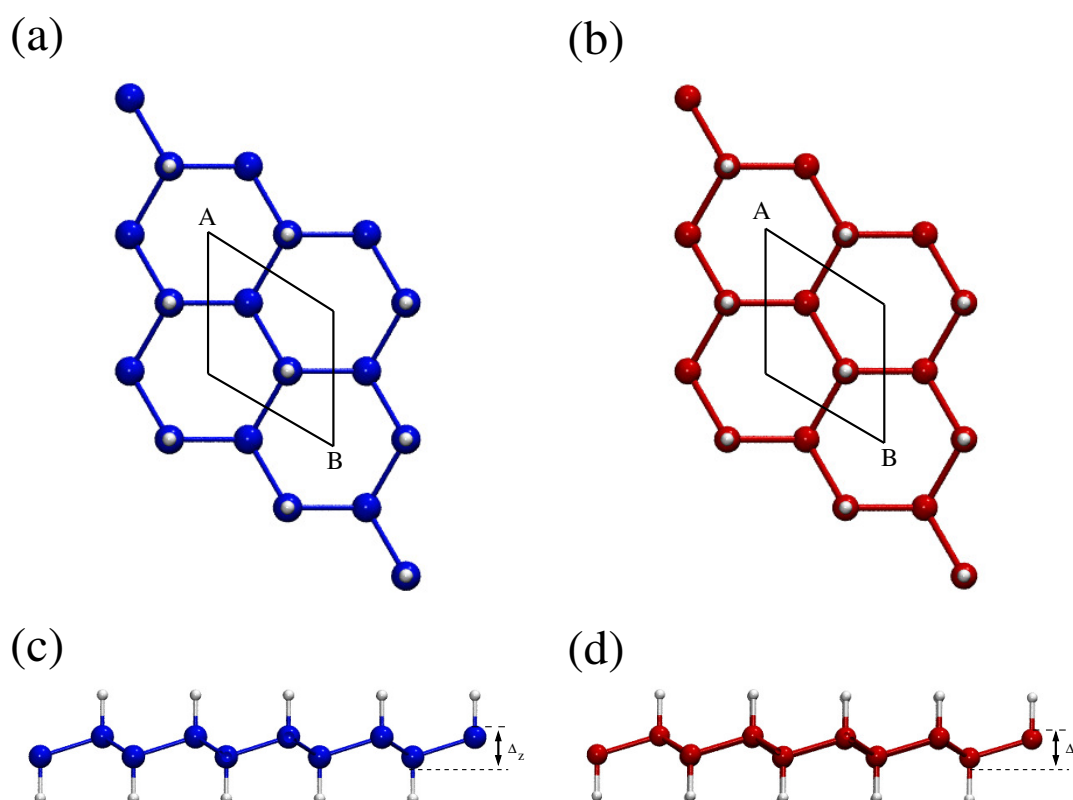


Figura 3.9 – Vista frontal e lateral das estruturas otimizadas do siliceno [(a) e (c), respectivamente] e do germaneno [(b) e (d), respectivamente]. A região formada pelo losango representa a célula primitiva composta por dois átomos de Si/Ge (A e B) e dois átomos de H. A distância de *buckling* (Δ_z) é mostrada na figura.

Nas figuras 3.10 (a) e (b) apresentamos as estruturas eletrônicas de bandas do siliceno e do germaneno, respectivamente. Como podemos observar na figura 3.10 (a),

o silicano apresenta características semicondutoras com um *gap* de energia indireto de 2,19 eV. Este valor de *gap* de energia é encontrado utilizando o funcional GGA-PBE e está de acordo com os valores encontrados na literatura (GARCIA, 2011; DING; WANG, 2012; WEI, 2013; HUSSAIN, 2013; PENG; DE, 2014). O valor do *gap* de energia direto em Γ é de 2,31 eV.

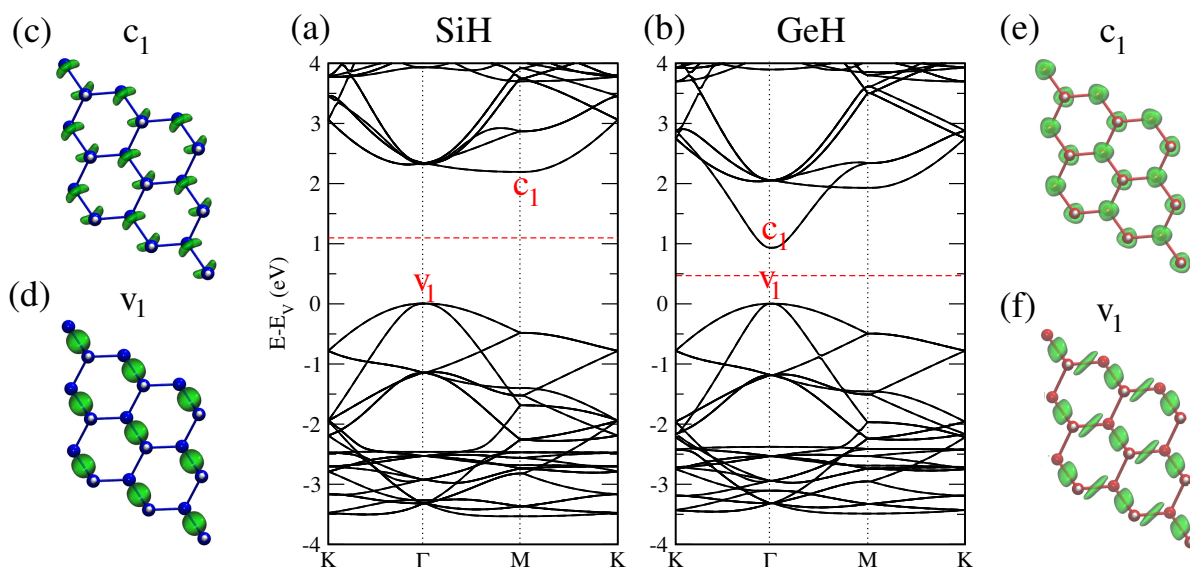


Figura 3.10 – Estruturas eletrônicas de bandas do (a) silicano e do (b) germanano usando uma supercélula $3 \times 3 \times 1$. Isosuperfícies das densidades de cargas (em verde) para o (c) CBM e para o (d) VBM do silicano e para o (e) CBM e para o (f) VBM do germanano. Nas estruturas eletrônicas de bandas, a energia de Fermi é representada por uma linha tracejada vermelha. Os valores das isossuperfícies utilizadas são de $0,02 \text{ e}/\text{\AA}^3$.

No silicano, o último nível ocupado (v_1) localiza-se no ponto Γ e o primeiro nível vazio (c_1) localiza-se no ponto M . Analisando a isossuperfície da densidade de carga para o nível c_1 na figura 3.10 (c), podemos observar que a densidade de carga localiza-se nos átomos de Si com características de orbital antiligante (não existe densidade de carga na região entre os átomos). Já para o último estado ocupado v_1 [figura 3.10 (d)], a densidade de carga está localizada nas ligações Si-Si apresentando características de orbital ligante.

O germanano apresenta características semicondutoras com um *gap* de energia direto no ponto Γ conforme mostra a figura 3.10 (b). O valor do *gap* de energia encontrado usando o funcional GGA-PBE é de 0,94 eV, que está de acordo com a literatura (GARCIA, 2011; PENG; DE, 2014). O valor do *gap* de energia indireto (Γ - M) é de 1,93 eV.

Nas figuras 3.10 (e) e (f) apresentamos as isossuperfícies para as densidades de cargas para o primeiro nível vazio (c_1) e para o último nível ocupado (v_1) do germanano. Podemos observar que para o nível c_1 , a densidade de carga localiza-se nos átomos de Ge e concentra-se no plano do germanano e com características de orbital antiligante. Para o nível v_1 , a densidade de carga localiza-se nas ligações Ge-Ge apresentando características de orbital ligante.

Para melhor analisarmos as contribuições dos átomos de Si, Ge e H para a banda de valência e para a banda de condução, construímos a densidade de estados e projetamos sobre os orbitais s , p e d dos átomos [figura 3.11 (a) e (b)]. Podemos observar que o topo da banda de valência é devido ao orbital p do Si e do Ge. Já o o fundo da banda de condução possui contribuições dos orbitais s e p do Si e do Ge. O átomo de H possui uma contribuição relevante na banda de valência, no intervalo de energia localizado entre 2,00 e 3,00 eV abaixo do topo da banda de valência.

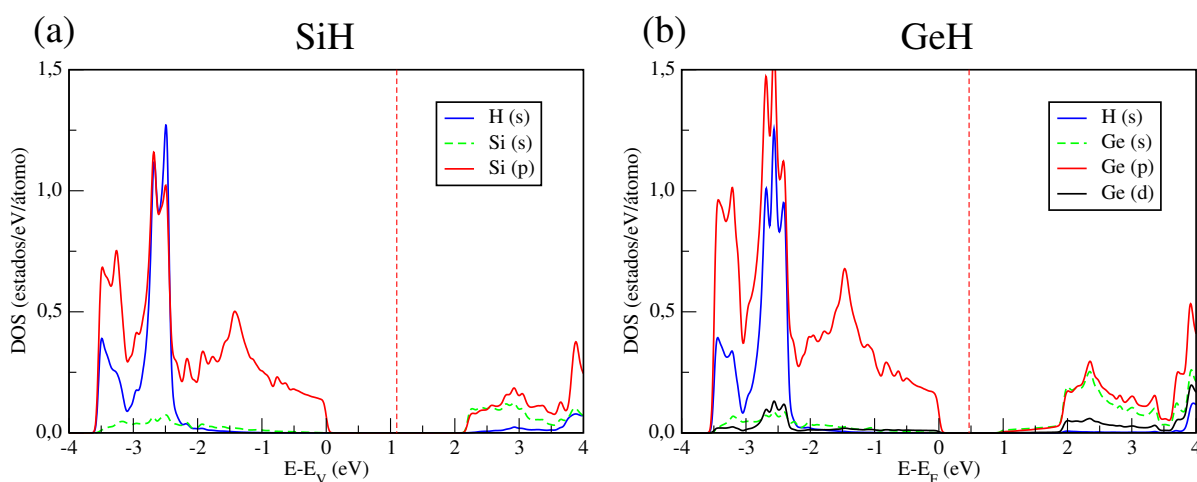


Figura 3.11 – Densidades de estados projetadas (pDOS) sobre os orbitais s , p e d para o (a) silicano e para o (b) germanano. A energia de Fermi é representada por uma linha tracejada vermelha.

Utilizando o funcional GGA-PBE encontramos os valores de 2,19 eV e de 0,94 eV para os gap de energias do silicano e do germanano, respectivamente. Com a utilização do funcional HSE06, o valor do gap de energia indireto do silicano aumenta para 2,94 eV e o valor do gap de energia direto em Γ aumenta para 3,10 eV. Estes valores estão de acordo com os encontrados na literatura (NIU; CHENG; CAO, 2014; RESTREPO, 2014).

A estrutura eletrônica de bandas do silicão utilizando o funcional HSE06 é apresentada na figura 3.12 (a).

Nas figuras 3.12 (c) e (d) apresentamos também as isossuperfícies das densidades de cargas para o primeiro nível vazio (c_1) e para o último nível ocupado (v_1) da estrutura eletrônica de bandas do silicão. Podemos observar que para o nível c_1 , a densidade de carga localiza-se nos átomos de Si com características de orbital antiligante. Para o nível v_1 , a densidade de carga localiza-se nas ligações Si-Si com características de orbital ligante.

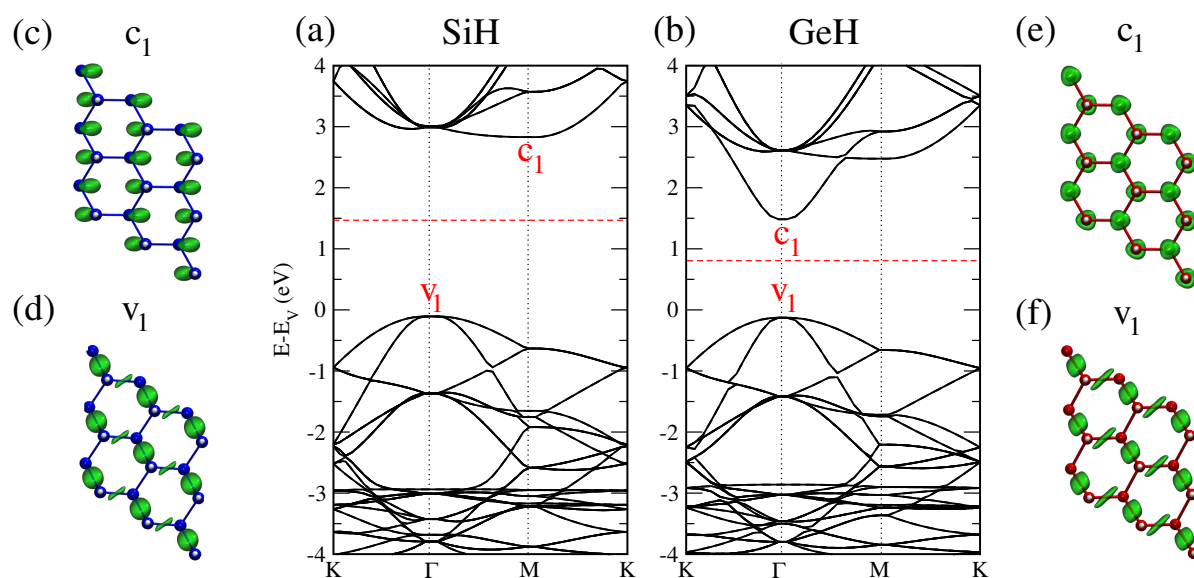


Figura 3.12 – Estruturas eletrônicas de bandas do (a) silicão e do (b) germanano usando o funcional HSE06 e uma supercélula $3 \times 3 \times 1$. Isossuperfícies das densidades de cargas (em verde) para o (b) CBM e para o (d) VBM do silicão e para o (e) CBM e para o (f) VBM do germanano. Nas estruturas eletrônicas de bandas, a energia de Fermi é representada por uma linha tracejada vermelha. Os valores das isossuperfícies utilizadas são de $0,02 \text{ e}/\text{\AA}^3$.

Para o germanano, a utilização do funcional HSE06 faz com que o valor do *gap* de energia direto em Γ aumente para 1,61 eV. Este valor de *gap* de energia está próximo dos valores experimentais de 1,59 eV reportado por Bianco e colaboradores (BIANCO, 2013) e de 1,58 eV reportado por Liu e colaboradores (LIU, 2014) para o germanano. Também está de acordo com os valores teóricos encontrados na literatura (NIU; CHENG; CAO, 2014; HU; ZHAO; YANG, 2014). O valor do *gap* de energia indireto (Γ -M) é de 2,60 eV. A estrutura eletrônica de bandas do germanano utilizando o funcional HSE06 é apresentada na figura 3.12 (b).

Na figura 3.12 (e) observa-se que a densidade de carga para o primeiro estado vazio localiza-se nos átomos de Ge e apresenta características de orbital antiligante. Para o nível v_1 que corresponde ao último nível ocupado, temos que a densidade de carga localiza-se nas ligações Ge-Ge e apresenta características de orbital ligante.

Como podemos observar, os valores dos *gap* de energias obtidos utilizando o funcional HSE06 estão próximos dos valores experimentais para o germanano. Utilizando a aproximação GW, os valores obtidos são de 4,07 eV e de 2,37 eV, para o silicano e o germanano, respectivamente (WEI, 2013). Em geral, os valores obtidos para os *gap* de energias utilizando a aproximação GW são bem maiores do que os valores experimentais enquanto que os valores obtidos com o funcional HSE06 são próximos dos valores experimentais.

Para o silicano e para o germanano utilizando os funcionais GGA-PBE e HSE06 calculamos a função trabalho Φ através da expressão 3.2. Por definição, para um semicondutor no sistema pristina, temos que a energia de Fermi localiza-se no meio do *gap* de energia. Os valores obtidos das funções trabalho para o silicano e para o germanano utilizando o funcional GGA-PBE são de $\Phi_{SiH} = 3,37$ eV e de $\Phi_{GeH} = 2,26$ eV. Para o funcional HSE06, os valores das funções trabalho são de $\Phi_{SiH} = 3,57$ eV e de $\Phi_{GeH} = 2,34$ eV. Na figura 3.13 apresentamos o perfil do potencial eletrostático ao longo da direção z (perpendicular ao plano) do silicano e do germanano utilizando o funcional GGA-PBE e o funcional HSE06.

Os valores dos *gap* de energias utilizando o funcional GGA-PBE e o funcional HSE06 e os valores das funções trabalho encontrados para o silicano e para o germanano estão resumidos na tabela 3.4.

Tabela 3.4 – Resultados dos *gap* de energias (E_g) e das funções trabalho (Φ) para o silicano e para o germanano usando o funcional GGA-PBE e o funcional HSE06.

	GGA-PBE			HSE06		
	$E_{gap}(\Gamma - M)$	$E_{gap}(\Gamma)$	Φ	$E_{gap}(\Gamma - M)$	$E_{gap}(\Gamma)$	Φ
SiH	2,19 eV	2,32 eV	3,37 eV	2,94 eV	3,10 eV	3,57 eV
GeH	1,93 eV	0,94 eV	2,26 eV	2,60 eV	1,61 eV	2,34 eV

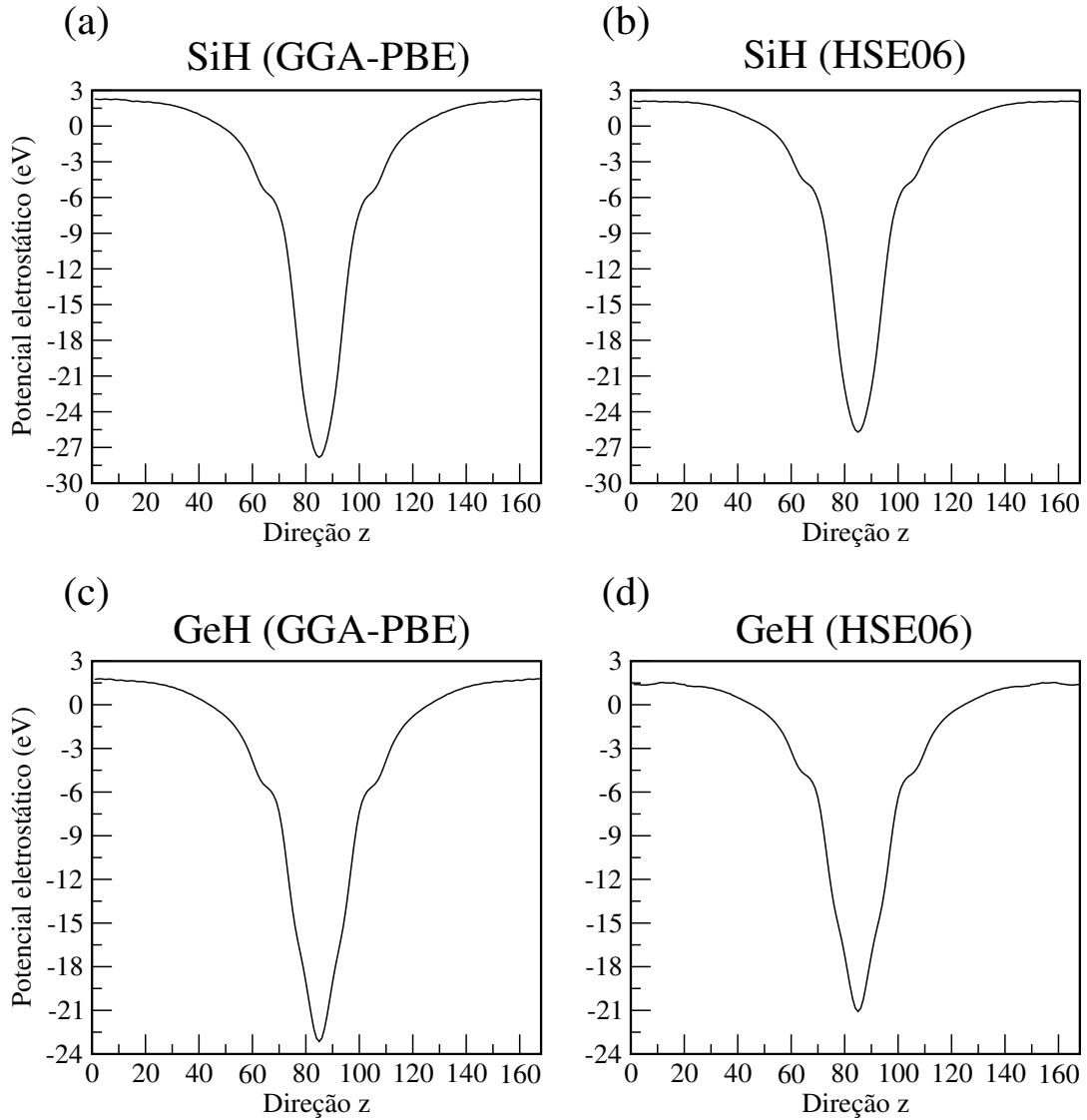


Figura 3.13 – Gráficos do potencial eletrostático na direção perpendicular ao silicano e ao germanano utilizando o funcional GGA-PBE [(a) e (c)] e o funcional HSE06 [(b) e (d)].

Para analisarmos as propriedades óticas do silicano e do germanano é necessário calcular a função dielétrica complexa $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$ que está diretamente relacionada com a estrutura eletrônica de bandas. A probabilidade de um fóton de energia ser absorvido pelo material é diretamente relacionada a parte imaginária $\varepsilon_2(\omega)$ da função dielétrica. A parte imaginária da função dielétrica pode ser derivada da regra de ouro de Fermi (GAJDŮ, 2006):

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{\Omega} \lim_{q \rightarrow 0} \frac{1}{q^2} \sum_{c,v,k} 2w_k \delta(\varepsilon_{ck} - \varepsilon_{vk} - \omega) \times \langle \mu_{ck+e_{\alpha}q} | \mu_{vk} \rangle \langle \mu_{ck+e_{\beta}q} | \mu_{vk} \rangle^*, \quad (3.4)$$

onde os índices c e v referem-se aos estados da banda de condução e da banda de valência, respectivamente, e μ_{ck} são os coeficientes que estão relacionados com a parte periódica das autofunções para um dado ponto k . A parte real de $\varepsilon_2(\omega)$ é derivada de $\varepsilon_2(\omega)$ usando uma transformação usual de Kramers-Kronig.

Através da função dielétrica, podemos obter o coeficiente de absorção como função da energia do fóton que é dado pela expressão:

$$\alpha(E) = \frac{4\pi e}{hc} \left\{ \frac{[\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2]^{1/2} - \varepsilon_1}{2} \right\}^{1/2}. \quad (3.5)$$

O coeficiente de absorção é um dado relevante pois pode ser comparado diretamente com as medidas do espectro de foto emissão e foto absorção. Na figura 3.14 apresentamos os resultados do coeficiente de absorção para o silicano e para o germanano utilizando o funcional GGA-PBE e o funcional HSE06. Para o coeficiente de absorção são analisados dois tipos de comportamento: para os casos onde a polarização do fóton incidente é perpendicular ao eixo z (α_{\perp}) ou paralelo ao eixo z (α_{\parallel}).

Podemos observar que para o silicano utilizando o funcional GGA-PBE [figura 3.14 (a)], o primeiro pico de absorção ocorre em torno de 2,60 eV. Com o funcional HSE06, este pico de absorção desloca-se para 3,20 eV [figura 3.14 (b)]. Na figura 3.14 (a) temos que nas regiões compreendidas entre 2,00-5,00 eV, a absorção é fortemente dominada por transições com fótons de direção perpendicular ao eixo z enquanto que para energias mais altas do que 5,00 eV, a absorção é fortemente dominada por transições de fótons com polarização paralela ao eixo z . Dessa maneira, temos que o coeficiente de absorção α_{\perp} é dominante em regiões de baixas energias enquanto que o coeficiente de absorção α_{\parallel} é dominante em regiões mais altas de energias. O máximo de absorção α_{\perp} ocorre em 3,70 eV e para o coeficiente α_{\parallel} , o máximo de absorção ocorre em torno de 8,00 eV [figura 3.14 (a)]. Para o silicano utilizando o funcional HSE06, os máximos de absorção são deslocados em torno de 1,00 eV para regiões mais altas de energias [figura 3.14 (b)]. Os gráficos de absorção ótica reproduzem os resultados obtidos por Zhu e colaboradores (HU, 2015a).

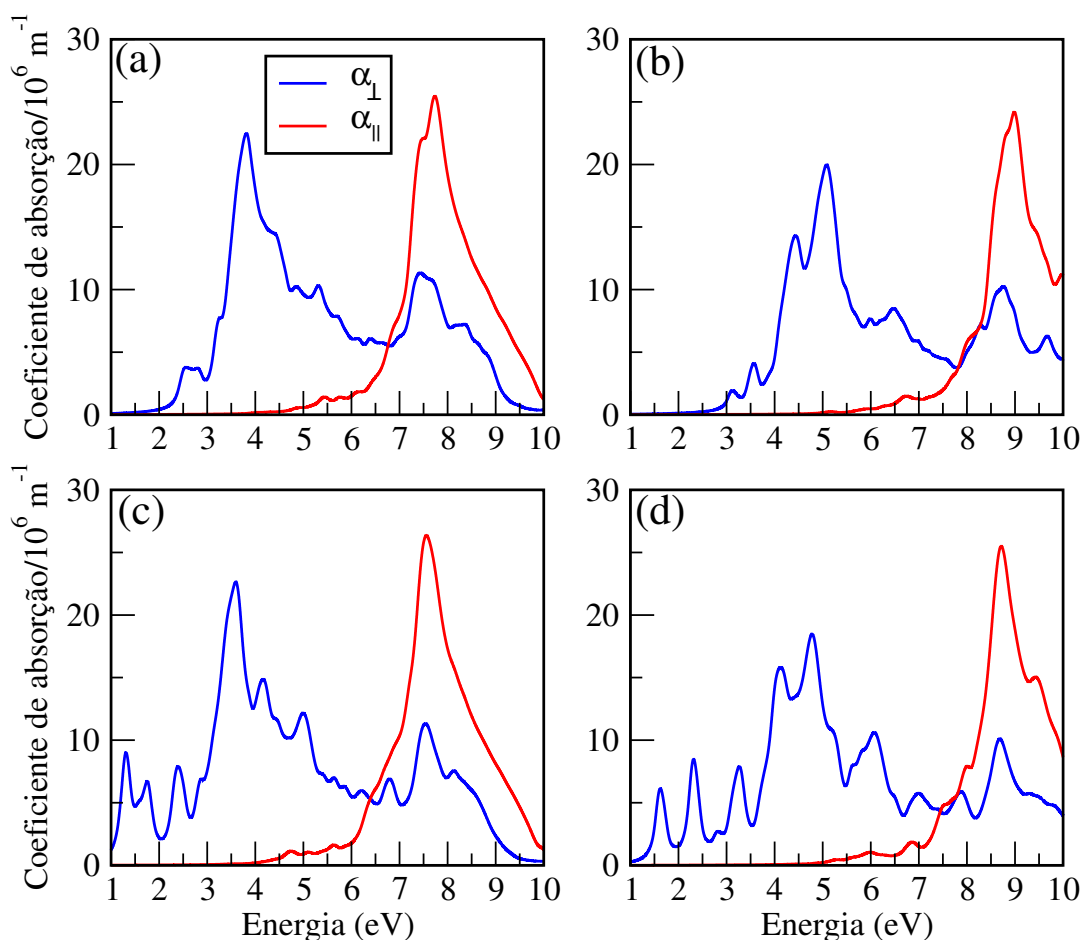


Figura 3.14 – Gráficos da absorção ótica para o silicão e para o germanano utilizando o funcional GGA-PBE [(a) e (c), respectivamente] e o funcional HSE06 [(b) e (d), respectivamente]. Os coeficientes α_{\perp} (em azul) e α_{\parallel} (em vermelho) referem-se aos coeficientes de absorção nas direções perpendicular e paralela ao eixo z , respectivamente.

Para o germanano utilizando o funcional GGA-PBE [figura 3.14 (c)] temos que o primeiro pico de absorção ocorre em 1,40 eV. Para o funcional HSE06, o primeiro pico de absorção ocorre em 1,70 eV [figura 3.14 (d)]. De maneira similar ao silicão, o coeficiente de absorção α_{\perp} é dominante em regiões de baixas energias enquanto que o coeficiente de absorção α_{\parallel} é dominante em regiões mais altas de energias. O máximo de absorção α_{\perp} ocorre em 3,50 eV e para o coeficiente α_{\parallel} , o máximo de absorção ocorre em torno de 7,60 eV [figura 3.14 (c)]. Com o funcional HSE06, estes máximos estão deslocados para 5,00 eV (α_{\perp}) e para 8,70 eV (α_{\parallel}) conforme mostra a figura 3.14 (d).

Como podemos notar, o germanano apresenta os primeiros picos de absorção nas regiões de energias compreendidas entre 1,00 eV e 3,00 eV. Estes picos de α_{\perp} estão no intervalo da luz visível (1,77-3,50 eV). Além disso, como o germanano apresenta um

gap de energia direto de 1,59 eV, temos que este material é promissor para aplicações na optoeletrônica e na fotocatalise utilizando a luz solar para a geração de energia renovável.

Resumindo, neste capítulo apresentamos os resultados obtidos para os sistemas pristinas formados por Si e Ge. Para os sistemas bidimensionais formados por silício e germânio, ou seja, o siliceno e o germaneno, temos que ambos os materiais são semicondutores com *gap* de energia zero nas estruturas corrugadas. As estruturas corrugadas são mais estáveis do que as estruturas planares para o siliceno e o germaneno. O processo de hidrogenação do siliceno e do germaneno origina estruturas mais estáveis que são o siliceno e o germaneno. O siliceno é um semicondutor com um *gap* de energia indireto e o germaneno é um semicondutor com um *gap* de energia direto. Utilizando o funcional HSE06, os valores obtidos para os *gap* de energias aumentam e são próximos do valor experimental. Estes resultados mostram que a metodologia descrita no capítulo anterior reproduz as principais propriedades do Si e do Ge nas estruturas bidimensionais e é apropriada para estudarmos a aplicação destes materiais em dispositivos.

4 RESULTADOS II - FUNCIONALIZAÇÃO DO SILICANO E DO GERMANANO

Neste capítulo apresentaremos os resultados teóricos da funcionalização química do silicano e do germanano. Para este estudo realizamos cálculos de primeiros princípios dentro do formalismo da Teoria do Funcional da Densidade (DFT) usando o código computacional VASP e a aproximação GGA-PBE para obter as estruturas otimizadas e as propriedades energéticas. Para a parte eletrônica, utilizamos também o funcional híbrido HSE06.

A funcionalização é uma maneira de manipular as propriedades físicas e químicas de nanoestruturas. A funcionalização pode ocorrer usando campos (elétricos e/ou magnéticos) externos que criam defeitos como as vacâncias e as distorções nas ligações, ou através da inserção de átomos ou moléculas na superfície do material. Essa inserção pode ocorrer através da substituição de um átomo da rede do material por um átomo de espécie química diferente (dopagem química).

Para a dopagem química do silicano e do germanano consideramos que os átomos de N, P, S, Li, Na, K, Mg e Ca substituem um átomo de H. Com os sistemas funcionalizados calculamos as energias de ligação e analisamos as propriedades eletrônicas. Posteriormente, consideramos a adsorção das moléculas de H₂ e de O₂ no topo destes átomos e calculamos as energias de adsorção.

Os cálculos foram realizados considerando uma supercélula 3x3x1 que corresponde a uma célula unitária mínima triplicada ao longo das direções periódicas (x e y). Nos cálculos das propriedades estruturais e energéticas utilizamos uma malha de 4x4x1 para gerar os pontos representativos da zona de Brillouin e para obter os resultados das densidades de estados (DOS) e das funções trabalho utilizamos uma malha de 15x15x1. Como o funcional híbrido HSE06 representa um esforço computacional grande para cada ponto \vec{k} na zona de Brillouin reduzimos a malha de geração dos pontos representativos para 5x5x1.

4.1 Propriedades estruturais

Para a funcionalização do siliceno e do germaneno consideramos oito átomos diferentes: N, P, S, Li, Na, K, Ca e Mg. Os átomos de N, P e S são elementos não metálicos; os átomos de Li, Na e K são metais alcalinos e os átomos de Mg e de Ca são metais alcalinos terrosos. Para a funcionalização, consideramos que um átomo de H no centro da supercélula é substituído por um átomo diferente, conforme mostra a figura 4.1.

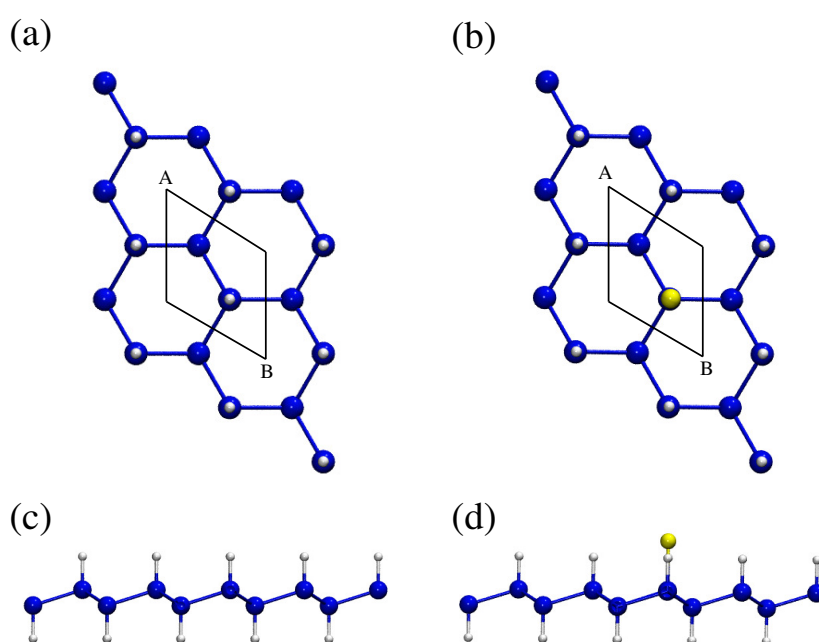


Figura 4.1 – Vista frontal e lateral da estrutura otimizada do siliceno na forma pristina [(a) e (c)] e do siliceno funcionalizado com um átomo X substituindo um átomo de H (em amarelo) [(b) e (d)]. A região formada pelo losango representa a célula primitiva composta por quatro átomos.

De uma maneira geral, a adsorção de qualquer um dos oito átomos no lugar de um átomo de H apenas modifica as distâncias de ligação Si-X e Ge-X, não resultando em uma distorção significativa na geometria do siliceno e do germaneno. Os valores das distâncias de ligação Si-X e Ge-X estão apresentados na tabela 4.1.

Para os sistemas pristinas, temos que as distâncias de ligação Si-H e Ge-H são de 1,50 Å e 1,56 Å. Quando o átomo de H é substituído pelos elementos não metálicos, N, P e S, temos que as distâncias de ligação são de 1,75 Å (Si-N), 2,23 Å (Si-P) e 2,05 Å (Si-S) no siliceno. No germaneno, as distâncias de ligação Ge-N, Ge-P e Ge-S são de

1,89 Å, 2,30 Å e 2,15 Å, respectivamente.

Tabela 4.1 – Valores das distâncias de ligação d_{Si-X} (Å) e d_{Ge-X} (Å) para o silicano e o germanano funcionalizados com N, P, S, Li, Na, K, Mg e Ca.

Sistemas	d_{Si-X} (Å)	Sistemas	d_{Ge-X} (Å)
SiH	1,50	GeH	1,56
SiH:N	1,75	GeH:N	1,89
SiH:P	2,23	GeH:P	2,30
SiH:S	2,05	GeH:S	2,15
SiH:Li	2,45	GeH:Li	2,46
SiH:Na	2,76	GeH:Na	2,77
SiH:K	3,15	GeH:K	3,16
SiH:Mg	2,66	GeH:Mg	2,68
SiH:Ca	2,90	GeH:Ca	2,90

Quando um átomo de H é substituído por um átomo de Li, Na ou K, as distâncias de ligação Si-X e Ge-X aumentam com o aumento do raio atômico dos átomos de Li, Na e K. As distâncias de ligação Si-Li (Ge-Li), Si-Na (Ge-Na) e Si-K (Ge-K) são de 2,45 Å (2,46 Å), 2,76 Å (2,77 Å) e 3,15 Å (3,16 Å), respectivamente. A adsorção destes átomos faz com que os átomos de Si (Ge) que formam as ligações Si-X (Ge-X) desloquem-se levemente em direção ao átomo X.

Para o caso em que temos os metais alcalinos terrosos, Mg e Ca, no lugar de um átomo de H, as distâncias de ligação Si-Mg (Ge-Mg) e Si-Ca (Ge-Ca) são de 2,66 Å (2,68 Å) e de 2,90 Å (2,90 Å), respectivamente. Quando o átomo de Ca é adsorvido, o átomo de Si (Ge) desloca-se levemente em direção ao átomo de Ca.

Como podemos verificar na tabela 4.1, os valores das distâncias de ligação Si-X e Ge-X aumentam em comparação com as distâncias de ligação Si-H e Ge-H nos sistemas pristinas. As distâncias de ligação entre o átomo de Si e os átomos de Li, Na, K e Ca são menores no silicano em comparação com estas distâncias no siliceno funcionalizado com estes átomos (LIN; NI, 2012). Além disso, as distâncias de ligação Si-Li, Si-Na, Si-K, Si-Mg e Si-Ca no silicano estão de acordo com os valores encontrados na literatura (YANG; WANG; LIU, 2014). Para o germanano, as distâncias de ligação entre o átomo de Ge e os átomos de Li, Na, K, Mg e Ca são menores em comparação com estas mesmas

distâncias no germaneno funcionalizado com estes átomos (LI, 2014b).

4.2 Propriedades energéticas

Uma maneira de analisar a estabilidade da funcionalização do siliceno e do germaneno é através das energias de ligação. A energia de ligação dos átomos de N, P, S, Li, Na, K, Mg e Ca com o siliceno (germaneno) é definida como a quantidade de energia necessária para deslocar o átomo adsorvido suficientemente longe do siliceno (germaneno) de tal maneira que a sua interação com o siliceno (germaneno) torna-se insignificante (YANG; WANG; LIU, 2014). A energia de ligação do átomo X no siliceno é calculada através da expressão:

$$E_B[SiH : X] = E_T[X] + E_T[Siliceno] - E_T[SiH : X], \quad (4.1)$$

onde $E_T[X]$ é a energia total do átomo isolado, $E_T[Siliceno]$ é a energia total do siliceno sem um átomo de H (substituído pelo átomo X) e $E_T[SiH : X]$ é a energia total do siliceno com o átomo X (X = N, P, S, Li, Na, K, Mg e Ca) adsorvido. A energia total do átomo isolado é calculada utilizando uma célula cúbica de dimensões 15x15x15 Å. Para o germaneno funcionalizado, uma expressão similar é utilizada, ou seja, substituímos o siliceno pelo germaneno.

Os valores das energias de ligação estão resumidos na tabela 4.2 e apresentados nas figuras 4.2 (a) e (b). Para efeitos de comparação, apresentamos também na tabela 4.2, os valores das energias de ligação do siliceno e do germaneno sem um átomo de H, ou seja, nos sistemas (SiH)-H e (GeH)-H.

Temos que quanto maior (em módulo) for a energia de ligação, mais estável é a estrutura, pois será mais difícil quebrar a ligação. Podemos observar na tabela 4.2 que existe a mesma tendência (mesmo comportamento) nas energias de ligação no siliceno e no germaneno. Os maiores valores das energias de ligação são observados para os elementos não metálicos (N, P e S), seguidamente para os metais alcalinos (Li, Na e K) e

posteriormente para os metais alcalinos terrosos (Mg e Ca). Os elementos não metálicos são altamente eletronegativos em comparação com os metais alcalinos e com os metais alcalinos terrosos indicando que a ligação entre o silicano (germanano) terá uma parte iônica.

Tabela 4.2 – Valores das distâncias de ligação d_{Si-X} (Å) e d_{Ge-X} (Å) e das energias de ligação E_B (eV) para o silicano e o germanano funcionalizados com N, P, S, Li, Na, K, Mg e Ca.

Sistemas	d_{Si-X} (Å)	E_B (eV)	Sistemas	d_{Ge-X} (Å)	E_B (eV)
(SiH)-H	1,50	3,38	(GeH)-H	1,56	2,86
SiH:N	1,75	3,26	GeH:N	1,89	2,68
SiH:P	2,23	2,69	GeH:P	2,30	2,43
SiH:S	2,05	3,88	GeH:S	2,15	3,50
SiH:Li	2,45	2,32	GeH:Li	2,46	2,33
SiH:Na	2,76	2,00	GeH:Na	2,77	2,04
SiH:K	3,15	2,17	GeH:K	3,16	2,28
SiH:Mg	2,66	1,05	GeH:Mg	2,68	1,03
SiH:Ca	2,90	1,75	GeH:Ca	2,90	1,77

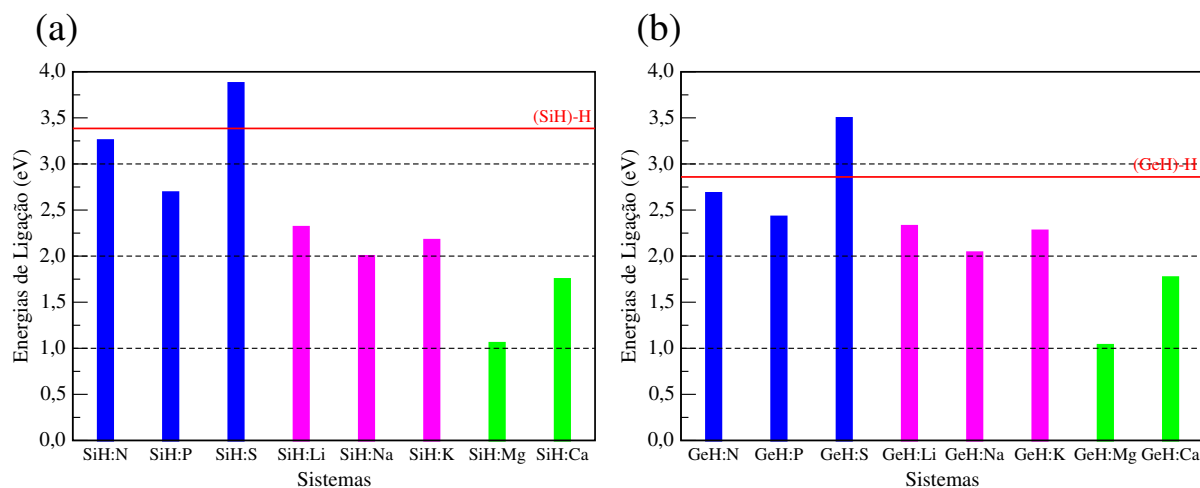


Figura 4.2 – Energias de ligação para o (a) silicano funcionalizado e para o (b) germanano funcionalizado com N, P, S, Li, Na, K, Mg e Ca.

Podemos observar na tabela 4.2 e nos gráficos das figuras 4.2 que os maiores valores de energias de ligação são obtidos para os sistemas SiH:S e GeH:S. Somente para estes sistemas, os valores das energias de ligação são maiores em comparação com os sistemas (SiH)-H e (GeH)-H. Esse resultado está de acordo com a literatura que mostra

que a dopagem de enxofre nos elementos do grupo IV da tabela periódica é altamente favorável (DAI; YUAN; GIANNOZZI, 2009; YANG, 2012). Além disso, no trabalho de Giannozzi e colaboradores (DAI; YUAN; GIANNOZZI, 2009) é mostrado que a dopagem de grafeno com enxofre é favorável para a utilização do grafeno como sensor de gás.

Os átomos de N e P apresentam cinco elétrons na camada de valência. Como o átomo de N é mais eletronegativo do que o átomo de P, os átomos de Si e de Ge apresentam preferência em formar ligações com elementos que apresentam maior valor de eletronegatividade, ou seja, a preferência é para a ligação Si-N (Ge-N) do que a ligação Si-P (Ge-P). Logo, as energias de ligação são maiores quando o átomo de N é adsorvido no siliceno e no germanano, ou seja, nos sistemas SiH:N e GeH:N do que quando o átomo de P é adsorvido. Esse resultado é similar ao encontrado para o siliceno funcionalizado com átomos de N e de P (SIVEK, 2013). Além disso, observamos que os valores das energias de ligação para os elementos não metálicos são maiores no siliceno do que no germanano, ou seja, a adsorção dos elementos não metálicos são mais estáveis no siliceno do que no germanano.

Para os metais alcalinos, Li, Na e K, os valores das energias de ligação são maiores no germanano do que no siliceno. Este comportamento é também observado no germaneno e no siliceno (LI, 2014b; LIN; NI, 2012; SAHIN; PEETERS, 2013). As energias de ligação SiH:Li, SiH:Na e SiH:K são de 2,32 eV, 2,00 eV e 2,17 eV, respectivamente. Estes valores de energias de ligação são maiores no siliceno do que no siliceno (2,13 eV, 1,90 eV e 2,19 eV, respectivamente (LIN; NI, 2012)). Isso indica que os átomos de Li, Na e K são mais facilmente adsorvidos na superfície do siliceno do que na superfície do siliceno. Além disso, o comportamento das energias de ligação são SiH:Li > SiH:K > SiH:Na, similar ao encontrado para o siliceno (LIN; NI, 2012). Logo, dos metais alcalinos, o átomo de Li apresenta maior estabilidade quando adsorvido no siliceno.

No germanano, as energias de ligação dos sistemas GeH:Li, GeH:Na e GeH:K são de 2,33 eV, 2,04 eV e 2,28 eV, respectivamente. Similar ao siliceno, o comportamento das energias de ligação são GeH:Li > GeH:K > GeH:Na, ou seja, o átomo de Li apresenta maior estabilidade quando adsorvido no germanano. Estes valores de ener-

gias de ligação apresentam comportamento similar no germaneno (LI, 2014b). Porém, quando estes átomos são adsorvidos no centro do hexágono do germaneno, os valores das energias de ligação para os átomos de Li e de Na são maiores no germaneno do que no germanano (2,54 eV e 2,10 eV, respectivamente). Para o átomo de K, a energia de ligação no germanano é maior em comparação com o germaneno (2,25 eV) mostrando que o átomo de K é mais facilmente adsorvido na superfície do germanano.

Para os metais alcalinos terrosos, Mg e Ca, as energias de ligação são similares no siliceno e no germanano. A adsorção de um átomo de Ca é mais estável do que a adsorção de um átomo de Mg, similar ao encontrado para o siliceno e o germaneno (LIN; NI, 2012; LI, 2014b). As energias de ligação para os átomos de Mg e de Ca no siliceno e no germanano são menores do que no siliceno e no germaneno. No siliceno, as energias de ligação para os átomos de Mg e de Ca são de 1,22 eV e de 2,68 eV (SAHIN; PEETERS, 2013) enquanto que no germaneno são de 1,93 eV e de 3,24 eV (LI, 2014b). Como podemos perceber, os átomos de Ca e de Mg apresentam maior estabilidade no germaneno do que no siliceno enquanto que no siliceno e no germanano, os valores das energias de ligação são similares.

Resumindo, temos que os elementos não metálicos apresentam maior estabilidade quando adsorvidos no siliceno e no germanano em comparação com os metais alcalinos e com os metais alcalinos terrosos. Os nossos resultados sobre o siliceno funcionalizado com os metais alcalinos e com os metais alcalinos terrosos mostram que as energias de ligação são maiores para os metais alcalinos, em acordo com a literatura (YANG; WANG; LIU, 2014).

Uma vez investigada a estabilidade da funcionalização do siliceno e do germanano é de fundamental importância analisarmos as propriedades eletrônicas, devido ao fato de que através das propriedades eletrônicas poderemos verificar se a funcionalização modificou as propriedades semicondutoras do siliceno e do germanano.

4.3 Propriedades eletrônicas

Para analisar as propriedades eletrônicas do siliceno e do germaneno funcionalizados com os átomos de N, P, S, Li, Na, K, Mg e Ca construímos as estruturas eletrônicas de bandas e as densidades de estados projetadas (pDOS) e analisamos os valores das funções trabalho.

Como estamos considerando que a funcionalização do siliceno (germaneno) ocorre quando um átomo de Si (Ge) apresenta uma ligação pendente, ou seja, apresenta um átomo de H faltando iremos analisar primeiramente as propriedades eletrônicas dos sistemas (SiH)-H e (GeH)-H. Nas figuras 4.3 (a) e (b) apresentamos as estruturas eletrônicas de bandas dos sistemas (SiH)-H e (GeH)-H utilizando o funcional GGA-PBE. No próximo capítulo, descreveremos estes sistemas utilizando o funcional HSE06.

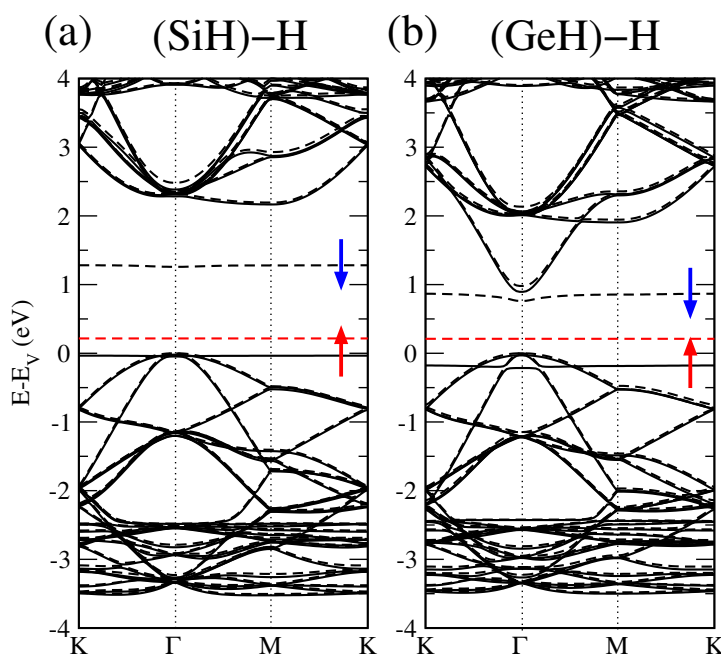


Figura 4.3 – Estruturas eletrônicas de bandas dos sistemas (a) (SiH)-H e (b) (GeH)-H. As linhas pontilhadas representam os níveis *down* e as linhas contínuas representam os níveis *up*. As setas indicam spin *up* (\uparrow) e spin *down* (\downarrow). A linha tracejada em vermelho representa o nível de Fermi. O topo da banda de valência encontra-se no zero de energia ($E-E_V$).

Podemos verificar nas figuras 4.3 (a) e (b) que dois níveis de energias poucos dispersos são introduzidos nos *gap* de energias quando um átomo de Si (Ge) apresenta uma ligação pendente. Para o sistema (SiH)-H, o nível de spin *up* é ocupado e ressonante

com a banda de valência enquanto que o nível de spin *down* é vazio e encontra-se abaixo do fundo da banda de condução. Para o sistema (GeH)-H, o nível de spin *down* é vazio e ressonante com o fundo da banda de condução. O nível de spin *up* encontra-se na banda de valência.

Os sistemas (SiH)-H e (GeH)-H apresentam um momento magnético de spin total de $1,00 \mu_B$ que é localizado nos átomos de Si (Ge) que apresentam uma ligação pendente, ou seja, que são tricoordenados conforme mostram as figuras 4.4 (a) e (b).

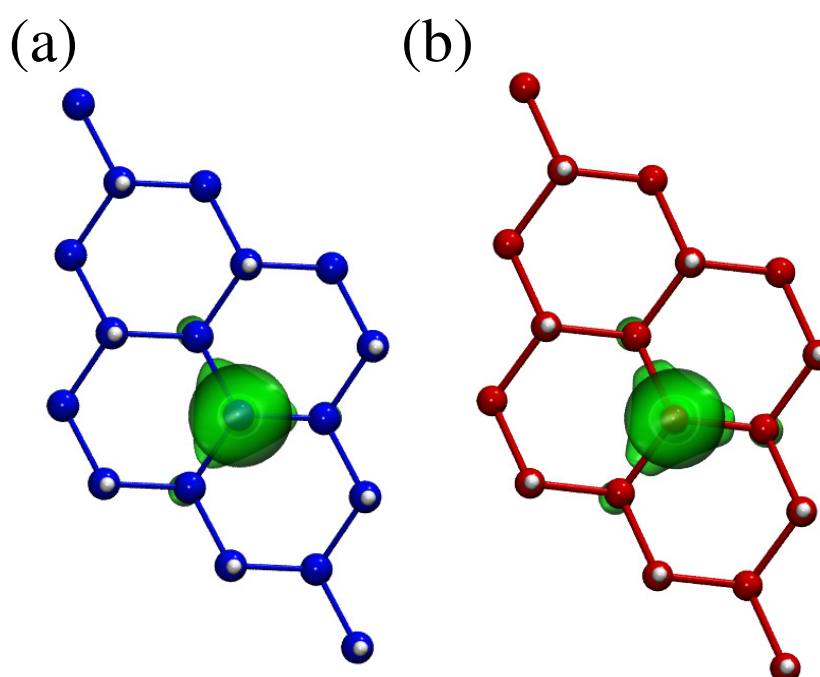


Figura 4.4 – Isosuperfícies das densidades de cargas (*up* - *down*) para os sistemas (a) (SiH)-H e (b) (GeH)-H. Os valores das isosuperfícies (em verde) utilizadas são de $0,02 \text{ e}/\text{\AA}^3$.

De um modo geral, as mudanças nas propriedades eletrônicas do silicano e do germanano são similares quando os átomos de N, P, S, Li, Na, K, Mg e Ca são adsorvidos no lugar de um átomo de H.

Para os elementos não metálicos, N e P, as estruturas eletrônicas de bandas são apresentadas na figura 4.5 para o silicano e para o germanano. Podemos observar que as estruturas eletrônicas de bandas são similares quando os átomos de N e de P são adsorvidos no lugar de um átomo de H no silicano e no germanano. Os átomos de N e de P possuem a mesma quantidade de elétrons na camada de valência (s^2p^3).

Nos sistemas SiH:N (GeH:N) e SiH:P (GeH:P), temos que um elétron proveniente do átomo de N e do átomo de P forma as ligações Si-N (Ge-N) e Si-P (Ge-P) e os outros elétrons originam níveis de energias de spin *down* pouco dispersos nos *gaps* de energias [figuras 4.5 (a), (b), (c) e (d)].

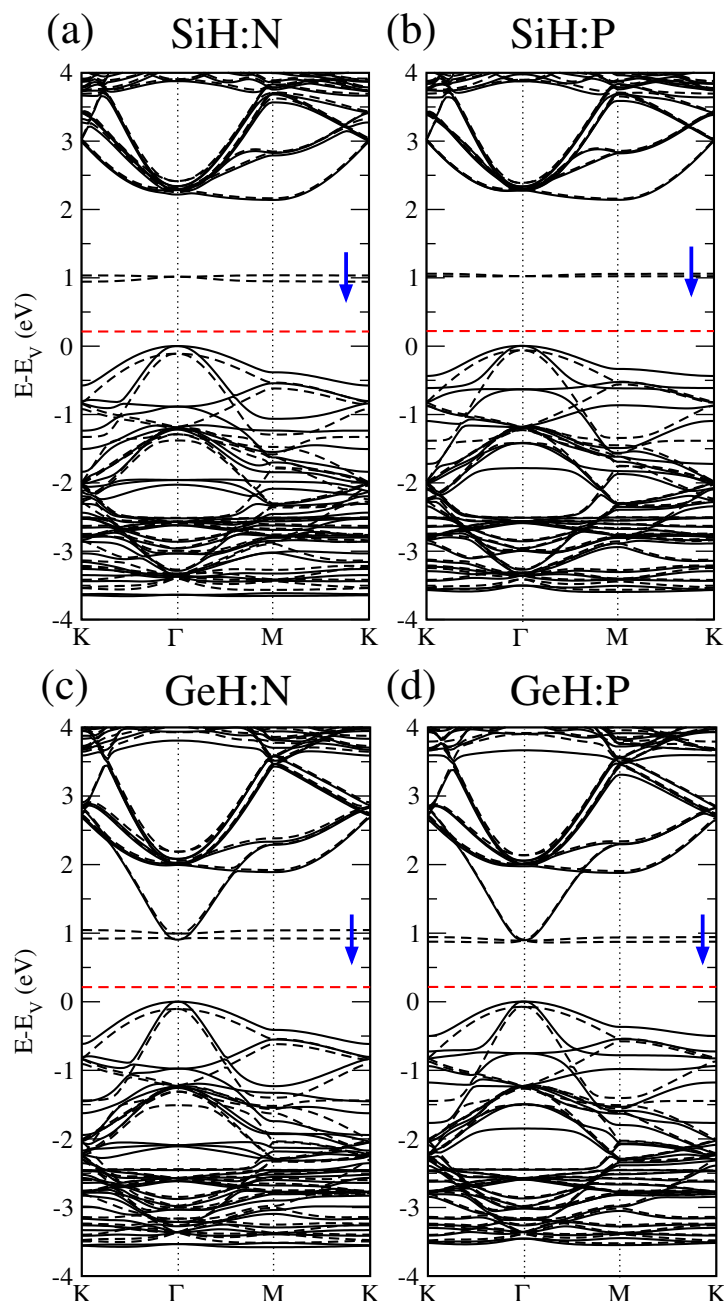


Figura 4.5 – Estruturas eletrônicas de bandas dos sistemas (a) SiH:N, (b) SiH:P, (c) GeH:N e (d) GeH:P. As linhas pontilhadas representam os níveis *down* e as linhas contínuas representam os níveis *up*. As setas indicam spin *up* (\uparrow) e spin *down* (\downarrow). A linha tracejada em vermelho representa o nível de Fermi.

Os níveis de spin *down* são vazios e localizam-se em torno de 1,00 eV abaixo do

fundo da banda de condução para os sistemas SiH:N e SiH:P. Para os sistemas GeH:N e GeH:P, estes níveis são ressonantes com o fundo da banda de condução. Se compararmos com as estruturas eletrônicas de bandas da figura 4.3 podemos observar que o nível de spin *up* desaparece quando os átomos de N e de P são adsorvidos no silicano e no germanano.

Para analisar a origem destes níveis de spin *down* construímos a densidade de estados projetada (pDOS) sobre os orbitais *s*, *p* e *d* dos átomos de Si, Ge, N e P. Os resultados se encontram na figura 4.6. Como os dois níveis de spin *down* são pouco dispersos, as densidades de estados projetadas apresentam um pico bem localizado de spin *down* no intervalo de energia entre 1,00-1,50 eV. Estes níveis de spin *down* são provenientes dos orbitais *p* dos átomos de N e de P. Nos intervalos de energias entre 1,00-2,00 eV se encontram os níveis de energias provenientes das ligações Si-N (Ge-N) e Si-P (Ge-P) formadas. Além disso, para os sistemas SiH:P [figura 4.6 (b)] e GeH:P [figura 4.6 (d)], o orbital *p* do átomo de P contribui também para os níveis de energias de spin *up* localizados em torno de 0,50 eV abaixo do topo da banda de valência.

A quebra de degenerescência de spin nos sistemas SiH:N (GeH:N) e SiH:P (GeH:P) origina um momento magnético de spin de $2,00 \mu_B$ que é localizado nos átomos de N e de P, respectivamente. Os valores dos *gap* de energias dos sistemas SiH:N e GeH:N são de 0,94 eV e 0,91 eV que são menores em comparação com os sistemas na forma pristina. Utilizando o funcional híbrido HSE06, os valores dos *gap* de energias aumentam para 1,98 eV e 1,35 eV.

Para os sistemas SiH:P e GeH:P, os valores dos *gap* de energias utilizando o funcional GGA-PBE são de 1,02 eV e 0,87 eV, respectivamente. Quando o funcional HSE06 é utilizado, os valores dos *gap* de energias aumentam para 1,78 eV (SiH:P) e para 1,35 eV (GeH:P). Podemos perceber que como os níveis de spin *down* no germanano são ressonantes com o fundo da banda de condução, o aumento nos valores dos *gap* de energias são menores do que no silicano utilizando o funcional HSE06.

Os valores dos *gap* de energias dos sistemas SiH:N, GeH:N, SiH:P e GeH:P utilizando o funcional GGA-PBE e o funcional HSE06 estão resumidos na tabela 4.3. As

densidades de estados totais utilizando o funcional HSE06 estão apresentadas no Apêndice E.

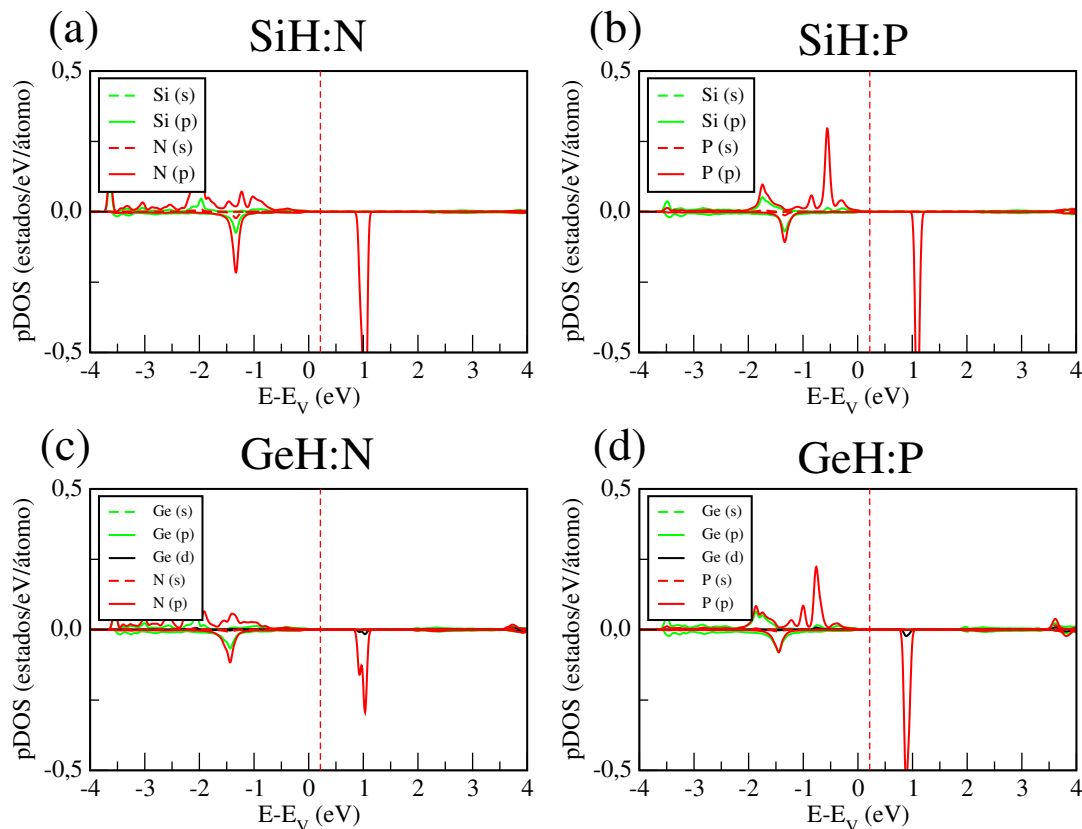


Figura 4.6 – Densidades de estados projetadas (pDOS) para os sistemas (a) SiH:N, (b) SiH:P, (c) GeH:N e (d) GeH:P. A linha tracejada em vermelho representa o nível de Fermi.

Os maiores valores de energias de ligação são obtidos quando o átomo de S é adsorvido no lugar de um átomo de H no silicano e no germanano. As estruturas eletrônicas de bandas para os sistemas SiH:S e GeH:S são apresentadas nas figuras 4.7 (a) e (b). Podemos observar que ambos os sistemas apresentam propriedades de meio metal (do inglês, *half metal*) devido ao fato de que apenas os níveis de spin *down* cruzam o nível de Fermi. Temos que um nível de spin *down* cruza o nível de Fermi em torno do ponto Γ e o outro nível de spin *down* cruza o nível de Fermi nas direções K- Γ e nas direções K-M. Temos também que um nível de spin *up* é ressonante com a banda de valência. A quebra de degenerescência em relação ao spin origina um momento magnético de spin de $0,97 \mu_B$ para o sistema SiH:S e de $0,86 \mu_B$ para o sistema GeH:S.

O átomo de enxofre apresenta seis elétrons em sua camada de valência. Quando

o átomo de S substitui um átomo de H, temos que um elétron do átomo de S forma a ligação Si-S (Ge-S) enquanto que os outros elétrons originam níveis de energias nas estruturas eletrônicas de bandas fazendo com que os sistemas apresentem propriedades de meio metal.

Para analisar os orbitais que contribuem para as propriedades de meio metal dos sistemas SiH:S e GeH:S apresentamos nas figuras 4.7 (c) e (d) as densidades de estados projetadas. Podemos observar que apenas os estados com spin *down* cruzam o nível de Fermi, confirmando as propriedades eletrônicas de meio metal para estes sistemas. Podemos também observar nas figuras 4.7 (c) e (d) que as propriedades de meio metal são provenientes do orbital *p* do átomo de S. Os estados provenientes das ligações Si-S e Ge-S formadas localizam-se em torno de 2,50 eV abaixo do nível de Fermi.

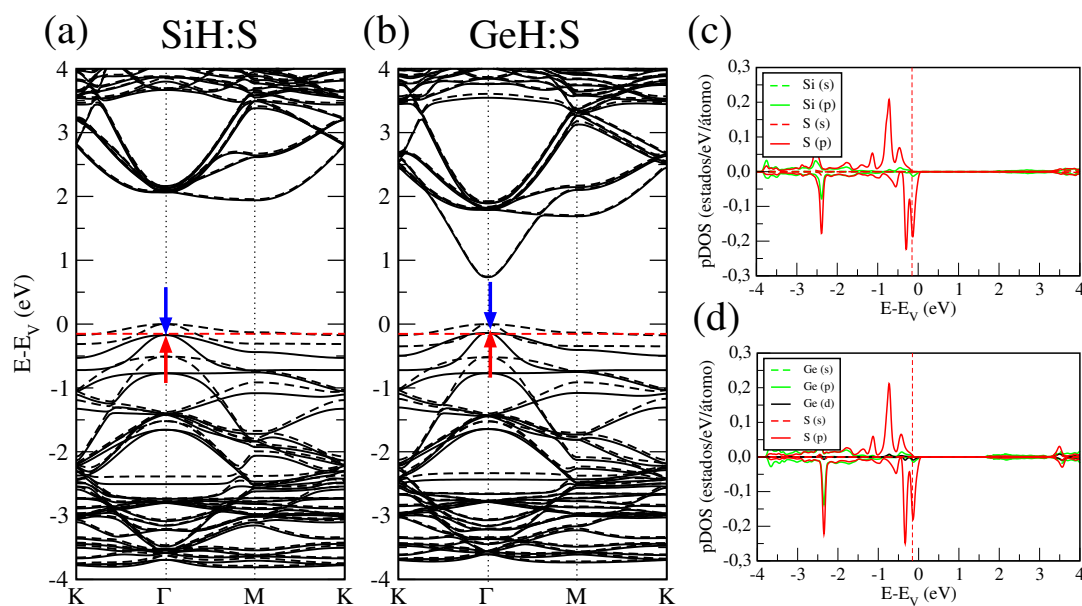


Figura 4.7 – Estruturas eletrônicas de bandas e densidades de estados projetadas (pDOS) para os sistemas SiH:S [(a) e (c)] e GeH:S [(b) e (d)]. As linhas pontilhadas representam os níveis *down* e as linhas contínuas representam os níveis *up*. As setas indicam spin *up* (\uparrow) e spin *down* (\downarrow). A linha tracejada em vermelho representa o nível de Fermi.

A utilização do funcional híbrido HSE06 nos sistemas SiH:S e GeH:S faz com que os dois níveis de spin *down* que cruzam o nível de Fermi apresentem uma maior separação em energia. Um nível de spin *down* é deslocado para regiões de mais altas energias e o outro nível de spin *down* é deslocado para regiões de mais baixas energias ficando ressonante com a banda de valência. Dessa maneira, a densidade de estados

cruzando o nível de Fermi diminui, mas os sistemas continuam com propriedades de meio metal.

Como podemos perceber, temos que os elementos não metálicos N e P quando adsorvidos no silicano e no germanano apresentam propriedades semicondutoras, mas os valores dos *gap* de energias diminuem em relação aos sistemas pristinas. Para o átomo de S adsorvido no silicano e no germanano, os sistemas apresentam propriedades de meio metal.

A adsorção dos metais alcalinos, Li, Na e K, no silicano e no germanano não modifica significativamente as estruturas eletrônicas de bandas como podemos observar na figura 4.8. As estruturas eletrônicas de bandas apresentam propriedades semicondutoras, mas os valores dos *gap* de energias ligeiramente diminuem em relação aos sistemas pristinas.

Comparando as estruturas eletrônicas de bandas da figura 4.8 com as estruturas eletrônicas de bandas da figura 4.3 (silicano e germanano com ligações pendentes), temos que o nível de spin *down* próximo ao fundo da banda de condução desaparece quando os átomos de Li, Na e K são adsorvidos no lugar do átomo de H. Os átomos de Li, Na e K apresentam um elétron em sua camada de valência e é este elétron que forma as ligações Si-Li (Ge-Li), Si-Na (Ge-Na) e Si-K (Ge-K) no silicano (germanano). Como não existem elétrons sobrando, temos que as estruturas eletrônicas de bandas não apresentam significativas mudanças em relação aos sistemas pristinas.

Podemos observar na figura 4.8 que ambas as estruturas eletrônicas de bandas apresentam um nível de energia v_1 ressonante na banda de valência e um nível de energia c_1 nas proximidades do fundo da banda de condução. Conforme aumenta o raio atômico dos metais alcalinos, o nível de energia v_1 desloca-se em direção ao topo da banda de valência. Esse comportamento pode ser também observado nas densidades de estados projetadas dos sistemas na figura 4.9.

Para os sistemas SiH:Li e GeH:Li, as densidades de estados projetadas sobre os orbitais *s*, *p* e *d* dos átomos de Si, Ge e Li [figuras 4.9 (a) e (d)] mostram que o nível v_1 é devido a ligação Si-Li (Ge-Li) com contribuições principais do orbital *p* do átomo de Si

(Ge) e do orbital s do átomo de Li, mostrando que ocorre uma forte hibridização entre os estados s do Li e p do Si (Ge). Este estado v_1 é um estado ligante e o correspondente estado antiligante está ressonante na banda de condução no intervalo de energia entre 3,00-3,50 eV. O nível c_1 que localiza-se nas proximidades do fundo da banda de condução é devido principalmente ao orbital s do átomo de Li.

As densidades de estados projetadas (pDOS) para os sistemas SiH:Na (GeH:Na) e SiH:K (GeH:K) estão apresentadas nas figuras 4.9 (b), (e), (c) e (f). Similar ao caso dos sistemas SiH:Li (GeH:Li) temos que os níveis v_1 são devidos as ligações Si-Na (Ge-Na) e Si-K (Ge-K) formadas quando os átomos de Na e de K são adsorvidos no lugar do átomo de H. Os níveis v_1 possuem contribuições do orbital p do átomo de Si (Ge) e do orbital s dos átomos de Na e de K nos sistemas SiH:Na (GeH:Na) e SiH:K (GeH:K). O nível v_1 é um estado ligante e o correspondente estado antiligante encontra-se ressonante na banda de condução, no intervalo de energia entre 3,00-4,00 eV. Estes níveis mostram que ocorre uma hibridização entre os orbitais s (dos átomos de Na e de K) e p (dos átomos de Si (Ge)). O nível c_1 possui maior contribuição do orbital s dos átomos de Na e de K.

Podemos observar na figura 4.9 que as densidades de estados projetadas de spin *up* e de spin *down* são similares. Os valores dos *gap* de energias são de 2,15 eV, 2,12 eV e de 2,13 eV para os sistemas SiH:Li, SiH:Na e SiH:K, respectivamente. A tendência nos valores dos *gap* de energias estão de acordo com a literatura (YANG; WANG; LIU, 2014). Para o germanano, os valores dos *gap* de energias são de 0,88 eV, 0,86 eV e de 0,85 eV para os sistemas GeH:Li, GeH:Na e GeH:K.

Utilizando o funcional HSE06, temos que os valores dos *gap* de energias aumentam em comparação com o funcional GGA-PBE. No silicano, os valores dos *gap* de energias são de 2,65 eV (SiH:Li), 2,58 eV (SiH:Na) e de 2,58 eV (SiH:K). No germanano, os valores dos *gap* de energias são de 1,29 eV (GeH:Li), 1,28 eV (GeH:Na) e 1,26 eV (GeH:K). No funcional HSE06, temos que o fundo da banda de condução desloca-se para regiões de mais altas energias, ocasionando o aumento nos valores dos *gap* de energias nos sistemas. Os valores dos *gap* de energias estão resumidos na tabela 4.3.

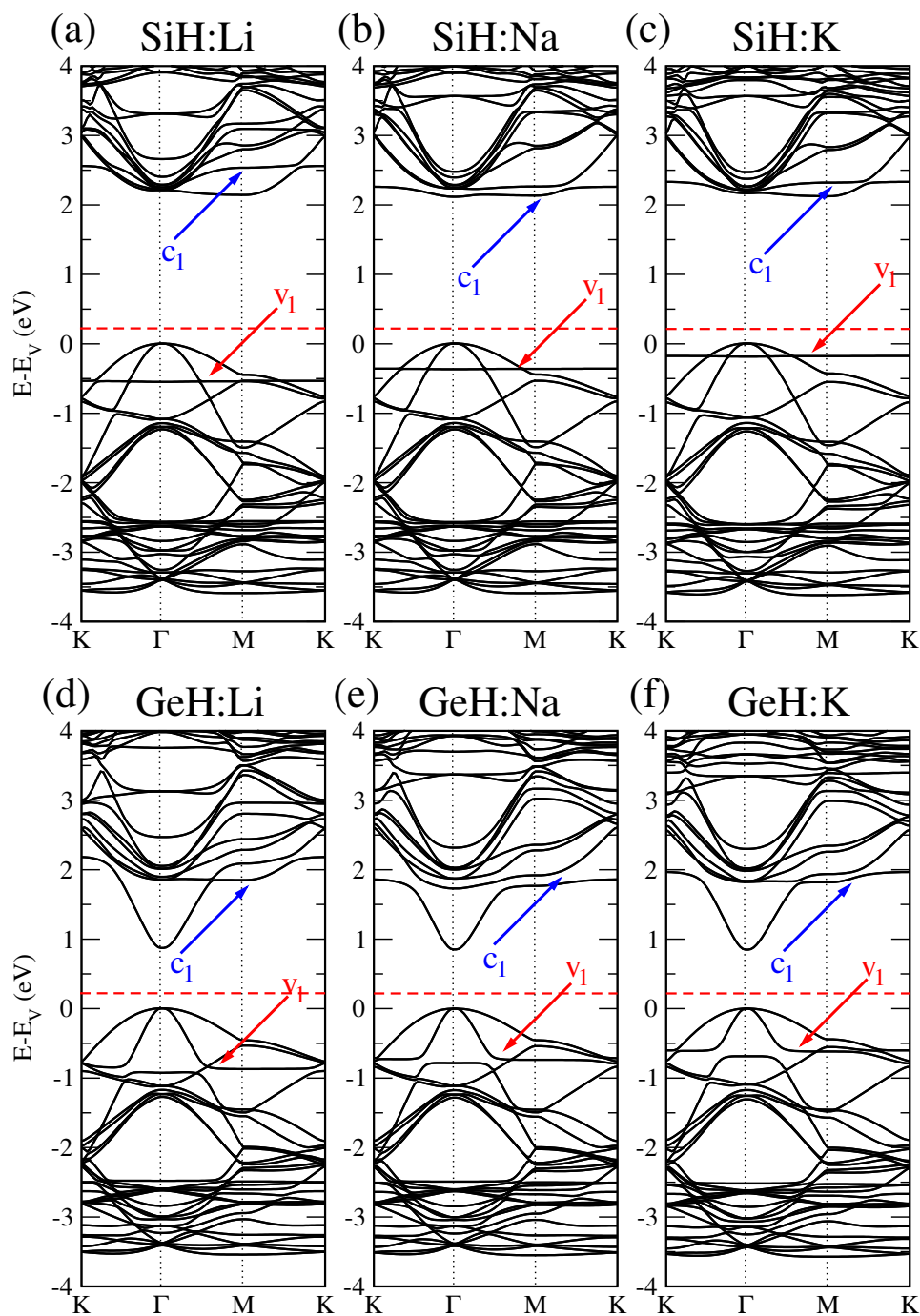


Figura 4.8 – Estruturas eletrônicas de bandas dos sistemas (a) SiH:Li, (b) SiH:Na, (c) SiH:K, (d) GeH:Li, (e) GeH:Na e (f) GeH:K. A linha tracejada em vermelho representa o nível de Fermi.

Resumindo, temos que a adsorção dos metais alcalinos no siliceno e no germaneno não modifica significativamente as estruturas eletrônicas de bandas em comparação com os sistemas prístinos. Surge um nível v_1 ressonante com a banda de valência e um nível c_1 é introduzido nas proximidades do fundo da banda de condução. Os valores dos *gap* de energias ligeiramente diminuem em relação aos sistemas prístinos usando ambos

os funcionais GGA-PBE e HSE06.

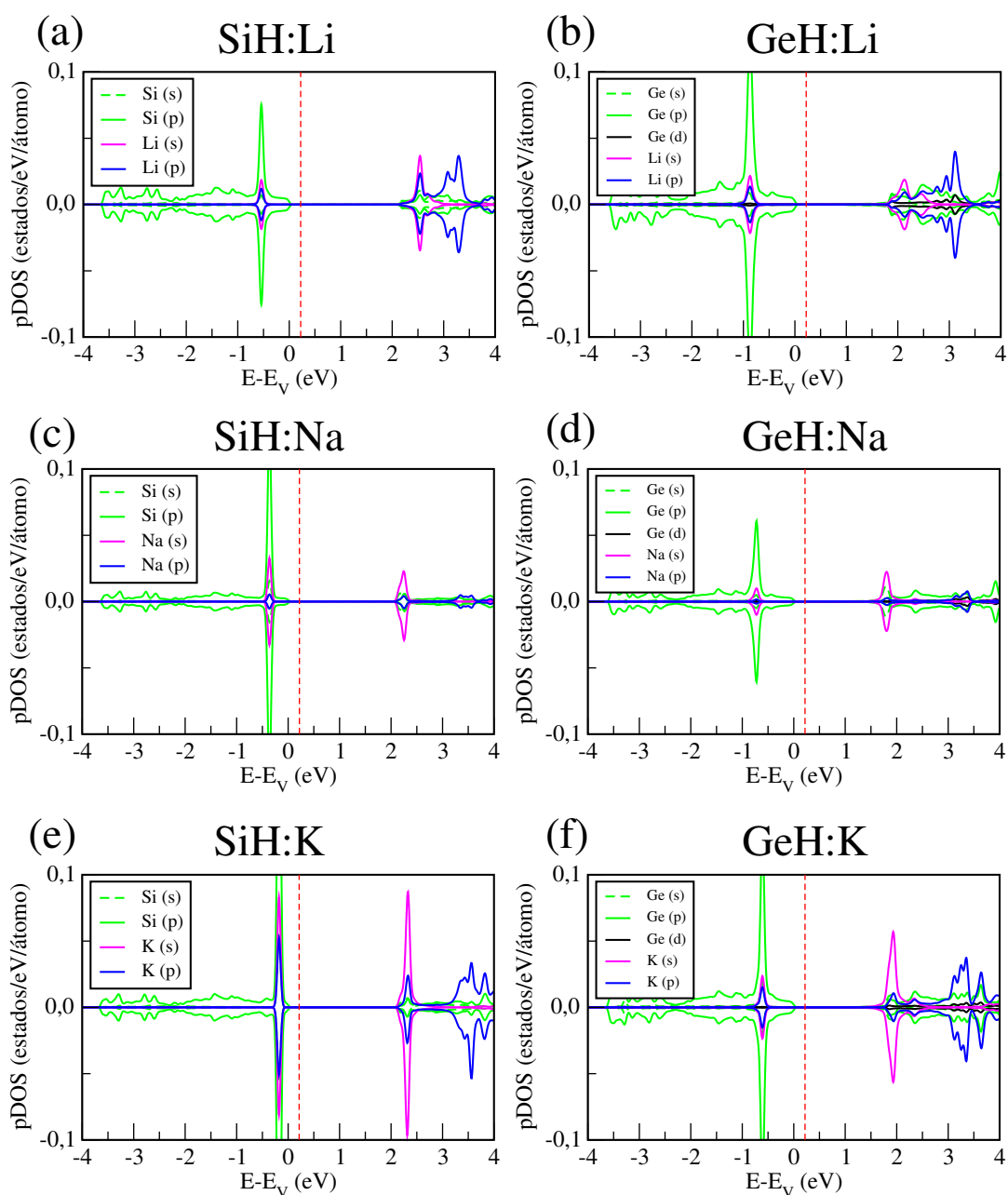


Figura 4.9 – Densidades de estados projetadas para os sistemas (a) SiH:Li, (b) GeH:Li, (c) SiH:Na, (d) GeH:Na, (e) SiH:K e (f) GeH:K. A linha tracejada em vermelho representa o nível de Fermi.

As estruturas eletrônicas de bandas para a adsorção dos metais alcalinos terrosos, Mg e Ca, no lugar de um átomo de H no silicano e no germanano são apresentadas na figura 4.10. Os átomos de Mg e de Ca possuem dois elétrons em suas camadas de valência. Um elétron forma a ligação Si-Mg (Ge-Mg) e Si-Ca (Ge-Ca) e o outro elétron origina níveis de defeitos nas estruturas eletrônicas de bandas.

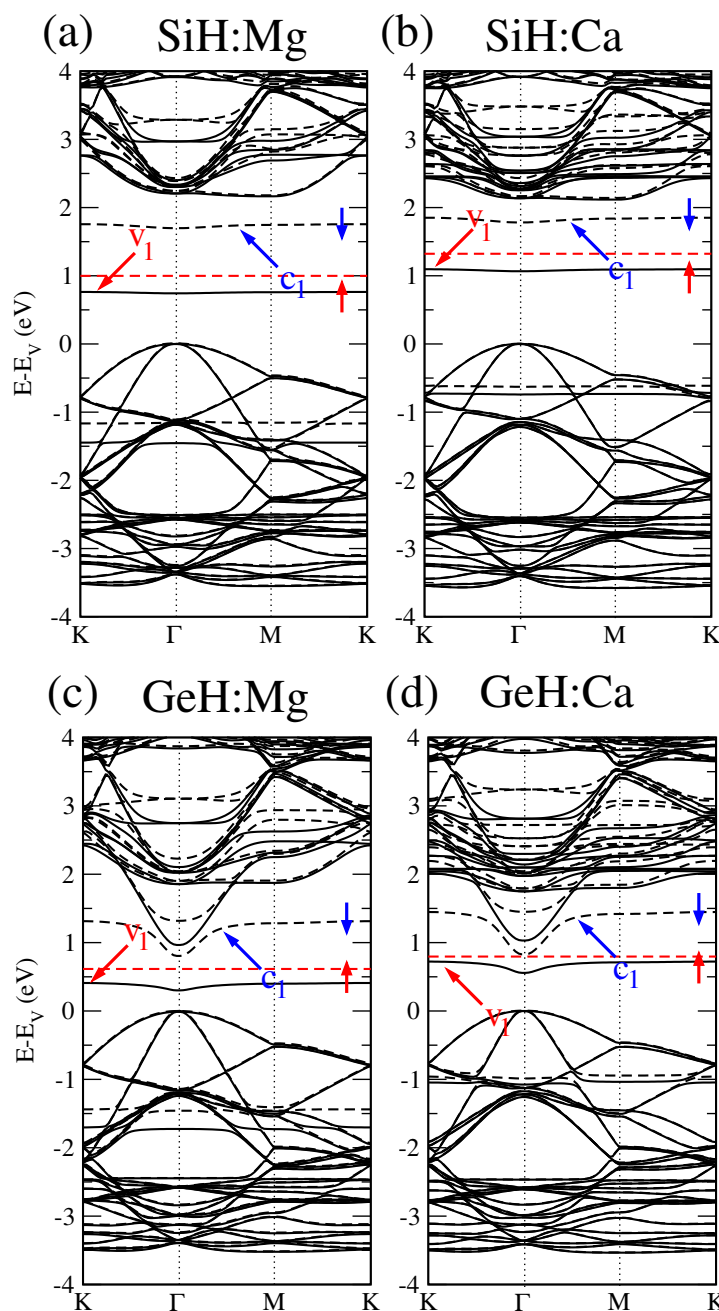


Figura 4.10 – Estruturas eletrônicas de bandas dos sistemas (a) SiH:Mg, (b) SiH:Ca, (c) GeH:Mg e (d) GeH:Ca. As linhas pontilhadas representam os níveis *down* e as linhas contínuas representam os níveis *up*. As setas indicam spin *up* (\uparrow) e spin *down* (\downarrow). A linha tracejada em vermelho representa o nível de Fermi.

Podemos observar na figura 4.10 que um nível de spin *up* v_1 ocupado é introduzido próximo ao topo da banda de valência e um nível de spin *down* c_1 vazio é introduzido próximo ao fundo da banda de condução. Com o aumento do raio atômico dos metais alcalinos terrosos, o nível de energia v_1 desloca-se em direção ao topo da banda de valência fazendo com que o nível de energia c_1 seja deslocado para valores mais altos de

energias. Também, podemos observar dois níveis (um *up* e o outro *down*) ressonantes com a banda de valência nos intervalos entre 1,00-1,50 eV abaixo do topo da banda de valência para os sistemas SiH:Mg e GeH:Mg e nos intervalos entre 0,50-1,00 eV abaixo do topo da banda de valência para os sistemas SiH:Ca e GeH:Ca. As estruturas eletrônicas de bandas dos sistemas SiH:Mg e SiH:Ca estão de acordo com a literatura (YANG; WANG; LIU, 2014).

Para analisar os orbitais que contribuem para os níveis de energias v_1 e c_1 nos *gap* de energias, construímos as densidades de estados projetadas sobre os orbitais *s*, *p* e *d* dos átomos de Si, Ge, Mg e Ca [figura 4.11]. Conforme as figuras 4.11 (a) e (c), os níveis v_1 e c_1 são provenientes do orbital *p* do átomo de Si (Ge) e dos orbitais *s* e *p* do átomo de Mg. Porém, o nível c_1 possui maior contribuição do orbital *s* do átomo de Mg do que do orbital *p* do átomo de Si (Ge).

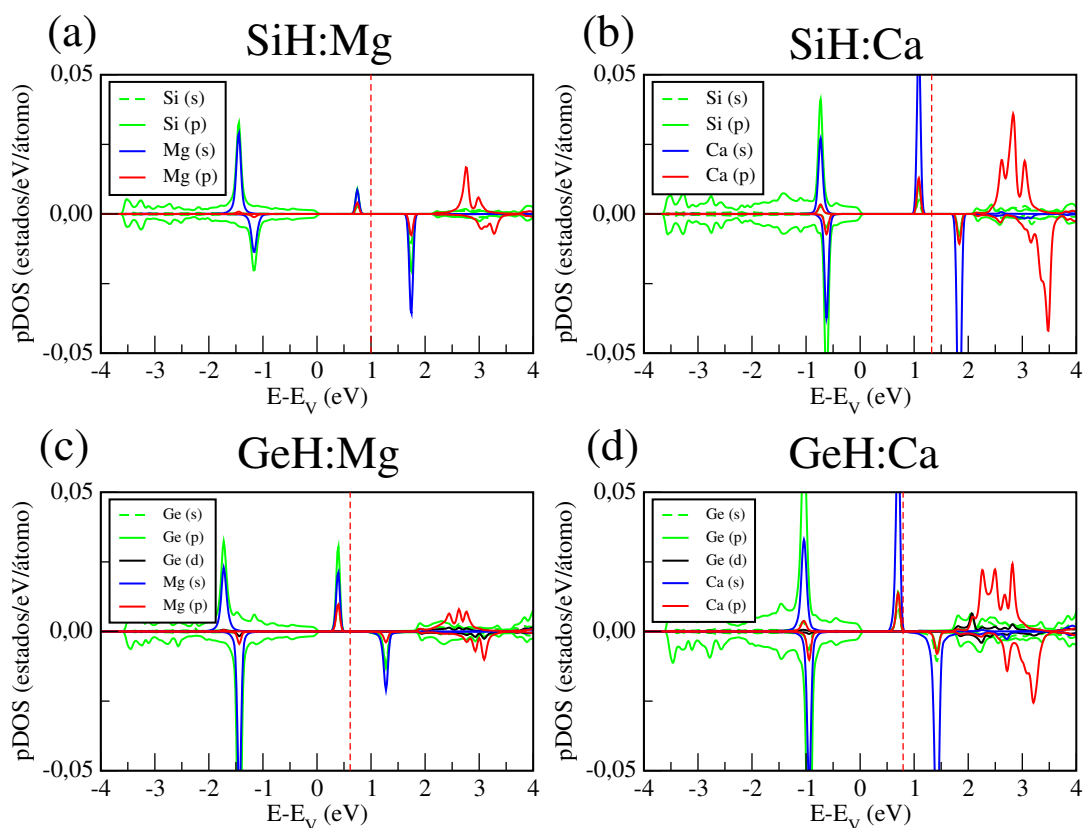


Figura 4.11 – Densidades de estados projetadas (pDOS) para os sistemas (a) SiH:Mg, (b) SiH:Ca, (c) GeH:Mg e (d) GeH:Ca. A linha tracejada em vermelho representa o nível de Fermi.

Temos que os estados de energias provenientes da ligação Si-Mg (Ge-Mg) localizam-

se entre 1,00-2,00 eV abaixo do topo da banda de valência [figuras 4.11 (a) e (c)]. Podemos observar que ocorre uma forte hibridização entre os estados s do átomo de Mg e os estados p do átomo de Si (Ge). Além disso, o orbital p do átomo de Mg contribui para os níveis localizados na banda de condução no intervalo entre 2,00-3,00 eV .

Com o aumento do raio atômico dos metais alcalinos terrosos, os níveis v_1 e c_1 deslocam-se para regiões mais altas de energias, mas continuam nos *gap* de energias dos sistemas SiH:Ca e GeH:Ca. Podemos observar nas figuras 4.11 (b) e (d) que o orbital s do átomo de Ca contribui fortemente para os níveis v_1 e c_1 . Os níveis de energias localizados entre 0,50 eV e 1,00 eV abaixo do topo da banda de valência são provenientes do orbital p do átomo de Si (Ge) e do orbital s do átomo de Ca. Estes níveis são devidos a formação das ligações Si-Ca e Ge-Ca nos sistemas SiH:Ca e GeH:Ca. Temos que o orbital p do átomo de Ca contribui de forma expressiva para os níveis na banda de condução, no intervalo entre 2,00-3,00 eV.

Temos então que os níveis v_1 e c_1 são provenientes dos orbitais s e p dos átomos de Mg e de Ca quando estes são adsorvidos no silicano e no germanano. Como as estruturas eletrônicas de bandas apresentam uma quebra de degenerescência em relação ao spin, temos que os sistemas apresentam um momento magnético de spin de $1,00 \mu_B$. Os valores dos *gap* de energias diminuem consideravelmente em relação aos sistemas na forma pristina.

Para os sistemas SiH:Mg e GeH:Mg, os valores dos *gap* de energias são de 0,97 eV e de 0,41 eV, respectivamente, enquanto que para os sistemas SiH:Ca e GeH:Ca, os valores são de 0,72 eV e de 0,12 eV. Utilizando o funcional HSE06, os valores dos *gap* de energias são de 1,45 eV (SiH:Mg), 0,82 eV (GeH:Mg), 1,04 eV (SiH:Ca) e 0,39 eV (GeH:Ca). Os níveis de energias v_1 e c_1 apresentam uma maior separação em energia, onde o nível c_1 encontra-se mais próximo do fundo da banda de condução quando o funcional HSE06 é utilizado. Os valores dos *gap* de energias estão resumidos na tabela 4.3.

Resumindo, temos que os átomos de Mg e de Ca adsorvidos no silicano e no germanano fazem com que dois níveis, um de spin *up* v_1 e outro de spin *down* c_1 sejam

introduzidos no *gap* de energia. Estes níveis são provenientes principalmente da hibridização entre o orbital *p* do átomo de Si (Ge) e o orbital *s* dos átomos de Mg e de Ca.

Tabela 4.3 – Valores dos *gap* de energias (E_{gap}) em eV utilizando os funcionais GGA-PBE e HSE06 para o silicano e o germanano funcionalizados com N, P, S, Li, Na, K, Mg e Ca.

Sistemas	$E_{gap}^{GGA-PBE}$	E_{gap}^{HSE06}	Sistemas	$E_{gap}^{GGA-PBE}$	E_{gap}^{HSE06}
SiH	2,19	2,94	GeH	0,94	1,61
SiH:N	0,94	1,98	GeH:N	0,91	1,35
SiH:P	1,02	1,78	GeH:P	0,87	1,35
SiH:S	0,00	0,00	GeH:S	0,00	0,00
SiH:Li	2,15	2,65	GeH:Li	0,88	1,29
SiH:Na	2,12	2,58	GeH:Na	0,86	1,28
SiH:K	2,13	2,58	GeH:K	0,85	1,26
SiH:Mg	0,97	1,45	GeH:Mg	0,41	0,82
SiH:Ca	0,72	1,04	GeH:Ca	0,12	0,39

Podemos observar que a funcionalização do silicano e do germanano com os elementos não metálicos, metais alcalinos e metais alcalinos terrosos modifica as estruturas eletrônicas de bandas em relação aos sistemas na forma pristina. Para a utilização do silicano e do germanano (na forma pristina e funcionalizado) como fotocatalisador no processo de quebra da molécula de água é necessário que os sistemas apresentem valores de *gap* de energias maiores do que 1,23 eV. Dessa maneira, torna-se necessário uma melhor descrição dos *gap* de energias dos sistemas e para isso, a utilização do funcional HSE06 torna-se uma ferramenta indispensável. Em geral, o funcional HSE06 modifica (corrige) os níveis vazios, ou seja, os níveis da banda de condução.

Como podemos observar na tabela 4.3, os valores dos *gap* de energias dos sistemas apresentam um aumento significativo com a utilização do funcional HSE06 em comparação com o funcional GGA-PBE. Porém, os sistemas GeH:Mg, SiH:Ca e GeH:Ca apresentam valores de *gap* de energias menores do que 1,23 eV, mesmo com a utilização do funcional HSE06, tornando-se menos viáveis para a utilização como fotocatalisadores.

4.3.1 Funções trabalho

Além de analisarmos as propriedades eletrônicas dos sistemas funcionalizados através das estruturas eletrônicas de bandas e das densidade de estados projetadas (pDOS) torna-se relevante analisarmos os valores das funções trabalho. Como descrito anteriormente, para calcularmos as funções trabalho utilizamos a expressão:

$$\Phi = V_{vac} - E_F, \quad (4.2)$$

onde V_{vac} é o potencial eletrostático no vácuo e E_F é a energia de Fermi.

Os valores das funções trabalho encontrados para os sistemas funcionalizados utilizando os funcionais GGA-PBE e HSE06 estão resumidos na tabela 4.4. O perfil do potencial eletrostático para os sistemas funcionalizados são similares aos sistemas pristinas.

Primeiramente, vamos analisar os valores das funções trabalho considerando o funcional GGA-PBE. Temos que no silicano e no germanano na forma pristina, os valores das funções trabalho são de 3,37 eV e de 2,26 eV. Podemos observar na tabela 4.4 que os valores das funções trabalho dos sistemas funcionalizados são maiores do que os valores nos sistemas pristinas, exceto para o caso do sistema SiH:Ca. Além disso, os valores das funções trabalho dos sistemas funcionalizados são maiores no silicano do que no germanano.

Podemos observar que os maiores valores de funções trabalho são para os sistemas SiH:S e GeH:S. Estes sistemas apresentam propriedades de meio metal e são os mais estáveis (maiores valores de energias de ligação). Em seguida, os maiores valores das funções trabalho são para os sistemas SiH:N (GeH:N) e SiH:P (GeH:P), em acordo com os valores das energias de ligação.

Como queremos utilizar o silicano e o germanano como fotocatalisadores no processo de quebra da molécula da água torna-se necessário que os valores das funções trabalho sejam maiores do que 5,67 eV (LI, 2013) que corresponde ao potencial de oxidação da água. Dessa maneira, se quisermos aumentar os valores das funções traba-

lho, temos que posicionar o nível de Fermi mais próximo do topo da banda de valência. Isso ocorre quando introduzimos buracos no silicano e no germanano. Logo, quando um átomo de H no silicano e no germanano é substituído por um átomo de S, temos que o nível de Fermi fica nas imediações do topo da banda de valência e assim, o valor da função trabalho aumenta.

Tabela 4.4 – Valores das funções trabalho em eV utilizando os funcionais GGA-PBE e HSE06 para o silicano e o germanano funcionalizados com N, P, S, Li, Na, K, Mg e Ca.

Sistemas	$\Phi^{GGA-PBE}$	Φ^{HSE06}	Sistemas	$\Phi^{GGA-PBE}$	Φ^{HSE06}
SiH	3,37	3,57	GeH	2,26	2,34
SiH:N	5,17	5,33	GeH:N	4,91	5,09
SiH:P	5,04	5,30	GeH:P	4,80	5,06
SiH:S	5,35	5,15	GeH:S	5,17	4,95
SiH:Li	4,26	4,68	GeH:Li	4,06	4,43
SiH:Na	4,13	4,57	GeH:Na	3,95	4,37
SiH:K	3,98	4,36	GeH:K	3,66	4,11
SiH:Mg	3,99	4,39	GeH:Mg	4,06	4,37
SiH:Ca	3,30	3,75	GeH:Ca	3,52	3,76

Para os metais alcalinos, podemos perceber que os valores das funções trabalho diminuem com o aumento do raio atômico, tanto para o silicano como para o germanano. Isso está de acordo com as estruturas eletrônicas de bandas, onde o nível de Fermi está mais próximo do topo da banda de valência do que nos sistemas pristinas. Este comportamento é similar ao encontrado na literatura para o siliceno e o germaneno (SAHIN; PEETERS, 2013; LI, 2014b). No entanto, estes valores de funções trabalho são menores do que os valores encontrados para os elementos não metálicos, o que diminui a sua aplicação na fotocatalise.

Para os metais alcalinos terrosos, Mg e Ca, similar aos metais alcalinos, os valores das funções trabalho diminuem com o aumento do raio atômico. Esse comportamento é também observado no siliceno e no germaneno (SAHIN; PEETERS, 2013; YANG; WANG; LIU, 2014). Para o sistema SiH:Ca, temos que o valor da função trabalho praticamente não modificou em relação ao sistema pristina.

Utilizando o funcional HSE06, os valores das funções trabalho para os sistemas pristinas são de $\Phi_{SiH} = 3,57$ eV e de $\Phi_{GeH} = 2,34$ eV. Analisando a tabela 4.4, podemos

perceber que os valores das funções trabalho obtidas para os sistemas funcionalizados são maiores do que nos sistemas pristinas. Além disso, comparando com os valores obtidos utilizando o funcional GGA-PBE, temos que os valores das funções trabalho aumentam em torno de 5% para os elementos não metálicos N e P e em torno de 9% para os metais alcalinos e metais alcalinos terrosos. Porém, os elementos não metálicos continuam com os maiores valores das funções trabalho.

Para os sistemas SiH:S e GeH:S, os valores das funções trabalho diminuem em torno de 4% em comparação com os valores no funcional GGA-PBE. Isso ocorre devido ao fato de que no funcional GGA-PBE, os sistemas apresentam dois níveis de spin *down* cruzando o nível de Fermi fornecendo aos sistemas propriedades de meio metal. No funcional HSE06, os sistemas continuam apresentando propriedades de meio metal, mas temos uma densidade de estados baixa cruzando o nível de Fermi. Dessa maneira, a tendência nos valores das funções trabalho torna-se $N > P > S$ no funcional HSE06. Anteriormente, a tendência nos valores das funções trabalho era $S > N > P$, em acordo com os valores das energias de ligação.

Para os metais alcalinos (Li, Na e K) e os metais alcalinos terrosos (Mg e Ca), a tendência nos valores das funções trabalho são similares quando utilizamos os funcionais GGA-PBE e HSE06, ou seja, são menores do que os valores encontrados para os elementos não metálicos (N, P e S).

Para analisar melhor a relação entre os valores das energias de ligação e os valores das funções trabalho dos sistemas funcionalizados, construímos os gráficos Φ (eV) x E_B (eV) que estão apresentados nas figuras 4.12 (a) e (b) com o funcional GGA-PBE e nas figuras 4.12 (c) e (d) com o funcional HSE06.

Analisando a figura 4.12 podemos perceber que o comportamento das funções trabalho em relação as energias de ligação dos sistemas funcionalizados são similares no silicano e no germanano utilizando os funcionais GGA-PBE e HSE06. Em geral, os valores das funções trabalho aumentam com os valores das energias de ligação. No entanto, observa-se uma pequena quebra desta tendência se compararmos os sistemas funcionalizados com Mg, Ca e com Na e K. Além disso, podemos observar nas figuras

4.12 (c) e (d) que somente para o caso do átomo de S, o comportamento dos valores das funções trabalho é diferente no funcional GGA-PBE e no funcional HSE06.

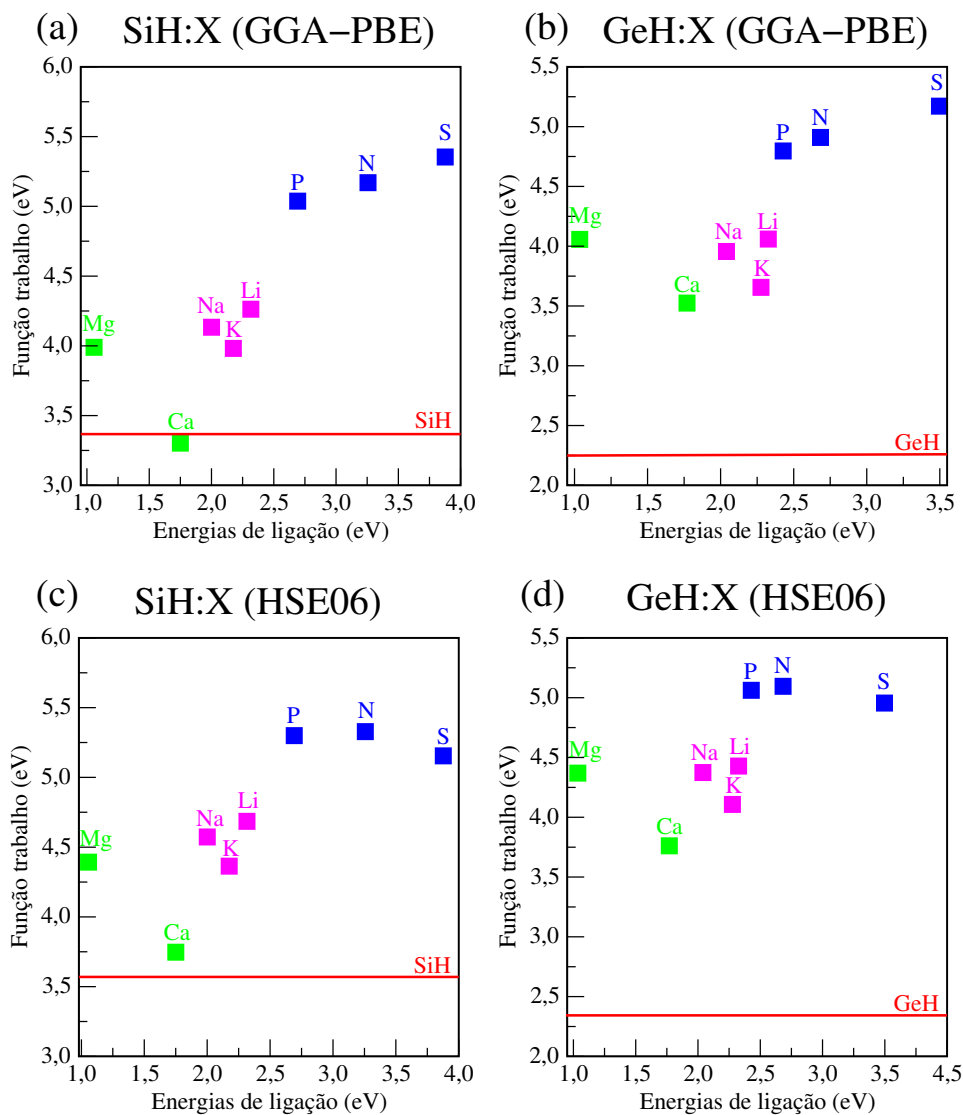


Figura 4.12 – Gráficos das funções trabalho x energias de ligação para o silicano funcionalizado utilizando os funcionais GGA-PBE e HSE06 [(a) e (c)] e para o germanano funcionalizado utilizando os funcionais GGA-PBE e HSE06 [(b) e (d)].

4.4 Propriedades óticas

O nosso interesse em analisar as propriedades óticas da funcionalização do silicano e do germanano deve-se ao fato de que queremos que os sistemas funcionalizados

apresentem absorções óticas na região da luz visível. O silicano na forma pristina não apresenta absorção ótica na região da luz visível devido ao seu amplo *gap* de energia. Diferentemente do silicano, o germanano na forma pristina apresenta absorção ótica na região da luz visível. Porém, quando o germanano é funcionalizado com os metais alcalinos terrosos, Mg e Ca, os valores dos *gap* de energias não favorecem a utilização no processo de fotocatalise. Para o silicano na forma pristina, teríamos que usar outra fonte de irradiação como a ultravioleta, no processo de fotocatalise, similar ao caso do dióxido de titânio (TiO₂).

Na figura 4.13 apresentamos o espectro da energia solar, onde podemos observar que a luz solar contém somente 5% de luz ultravioleta e 43% de luz visível. O mais interessante é o pico localizado em torno de 550 nm. Nesta região de comprimento de onda de 550 nm, a fotocatalise seria mais efetiva, ou seja, o desempenho de um dispositivo para a fotocatalise que apresentasse um pico de absorção nesta região seria o máximo, pois o dispositivo seria capaz de utilizar o máximo da energia solar.

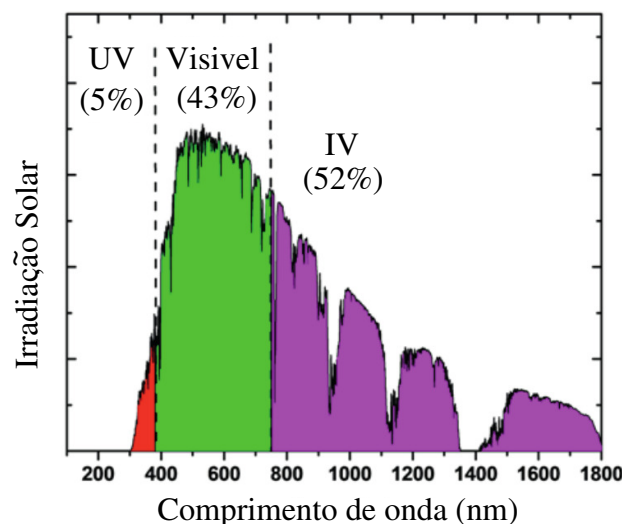


Figura 4.13 – Gráfico do espectro da luz solar mostrando que a região do visível representa uma porção larga do espectro solar. Imagem adaptada da referência (BIERNAT; MALINOWSKI; GNAT, 2013).

Para analisarmos as propriedades óticas dos sistemas funcionalizados calculamos a função dielétrica complexa $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$. Através da função dielétrica, o coefi-

coeficiente de absorção como função da energia do fóton é dado pela expressão:

$$\alpha(E) = \frac{4\pi e}{hc} \left\{ \frac{[\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2]^{1/2} - \varepsilon_1}{2} \right\}^{1/2}. \quad (4.3)$$

O coeficiente de absorção é um dado relevante pois pode ser comparado diretamente com as medidas do espectro de foto emissão e foto absorção. Para o coeficiente de absorção são analisados dois tipos de comportamento: para os casos onde a polarização do fóton incidente é perpendicular ao eixo z (α_{\perp}) ou paralelo ao eixo z (α_{\parallel}), sendo z o eixo perpendicular ao plano do silicano e do germanano.

Para o silicano utilizando o funcional HSE06, temos que o primeiro pico de absorção ocorre em torno de 3,20 eV, conforme apresenta a figura 4.14 (a). Nas regiões compreendidas entre 2,00-5,00 eV, a absorção é fortemente dominada por transições com fótons de direção perpendicular ao eixo z enquanto que para energias mais altas do que 5,00 eV, a absorção é fortemente dominada por transições de fótons com polarização paralela ao eixo z . O máximo de absorção α_{\perp} ocorre em 4,70 eV e para o coeficiente α_{\parallel} , o máximo de absorção ocorre em torno de 9,00 eV. Estes resultados estão de acordo com os resultados teóricos encontrados na literatura (HU, 2015b).

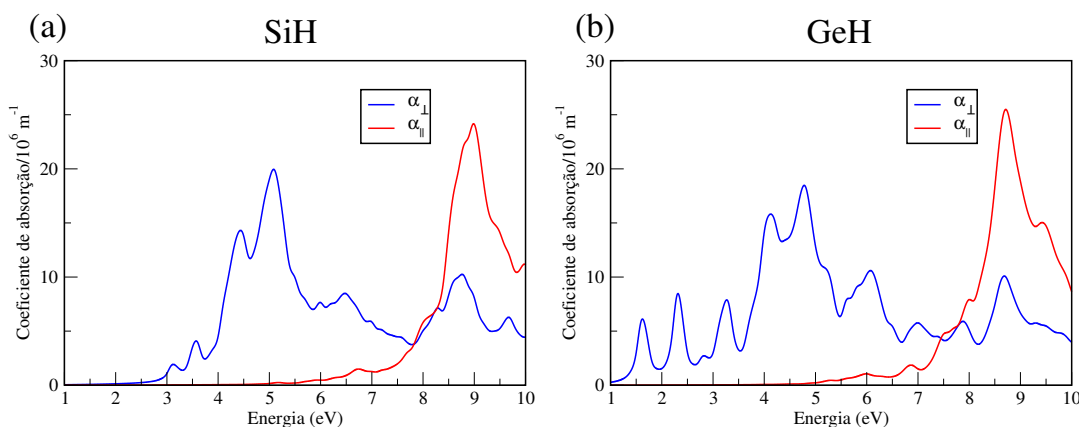


Figura 4.14 – Gráficos da absorção ótica para o (a) silicano e para o (b) germanano utilizando o funcional HSE06. Os coeficientes α_{\perp} (em azul) e α_{\parallel} (em vermelho) referem-se aos coeficientes de absorção nas direções perpendicular e paralela ao eixo z , respectivamente.

Para o germanano utilizando o funcional HSE06, temos que o primeiro pico de absorção ocorre em 1,70 eV [figura 4.14 (b)]. De maneira similar ao silicano, o coeficiente

de absorção α_{\perp} é dominante em regiões de baixas energias enquanto que o coeficiente de absorção α_{\parallel} é dominante em regiões mais altas de energias. O máximo de absorção α_{\perp} ocorre em 5,00 eV e para o coeficiente α_{\parallel} , o máximo de absorção ocorre em torno de 8,70 eV [figura 4.14 (b)]. Em comparação com o silicano, o germanano apresenta os primeiros picos de absorção nas regiões de energias compreendidas entre 1,00 eV e 3,00 eV que estão no intervalo da luz visível (1,77-3,50 eV). Isso torna o germanano mais promissor que o silicano para uso na fotocatalise utilizando a luz solar como fonte de irradiação.

Na figura 4.15 apresentamos os resultados da absorção ótica do silicano e do germanano funcionalizado com os átomos de N e de P. Para ambos os gráficos, temos que nas regiões compreendidas entre 1,00-5,00 eV, a absorção é fortemente dominada por transições com fótons de direção perpendicular ao eixo z enquanto que para energias mais altas do que 5,00 eV, a absorção é fortemente dominada por transições de fótons com polarização paralela ao eixo z .

O primeiro pico de absorção ótica para os sistemas SiH:N [figura 4.15 (a)] e SiH:P [figura 4.15 (b)] ocorre em torno de 3,00 eV. Podemos observar que a absorção ótica é próxima de zero até uma energia de 2,00 eV. A partir deste ponto, os sistemas começam a absorver a luz incidente, que corresponde ao valor próximo dos *gap* de energias dos sistemas (1,98 eV e 1,78 eV). Os máximos de absorção α_{\perp} e α_{\parallel} são similares nos sistemas SiH:N e SiH:P, sendo que ocorrem em torno de 5,00 eV (α_{\perp}) e em torno de 8,80 eV (α_{\parallel}).

Para os sistemas GeH:N e GeH:P, os gráficos das absorções óticas são similares [figuras 4.15 (c) e (d)]. Para estes sistemas, os valores dos *gap* de energias obtidos com o funcional híbrido HSE06 são de 1,35 eV. O primeiro pico de absorção ocorre em torno de 1,70 eV, que corresponde ao intervalo da luz visível (1,77-3,50 eV). Entretanto, os principais picos de absorção se encontram nos intervalos de energias entre 4,00-5,00 eV para o coeficiente α_{\perp} e nos intervalos de energias entre 8,50-9,50 eV para o coeficiente α_{\parallel} .

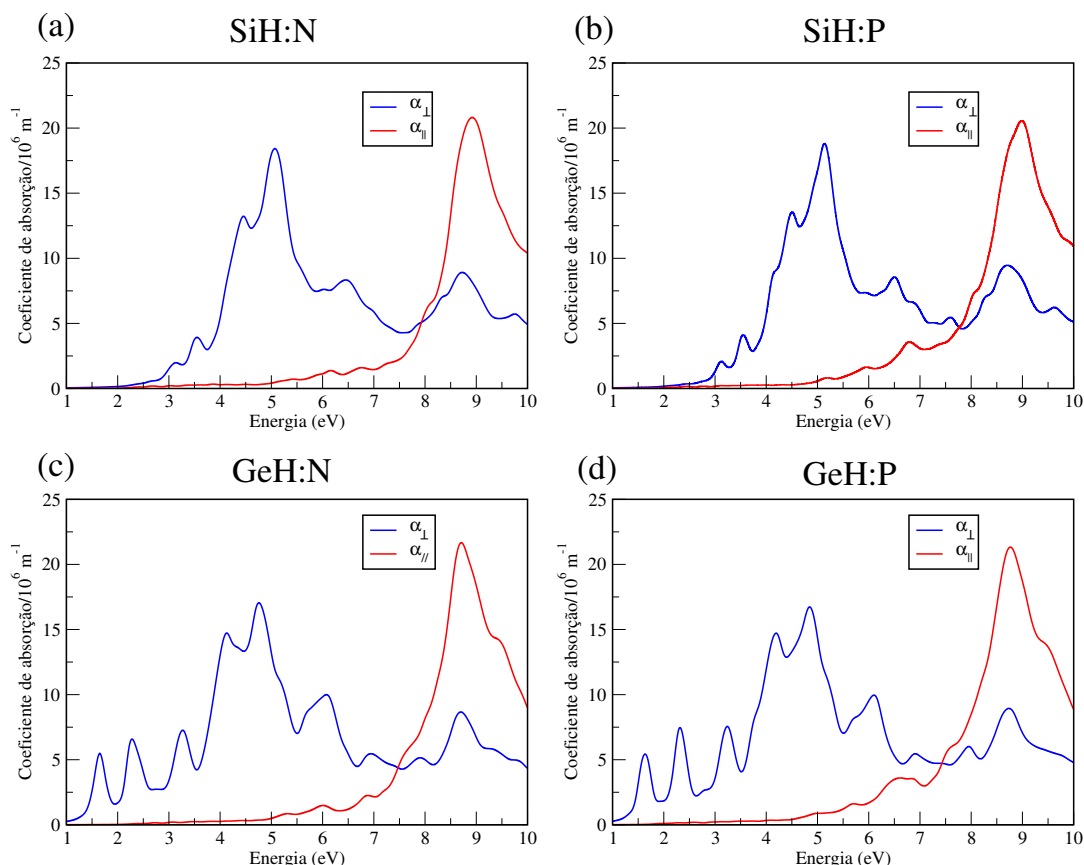


Figura 4.15 – Gráficos da absorção ótica para os sistemas (a) SiH:N, (b) SiH:P, (c) GeH:N e (d) GeH:P utilizando o funcional HSE06. Os coeficientes α_{\perp} (em azul) e α_{\parallel} (em vermelho) referem-se aos coeficientes de absorção nas direções perpendicular e paralela ao eixo z , respectivamente.

Os gráficos das absorções óticas para os sistemas SiH:S e GeH:S são apresentados nas figuras 4.16 (a) e (b). Podemos observar que a absorção ótica começa em regiões de energias próximas de zero, devido ao fato de que os sistemas apresentam propriedades de meio metal. O primeiro pico de absorção ocorre entre energias de 0,50-1,00 eV para o coeficiente de absorção α_{\perp} . Os máximos de absorção são similares ao caso dos sistemas SiH:N, GeH:N, SiH:P e GeH:P, que são em energias entre 4,00-5,00 eV (α_{\perp}) e entre 8,50-9,50 eV (α_{\parallel}).

Como podemos perceber, os gráficos de absorções óticas do silicano e do germanano funcionalizados com os elementos não metálicos apresentam diferenças, exceto para os sistemas SiH:S e GeH:S. Para o silicano, os primeiros picos de absorção dos sistemas SiH:N e SiH:P se encontram em pequenos intervalos na região da luz visível. Porém, para a fotocatalise utilizando a luz solar, seria necessário que estes picos fossem

em intervalos de energias mais baixas. No germanano funcionalizado com átomos de N e de P, os primeiros picos de absorção são maiores e encontram-se na região da luz visível, tornando os sistemas GeH:N e GeH:P mais promissores para aplicações na fotocatalise do que os sistemas SiH:N e SiH:P.

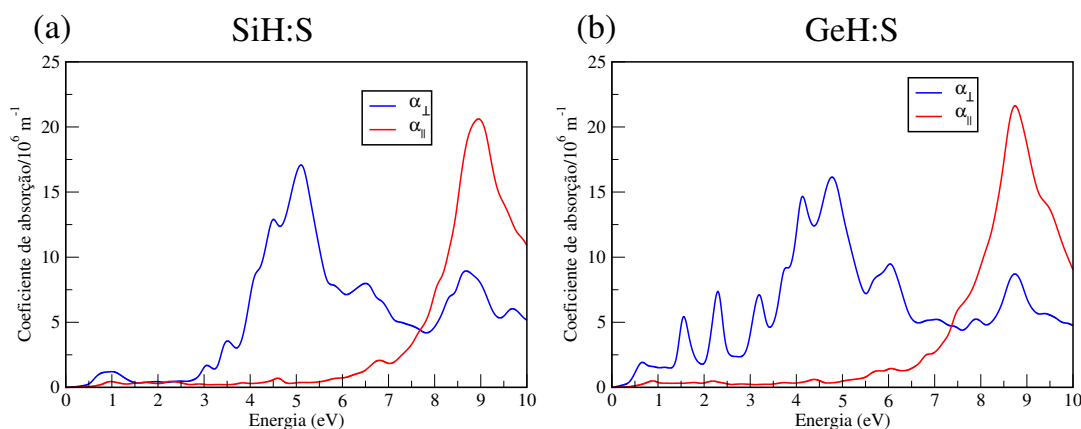


Figura 4.16 – Gráficos da absorção ótica para os sistemas (a) SiH:S e (b) GeH:S utilizando o funcional HSE06. Os coeficientes α_{\perp} (em azul) e α_{\parallel} (em vermelho) referem-se aos coeficientes de absorção nas direções perpendicular e paralela ao eixo z , respectivamente.

Os gráficos das absorções óticas dos metais alcalinos, Li, Na e K no silicano e no germanano são apresentados na figura 4.17. Para os sistemas SiH:Li, SiH:Na e SiH:K [figuras 4.17 (a), (c) e (e)], podemos observar que os coeficientes de absorções óticas, α_{\perp} e α_{\parallel} são próximos de zero até uma energia de 2,50 eV. A partir desta energia, os sistemas começam a absorver a luz incidente que corresponde ao valor próximo dos *gap* de energias dos sistemas (2,65 eV, 2,58 eV e 2,58 eV, respectivamente).

O interessante nos sistemas SiH:Li, SiH:Na e SiH:K é que temos um pico de absorção que definimos como a_1 em regiões de baixas energias relacionado ao coeficiente de absorção ótica α_{\parallel} . Podemos observar na figura 4.17 (a) que o pico a_1 localiza-se em torno de 3,80 eV no sistema SiH:Li. No sistema SiH:Na, este pico a_1 localiza-se em torno de 3,40 eV [figura 4.17 (c)] enquanto que no sistema SiH:K, este pico a_1 localiza-se em torno de 3,20 eV [figura 4.17 (e)]. Logo, para os sistemas SiH:Na e SiH:K, existe um pico de absorção ótica a_1 que localiza-se no intervalo da luz visível. Podemos perceber que com o aumento do raio atômico, este pico de absorção a_1 desloca-se para regiões

de mais baixas energias que corresponde a comprimentos de onda maiores no espectro ótico.

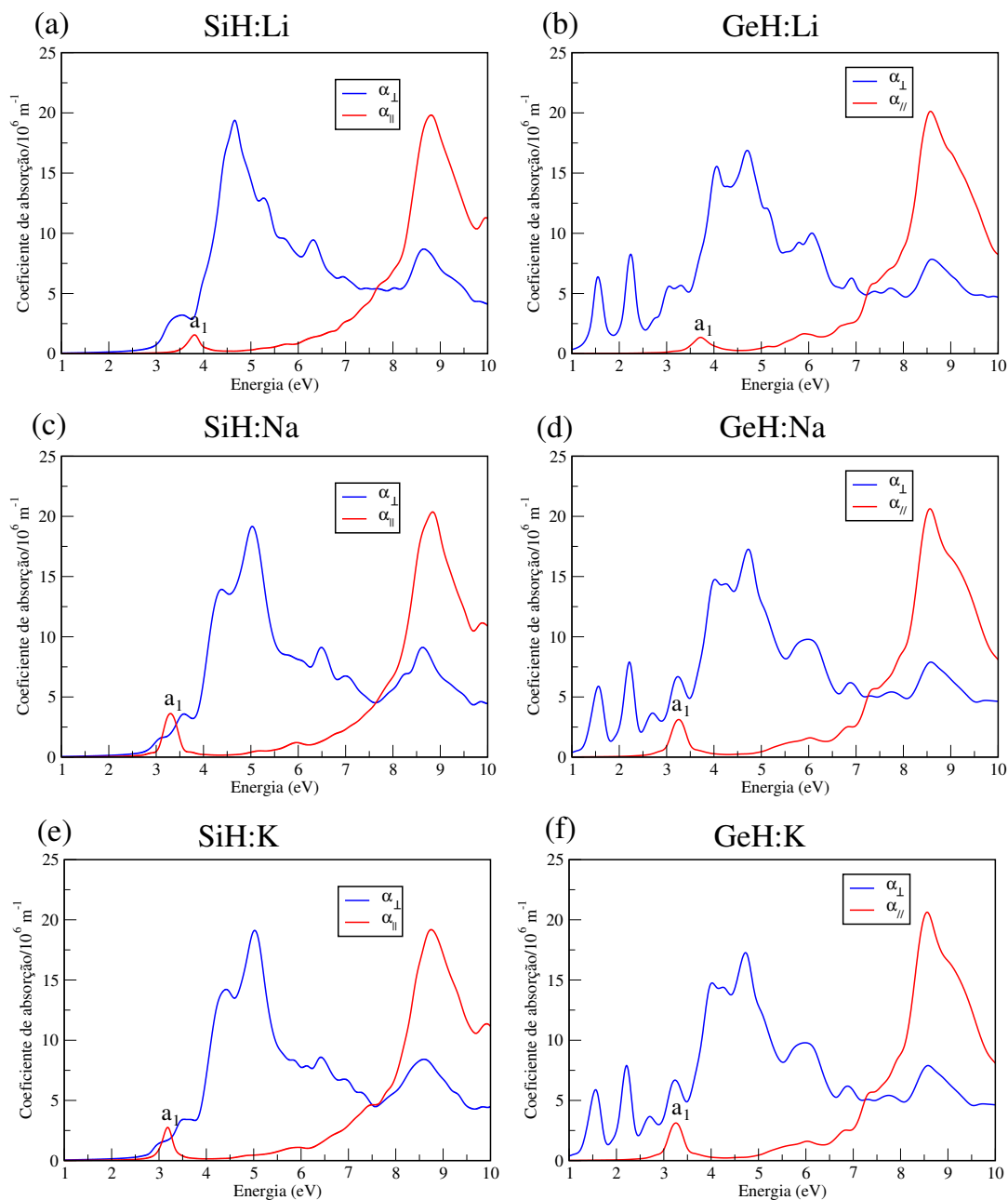


Figura 4.17 – Gráficos da absorção ótica para os sistemas (a) SiH:Li, (b) GeH:Li, (c) SiH:Na, (d) GeH:Na, (e) SiH:K e (f) GeH:K utilizando o funcional HSE06. Os coeficientes α_{\perp} (em azul) e α_{\parallel} (em vermelho) referem-se aos coeficientes de absorção nas direções perpendicular e paralela ao eixo z , respectivamente.

No sistema SiH:Li [figura 4.17 (a)] temos que os máximos de absorções óticas para os coeficientes α_{\perp} e α_{\parallel} deslocam-se em torno de 0,50 eV para regiões mais baixas de energias em comparação com os sistemas SiH:Na e SiH:K. Isso é importante devido

ao fato de que para a fotocatalise solar, os máximos de absorções óticas devem ser localizados na região da luz visível.

Os gráficos das absorções óticas para os metais alcalinos adsorvidos no germanano são apresentados nas figuras 4.17 (b), (d) e (f). Para os três sistemas, podemos observar que o primeiro pico de absorção ótica ocorre para energias em torno de 1,50 eV com um segundo pico de absorção em energias em torno de 2,30 eV. Estes dois picos de absorção estão relacionados ao coeficiente de absorção α_{\perp} . O máximo de absorção do coeficiente α_{\perp} ocorre nas energias entre 4,00-5,00 eV. Similar ao caso do silicano funcionalizado com os metais alcalinos, temos um pico de absorção ótica a_1 nas regiões de baixas energias relacionado ao coeficiente α_{\parallel} , ou seja, na direção paralela ao eixo z . Este pico a_1 desloca-se para regiões de mais baixas energias com o aumento do raio atômico dos metais alcalinos. Porém, mesmo que ocorra um pico de absorção do coeficiente α_{\parallel} nas regiões de baixas energias, as transições relacionadas a este coeficiente ocorrem com maior probabilidade em regiões de altas energias, localizadas nos intervalos de energias entre 8,00-9,00 eV.

De maneira similar ao que ocorreu com o silicano funcionalizado com os elementos não metálicos, temos que os gráficos de absorções óticas no germanano são mais interessantes para aplicações utilizando a luz visível. Os três sistemas, GeH:Li, GeH:Na e GeH:K apresentam absorções óticas na região da luz visível com dois picos de absorção bem característicos nas regiões de 1,50 eV e de 2,50 eV. Os sistemas GeH:Na e GeH:K apresentam o primeiro pico de absorção no extremo da região da luz visível. Além disso, em todos os sistemas, o coeficiente de absorção ótica α_{\parallel} possui um pico de absorção a_1 em regiões baixas de energias.

Para os metais alcalinos terrosos, Mg e Ca, adsorvidos no silicano e no germanano, os gráficos de absorções óticas são apresentados na figura 4.18. Para os sistemas SiH:Mg e SiH:Ca, os sistemas começam a absorver a luz incidente em torno de 1,50 eV e em torno de 1,00 eV que corresponde aos valores próximos dos *gap* de energias. Porém, os primeiros picos de absorção são observados nas energias de 3,50 eV (SiH:Mg) e 2,30 eV (SiH:Ca). Nestes intervalos, temos dois picos de absorção relacionados aos

coeficientes α_{\perp} e α_{\parallel} . O pico de absorção a_1 correspondente ao coeficiente α_{\parallel} localiza-se em torno de 3,70 eV no sistema SiH:Mg enquanto que no sistema SiH:Ca localiza-se em torno de 2,40 eV. Similar ao caso dos metais alcalinos, este pico a_1 desloca-se para energias mais baixas com o aumento do raio atômico, ou seja, desloca-se para regiões onde o comprimento de onda da luz é maior.

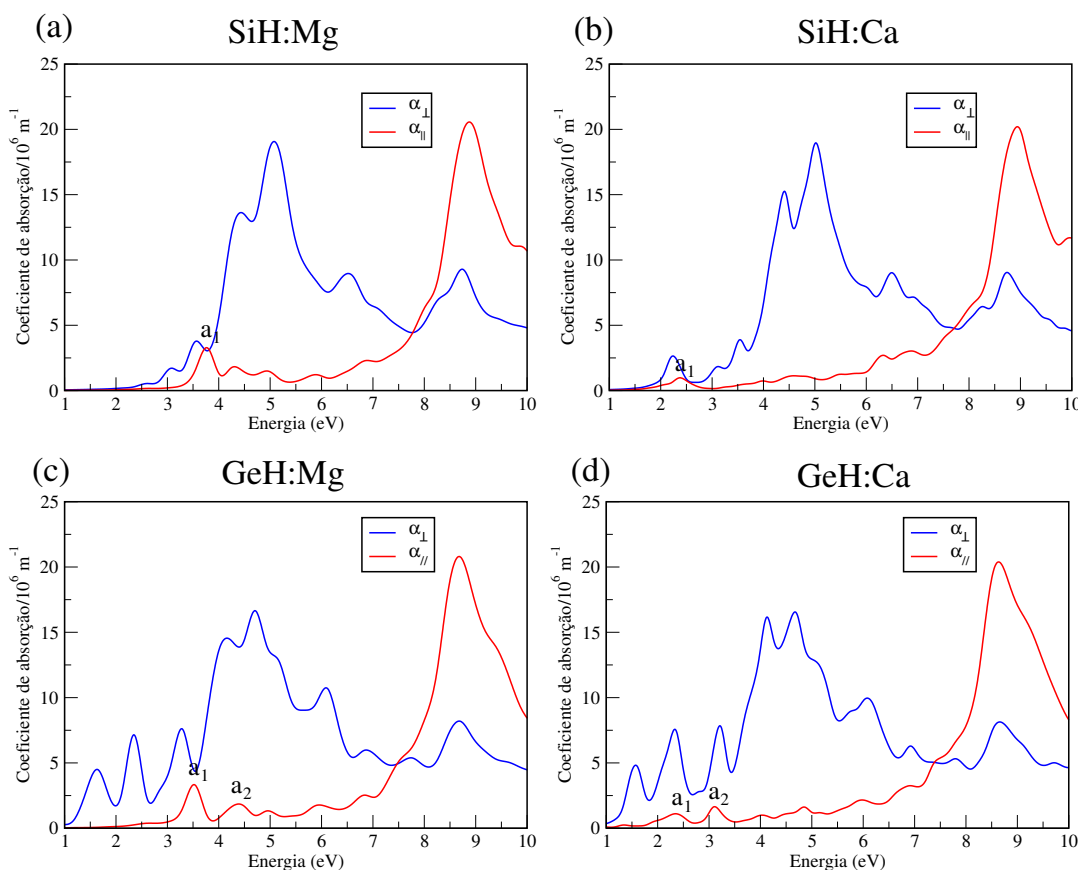


Figura 4.18 – Gráficos da absorção ótica para os sistemas (a) SiH:Mg, (b) SiH:Ca, (c) GeH:Mg e (d) GeH:Ca utilizando o funcional HSE06. Os coeficientes α_{\perp} (em azul) e α_{\parallel} (em vermelho) referem-se aos coeficientes de absorção nas direções perpendicular e paralela ao eixo z , respectivamente.

Os gráficos das absorções óticas dos metais alcalinos terrosos adsorvidos no germanano são apresentados nas figuras 4.18 (c) e (d). Como os valores dos *gap* de energias destes sistemas são menores do que 1,00 eV, a luz incidente começa a ser absorvida em intervalos de energias baixas. Para o coeficiente de absorção ótica perpendicular a direção z (α_{\perp}) temos três picos bem característicos que se encontram no intervalo da luz visível.

Para o coeficiente de absorção ótica paralelo a direção z (α_{\parallel}) podemos observar

que existem dois picos (a_1 e a_2) em regiões baixas de energias [figuras 4.18 (c) e (d)]. Para o sistema GeH:Mg, os picos a_1 e a_2 se localizam em 3,50 eV e 4,30 eV enquanto que para o sistema GeH:Ca, estes picos se localizam em 2,50 eV e 3,20 eV, ou seja, na região da luz visível. Assim, com o aumento do raio atômico dos metais alcalinos terrosos, estes picos são deslocados para regiões de mais baixas energias. Além disso, os máximos de absorção dos coeficientes α_{\perp} e α_{\parallel} para os sistemas GeH:Mg e GeH:Ca localizam-se em energias entre 4,00-5,00 eV e entre 8,50-9,50 eV, respectivamente, de maneira similar aos sistemas SiH:Mg e SiH:Ca.

Como podemos perceber, para os metais alcalinos terrosos adsorvidos no silicano e no germanano, os gráficos de absorção ótica são mais interessantes no germanano do que no silicano. No germanano, temos três picos característicos de absorção ótica na região da luz visível. Porém, os valores dos *gap* de energias destes sistemas são menores do que 1,00 eV, o que não favorece a utilização no processo de fotocatalise devido ao fato de que é necessário um valor de *gap* de energia maior do que 1,23 eV.

4.5 Propriedades de fotocatalise

Como discutido anteriormente, o silicano na forma pristina apresenta um valor de *gap* de energia de 2,94 eV mas não apresenta um espectro de absorção na região da luz visível. O germanano na forma pristina apresenta um valor de *gap* de energia de 1,61 eV e um espectro de absorção na região da luz visível, tornando-se superior ao silicano em aplicações na fotocatalise.

Funcionalizando o silicano com elementos não metálicos, metais alcalinos e metais alcalinos terrosos temos que os valores dos *gap* de energias diminuem em relação ao silicano na forma pristina e para alguns casos, existem picos de absorção na região da luz visível. Porém, isso não é suficiente para utilizar a energia solar no processo de fotocatalise no silicano funcionalizado. Outra condição necessária é que os níveis de energias do topo da banda de valência e do fundo da banda de condução do semiconductor

devem ser adequados com os níveis dos potenciais de oxidação (O_2/H_2O) e de redução (H^+/H_2) da água. Para analisar esta condição no silicão funcionalizado, construímos o gráfico da figura 4.19 utilizando o nível de vácuo como referência onde os potenciais de oxidação e de redução são de -5,67 eV e de -4,44 eV (LI, 2013), respectivamente.

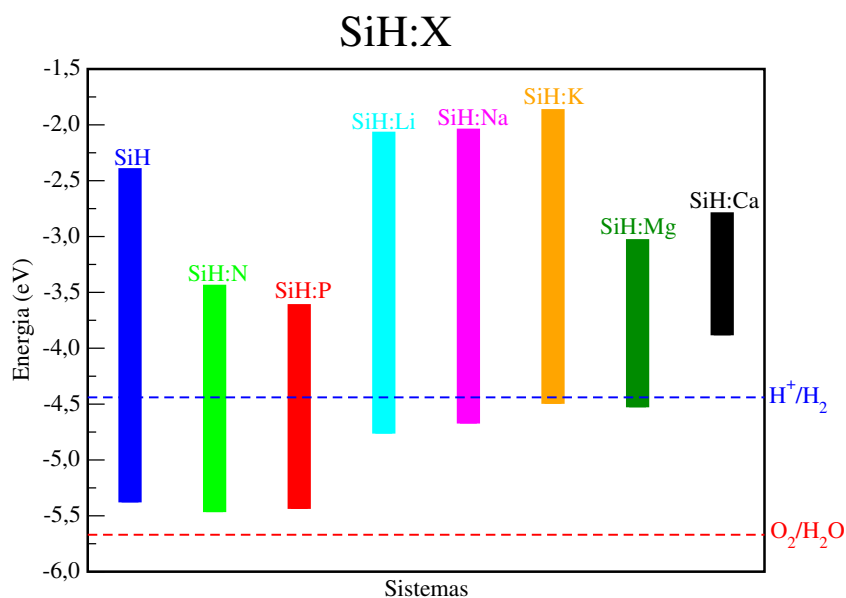


Figura 4.19 – Posições dos extremos das bandas de valência (inferior) e de condução (superior) para o silicão funcionalizado utilizando o funcional HSE06.

Analisando a figura 4.19 podemos observar que o silicão na forma pristina é somente bom candidato para a reação de redução da água devido ao fato de que o potencial de redução localiza-se dentro do *gap* de energia. Similar ao silicão, todos os sistemas funcionalizados com N, P, Li, Na, K, Mg e Ca também são bons candidatos somente para a reação de redução da água.

Funcionalizando o germanano com elementos não metálicos, metais alcalinos e metais alcalinos terrosos temos que os valores dos *gap* de energias diminuem, mas existem picos de absorção significantes na região da luz visível. Para os sistemas GeH:Mg e GeH:Ca, os valores dos *gap* de energias utilizando o funcional HSE06 são menores do que 1,23 eV.

Para analisar se as posições dos potenciais de redução e de oxidação da água estão posicionados dentro dos *gap* de energias no germanano funcionalizado, construímos

o gráfico da figura 4.20 utilizando o nível de vácuo como referência.

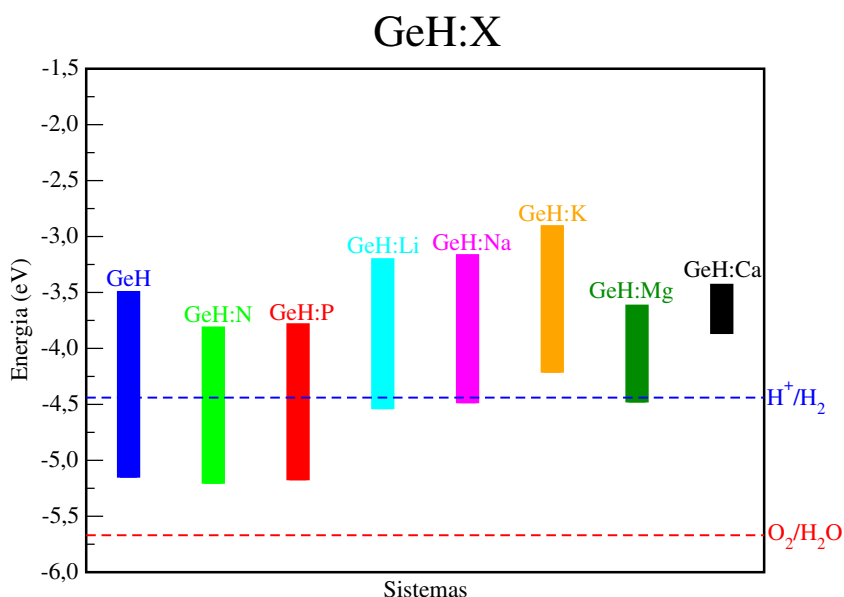


Figura 4.20 – Posições dos extremos das bandas de valência (inferior) e de condução (superior) para o germanano funcionalizado utilizando o funcional HSE06.

Similar ao caso do silicano na forma pristina, temos que o germanano na forma pristina é somente bom candidato para a reação de redução da água devido ao fato de que o potencial de redução localiza-se dentro do *gap* de energia. Esse resultado também foi encontrado por Lin e colaboradores (HU; ZHAO; YANG, 2014), onde os valores do topo da banda de valência e do fundo da banda de condução em relação ao nível de vácuo são similares aos nossos resultados. Similar ao germanano na forma pristina, os sistemas funcionalizados com N, P, Li, Na e K também são bons candidatos somente para a reação de redução da água.

Como podemos perceber, o silicano e o germanano nas formas pristinas e funcionalizados são somente bons para a reação de redução da água. Resultados similares são encontrados para os semicondutores AlN e GaN (LIAO, 2014). Na maioria das vezes, temos que alguns semicondutores são bons somente para a reação de redução da água e outros são bons somente para a reação de oxidação da água. Neste caso, busca-se combinar estes dois materiais com a finalidade de obter-se um sistema otimizado para as duas reações. Um exemplo de combinação de materiais é a heteroestrutura formada

pelos semicondutores MoS_2 e AlN (ou GaN) que são previstas teoricamente como sendo eficientes para a fotocatalise da água utilizando luz solar (LIAO, 2014).

4.6 Adsorção das moléculas de H_2 e de O_2 .

Além de investigarmos as propriedades estruturais, energéticas, eletrônicas, óticas e de fotocatalise dos sistemas funcionalizados é interessante analisarmos as propriedades estruturais e energéticas destes sistemas quando submetidos a ambientes contendo moléculas de H_2 e de O_2 , ou seja, analisar como é a reação das moléculas de H_2 e de O_2 adsorvidas em suas superfícies. Isso é necessário pois se pretendemos utilizar estes sistemas funcionalizados para a fotocatalise da água, os produtos resultantes serão as moléculas de H_2 e de O_2 . Além disso, queremos utilizar a molécula de H_2 para a geração de energia.

Primeiramente, descreveremos as propriedades estruturais e energéticas da adsorção da molécula de H_2 no topo dos átomos X e posteriormente, apresentaremos os resultados referentes a adsorção da molécula de O_2 .

4.6.1 Propriedades estruturais e energéticas da adsorção da molécula de H_2 .

As moléculas de H_2 foram inicialmente posicionadas a uma distância de 2,40 Å do topo de cada átomo X (N, P, S, Li, Na, K, Mg e Ca) que substituiu um átomo de H no silicano e no germanano. Além disso, as moléculas foram adsorvidas paralelamente ao plano do silicano e do germanano, conforme mostra a figura 4.21 (a) e (b).

As estruturas otimizadas das moléculas de H_2 adsorvidas no silicano e no germanano funcionalizados apresentam um comportamento similar. Os valores das distâncias de ligação Si-X, Ge-X, H-H e das distâncias X- H_2 para o silicano e o germanano funcionalizados estão resumidos nas tabelas 4.5 e 4.6.

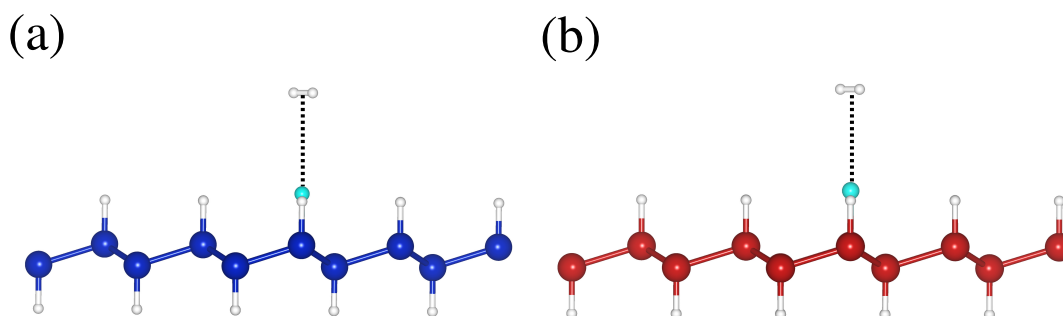


Figura 4.21 – Adsorção das moléculas de H_2 no topo dos átomos que funcionalizaram o (a) silicano e o (b) germanano. As moléculas foram adsorvidas paralelamente ao plano do silicano e do germanano. As esferas azuis, vermelhas, brancas e azuis claras representam os átomos de Si, Ge, H e X (X = N, P, S, Li, Na, K, Mg e Ca).

Tabela 4.5 – Valores das distâncias de ligação d_{Si-X} (Å), das distâncias d_{X-H_2} (Å) e das distâncias de ligação d_{H-H} (Å) para o silicano funcionalizado com N, P, S, Li, Na, K, Mg e Ca.

Sistemas	d_{Si-X} (Å)	d_{X-H_2} (Å)	d_{H-H} (Å)
SiH:N+H ₂	1,75	3,47	0,75
SiH:P+H ₂	2,23	3,78	0,75
SiH:S+H ₂	2,06	3,59	0,75
SiH:Li+H ₂	2,46	2,11	0,76
SiH:Na+H ₂	2,76	2,60	0,75
SiH:K+H ₂	3,15	3,16	0,75
SiH:Mg+H ₂	2,66	4,44	0,75
SiH:Ca+H ₂	2,90	4,47	0,75

Para as moléculas de H_2 adsorvidas no silicano e no germanano funcionalizados com os elementos não metálicos, N, P e S, temos que a adsorção das moléculas de H_2 não modifica os valores das distâncias de ligação Si-X e Ge-X. As distâncias de ligação H-H são de 0,75 Å. Essas distâncias são as mesmas do que na molécula isolada (0,75 Å).

Nas tabelas 4.5 e 4.6 vemos que a distância X- H_2 é menor quando a molécula de H_2 é adsorvida no topo do átomo de nitrogênio. Em seguida, é quando a molécula é adsorvida no topo do átomo de enxofre e por fim, no átomo de fósforo. A ordem das distâncias X- H_2 segue a tendência da eletronegatividade dos átomos X, onde a ordem é $N > S > P$. Como o átomo de nitrogênio é o mais eletronegativo, a distância N- H_2 é a menor em comparação com a S- H_2 e com a P- H_2 . Além disso, os resultados são similares no silicano e no germanano.

Para as moléculas de H₂ adsorvidas nos sistemas funcionalizados com os metais alcalinos, Li, Na e K, temos que as distâncias d_{X-H_2} e d_{H-H} são similares no silicano e no germanano. Para os sistemas SiH:Li+H₂ e GeH:Li+H₂ temos que as distâncias de ligação Si-Li e Ge-Li são similares aos sistemas SiH:Li e GeH:Li (sem a molécula de H₂ adsorvida). A distância entre a molécula de H₂ e o átomo de Li é de 2,11 Å no sistema SiH:Li+H₂ e de 2,10 Å no sistema GeH:Li+H₂. Essa proximidade da molécula de H₂ com o átomo de Li faz com a distância de ligação H-H na molécula aumente de 1,3% em relação ao valor encontrado nos sistemas funcionalizados com os elementos não metálicos.

Tabela 4.6 – Valores das distâncias de ligação d_{Ge-X} (Å), das distâncias d_{X-H_2} (Å) e das distâncias de ligação d_{H-H} (Å) para o germanano funcionalizado com N, P, S, Li, Na, K, Mg e Ca.

Sistemas	d_{Ge-X} (Å)	d_{X-H_2} (Å)	d_{H-H} (Å)
GeH:N+H ₂	1,89	3,46	0,75
GeH:P+H ₂	2,30	3,80	0,75
GeH:S+H ₂	2,15	3,54	0,75
GeH:Li+H ₂	2,47	2,10	0,76
GeH:Na+H ₂	2,78	2,59	0,75
GeH:K+H ₂	3,16	3,09	0,75
GeH:Mg+H ₂	2,68	4,14	0,75
GeH:Ca+H ₂	2,90	4,26	0,75

Para os sistemas SiH:Na+H₂ e GeH:Na+H₂ temos que as distâncias de ligação Si-Na e Ge-Na aumentam relativamente pouco em relação aos sistemas SiH:Na e GeH:Na. As distâncias Na-H₂ são maiores em comparação com as distâncias Li-H₂ e são de 2,60 Å (SiH:Na+H₂) e de 2,59 Å (GeH:Na+H₂).

Nos sistemas SiH:K+H₂ e GeH:K+H₂, as distâncias de ligação Si-K e Ge-K aumentam relativamente pouco em relação aos sistemas SiH:K e GeH:K. Como o raio atômico do átomo de K é maior em comparação com os raios atômicos dos átomos de Na e de Li, as distâncias K-H₂ são maiores do que nos casos anteriores. Para o sistema SiH:K+H₂, a distância K-H₂ é de 3,16 Å enquanto que para o sistema GeH:K+H₂, esta distância é de 3,09 Å. Logo, para os sistemas funcionalizados com o átomo de K, a molécula de H₂ está mais próxima do átomo de K no germanano do que no silicano.

Para as moléculas de H₂ adsorvidas no silicano e no germanano funcionalizados

com os metais alcalinos terrosos, Mg e Ca, temos que os valores das distâncias de ligação Si-X e Ge-X nos sistemas SiH:X+H₂ e GeH:X+H₂ são similares aos valores encontrados nos sistemas SiH:X e GeH:X. Além disso, os valores das distâncias de ligação H-H da molécula são de 0,75 Å, similar ao valor na molécula isolada.

Quando a molécula de H₂ é adsorvida no topo do átomo de Mg, temos que existem diferenças nas estruturas otimizadas no silicano e no germanano. No sistema SiH:Mg+H₂, a molécula de H₂ é levemente inclinada (seu eixo não está paralelo) em relação ao átomo de Mg. A distância Mg-H₂ é de 4,44 Å. No sistema GeH:Mg+H₂, a distância Mg-H₂ é menor, sendo de 4,14 Å.

Para os sistemas SiH:Ca+H₂ e GeH:Ca+H₂, temos que as distâncias Ca-H₂ são de 4,47 Å e de 4,26 Å. Similar ao caso da molécula de H₂ adsorvida no topo do átomo de Mg, a distância Ca-H₂ é menor no caso do silicano em comparação com o germanano.

Resumindo, temos que os menores valores das distâncias X-H₂ são encontrados para a molécula de H₂ adsorvida no topo dos metais alcalinos (Li, Na e K). Em seguida, os menores valores são encontrados para a molécula de H₂ adsorvida no topo dos elementos não metálicos (N, P e S) e por fim, para a molécula de H₂ adsorvida no topo dos metais alcalinos terrosos (Mg e Ca). Além disso, as distâncias X-H₂ são similares no silicano e no germanano, exceto para os metais alcalinos terrosos, onde as distâncias X-H₂ são menores no germanano do que no silicano.

Para analisarmos as propriedades energéticas da adsorção das moléculas de H₂ nos sistemas funcionalizados calculamos as energias de adsorção. Para a molécula de H₂ adsorvida, a energia de adsorção é calculada através da expressão:

$$E_{H_2} = E_T[Si(Ge)H : X + H_2] - E_T[Si(Ge)H : X] - E_T[H_2], \quad (4.4)$$

onde $E_T[Si(Ge)H : X + H_2]$ é a energia total do silicano (germanano) funcionalizado e com a molécula de H₂ adsorvida, $E_T[Si(Ge)H : X]$ é a energia total do silicano (germanano) funcionalizado e $E_T[H_2]$ é a energia total da molécula de H₂.

Os valores das energias de adsorção estão resumidos na tabela 4.7 para o silicano

e o germanano.

Tabela 4.7 – Valores das energias de adsorção E_{H_2} (eV) e das distâncias d_{X-H_2} (Å) para o silicano e para o germanano funcionalizados com N, P, S, Li, Na, K, Mg e Ca.

Sistemas	E_{H_2} (eV)	d_{X-H_2} (Å)	Sistemas	E_{H_2} (eV)	d_{X-H_2} (Å)
SiH:N+H ₂	-0,069	3,47	GeH:N+H ₂	-0,070	3,46
SiH:P+H ₂	-0,073	3,78	GeH:P+H ₂	-0,073	3,80
SiH:S+H ₂	-0,074	3,59	GeH:S+H ₂	-0,074	3,54
SiH:Li+H ₂	-0,214	2,11	GeH:Li+H ₂	-0,222	2,10
SiH:Na+H ₂	-0,136	2,60	GeH:Na+H ₂	-0,143	2,59
SiH:K+H ₂	-0,108	3,16	GeH:K+H ₂	-0,113	3,09
SiH:Mg+H ₂	-0,072	4,44	GeH:Mg+H ₂	-0,069	4,14
SiH:Ca+H ₂	-0,074	4,47	GeH:Ca+H ₂	-0,073	4,26

Temos que as menores distâncias X-H₂ foram obtidas para os metais alcalinos, Li, Na e K. Analisando a tabela 4.7, podemos observar que os menores valores das energias de adsorção são para a molécula de H₂ adsorvida no topo destes átomos. Estes resultados estão de acordo com a literatura (HUSSAIN, 2013; WANG, 2013). Além disso, os valores das energias de adsorção são menores no germanano. Os sistemas SiH:Li+H₂ e GeH:Li+H₂ apresentam energias de adsorção de -0,214 eV e de -0,222 eV. Estes valores de energias de adsorção estão no intervalo entre -0,20 eV e -0,40 eV que corresponde ao intervalo necessário para uma aplicação efetiva em armazenagem de hidrogênio (ANTI-PINA, 2012). Porém, para os elementos não metálicos e os metais alcalinos terrosos, os valores de energias de adsorção são próximos de zero. Logo, a molécula de H₂ adsorvida no topo destes átomos será facilmente removida.

4.6.2 Propriedades estruturais e energéticas da adsorção da molécula de O₂.

Similar ao caso das moléculas de H₂, as moléculas de O₂ também foram adsorvidas no topo de cada átomo X (N, P, S, Li, Na, K, Mg e Ca) que funcionalizou o silicano e o germanano. Porém, a molécula foi inicialmente posicionada a uma distância de 3,00 Å e com o seu eixo perpendicular ao eixo do átomo X (perpendicular ao plano do silicano e

do germanano) conforme mostra a figura 4.22 (a) e (b).

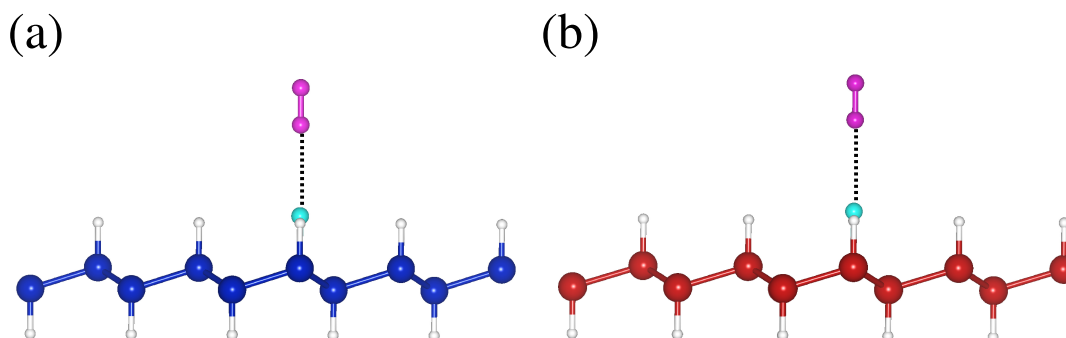


Figura 4.22 – Adsorção das moléculas de O₂ no topo dos átomos que funcionalizaram o (a) silicano e o (b) germanano. As moléculas foram adsorvidas perpendicularmente ao plano do silicano e do germanano. As esferas azuis, vermelhas, brancas, azuis claras e rosas representam os átomos de Si, Ge, H, X (X = N, P, S, Li, Na, K, Mg e Ca) e O.

As estruturas otimizadas das moléculas de O₂ adsorvidas nos sistemas funcionalizados são similares no silicano e no germanano. Os valores das distâncias de ligação Si-X, Ge-X, O-O e das distâncias X-O₂ para o silicano e o germanano funcionalizados estão resumidos nas tabelas 4.8 e 4.9.

Tabela 4.8 – Valores das distâncias de ligação d_{Si-X} (Å), das distâncias d_{X-O_2} (Å) e das distâncias de ligação d_{O-O} (Å) para o silicano funcionalizado com N, P, S, Li, Na, K, Mg e Ca.

Sistemas	d_{Si-X} (Å)	d_{X-O_2} (Å)	d_{O-O} (Å)
SiH:N+O ₂	1,75	3,05	1,23
SiH:P+O ₂	2,22	3,43	1,23
SiH:S+O ₂	2,05	3,16	1,23
SiH:Li+O ₂	2,53	1,85	1,26
SiH:Na+O ₂	2,81	2,27	1,26
SiH:K+O ₂	3,23	2,70	1,26
SiH:Mg+O ₂	2,55	1,82	1,38
SiH:Ca+O ₂	2,94	2,04	1,32

Para as moléculas de O₂ adsorvidas no silicano e no germanano funcionalizados com os elementos não metálicos, N, P e S, temos que a adsorção das moléculas de O₂ não modifica os valores das distâncias de ligação Si-X e Ge-X. As distâncias de ligação O-O são similares ao valor da molécula isolada que é de 1,23 Å.

Para os sistemas SiH:N+O₂ e GeH:N+O₂, temos que as distâncias N-O₂ são de

3,05 Å e de 3,07 Å, respectivamente. Nos sistemas SiH:P+O₂ e GeH:P+O₂, as distâncias P-O₂ são de 3,43 Å (SiH:P+O₂) e de 3,53 Å (GeH:P+O₂). Nestes sistemas, observamos que a molécula de O₂ inclina-se em relação ao eixo perpendicular ao plano do silicano e do germanano (figura 4.23). No sistema SiH:P+O₂ esta inclinação é quase imperceptível [figura 4.23 (a)] enquanto que no sistema GeH:P+O₂, a inclinação é maior [figura 4.23 (b)]. Nos sistemas SiH:S+O₂ e GeH:S+O₂, as distâncias S-O₂ são de 3,16 Å e de 3,23 Å, respectivamente.

Tabela 4.9 – Valores das distâncias de ligação d_{Ge-X} (Å), das distâncias d_{X-O_2} (Å) e das distâncias de ligação d_{O-O} (Å) para o germanano funcionalizado com N, P, S, Li, Na, K, Mg e Ca.

Sistemas	d_{Ge-X} (Å)	d_{X-O_2} (Å)	d_{O-O} (Å)
GeH:N+O ₂	1,88	3,07	1,23
GeH:P+O ₂	2,30	3,53	1,23
GeH:S+O ₂	2,15	3,23	1,23
GeH:Li+O ₂	2,56	1,81	1,27
GeH:Na+O ₂	2,85	2,24	1,26
GeH:K+O ₂	3,29	2,66	1,26
GeH:Mg+O ₂	2,58	1,80	1,38
GeH:Ca+O ₂	2,94	2,03	1,32

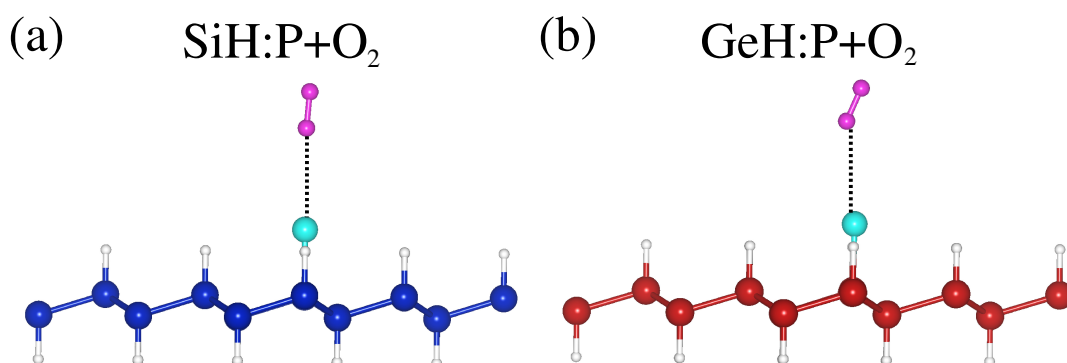


Figura 4.23 – Configurações otimizadas dos sistemas (a) SiH:P+O₂ e (b) GeH:P+O₂ mostrando a inclinação da molécula de O₂. As esferas azuis, vermelhas, brancas, azuis claras e rosas representam os átomos de Si, Ge, H, P e O.

Similar ao caso da molécula de H₂, temos que a distância X-O₂ é menor quando a molécula de O₂ é adsorvida no topo do átomo de nitrogênio. Seguidamente, é quando a molécula é adsorvida no topo do átomo de enxofre e por fim, no átomo de fósforo.

Esta ordem das distâncias X-O₂ segue a tendência da eletronegatividade dos átomos. Como o átomo de nitrogênio é o mais eletronegativo, a distância N-O₂ é a menor. Além disso, as estruturas otimizadas são similares no silicano e no germanano, exceto para o caso do átomo de P, onde a molécula de O₂ apresenta uma inclinação em relação ao eixo perpendicular do átomo de P para o germanano. Temos que as distâncias X-O₂ são menores no silicano do que no germanano. Isso mostra que o silicano é mais suscetível a oxidação do que o germanano.

Para as moléculas de O₂ adsorvidas no silicano e no germanano funcionalizados com os metais alcalinos, Li, Na e K, os átomos de Li, Na e K deslocam-se em direção a molécula de O₂. Isso faz com que as distâncias de ligação Si-X e Ge-X sejam aumentadas em comparação com as distâncias anteriores (sem a molécula de O₂ adsorvida). Para o silicano, o aumento nas distâncias de ligação Si-X variam de 2-4% enquanto que no germanano, o aumento nas distâncias de ligação Ge-X variam de 3-4%.

Os menores valores das distâncias X-O₂ são encontrados para os sistemas SiH:Li+O₂ e GeH:Li+O₂. A distância entre a molécula de O₂ e o átomo de Li é de 1,85 Å no sistema SiH:Li+O₂ e de 1,81 Å no sistema GeH:Li+O₂. A proximidade da molécula de O₂ com o átomo de Li faz com que a distância de ligação O-O aumente para 1,26 Å e 1,27 Å.

Para os sistemas SiH:Na+O₂ e GeH:Na+O₂ temos que as distâncias Na-O₂ são de 2,27 Å e de 2,24 Å, respectivamente. Além disso, como a molécula de O₂ está a uma distância maior do átomo de Na em comparação com o caso do átomo de Li, temos que as distâncias de ligação O-O são menores (1,26 Å). Para o sistema SiH:K+O₂, a distância K-O₂ é de 2,70 Å enquanto que para o sistema GeH:K+O₂, esta distância é de 2,66 Å. As distâncias de ligação O-O são de 1,26 Å.

Como podemos perceber, a distância X-O₂ aumenta com o aumento do raio atômico dos metais alcalinos. Estas distâncias são menores no germanano do que no silicano, diferentemente do que se observa no caso dos elementos não metálicos. Além disso, as distâncias X-O₂ são menores nos metais alcalinos do que nos elementos não metálicos.

Para as moléculas de O₂ adsorvidas no silicano e no germanano funcionalizados

com os metais alcalinos terrosos, Mg e Ca, temos que as estruturas otimizadas são similares no silicano e no germanano. Para os sistemas SiH:Mg+O₂ e GeH:Mg+O₂, a molécula de O₂ é inicialmente adsorvida perpendicular ao plano do silicano e do germanano e a uma distância de 3,00 Å do átomo de Mg. Quando as estruturas são otimizadas, a molécula alinha-se quase paralelamente ao átomo de Mg ficando somente a uma distância do átomo de 1,82 Å no sistema SiH:Mg+O₂ e de 1,80 Å no sistema GeH:Mg+O₂. Com isso, as distâncias Si-Mg e Ge-Mg diminuem de 4% em relação aos valores nos sistemas SiH:Mg e GeH:Mg. Essa proximidade da molécula de O₂ com o átomo de Mg faz com que a distância de ligação O-O aumente significativamente ($d_{O-O} = 1,38 \text{ \AA}$).

Para os sistemas SiH:Ca+O₂ e GeH:Ca+O₂, temos que as distâncias Ca-O₂ são de 2,04 Å e de 2,03 Å, nos sistemas SiH:Ca+O₂ e GeH:Ca+O₂. As distâncias de ligação Si-Ca e Ge-Ca são em torno de 1% maiores do que nos sistemas funcionalizados SiH:Ca e GeH:Ca. As distâncias de ligação O-O são menores do que no caso do átomo de Mg, mas maiores do que no caso da molécula isolada.

Assim, temos que as moléculas de O₂ nos metais alcalinos terrosos apresentam estruturas similares no silicano e no germanano. As distâncias X-O₂ são menores para o caso do átomo de Mg, onde a molécula de O₂ ficou paralelamente ao átomo. Neste caso, temos que a distância de ligação O-O é em torno de 1,38 Å. Isso permite concluir que os átomos de Mg e de Ca são altamente reativos para a molécula de O₂.

Resumindo, temos que os menores valores das distâncias X-O₂ são encontrados para a molécula de O₂ adsorvida no topo do átomo de Mg e no topo do átomo de Li. Os maiores valores das distâncias são para a molécula de O₂ no topo dos elementos não metálicos (N, P e S). De maneira geral, as distâncias X-O₂ são similares no silicano e no germanano.

Para analisarmos as propriedades energéticas da adsorção das moléculas de O₂ nos sistemas funcionalizados calculamos as energias de adsorção utilizando a expressão em 4.4. Os valores das energias de adsorção estão resumidos na tabela 4.10.

Como podemos perceber, os metais alcalinos terrosos, Mg e Ca, são altamente reativos para a molécula de O₂. Os valores de energias de adsorção são em torno de -

2,00 eV e são relativamente menores no silicano do que no germanano. Para os sistemas SiH:Mg+O₂ e GeH:Mg+O₂, a molécula de O₂ orientou-se paralelamente ao átomo de Mg. No caso dos sistemas SiH:Ca+O₂ e GeH:Ca+O₂, a molécula orientou-se perpendicularmente ao átomo de Ca ficando a uma distância de 2,00 Å do átomo.

Tabela 4.10 – Valores das energias de adsorção E_{O₂} (eV) e das distâncias d_{X-O₂} (Å) para o silicano e para o germanano funcionalizados com N, P, S, Li, Na, K, Mg e Ca.

Sistemas	E _{O₂} (eV)	d _{X-O₂} (Å)	Sistemas	E _{O₂} (eV)	d _{X-O₂} (Å)
SiH:N+O ₂	0,008	3,05	GeH:N+O ₂	0,002	3,07
SiH:P+O ₂	0,007	3,43	GeH:P+O ₂	0,001	3,53
SiH:S+O ₂	0,009	3,16	GeH:S+O ₂	0,004	3,23
SiH:Li+O ₂	-0,565	1,85	GeH:Li+O ₂	-0,691	1,81
SiH:Na+O ₂	-0,319	2,27	GeH:Na+O ₂	-0,422	2,24
SiH:K+O ₂	-0,262	2,70	GeH:K+O ₂	-0,345	2,66
SiH:Mg+O ₂	-2,328	1,82	GeH:Mg+O ₂	-2,262	1,80
SiH:Ca+O ₂	-2,094	2,04	GeH:Ca+O ₂	-2,060	2,03

Na sequência dos metais alcalinos terrosos, os menores valores de energias de adsorção para a molécula de O₂ são encontrados para os metais alcalinos e por último, para os elementos não metálicos. Nos metais alcalinos, as menores energias de adsorções são encontradas para os sistemas SiH:Li+O₂ e GeH:Li+O₂. Diferentemente dos metais alcalinos terrosos, os valores das energias de adsorção são menores no germanano do que no silicano. No germanano, os metais alcalinos apresentam maiores valores de energias de ligação, ou seja, são mais ligados no germanano do que no silicano. Para os elementos não metálicos, os valores das energias de adsorção são próximos de zero, similar ao caso da molécula de H₂.

Resumindo, temos que a adsorção das moléculas de H₂ e de O₂ no silicano e no germanano funcionalizados apresentam os menores valores de energias de adsorção para os metais alcalinos e para os metais alcalinos terrosos. Os menores valores de energias de adsorção para ambas as moléculas são observados para os elementos não metálicos. Se o objetivo é adsorver as moléculas de O₂ e também liberá-las facilmente para o ambiente seria interessante utilizar o silicano e o germanano funcionalizados com os elementos não metálicos. Porém, se o objetivo é somente adsorvê-las e mantê-las

adsorvidas, uma opção seria utilizar o silicano e o germanano funcionalizados com os metais alcalinos terrosos.

5 RESULTADOS III - DOPAGEM DO SILICANO E DO GERMANANO COM BORO E NITROGÊNIO

Neste capítulo apresentaremos os resultados de cálculos de primeiros princípios usando o código computacional VASP para a dopagem do silicano e do germanano com boro e nitrogênio.

A utilização de materiais semicondutores, como o silicano e o germanano, em dispositivos eletrônicos está diretamente relacionada a dopagem destes materiais com impurezas que sejam doadoras ou aceitadoras de elétrons (SANTOS, 2011). A dopagem com átomos de boro e de nitrogênio são meios promissores para a obtenção de materiais semicondutores do tipo-*p* e do tipo-*n*. Como o silicano e o germanano são semicondutores com aplicações promissoras na eletrônica torna-se interessante estudar as propriedades eletrônicas destes materiais quando dopados com boro e nitrogênio.

Neste capítulo, descreveremos as propriedades energéticas e eletrônicas do silicano e do germanano quando um átomo de Si ou um átomo de Ge apresentam uma ligação pendente (um átomo de H faltando) e quando um átomo de Si ou um átomo de Ge ligam-se com dois átomos de H, além das três ligações no plano com os átomos de Si ou Ge. Em seguida, apresentaremos os resultados da dopagem com boro e nitrogênio.

As propriedades estruturais e energéticas da dopagem foram analisadas utilizando o funcional GGA-PBE para descrever o funcional energia de troca e correlação enquanto que as propriedades eletrônicas foram analisadas utilizando o funcional híbrido HSE06.

As propriedades energéticas da dopagem do silicano e do germanano com boro e nitrogênio são analisadas através das energias de formação que são calculadas através da expressão:

$$E_F[X_Y] = E_T[X_Y] - E_T[\text{pristina}] + \mu_X - \mu_Y, \quad (5.1)$$

onde $E_T[X_Y]$ é a energia total do sistema dopado com boro ou nitrogênio; $E_T[\text{pristina}]$ é a energia total do silicano ou do germanano na forma pristina; μ_X é o potencial químico

do boro ou do nitrogênio e μ_Y é o potencial químico do átomo removido (Si ou Ge). Na expressão em 5.1 consideramos também que átomos de H podem ser removidos (adicionados) quando os sistemas estão dopados. Dessa maneira, o potencial químico do átomo de H (μ_H) deve ser adicionado (removido) na expressão em 5.1.

Os potenciais químicos do boro e do nitrogênio dependem do material primário utilizado para a dopagem do silicão e do germanano. Neste caso, consideramos que o processo de dopagem ocorre em condições de crescimento rica em boro e rica em nitrogênio. Então, o potencial químico do átomo de boro é a energia total por átomo na fase cristalina (α -boro) e o potencial químico do átomo de nitrogênio é a energia total por átomo da molécula de N_2 . Os potenciais químicos dos átomos de hidrogênio, silício e germânio são as energias totais por átomo da molécula de H_2 e das fases cristalinas (estrutura do diamante) do silício e do germânio, respectivamente.

5.1 Propriedades energéticas e eletrônicas do silicão e do germanano com falta ou excesso de um átomo de H

As estruturas geométricas do silicão e do germanano que utilizamos para os cálculos de primeiros princípios formam uma supercélula $3 \times 3 \times 1$ que corresponde a uma célula primitiva triplicada nas direções periódicas (x e y). A supercélula possui a estequiometria 1:1 com um total de 36 átomos sendo 18 átomos de Si (Ge) e 18 átomos de H. Nas formas pristinas do silicão e do germanano, cada átomo de Si (Ge) liga-se a outros três átomos de Si (Ge) e a um átomo de H.

Antes de considerarmos a dopagem do silicão e do germanano com boro e nitrogênio é interessante analisarmos as propriedades energéticas e eletrônicas quando temos um átomo de H faltando ou um átomo de H em excesso. Isso nos auxiliará no entendimento do processo de dopagem com impurezas que são trivalentes ou pentavalentes.

O defeito mais provável que pode ocorrer no silicão e no germanano é quando a

estequiometria 1:1 é quebrada ou perdida. No caso do silicano e do germanano, esta estequiometria pode ser perdida quando as estruturas apresentam uma falta ou um excesso de átomos de H. A falta de átomos de H no silicano e no germanano ocorre quando alguns átomos de Si ou de Ge apresentam ligações pendentes. Para este caso, alguns átomos de Si ou de Ge serão tricoordenados, ou seja, apresentarão somente três ligações. A estrutura otimizada do sistema (SiH)-H é apresentada na figura 5.1 (a). A distância de ligação Si-Si e a distância de *buckling* Δ_z diminuem para 2,35 Å e para 0,69 Å no átomo de Si tricoordenado em comparação com o sistema pristina. Para o germanano, a distância de ligação Ge-Ge e a distância de *buckling* Δ_z aumentam para 2,49 Å e para 0,76 Å, respectivamente, no átomo de Ge tricoordenado em comparação com o sistema pristina.

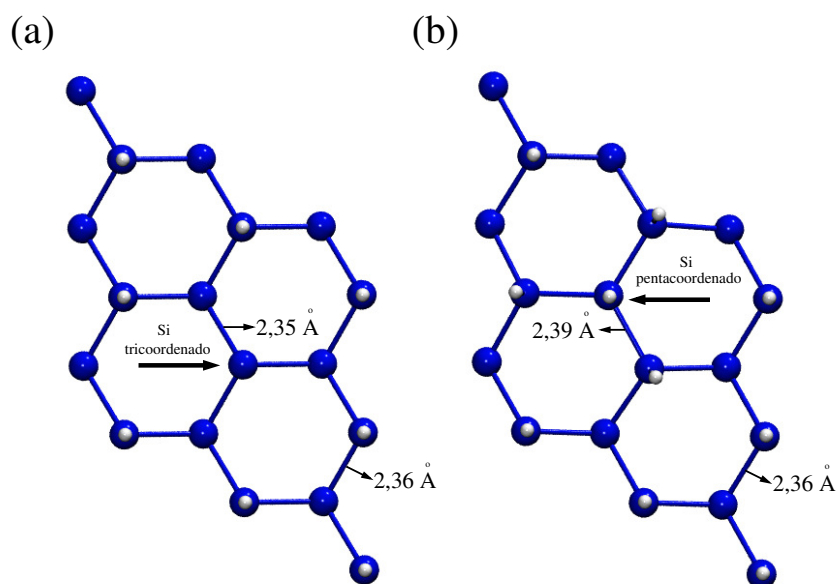


Figura 5.1 – Vista frontal das estruturas otimizadas dos sistemas (a) (SiH)-H e (b) (SiH)+H no silicano. As setas indicam os átomos de Si que estão tricoordenados e pentacoordenados. Os átomos de Si e de H são representados por esferas azuis e brancas, respectivamente. As distâncias de ligação Si-Si também são mostradas na figura.

O excesso de átomos de H no silicano ou no germanano ocorre quando alguns átomos de Si ou de Ge apresentam mais de uma ligação com átomos de H. Para este caso, alguns átomos de Si ou de Ge estarão pentacoordenados, ou seja, terão cinco ligações. Assim, teremos a formação dos sistemas (SiH)+H e (GeH)+H. Para o silicano, a estrutura otimizada do sistema (SiH)+H é apresentada na figura 5.1 (b), onde temos que a distância de ligação Si-Si aumenta para 2,39 Å e a distância de *buckling* Δ_z diminui

para 0,28 Å no átomo de Si pentacoordenado, em comparação com o sistema pristina. Para o germanano, a distância de ligação Ge-Ge aumenta para 2,48 Å e a distância de *buckling* Δ_z diminui para 0,57 Å no átomo de Ge pentacoordenado, em comparação com o sistema pristina.

Para analisarmos a estabilidade do silicano e do germanano com ligações pendentes ou com átomos de Si ou de Ge pentacoordenados realizamos cálculos de energias de formação. As energias de formação são calculadas através da expressão:

$$E_F[defeito] = E_T[defeito] - E_T[pristina] \pm \mu_H, \quad (5.2)$$

onde $E_T[defeito]$ é a energia total do sistema com defeito; $E_T[pristina]$ é a energia total do silicano (ou germanano) na forma pristina e μ_H é o potencial químico do hidrogênio. O sinal \pm significa que um átomo de H pode ser adicionado ou removido no silicano (germanano).

Os valores das energias de formação estão resumidas na tabela 5.1. As energias de formação mostram que os sistemas com excesso de átomos de H são menos estáveis do que estes mesmos sistemas com ligações pendentes (falta de átomos de H). Os valores das energias de formação são de 1,37 eV e de 1,06 eV para os sistemas (SiH)-H e (GeH)-H enquanto que os sistemas (SiH)+H e (GeH)+H apresentam valores de energias de formação de 2,07 eV e de 2,25 eV, respectivamente.

Tabela 5.1 – Energias de formação para o silicano e o germanano com falta ou excesso de átomos de H.

Sistemas	E_F (eV)	Sistemas	E_F (eV)
SiH-H	1,37	GeH-H	1,06
SiH+H	2,07	GeH+H	2,25

Para analisar as propriedades eletrônicas dos sistemas construímos as estruturas eletrônicas de bandas que são apresentadas na figura 5.2. Para comparação, nas figuras 5.2 (a) e (d) apresentamos as estruturas eletrônicas de bandas do silicano e do germanano na forma pristina.

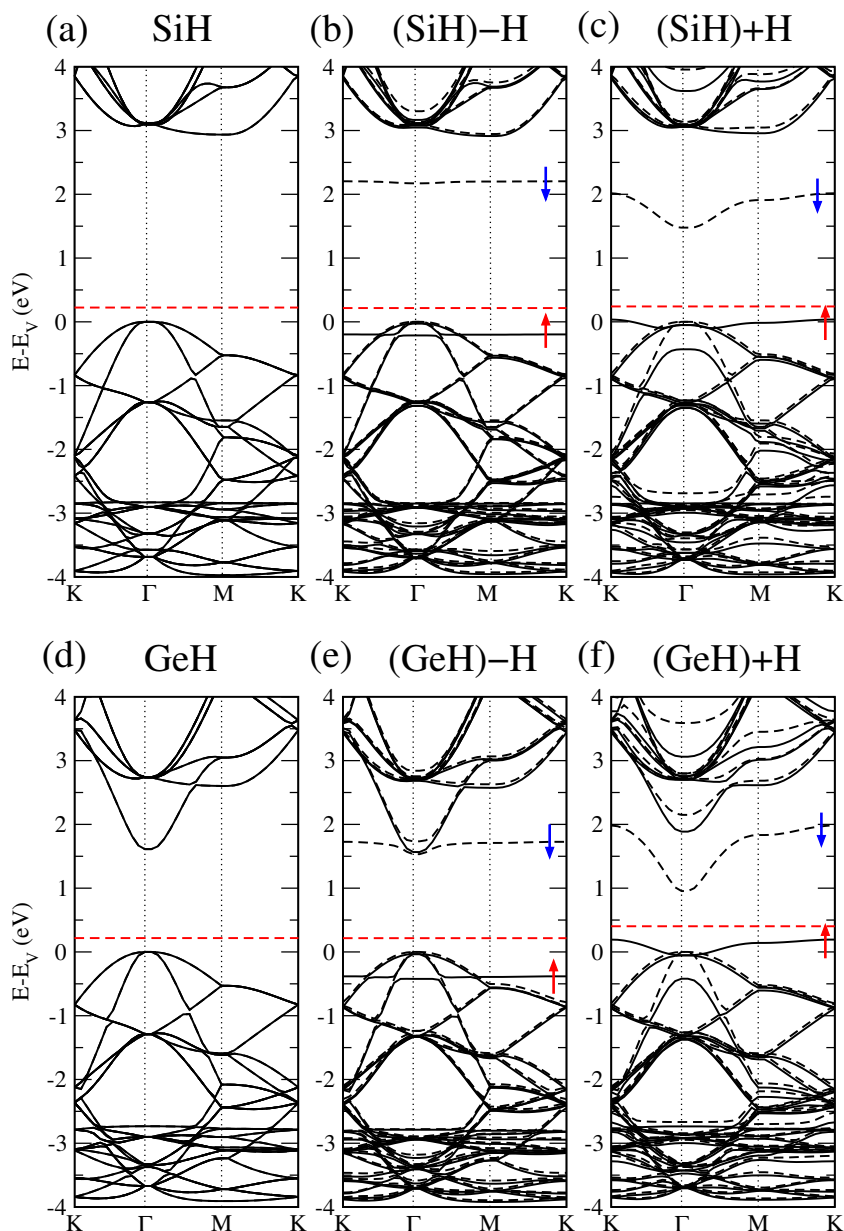


Figura 5.2 – Estruturas eletrônicas de bandas para o (a) silicão e para o (d) germanano na forma pristina. Em (b), em (c), em (e) e em (f) são apresentadas as estruturas eletrônicas de bandas para os sistemas (SiH)-H, (SiH)+H, (GeH)-H e (GeH)+H. As linhas pontilhadas representam os níveis *down* e as linhas contínuas representam os níveis *up*. As setas indicam spin *up* (\uparrow) e spin *down* (\downarrow). A linha tracejada em vermelho representa o nível de Fermi.

Na forma pristina, o silicão e o germanano apresentam propriedades semicondutoras. O silicão é um semicondutor de *gap* de energia indireto (Γ -M) enquanto que o germanano é um semicondutor de *gap* de energia direto e localizado no ponto Γ . Utilizando o funcional híbrido HSE06, o valor do *gap* de energia encontrado para o silicão é de 2,94 eV e o valor do *gap* direto de energia (em Γ) é de 3,10 eV. Logo, a diferença entre

o *gap* de energia direto e indireto no silicano é de 0,16 eV. Para o germanano, o valor do *gap* direto de energia encontrado com o funcional HSE06 é de 1,61 eV.

Quando o silicano e o germanano apresentam ligações pendentes, ou seja, quando alguns átomos de Si ou de Ge são tricoordenados, as estruturas eletrônicas de bandas [figuras 5.2 (b) e (e)] apresentam dois níveis de energias pouco dispersos (um de spin *up* e outro de spin *down*). Para o sistema (SiH)-H [figura 5.2 (b)], o nível de spin *up* é ocupado e localiza-se próximo ao topo da banda de valência. O nível de spin *down* é vazio e localiza-se no *gap* de energia sendo em torno de 0,70 eV abaixo do fundo da banda de condução. Para o sistema (GeH)-H [figura 5.2 (e)], o nível de spin *down* é ressonante com o fundo da banda de condução, diferentemente do sistema (SiH)-H. O nível de spin *up* é ocupado e localiza-se próximo ao topo da banda de valência, similar ao sistema (SiH)-H.

Os sistemas (SiH)-H e (GeH)-H apresentam um momento magnético de spin de $1,00 \mu_B$ que é fortemente localizado nos átomos de Si ou de Ge tricoordenados, como podemos observar na figura 5.3 (a) para o sistema (SiH)-H. O resultado da figura 5.3 (a) já foi previsto na literatura (RUBIO-PEREDA; TAKEUCHI, 2013). Para o sistema GeH-H, o resultado é similar.

As estruturas eletrônicas de bandas dos sistemas (SiH)+H e (GeH)+H são apresentadas nas figuras 5.2 (c) e (f). Neste caso, temos que alguns átomos de Si ou de Ge são pentacoordenados, ou seja, apresentam cinco ligações. Em comparação com os níveis nos sistemas (SiH)-H e (GeH)-H, podemos observar que as estruturas eletrônicas de bandas dos sistemas (SiH)+H e (GeH)+H apresentam dois níveis de energias mais dispersos (um de spin *up* e outro de spin *down*). Para ambos os sistemas, o nível de spin *up* é ocupado e ressonante com o topo da banda de valência enquanto que o nível de spin *down* é vazio e próximo do fundo da banda de condução.

Os resultados referentes as propriedades eletrônicas obtidos com o funcional GGA-PBE mostram que o sistema (GeH)+H apresenta propriedades de meio metal, onde o nível de spin *down* cruza o nível de Fermi próximo ao ponto Γ . Com o funcional HSE06, este nível é próximo do fundo da banda de condução. Logo, a utilização do funcional HSE06 é importante para corrigir os valores dos *gap* de energias dos sistemas mas também for-

nece a correta localização dos níveis de defeitos e a separação entre o nível ocupado (spin *up*) e o nível vazio (spin *down*) nos sistemas (SiH)+H e (GeH)+H.

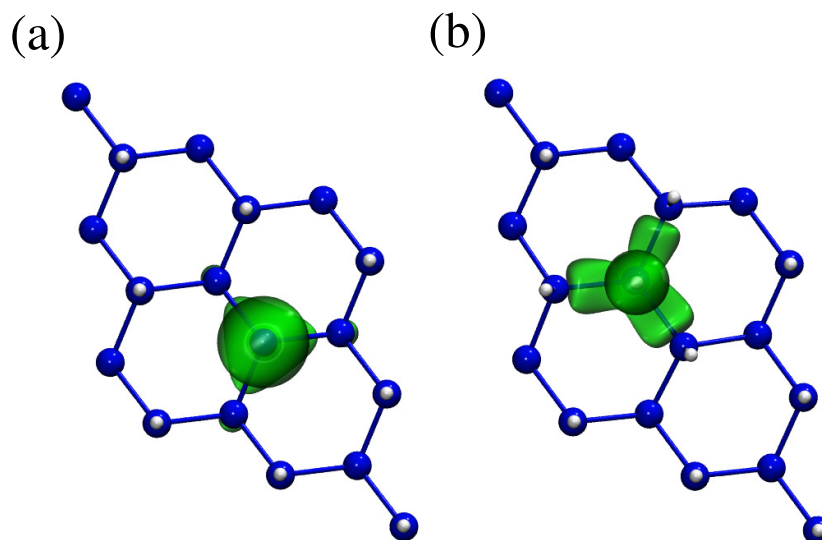


Figura 5.3 – Isossuperfícies das densidades de cargas (*up* - *down*) para os sistemas (a) (SiH)-H e (b) (SiH)+H. Os valores das isossuperfícies (em verde) utilizadas são de $0,02 \text{ e}/\text{\AA}^3$.

Para cada átomo de Si (Ge) pentacoordenado, os sistemas (SiH)+H e (GeH)+H apresentam um momento magnético de spin de $1,00 \mu_B$. Como podemos observar na figura 5.3 (b), o momento magnético de spin é menos localizado do que no sistema (SiH)-H. A densidade de carga localiza-se no átomo de Si pentacoordenado e também nos cinco átomos vizinhos a este átomo de Si. Para o sistema (GeH)+H, o resultado é similar.

Como podemos verificar, quando a estequiometria 1:1 é perdida, o silicano e o germanano apresentam dois níveis (um de spin *up* e outro de spin *down*) em suas estruturas eletrônicas de bandas e um momento magnético de spin de $1,00 \mu_B$. Além disso, as energias de formação mostram que os sistemas com excesso de átomos de H são menos estáveis do que os mesmos sistemas com ligações pendentes.

Na próxima seção, apresentaremos os resultados da dopagem do silicano e do germanano com boro.

5.2 Dopagem do silicano e do germanano com boro

Para estudarmos as propriedades estruturais, energéticas e eletrônicas da dopagem do silicano e do germanano com boro consideramos primeiramente que um átomo de B substitui uma unidade SiH ou GeH no silicano ou no germanano formando os sistemas B_{SiH} e B_{GeH} . As estruturas otimizadas dos sistemas B_{SiH} e B_{GeH} são apresentadas nas figuras 5.4 (a) e (c).

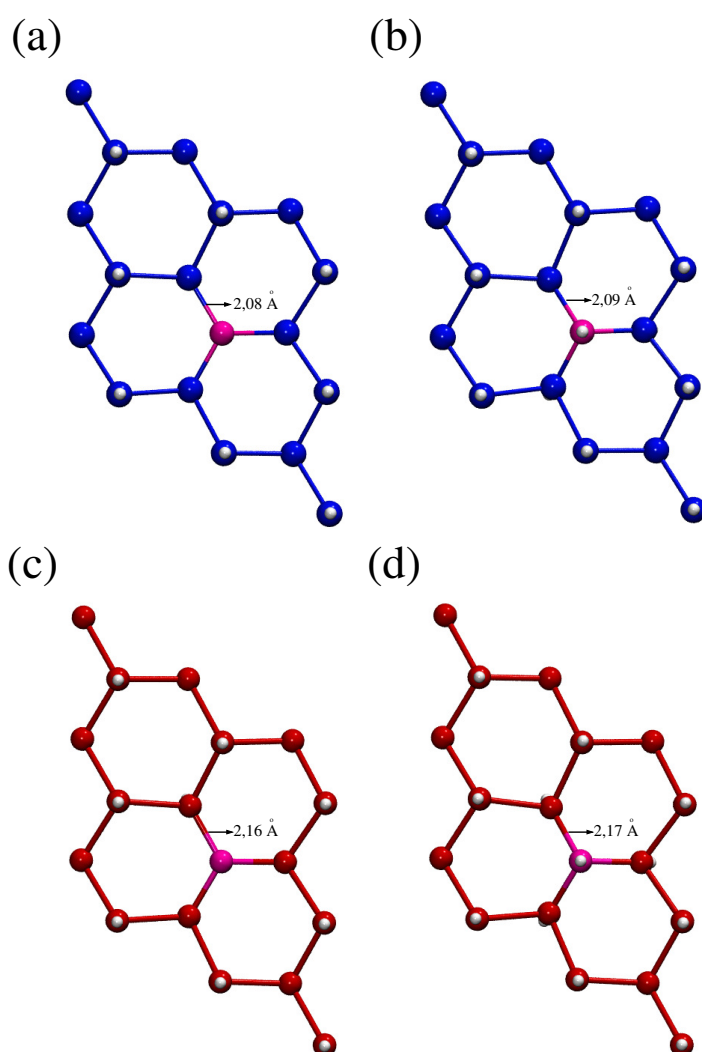


Figura 5.4 – Vista frontal das estruturas otimizadas dos sistemas (a) B_{SiH} , (b) B_{Si} , (c) B_{GeH} e (d) B_{Ge} . Os átomos de Si, Ge, B e de H são representados por esferas azuis, vermelhas, rosas e brancas, respectivamente. As distâncias de ligação Si-B e Ge-B são mostradas na figura.

Nos sistemas B_{SiH} e B_{GeH} temos que os três elétrons provenientes do átomo de B formam três ligações estáveis com os átomos de Si e Ge vizinhos ao átomo de B. As

distâncias de ligação Si-B e Ge-B são em torno de 2,08 Å e 2,16 Å, respectivamente.

Os cálculos das energias de formação utilizando a expressão 5.1 mostram que o sistema B_{SiH} apresenta um valor de energia de formação de 1,88 eV enquanto que o sistema B_{GeH} apresenta um valor de energia de formação de 2,05 eV. Logo, para o silicano, a dopagem com boro é mais estável do que para o germanano.

Em seguida, consideramos que um átomo de H é adsorvido no átomo de B formando a ligação B-H que é uma ligação forte. Dessa maneira, temos a formação dos sistemas B_{Si} e B_{Ge} . As distâncias de ligação B-H são de 1,23 Å e de 1,22 Å nos sistemas B_{Si} e B_{Ge} , respectivamente. A adsorção do átomo de H no átomo de B faz com que as distâncias de ligação Si-B e Ge-B aumentam em comparação com os sistemas B_{SiH} e B_{GeH} . As distâncias de ligação Si-B e Ge-B são de 2,09 Å e de 2,17 Å em comparação com os sistemas B_{SiH} e B_{GeH} . As estruturas otimizadas dos sistemas B_{Si} e B_{Ge} são apresentadas nas figuras 5.4 (b) e (d).

A análise das energias de formação para os sistemas B_{Si} e B_{Ge} mostra que a formação da ligação B-H estabiliza os sistemas pois as energias de formação diminuem em comparação com os sistemas B_{SiH} e B_{GeH} . Os valores das energias de formação são de 1,17 eV e de 1,09 eV para os sistemas B_{Si} e B_{Ge} , respectivamente. Podemos constatar que a formação da ligação B-H é mais estável no germanano do que no silicano.

A adsorção de um átomo de H estabiliza a dopagem no silicano e no germanano com átomos de boro. Quando um segundo átomo de H é adsorvido no átomo de B temos a formação de uma segunda ligação B-H e os sistemas são denominados de $B_{Si}+H$ e de $B_{Ge}+H$. Porém, quando o átomo de B apresenta duas ligações com átomos de H pode ocorrer a formação de duas estruturas diferentes, cujas configurações locais estão apresentadas na figura 5.5.

Nas figuras 5.5 (a) e (c), podemos observar que uma ligação Si-B (Ge-B) é quebrada e o átomo de B fica tetracoordenado. Porém, um dos átomos de H que faz ligação com o átomo de B desloca-se para uma posição central entre os átomos de Si (Ge) e de B que quebraram a ligação. A distância de ligação B-H (átomo de H na posição central) é de 1,30 Å, em ambos os sistemas. Logo, o átomo de H forma uma ponte entre o átomo

de B e o átomo de Si (Ge).

Para a segunda configuração dos sistemas B_{Si+H} e B_{Ge+H} , podemos observar nas figuras 5.5 (b) e (d) que o átomo de B apresenta duas ligações com os átomos de H e três ligações com os átomos de Si (Ge), ficando pentacoordenado. As distâncias de ligação Si-B e Ge-B aumentam de 0,13 Å e 0,18 Å em relação aos sistemas B_{Si} e B_{Ge} . Esse aumento nas distâncias de ligação faz com que a intensidade (força) das ligações entre o átomo de B e os átomos de Si (Ge) vizinhos diminua. As distâncias de ligação B-H são de 1,20 Å e de 1,25 Å no sistema B_{Si+H} enquanto que no sistema B_{Ge+H} são de 1,16 Å e de 1,20 Å.

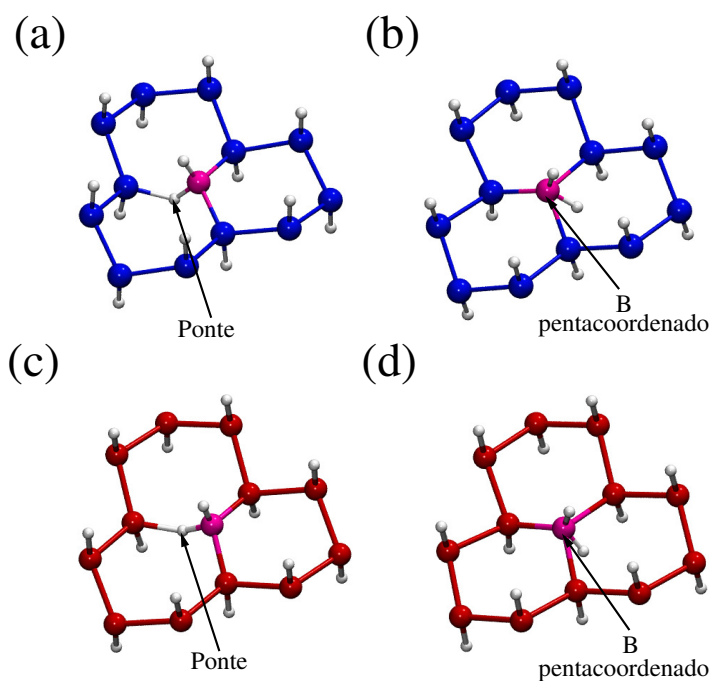


Figura 5.5 – Configuração local das estruturas otimizadas dos sistemas (a) B_{Si+H} (ponte), (b) B_{Si+H} , (c) B_{Ge+H} (ponte) e (d) B_{Ge+H} . Os átomos de Si, Ge, B e de H são representados por esferas azuis, vermelhas, rosas e brancas, respectivamente.

Os cálculos das energias de formação mostram que as configurações B_{Si+H} e B_{Ge+H} com a formação da ponte entre o átomo de B e o átomo de Si são estáveis em comparação com as configurações em que o átomo de B é pentacoordenado (sistemas meta estáveis) para os sistemas B_{Si+H} e B_{Ge+H} . Os valores das energias de formação são de 0,67 eV (silicano) e 0,78 eV (germanano) para os sistemas com a formação da ponte. Para os sistemas onde o átomo de B é pentacoordenado, os valores das energias

de formação são de 0,76 eV (silicano) e de 0,88 eV (germanano), ou seja, as diferenças em energias entre as duas configuração são de 0,09 eV e de 0,10 eV para o silicano e para o germanano, respectivamente.

A presença de um átomo de H na posição central entre uma ligação Si-Si e o alongamento da ligação dos átomos vizinhos ao átomo de H foi também observado em nanopartículas de Si (BAIERLE, 1997). O alongamento da ligação nas superfícies de nanopartículas de Si (ALLA; DELERUE; LANNOO, 1996) e de nanofolhas de Si (WU, 2014) origina estados localizados nos extremos das bandas de condução e de valência e são usados para explicar as propriedades de fotoluminescência destes nanomateriais.

Os valores das energias de formação da dopagem do silicano e do germanano com átomo de boro estão resumidos na tabela 5.2. De um modo geral, os valores das energias de formação são menores no silicano do que no germanano, exceto para o sistema B_{Ge} em que a formação de uma ligação B-H é mais estável no germanano do que no silicano.

Tabela 5.2 – Energias de formação para a dopagem do silicano e do germanano com boro.

Sistemas	E_F (eV)	Sistemas	E_F (eV)
B_{SiH}	1,88	B_{GeH}	2,05
B_{Si}	1,17	B_{Ge}	1,09
$B_{Si}+H$ (ponte)	0,67	$B_{Ge}+H$ (ponte)	0,78
$B_{Si}+H$	0,76	$B_{Ge}+H$	0,88

Para analisar as propriedades eletrônicas da dopagem do silicano e do germanano com átomos de boro construímos as estruturas eletrônicas de bandas e as isossuperfícies para as densidades de cargas dos níveis de defeitos.

Nas figuras 5.6 (a) e (c) podemos observar que quando o átomo de boro substitui uma unidade SiH (GeH), as estruturas eletrônicas de bandas apresentam propriedades semicondutoras com valores de *gap* de energias de 1,74 eV (B_{SiH}) e de 1,15 eV (B_{GeH}). Além disso, temos que um nível de energia vazio c_1 é introduzido no *gap* de energia. A análise da isossuperfície da densidade de carga para o nível c_1 no ponto Γ para o sistema B_{SiH} mostra que este nível é proveniente do átomo de B com contribuição dos átomos de

Si ligados ao átomo de B. Para o sistema B_{GeH} podemos observar que a isossuperfície da densidade de carga para o nível c_1 é mais localizada no átomo de B, ou seja, os átomos de Ge vizinhos ao átomo de B não contribuem para este nível. Isso está de acordo com os valores das energias de formação e das estruturas otimizadas que mostram que ocorre uma maior interação entre os átomos de B e de Si do que entre os átomos de B e de Ge.

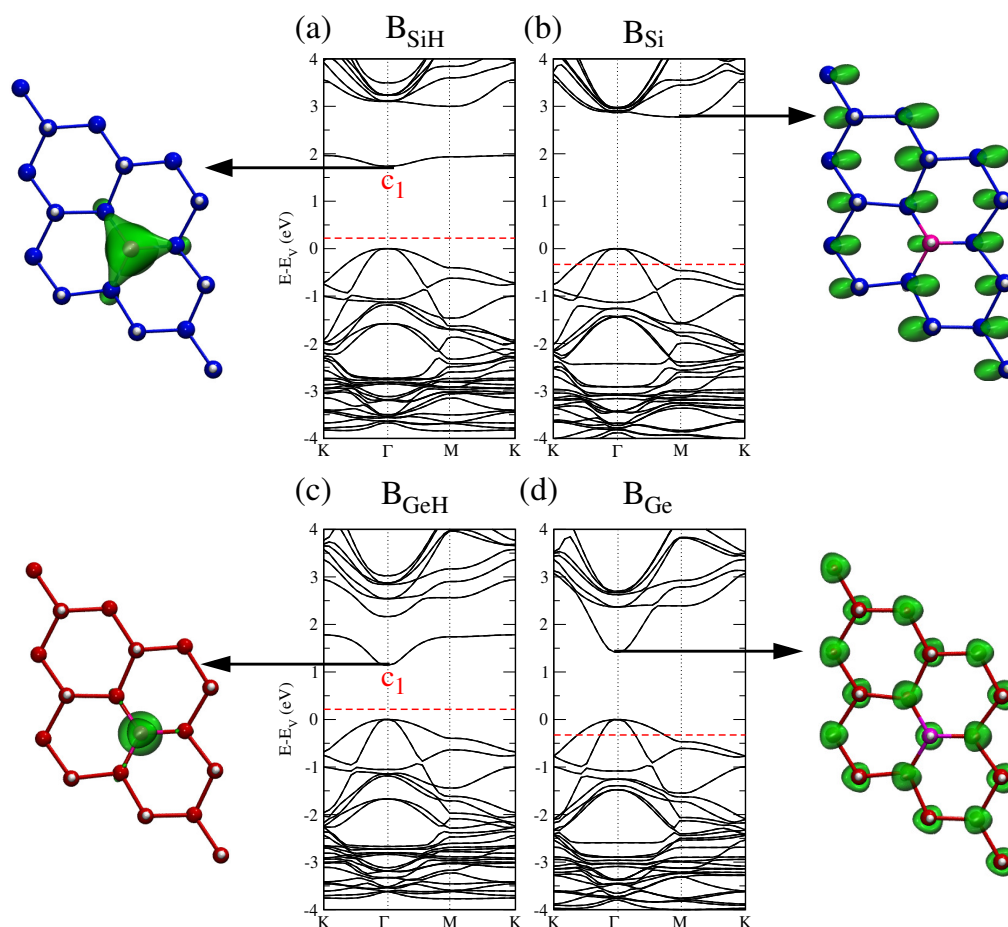


Figura 5.6 – Estruturas eletrônicas de bandas dos sistemas (a) B_{SiH} , (b) B_{Si} , (c) B_{GeH} e (d) B_{Ge} . As isossuperfícies das densidades de cargas (em verde) para o fundo da banda de condução são também mostradas. Nas estruturas eletrônicas de bandas, a energia de Fermi é representada por uma linha tracejada vermelha. Os valores das isossuperfícies utilizadas são de $0,02 e/\text{Å}^3$.

Para os sistemas B_{Si} e B_{Ge} temos que as estruturas eletrônicas de bandas das figuras 5.6 (b) e (d) apresentam propriedades metálicas. Uma análise da densidade de estados projetada (pDOS) mostra que o nível de energia referente a ligação B-H localiza-se em torno de 2,20 eV abaixo do topo da banda de valência. Para formar esta ligação duplamente ocupada, temos que um elétron é removido da banda de valência e assim, um buraco é criado em seu lugar. Entretanto, a metalicidade dos sistemas B_{Si} e B_{Ge}

deve desaparecer se considerarmos uma situação em que a concentração de átomos de boro é baixa e assim, os sistemas apresentarão propriedades semicondutoras com características do tipo- p (condução por buracos).

Nas figuras 5.6 (b) e (d) apresentamos também as isossuperfícies para as densidades de cargas para o fundo da banda de condução dos sistemas B_{Si} e B_{Ge} . As densidades de cargas são deslocalizadas e similares as densidades de cargas para os sistemas na forma pristina. Além disso, para o sistema B_{Si} , o fundo da banda de condução continua sendo localizado no ponto M e as características de *gap* de energia indireto do silicano são mantidas.

Para os sistemas B_{Si+H} e B_{Ge+H} , as estruturas eletrônicas de bandas para as duas configurações são apresentadas na figura 5.7. Podemos observar que as estruturas eletrônicas de bandas apresentam propriedades semicondutoras com *gap* de energias diretos no ponto Γ . Para ambas as configurações, o fundo da banda de condução desloca-se para regiões de mais baixas energias, diminuindo o valor do *gap* de energia. Os valores dos *gap* de energias são de 2,44 eV e de 1,43 eV para os sistemas B_{Si+H} e B_{Ge+H} com a formação da ponte. Para os sistemas B_{Si+H} e B_{Ge+H} com o átomo de B pentacoordenado, os valores dos *gap* de energias são de 2,36 eV e de 1,22 eV, respectivamente.

Nas figuras 5.7 apresentamos também as isossuperfícies para as densidades de cargas para o fundo da banda de condução dos sistemas B_{Si+H} e B_{Ge+H} . Para os sistemas com a formação da ponte, temos que a densidade de carga para o fundo da banda de condução é localizada principalmente nos átomos de B e de Si ou de Ge que formam a ponte. Para os sistemas B_{Si+H} e B_{Ge+H} na configuração meta estável, temos que a densidade de carga para o fundo da banda de condução é localizada principalmente nos dois átomos de Si ou de Ge que estão ligados ao átomo de B e também no átomo de B pentacoordenado.

Resumindo, temos que a dopagem no silicano e no germanano com átomos de boro apresenta energias de formação menores quando comparadas com o grafano (WANG, 2011). Para os sistemas B_{SiH} e B_{GeH} , as propriedades eletrônicas continuam semicon-

dutoras, mas um nível de energia vazio é introduzido no *gap* de energia. A adsorção de um átomo de H no átomo de B forma a ligação B-H e faz com que os valores de energias de formação diminuam em comparação com os sistemas B_{SiH} e B_{GeH} . Os sistemas B_{Si} e B_{Ge} apresentam propriedades metálicas, similar ao resultado encontrado por Pi e colaboradores para o silicano (PI, 2015).

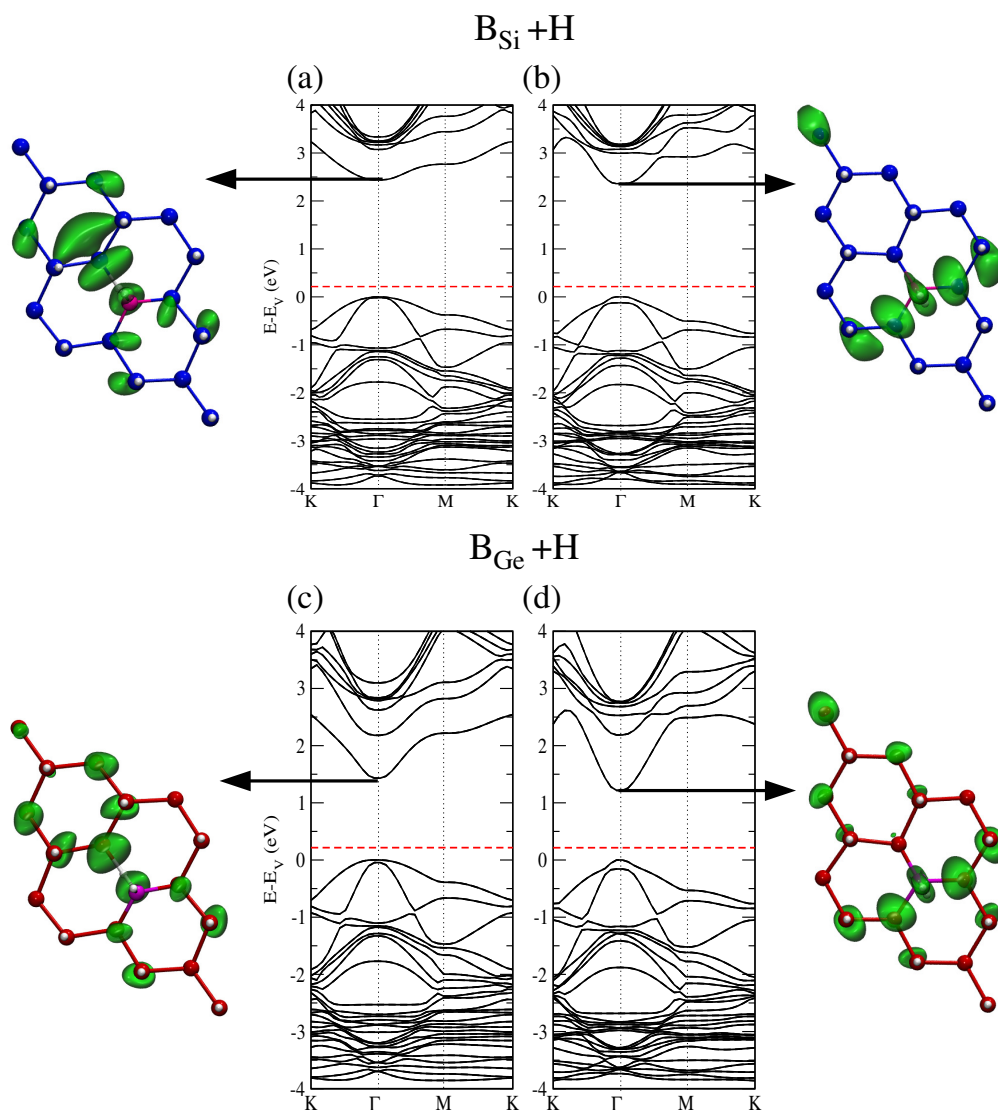


Figura 5.7 – Estruturas eletrônicas de bandas dos sistemas (a) $B_{Si}+H$ (ponte), (b) $B_{Si}+H$, (c) $B_{Ge}+H$ (ponte) e (d) $B_{Ge}+H$. As isossuperfícies das densidades de cargas (em verde) para o fundo da banda de condução são também mostradas. Nas estruturas eletrônicas de bandas, a energia de Fermi é representada por uma linha tracejada vermelha. Os valores das isossuperfícies utilizadas são de $0,02 \text{ e}/\text{\AA}^3$.

Quando um segundo átomo de H é adsorvido no átomo de B, os sistemas $B_{Si}+H$ e $B_{Ge}+H$ apresentam os menores valores de energias de formação e duas configurações otimizadas são obtidas. As propriedades eletrônicas de ambas as configurações são

similares, onde os sistemas são semicondutores de *gap* de energias diretos no ponto Γ .

Os resultados obtidos por Pi e colaboradores (PI, 2015) utilizando o funcional GGA-PBE mostram que o fundo da banda de condução no sistema B_{Si} desloca-se para o ponto Γ , mas a diferença em energia entre o *gap* de energia direto (ponto Γ) e indireto (ponto M) é muito pequena. Nossos resultados utilizando o funcional GGA-PBE estão em acordo com os resultados de Pi e colaboradores. Porém, utilizando o funcional híbrido HSE06, nossos resultados mostram que o fundo da banda de condução encontra-se no ponto M e a diferença em energia entre o *gap* direto (ponto Γ) e indireto (ponto M) é de 0,09 eV. Além disso, as densidades de cargas para o fundo da banda de condução são similares às dos sistemas na forma pristina. Logo, os defeitos B_{Si} e B_{Ge} não modificam as características do fundo da banda de condução do silicano e do germanano.

Na próxima seção, apresentaremos os resultados da dopagem do silicano e do germanano com nitrogênio.

5.3 Dopagem do silicano e do germanano com nitrogênio

Para estudarmos as propriedades estruturais, energéticas e eletrônicas da dopagem do silicano e do germanano com nitrogênio consideramos primeiramente que um átomo de N substitui uma unidade SiH (GeH) no silicano (germanano) formando os sistemas N_{SiH} e N_{GeH} .

Quando o átomo de N substitui uma unidade SiH (GeH) temos que o número de elétrons nos sistemas N_{SiH} e N_{GeH} permanece o mesmo. Nestes sistemas, os três elétrons provenientes do átomo de N formam três ligações estáveis com os átomos de Si (Ge) vizinhos e os outros dois elétrons provenientes do orbital $2s$ do átomo de N originam níveis de energias ressonantes nas estruturas eletrônicas de bandas. As distâncias de ligação Si-N e Ge-N são em torno de 1,88 Å e de 2,01 Å, respectivamente, que são menores em comparação com as distâncias de ligação Si-Si e Ge-Ge no silicano e no germanano. Como o raio atômico do átomo de N é menor do que os raios atômicos dos

átomos de Si e Ge, temos que a substituição de uma unidade SiH (GeH) por um átomo de N faz com que as distâncias de ligação Si-N (Ge-N) sejam menores em relação as distâncias Si-Si e Ge-Ge. Além disso, as distâncias de ligação dos átomos de Si (Ge) vizinhos a região da impureza aumentam de 0,10 Å, em relação aos sistemas pristinas. As estruturas otimizadas dos sistemas N_{SiH} e N_{GeH} são apresentadas nas figuras 5.8 (a) e (c).

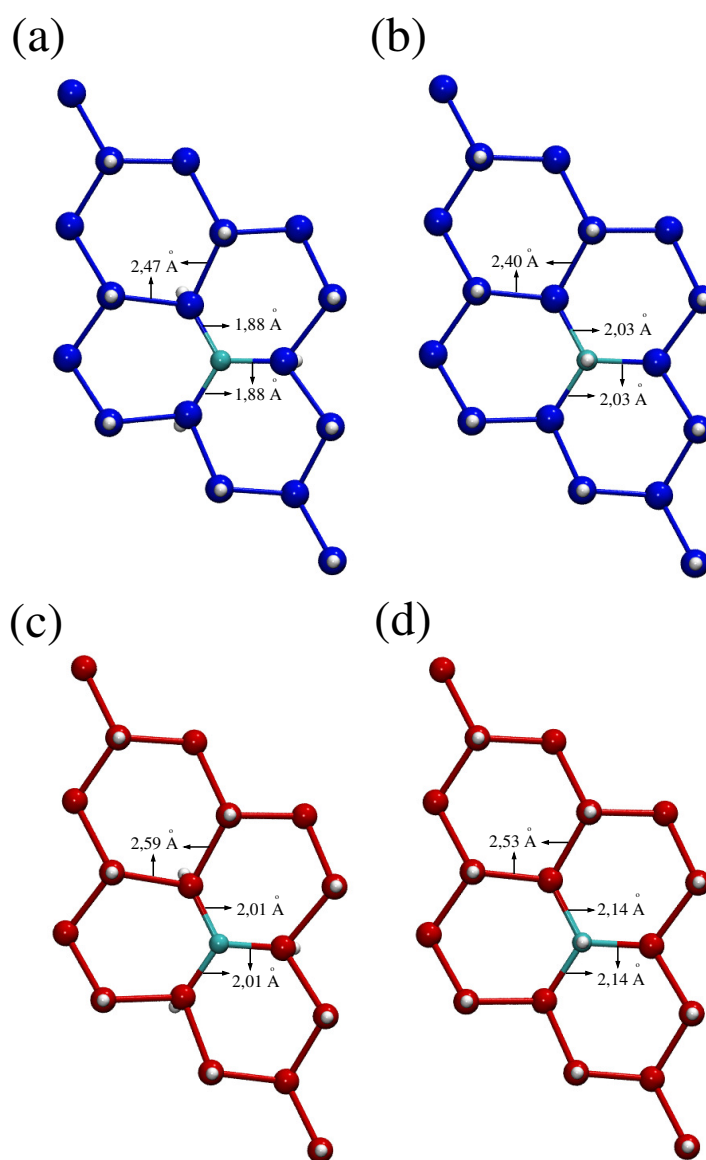


Figura 5.8 – Vista frontal das estruturas otimizadas dos sistemas (a) N_{SiH} , (b) N_{Si} , (c) N_{GeH} e (d) N_{Ge} . Os átomos de Si, Ge, N e de H são representados por esferas azuis, vermelhas, azuis claras e brancas, respectivamente. As distâncias de ligação Si-N, Si-Si, Ge-N e Ge-Ge são mostradas na figura.

Os cálculos das energias de formação utilizando a expressão 5.1 mostram que o

sistema N_{SiH} apresenta um valor de energia de formação de 0,72 eV enquanto que o sistema N_{GeH} apresenta um valor de energia de formação de 1,45 eV. Como podemos perceber, o átomo de nitrogênio no silicano é mais estável do que no germanano. Esse resultado está de acordo com a estabilidade superior do cristal de Si_3N_4 (nitreto de silício) em comparação com o cristal de Ge_3N_4 (nitreto de germânio) ¹.

Similar ao caso da dopagem do silicano e do germanano com boro, consideramos também que um átomo de H é adsorvido no átomo de N formando a ligação N-H, que é uma ligação forte. Assim, temos a formação dos sistemas N_{Si} e N_{Ge} cujas estruturas otimizadas são apresentadas nas figuras 5.8 (b) e (d). Neste caso, temos que os três elétrons provenientes do átomo de N formam três ligações estáveis com os átomos de Si (Ge) vizinhos e um dos dois elétrons do átomo de N forma uma ligação com o átomo de H adsorvido produzindo um estado duplamente ocupado nas estruturas eletrônicas de bandas. Temos então, um elétron desemparelhado.

Podemos observar nas figuras 5.8 (b) e (d) em comparação com as figuras 5.8 (a) e (c), que as distâncias de ligação Si-N e Ge-N aumentam para em torno de 2,03 Å e 2,14 Å nos sistemas N_{Si} e N_{Ge} . Dessa maneira, as distâncias de ligação Si-N e Ge-N diminuem a compressão em relação aos sistemas N_{SiH} e N_{GeH} . As distâncias de ligação N-H são de 1,07 Å (N_{Si}) e 1,57 Å (N_{Ge}).

Os cálculos das energias de formação evidenciam que a adsorção de um átomo de H no átomo de N é energeticamente favorável para o germanano mas não favorável para o silicano. Para os sistemas N_{Si} e N_{Ge} , os valores das energias de formação são de 0,81 eV e de 1,08 eV, respectivamente. Logo, para o silicano, o valor da energia de formação aumentou de 0,09 eV enquanto que para o germanano, o valor da energia de formação diminuiu de 0,37 eV quando o átomo de H ligou-se com o átomo de N. Novamente, este resultado está de acordo com a grande estabilidade do cristal de Si_3N_4 em comparação com o cristal de Ge_3N_4 .

Podemos observar que a adsorção de um átomo de H no átomo de N diminui o valor da energia de formação para o germanano e aumenta para o silicano. Quando

¹Nossos resultados mostram que o cristal de Si_3N_4 apresenta um calor de formação de -7,49 eV (material estável) enquanto que o cristal de Ge_3N_4 apresenta um calor de formação de 0,13 eV (material instável).

um segundo átomo de H é adsorvido no átomo de N, temos que a mesma tendência é verificada nas energias de formação. Os sistemas formados são denominados como $N_{Si}+H$ e $N_{Ge}+H$ e as estruturas otimizadas são apresentadas nas figuras 5.9 (a) e (c).

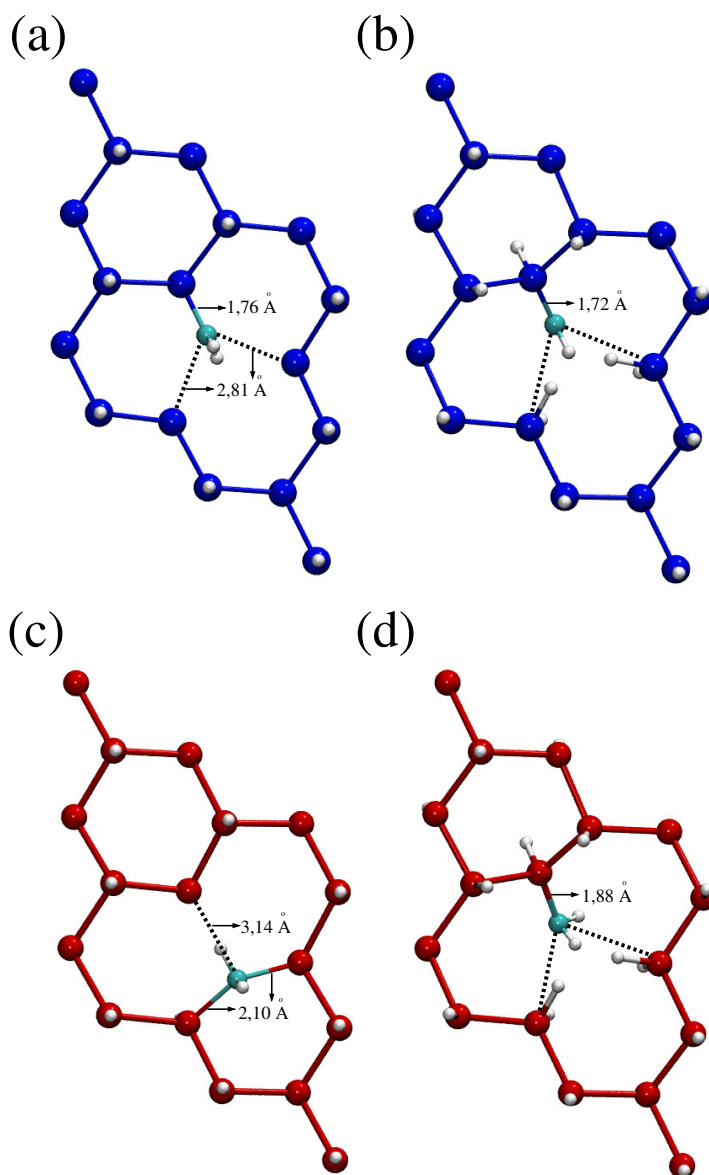


Figura 5.9 – Vista frontal das estruturas otimizadas dos sistemas (a) $N_{Si}+H$, (b) $N_{Si}+3H$, (c) $N_{Ge}+H$ e (d) $N_{Ge}+3H$. Os átomos de Si, Ge, N e de H são representados por esferas azuis, vermelhas, azuis claras e brancas, respectivamente. As distâncias de ligação Si-N e Ge-N são mostradas na figura.

Quando um segundo átomo de H é adsorvido no átomo de N, podemos observar na figura 5.9 (a) que ocorre a quebra de duas ligações Si-N no sistema $N_{Si}+H$. O átomo de N liga-se somente a um átomo de Si e aos dois átomos de H. A distância de ligação Si-N é de 1,76 Å enquanto que as distâncias de ligação N-H são em torno de 1,01 Å. As

distâncias dos átomos de Si em relação ao átomo de N cujas ligações foram quebradas são de 2,81 Å, onde os dois átomos de Si ficam tricoordenados.

Na figura 5.9 (c) podemos observar que para o sistema $N_{Ge}+H$, somente uma ligação Ge-N é quebrada. A distância entre o átomo de N e o átomo de Ge cuja ligação foi quebrada é de 3,14 Å e este átomo de Ge fica tricoordenado. O átomo de N fica tetracoordenado onde as distâncias de ligação Ge-N e Ge-H são de 2,10 Å e de 1,03 Å, respectivamente.

Como discutido anteriormente, a adsorção de um segundo átomo de H faz com que o valor da energia de formação diminua no germanano e aumente no silicano. Os valores das energias de formação são de 1,55 eV e de 0,66 eV nos sistemas $N_{Si}+H$ e $N_{Ge}+H$. Assim, os valores das energias de formação aumentam de 0,74 eV no silicano e diminuem de 0,42 eV no germanano em comparação com os sistemas N_{Si} e N_{Ge} .

Para verificarmos se a adsorção de átomos de H estabiliza as ligações pendentes nos sistemas $N_{Si}+H$ e $N_{Ge}+H$ realizamos a adsorção de mais dois átomos de H em cada átomo de Si (Ge) vizinho ao átomo de N. Dessa maneira, formamos os sistemas $N_{Si}+3H$ e $N_{Ge}+3H$ e as estruturas otimizadas são apresentadas nas figuras 5.9 (b) e (d).

Podemos observar nas figuras 5.9 (b) e (d) que os átomos de Si e de Ge anteriormente tricoordenados ficam tetracoordenados. Isso faz com que os valores das energias de formação diminuam e os sistemas $N_{Si}+3H$ e $N_{Ge}+3H$ tornam-se estáveis. Os valores das energias de formação são de -0,86 eV e de -0,22 eV para os sistemas $N_{Si}+3H$ e $N_{Ge}+3H$, respectivamente. Os valores negativos das energias de formação mostram que os sistemas são energeticamente estáveis e o processo de formação do defeito é exotérmico. Os valores das distâncias de ligação Ge-N e Si-N diminuem em relação aos sistemas $N_{Si}+H$ e $N_{Ge}+H$ e são de 1,72 Å e 1,88 Å, respectivamente.

Os valores das energias de formação da dopagem do silicano e do germanano com nitrogênio estão resumidos na tabela 5.3. Como podemos perceber, o sistema N_{SiH} é mais estável do que o sistema N_{GeH} . Porém, a adsorção de um átomo de H no átomo de N faz com que os valores das energias de formação aumentem no silicano e diminuam no germanano. A mesma tendência é observada se um segundo átomo de H é adsorvido

no átomo de N. Porém, a adsorção de átomos de H nos átomos de Si e de Ge vizinhos ao átomo de N faz com que os valores das energias de formação sejam negativos e os sistemas são energeticamente estáveis.

Tabela 5.3 – Energias de formação para a dopagem do silicano e do germanano com nitrogênio.

Sistemas	E_F (eV)	Sistemas	E_F (eV)
N_{SiH}	0,72	N_{GeH}	1,45
N_{Si}	0,81	N_{Ge}	1,08
N_{Si+H}	1,55	N_{Ge+H}	0,66
N_{Si+3H}	-0,86	N_{Ge+3H}	-0,22

Para analisar as propriedades eletrônicas da dopagem do silicano e do germanano com nitrogênio construímos as estruturas eletrônicas de bandas e as isossuperfícies para as densidades de cargas. Nas figuras 5.10 (a) e (c) apresentamos as estruturas eletrônicas de bandas dos sistemas N_{SiH} e N_{GeH} . Podemos observar que ambas as estruturas eletrônicas de bandas apresentam propriedades semicondutoras com valores de *gap* de energias de 1,85 eV (N_{SiH}) e de 0,81 eV (N_{GeH}). Para o silicano, temos que o *gap* de energia é direto e localizado no ponto Γ .

Nos sistemas N_{SiH} e N_{GeH} temos que as distâncias de ligação Si-Si e Ge-Ge vizinhas ao átomo de N são aumentadas em comparação com os sistemas na forma pristina. O aumento nas distâncias de ligação Si-Si (Ge-Ge) diminui a força da ligação fazendo com que os estados vazios sejam deslocados para regiões de mais baixas energias. Esse deslocamento ocasiona a redução do valor do *gap* de energia nos sistemas N_{SiH} e N_{GeH} em comparação com os sistemas pristinas. Além disso, esse deslocamento é maior no ponto Γ em comparação com os outros pontos (principalmente o ponto M) e assim, o fundo da banda de condução do sistema N_{SiH} localiza-se no ponto Γ .

Nas figuras 5.10 (a) e (c) podemos observar que as isossuperfícies para as densidades de cargas do fundo da banda de condução dos sistemas N_{SiH} e N_{GeH} são similares e localizadas principalmente no átomo de N e nos três átomos de Si (Ge) vizinhos ao átomo de N. Como o fundo da banda de condução apresenta uma grande dispersão, temos que as densidades de cargas são deslocalizadas. O nível c_1 que é o fundo da banda

de condução é um estado antiligante, pois não existe densidade de carga na região entre as ligações.

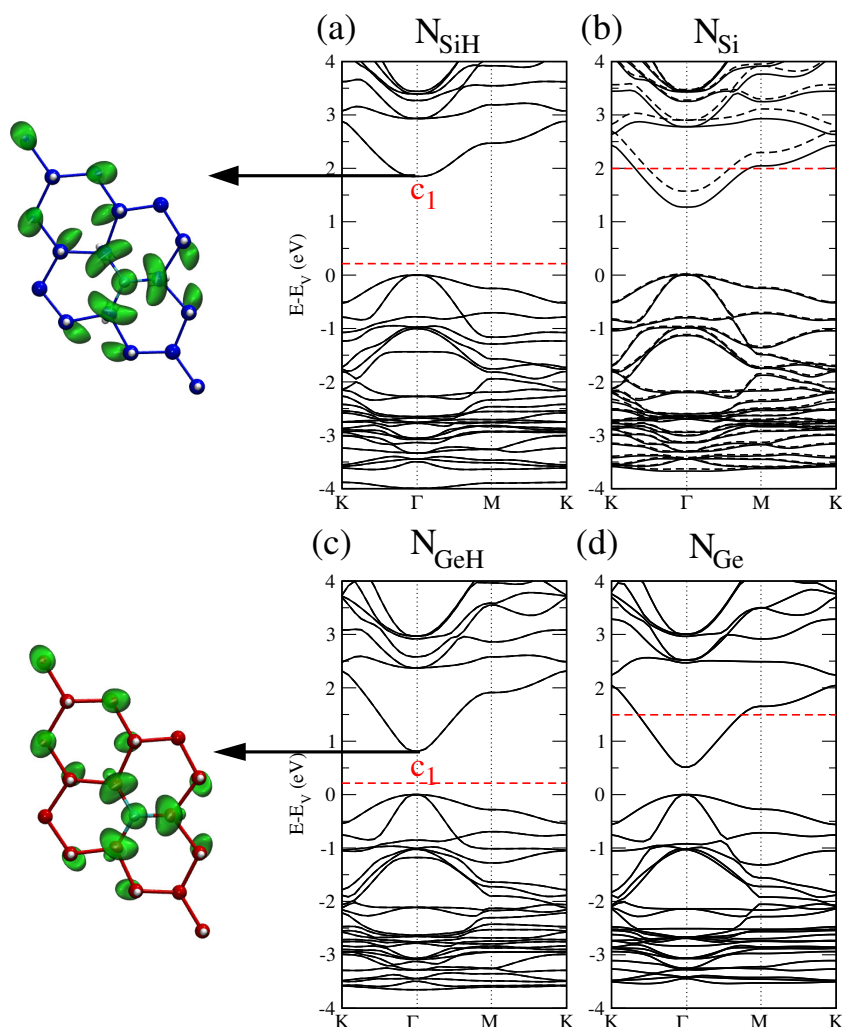


Figura 5.10 – Estruturas eletrônicas de bandas dos sistemas (a) N_{SiH} , (b) N_{Si} , (c) N_{GeH} e (d) N_{Ge} . As isossuperfícies das densidades de cargas (em verde) para o fundo da banda de condução são também mostradas. Nas estruturas eletrônicas de bandas, a energia de Fermi é representada por uma linha tracejada vermelha. Os valores das isossuperfícies utilizadas são de $0,02 e/\text{\AA}^3$.

Para os sistemas N_{Si} e N_{Ge} , temos que as estruturas eletrônicas de bandas apresentam propriedades metálicas, similar aos sistemas B_{Si} e B_{Ge} [figuras 5.10 (b) e (d)]. Porém, temos que o fundo da banda de condução do silicano é localizado no ponto Γ conforme mostra a figura 5.10 (b). A análise das densidade de estados totais (DOS) e projetadas (pDOS) sobre os átomos de N, H e Si (Ge) (vizinhos ao átomo de N) mostra que existe um pico na densidade de estados localizado em torno de 1,00 abaixo do topo da banda de valência. Este estado é duplamente ocupado e localizado no átomo de N

sendo formado pelos dois elétrons do átomo de N. Os outros três elétrons do átomo de N formam as três ligações com os átomos de Si (Ge) vizinhos.

Quando o átomo de H é adsorvido no átomo de N é formada uma ligação forte N-H. Esta ligação fornece um estado ligante (duplamente ocupado e ressonante com a banda de valência) e um estado antiligante (vazio e ressonante com a banda de condução). A formação das ligações Si-N (Ge-N) faz com que os átomos de Si (Ge) vizinhos diminuam a compressão fazendo com que o fundo da banda de condução seja deslocado para regiões de mais baixas energias.

Quando um segundo átomo de H é adsorvido no átomo de N, temos que os sistemas $N_{Si}+H$ e $N_{Ge}+H$ apresentam átomos de Si (Ge) com ligações pendentes e tricoordenados. Nas figuras 5.11 (a) e (b) apresentamos as estruturas eletrônicas de bandas dos sistemas $N_{Si}+H$ e $N_{Ge}+H$. Ambos os sistemas apresentam propriedades semicondutoras e níveis de defeitos nos *gap* de energias. Com isso, os valores dos *gap* de energias diminuem em relação aos sistemas pristinas. A análise das isossuperfícies das densidades de cargas no ponto Γ para estes níveis de defeitos mostra que os níveis são provenientes da região do defeito, principalmente dos átomos de N e dos átomos de Si (Ge) tricoordenados.

Para os sistemas $N_{Si}+3H$ e $N_{Ge}+3H$, as estruturas eletrônicas de bandas são apresentadas nas figuras 5.12. Temos que a hidrogenação das ligações pendentes dos átomos de Si (Ge) tricoordenados faz com que os sistemas sejam estáveis e apresentem propriedades semicondutoras com *gap* de energias diretos no ponto Γ . Podemos observar que a simetria do topo da banda de valência diminui devido a presença dos defeitos. Os valores dos *gap* de energias são de 2,98 eV e de 1,97 eV para os sistemas $N_{Si}+3H$ e $N_{Ge}+3H$, respectivamente.

Nas figuras 5.12 (a) e (b) podemos também observar que as isossuperfícies das densidades de cargas no ponto Γ para o fundo da banda de condução são deslocalizadas e o fundo da banda de condução apresenta características de um estado antiligante. Para o topo da banda de valência, podemos observar que as densidades de cargas são principalmente localizadas na região do defeito e o topo da banda de valência apresenta

características de um estado ligante. Os átomos de Si (Ge) bi-hidrogenados não contribuem para o topo da banda de valência e para o fundo da banda de condução.

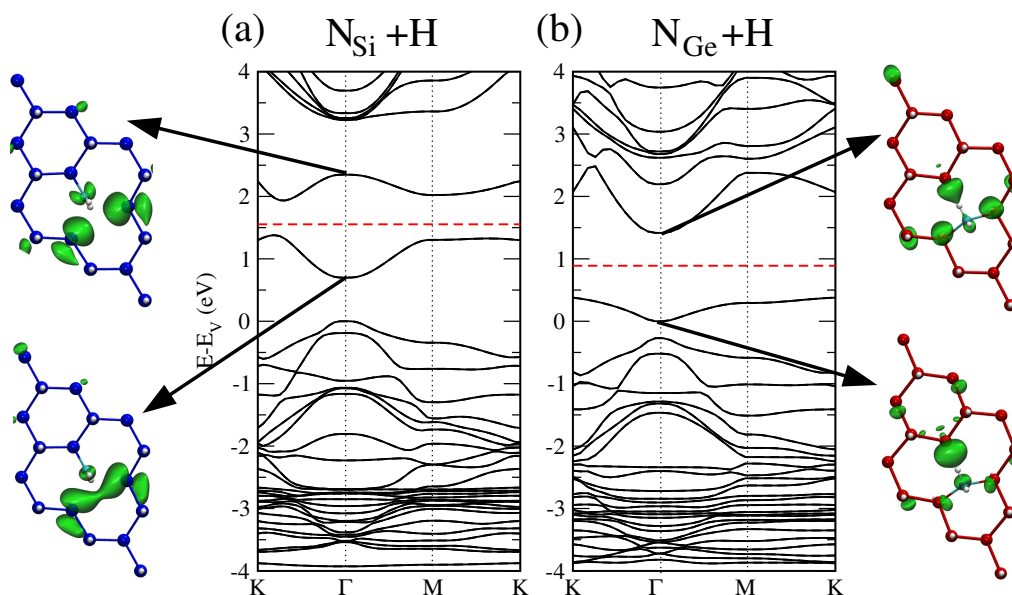


Figura 5.11 – Estruturas eletrônicas de bandas dos sistemas (a) $N_{Si}+H$ e (b) $N_{Ge}+H$. As isossuperfícies das densidades de cargas (em verde) para os níveis de defeitos nos *gap* de energias são também mostradas. Nas estruturas eletrônicas de bandas, a energia de Fermi é representada por uma linha tracejada vermelha. Os valores das isossuperfícies utilizadas são de $0,02 e/\text{\AA}^3$.

Resumindo, temos que a dopagem do silicano e do germanano com átomo de nitrogênio apresenta energias de formação menores em comparação com o grafano (WANG, 2011). Para os sistemas N_{SiH} e N_{GeH} os sistemas apresentam propriedades semicondutoras com *gap* de energias diretos no ponto Γ . Porém, o sistema N_{SiH} apresenta maior estabilidade em comparação com o sistema N_{GeH} . A adsorção de um átomo de H no átomo de N faz com que os valores das energias de formação diminuam no germanano e aumentem no silicano e os sistemas apresentam propriedades metálicas. Quando um segundo átomo de H é adsorvido no átomo de N, a mesma tendência nas energias de formação é observada. No entanto, os sistemas apresentam propriedades semicondutoras com níveis de defeitos nos *gap* de energias devido a presença das ligações pendentes. Adsorvendo átomos de H nas ligações pendentes, temos que os sistemas $N_{Si}+3H$ e $N_{Ge}+3H$ são estabilizados com valores de energias de formação negativos e os níveis de defeitos nos *gap* de energias desaparecem.

Os resultados referentes a dopagem do silicano e do germanano com boro e ni-

trogênio estão publicados na revista *Physical Chemistry Chemical Physics* com o título "The effect of impurities in ultra-thin hydrogenated silicene and germanene: a first principles study" no volume 17, páginas 22210-22216, ano de 2015 (RUPP, 2015).

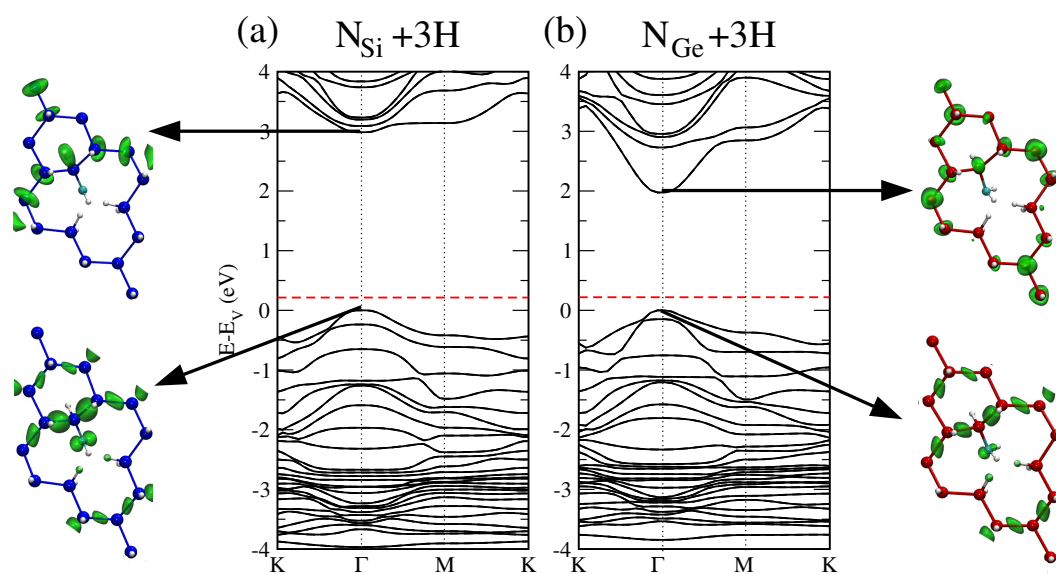


Figura 5.12 – Estruturas eletrônicas de bandas dos sistemas (a) $N_{Si}+3H$ e (b) $N_{Ge}+3H$. As isossuperfícies das densidades de cargas (em verde) para o fundo da banda de condução e para o topo da banda de valência são também mostradas. Nas estruturas eletrônicas de bandas, a energia de Fermi é representada por uma linha tracejada vermelha. Os valores das isossuperfícies utilizadas são de $0,02 \text{ e}/\text{\AA}^3$.

6 CONCLUSÕES

Utilizando a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) realizamos um estudo sobre as propriedades estruturais, energéticas, eletrônicas e óticas dos sistemas bidimensionais hidrogenados e compostos por átomos de Si e de Ge conhecidos na literatura como silicano e germanano. O silicano e o germanano são formados quando o siliceno e o germaneno (que são estruturas análogas ao grafeno) são hidrogenados. Estes sistemas apresentam propriedades semicondutoras sendo que o silicano apresenta um *gap* de energia indireto (Γ -M) e o germanano apresenta um *gap* de energia direto em Γ . Os valores dos *gap* de energias são de 2,19 eV e de 0,94 eV utilizando o funcional GGA-PBE para descrever o funcional energia de troca e correlação. Com o funcional híbrido HSE06, os valores dos *gap* de energias aumentam para 2,94 eV (silicano) e para 1,61 eV (germanano). O valor do *gap* de energia do germanano está próximo dos valores de 1,58 eV e de 1,59 eV obtidos experimentalmente (BIANCO, 2013; LIU, 2014).

Conforme apresentado na metodologia, a descrição do funcional energia de troca e correlação utilizando uma aproximação local (LDA - *Local Density Approximation*) ou semilocal (GGA - *Gradient Generalized Approximation*) não descreve de forma satisfatória os estados vazios devido ao problema da autointeração. Isso faz com que os valores dos *gap* de energias dos sistemas semicondutores sejam subestimados em comparação com os valores experimentais. Uma maneira de corrigir este problema é utilizar o funcional híbrido HSE06, que utiliza uma certa quantidade da troca exata proveniente da teoria de Hartree-Fock em combinação com a troca e correlação provenientes dos funcionais LDA/GGAs. Dessa maneira, os estados vazios são melhores descritos, bem como os valores dos *gap* de energias.

Os valores das funções trabalho do silicano e do germanano foram calculadas utilizando os funcionais GGA-PBE e HSE06. Os valores obtidos das funções trabalho utilizando o funcional GGA-PBE são de $\Phi_{SiH} = 3,37$ eV e de $\Phi_{GeH} = 2,26$ eV. Para o funcional HSE06, os valores são de $\Phi_{SiH} = 3,57$ eV e de $\Phi_{GeH} = 2,34$ eV. A análise das proprieda-

des óticas mostraram que o germanano é superior ao silicano para aplicações utilizando a luz solar devido ao fato de que o germanano apresenta um espectro de absorção ótica na região da luz visível e um *gap* de energia direto no ponto Γ .

Realizamos também um estudo teórico da funcionalização química do silicano e do germanano considerando que um átomo de H é substituído por um átomo de N, P, S, Li, Na, K, Mg e Ca. As propriedades estruturais não resultaram em qualquer distorção significativa na geometria do silicano e do germanano sendo que apenas as distâncias Si-X e Ge-X (X = N, P, S, Li, Na, K, Mg e Ca) foram modificadas. Para analisarmos a estabilidade da funcionalização química calculamos as energias de ligação e os resultados mostraram que os elementos não metálicos (N, P e S) apresentam maior estabilidade (maiores valores de energias de ligação) quando adsorvidos no silicano e no germanano em comparação com os metais alcalinos (Li, Na e K) e com os metais alcalinos terrosos (Mg e Ca). Além disso, para os metais alcalinos funcionalizando o silicano, nossos resultados mostraram que os valores das energias de ligação são maiores no silicano em comparação com o siliceno indicando que os átomos de Li, Na e K serão mais facilmente adsorvidos na superfície do silicano do que na superfície do siliceno.

A análise das propriedades eletrônicas da funcionalização química do silicano e do germanano foi investigada através das estruturas eletrônicas de bandas e das densidades de estados totais e projetadas utilizando os funcionais GGA-PBE e HSE06.

Os resultados mostraram que a funcionalização química modifica as propriedades eletrônicas do silicano e do germanano em comparação com os sistemas na forma pristina. Para os elementos não metálicos, N e P, e os metais alcalinos terrosos, Mg e Ca, as estruturas eletrônicas de bandas apresentam níveis de defeitos nos *gap* de energias, fazendo com que os valores dos *gap* de energias diminuam (diferença entre o último estado ocupado e o primeiro estado vazio). Para os metais alcalinos, Li, Na e K, as estruturas eletrônicas de bandas não apresentam mudanças significativas em comparação com os sistemas na forma pristina. Quando o silicano e o germanano são funcionalizados com o átomo de S, ocorrem modificações profundas nas propriedades eletrônicas, ou seja, as estruturas eletrônicas de bandas apresentam propriedades de meio metal. A utilização

do funcional HSE06 faz com que os valores dos *gap* de energias dos sistemas funcionalizados aumentam em comparação com o funcional GGA-PBE. Porém, para os sistemas GeH:Mg, SiH:Ca e GeH:Ca, os valores dos *gap* de energias são menores do que o valor necessário de 1,23 eV para um semicondutor ser usado como fotocatalisador no processo de quebra da molécula da água. Esse valor de *gap* de energia é devido ao fato de que os potenciais de redução e de oxidação da água possuem uma separação em energia de 1,23 eV. Isso faz com que estes sistemas sejam menos viáveis para a utilização como fotocatalisadores.

Os valores das funções trabalho dos sistemas funcionalizados foram obtidos utilizando os funcionais GGA-PBE e HSE06. Os resultados utilizando o funcional GGA-PBE mostraram que os valores das funções trabalho são maiores nos sistemas funcionalizados em relação aos sistemas na forma pristina, exceto para o caso do sistema SiH:Ca. Além disso, os valores são similares no silicano e no germanano. Os maiores valores das funções trabalho são para os sistemas SiH:S e GeH:S. Estes sistemas apresentam propriedades de meio metal e são os mais estáveis (maiores valores de energias de ligação). Para os metais alcalinos e os metais alcalinos terrosos adsorvidos no lugar de um átomo de H, os valores das funções trabalho diminuem com o aumento do raio atômico destes metais. Os resultados dos valores das funções trabalho utilizando o funcional HSE06 apresentam, no geral, a mesma tendência observada no funcional GGA-PBE. Os valores das funções trabalho são maiores no funcional HSE06 do que no funcional GGA-PBE, exceto para os sistemas SiH:S e GeH:S. Os gráficos dos valores das funções trabalho em relação as energias de ligação mostraram que em geral, os valores das funções trabalho aumentam com os valores das energias de ligação.

As propriedades óticas dos sistemas funcionalizados foram analisadas através dos gráficos das absorções óticas considerando o coeficiente de absorção ótica perpendicular ao eixo z (α_{\perp}) ou paralelo ao eixo z (α_{\parallel}), sendo z o eixo perpendicular ao plano do silicano e do germanano. Os gráficos das absorções óticas dos sistemas funcionalizados no germanano apresentam resultados mais interessantes do que no silicano para aplicações na fotocatalise utilizando a energia solar. Porém, para todos os sistemas funcionalizados,

o coeficiente de absorção α_{\perp} é dominante em regiões de baixas energias enquanto que o coeficiente de absorção α_{\parallel} é dominante em regiões de mais altas energias.

A análise das propriedades de fotocatalise utilizando os potenciais de redução e de oxidação da água mostraram que o silicano e o germanano na forma pristina são somente bons para a reação de redução da água. No silicano, os sistemas funcionalizados também são bons candidatos somente para a reação de redução da água, similar ao caso do sistema pristina. No germanano, os resultados dos sistemas funcionalizados são similares ao silicano, mas os sistemas GeH:Mg e GeH:Ca não apresentam um valor de *gap* de energia maior do que 1,23 eV, necessário para a fotocatalise.

Quando as moléculas de H₂ e de O₂ são adsorvidas no topo dos átomos que funcionalizaram o silicano e o germanano, as menores distâncias X-H₂ (distância entre o átomo X e a molécula de H₂) e os menores valores de energias de adsorção são para as moléculas de H₂ adsorvidas no topo dos átomos de Li, Na e K. Para os sistemas SiH:Li+H₂ e GeH:Li+H₂, os valores das energias de adsorção estão no intervalo entre -0,20 eV e -0,40 eV que corresponde ao intervalo necessário para uma aplicação efetiva em armazenagem de hidrogênio. Para as moléculas de O₂, os maiores valores de energias de adsorção são obtidas para as moléculas adsorvidas no topo dos metais alcalinos terrosos (Mg e Ca). Para ambas as moléculas, os menores valores de energias de adsorção são observados para os elementos não metálicos.

Além de considerarmos a funcionalização química do silicano e do germanano através da substituição de um átomo de H por um átomo de N, P, S, Li, Na, K, Mg e Ca, consideramos a dopagem com átomos de boro e de nitrogênio. A dopagem foi realizada considerando a substituição de uma unidade SiH (GeH) ou um átomo de Si (Ge) por um átomo de B ou de N no silicano (germanano). Além disso, consideramos a adsorção de átomos de H nos átomos de B ou de N. Para os dois casos (dopagem com átomos de boro e com átomos de nitrogênio), temos que os valores das energias de formação no silicano e no germanano são menores em comparação com o grafano.

Para a dopagem com boro, temos que quando um átomo de B substitui uma unidade SiH (GeH), os sistemas B_{SiH} e B_{GeH} apresentam propriedades semicondutoras

com um nível de defeito introduzido no *gap* de energia. A adsorção de um átomo de H no átomo de B forma a ligação B-H e faz com que os valores de energias de formação diminuam em comparação com os sistemas B_{SiH} e B_{GeH} e neste caso, o siliceno e o germaneno apresentam propriedades metálicas. Contudo, em um sistema mais realístico, ou seja, com uma densidade baixa de átomos de B, os sistemas B_{Si} e B_{Ge} serão semicondutores do tipo-*p*. Quando um segundo átomo de H é adsorvido no átomo de B, os sistemas apresentam os menores valores de energias de formação e observa-se a formação de duas configurações otimizadas com energias muito próximas. As propriedades eletrônicas de ambas as configurações são similares, sendo que os sistemas são semicondutores com *gap* de energias diretos no ponto Γ .

Para a dopagem com nitrogênio, temos que quando um átomo de N substitui uma unidade SiH (GeH), os sistemas N_{SiH} e N_{GeH} apresentam propriedades semicondutoras com *gap* de energias diretos no ponto Γ . O sistema N_{SiH} apresenta maior estabilidade em comparação com o sistema N_{GeH} , o que está de acordo com a grande estabilidade do cristal de Si_3N_4 em comparação com o cristal de Ge_3N_4 . A adsorção de um átomo de H no átomo de N faz com que os valores das energias de formação diminuam no germaneno e aumentem no siliceno e os sistemas apresentam propriedades metálicas. Quando um segundo átomo de H é adsorvido no átomo de N, a mesma tendência nas energias de formação é observada. No entanto, os sistemas apresentam propriedades semicondutoras com níveis de defeitos nos *gaps* de energias devido as ligações pendentes. Se átomos de H são adsorvidos nos átomos de Si (Ge) com ligações pendentes, os sistemas $N_{Si}+3H$ e $N_{Ge}+3H$ são estabilizados com valores de energias de formação negativos.

Resumindo, nosso estudo indica que o siliceno e o germaneno hidrogenados possuem propriedades físicas e químicas que fazem com que estes materiais possuam grandes potenciais para serem utilizados em dispositivos, como por exemplo, na fotocatalise e na nanoeletrônica. Além disso, a funcionalização pode aumentar a aplicabilidade destes novos semicondutores bidimensionais (2D).

Apêndice A – Aproximação de Born-Oppenheimer

A aproximação de Born-Oppenheimer (BORN; OPPENHEIMER, 1927) é a primeira aproximação fundamental utilizada em qualquer aplicação da mecânica quântica a moléculas e sólidos.

A hipótese básica dessa aproximação está fundamentada na desigualdade entre as massas dos elétrons e dos núcleos. A massa dos núcleos é muito maior que a massa dos elétrons e portanto, os elétrons se movem com uma velocidade muito maior que a dos núcleos. Assim, podemos supor que em cada instante do movimento nuclear, os elétrons estarão sempre em seu estado de mais baixa energia se adequando instantaneamente às novas configurações assumidas pelos núcleos em seu movimento. Para os elétrons, tudo se passa como se os núcleos estivessem em posições fixas. Dessa maneira, assume-se que o movimento dos dois subsistemas (elétrons e núcleos) é desacoplado, onde os elétrons se movem em um campo de núcleos fixos.

Outra hipótese para utilizar essa aproximação é que as escalas de energias dos núcleos e dos elétrons são muito diferentes. Em geral, as energias rotacionais e vibracionais dos núcleos são muitos menores (dadas em valores de poucos meV) em comparação com as energias eletrônicas (dadas em eV). Logo, os núcleos não interferem nas transições eletrônicas e o movimento dos elétrons e dos núcleos é desacoplado.

Nessa aproximação, podemos escrever a função de onda espacial $\Psi(\vec{r}, \vec{R})$ como um produto de uma função das coordenadas eletrônicas $\psi(\vec{r}, \vec{R})$ e de uma função das coordenadas nucleares $\Omega(\vec{R})$,

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \psi(\vec{r}, \vec{R})\Omega(\vec{R}). \quad (\text{A.1})$$

Assim, a equação de Schrödinger com a expressão A.1 para a função de onda $\Psi(\vec{r}, \vec{R})$ é dada por

$$\hat{H}\psi(\vec{r}, \vec{R})\Omega(\vec{R}) = E\psi(\vec{r}, \vec{R})\Omega(\vec{R}). \quad (\text{A.2})$$

Logo, o Hamiltoniano total, \hat{H} é escrito como a soma de um Hamiltoniano eletrônico, \hat{H}_e , e de um Hamiltoniano nuclear, \hat{H}_N , ou seja:

$$\hat{H} = \hat{H}_e + \hat{H}_N. \quad (\text{A.3})$$

Com isso, a equação A.2 é separada em duas equações independentes:

$$\hat{H}_e \psi(\vec{r}, \vec{R}) = E_e \psi(\vec{r}, \vec{R}) \quad (\text{A.4})$$

$$\hat{H}_N \Omega(\vec{R}) = E_N \Omega(\vec{R}), \quad (\text{A.5})$$

onde E_e são as autoenergias eletrônicas e E_N são as autoenergias nucleares.

A imposição da expressão A.1 possui como consequência a separação da equação de Schrödinger em uma equação eletrônica (A.4) e uma equação para o movimento nuclear (A.5). Logo, a descrição dos movimentos nucleares e eletrônicos é feita separadamente. Com isso, resolve-se o problema eletrônico e determina-se a função de onda eletrônica, $\psi(\vec{r}, \vec{R})$, e a energia eletrônica, E_e , tendo as posições nucleares fixas numa configuração de equilíbrio e sendo parâmetros da função de onda eletrônica, $\psi(\vec{r}, \vec{R})$. O problema nuclear pode a princípio ser resolvido de maneira clássica.

Considerando a expressão para o Hamiltoniano dada por:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_{e-N} + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{N-N}, \quad (\text{A.6})$$

vamos obter a expressão para o Hamiltoniano eletrônico, \hat{H}_e . Para o problema eletrônico, temos que o termo de energia cinética dos núcleos é desprezado ($\hat{T}_N = 0$) e o termo referente a interação núcleo-núcleo é constante ($\hat{V}_{N-N} = \text{constante}$). Assim, o Hamiltoniano em A.6 é dado por

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{e-N} + \hat{V}_{e-e}, \quad (\text{A.7})$$

onde H_e é o Hamiltoniano eletrônico.

Como os núcleos são considerados fixos, podemos assumir que o termo \hat{V}_{e-N} é

um potencial externo fixo atuando nos elétrons devido aos núcleos, ou seja, definimos \hat{V}_{e-N} como \hat{V}_{ext} . Assim, o Hamiltoniano eletrônico é dado por:

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{ext} + \hat{V}_{e-e}. \quad (\text{A.8})$$

Substituindo esse Hamiltoniano eletrônico, \hat{H}_e , na expressão A.4, temos

$$[\hat{T}_e + \hat{V}_{ext} + \hat{V}_{e-e}]\psi(\vec{r}, \vec{R}) = E_e\psi(\vec{r}, \vec{R}), \quad (\text{A.9})$$

que é a equação de Schrödinger para o problema eletrônico com a função de onda, $\psi(\vec{r}, \vec{R})$, tendo \vec{R} como parâmetro. O termo referente a energia potencial de interação elétron-elétron, \hat{V}_{e-e} , engloba a energia clássica de interação eletrostática (conhecida como termo de Hartree) e os efeitos de troca e correlação. Os efeitos de correlação também estão presentes na energia cinética dos elétrons, \hat{T}_{e-e} .

Apêndice B – Demonstração dos teoremas de Hohenberg e Kohn

O primeiro teorema de Hohenberg e Kohn afirma que:

Teorema I. A densidade como variável básica: *A densidade eletrônica do estado fundamental $\rho_o(\vec{r})$ é uma função unívoca do potencial externo $V_{ext}(\vec{r})$, a menos de uma constante aditiva.*

Este teorema pode ser provado por redução ao absurdo (*reductio ad absurdum*), onde a energia mínima do estado fundamental do sistema é considerada não degenerada. Considera-se que existam dois potenciais externos diferentes, $V_{ext}(\vec{r})$ e $V'_{ext}(\vec{r})$, que levam a mesma densidade para o estado fundamental $\rho_o(\vec{r})$. Estes dois potenciais diferentes definem dois Hamiltonianos diferentes, \hat{H} e \hat{H}' , que fornecem funções de onda do estado fundamental, ψ e ψ' , e energias do estado fundamental, E_o e E'_o , respectivamente. Assim, temos que:

$$\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = E_o \quad (\text{B.1})$$

$$\langle \psi' | \hat{H}' | \psi' \rangle = E'_o. \quad (\text{B.2})$$

Como ψ' não é o estado fundamental de \hat{H} , temos que:

$$\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = E_o < (\langle \psi' | \hat{H} | \psi' \rangle) \quad (\text{B.3})$$

Escrevendo $H = H - H' + H' = H' + (H - H')$ em B.3, temos:

$$\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = E_o < \langle \psi' | \hat{H}' + (\hat{H} - \hat{H}') | \psi' \rangle \quad (\text{B.4})$$

$$E_o < \langle \psi' | \hat{H}' | \psi' \rangle + \langle \psi' | \hat{H} - \hat{H}' | \psi' \rangle \quad (\text{B.5})$$

$$E_o < E'_o + (\langle \psi' | \hat{V}_{ext} - \hat{V}'_{ext} | \psi' \rangle). \quad (\text{B.6})$$

De maneira análoga, temos

$$\langle \psi' | \hat{H}' | \psi' \rangle = E'_o < (\langle \psi | \hat{H}' | \psi \rangle) \quad (\text{B.7})$$

$$E'_o < \langle \psi | \hat{H} + (\hat{H}' - \hat{H}) | \psi \rangle \quad (\text{B.8})$$

$$E'_o < (\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{H}' - \hat{H} | \psi \rangle) \quad (\text{B.9})$$

$$E'_o < E_o + (\langle \psi | \hat{V}'_{ext} - \hat{V}_{ext} | \psi \rangle). \quad (\text{B.10})$$

A densidade de partículas é dada por:

$$\rho_o(\vec{r}) = N \int \dots \int \psi^*(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) \psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_n = \langle \psi | \sum_{i=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) | \psi \rangle. \quad (\text{B.11})$$

Assim, podemos escrever:

$$\langle \psi | \hat{V}_{ext} | \psi \rangle = \sum_{i=1}^N \int \dots \int \psi^*(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) v_{ext}(\vec{r}_i) \psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_n \quad (\text{B.12})$$

$$= \int \rho_o(\vec{r}) v_{ext}(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (\text{B.13})$$

Logo, como assumimos que \hat{V}_{ext} e \hat{V}'_{ext} levam a mesma densidade $\rho_o(\vec{r})$, as equações B.3 e B.10 podem ser escritas na forma:

$$E_o < E'_o + \int \rho_o(\vec{r}) [v_{ext}(\vec{r}) - v'_{ext}(\vec{r})] d\vec{r} \quad (\text{B.14})$$

$$E'_o < E_o + \int \rho_o(\vec{r}) [v'_{ext}(\vec{r}) - v_{ext}(\vec{r})] d\vec{r}. \quad (\text{B.15})$$

Somando as equações B.14 e B.15, temos que:

$$(E_o + E'_o) < (E_o + E'_o), \quad (\text{B.16})$$

que é uma contradição. Logo, dois potenciais $V_{ext}(\vec{r})$ e $V'_{ext}(\vec{r})$ diferentes, não podem levar à mesma densidade eletrônica $\rho_o(\vec{r})$ para o estado fundamental.

O segundo teorema de Hohenberg e Kohn afirma que:

Teorema II. O princípio variacional: A energia do estado fundamental $E_o[\rho_o]$ obedece a um princípio variacional e é mínima para a densidade eletrônica $\rho_o(\vec{r})$ correta.

Utilizando o primeiro teorema de Hohenberg e Kohn, a energia pode ser escrita como:

$$E[\rho] = F_{HK}[\rho] + \langle \psi | \hat{V}_{ext} | \psi \rangle, \quad (\text{B.17})$$

onde $F_{HK}[\rho]$ é um funcional universal conhecido como funcional de Hohenberg e Kohn.

De maneira análoga, temos para o estado fundamental,

$$E[\rho_o] = F_{HK}[\rho_o] + \langle \psi_o | \hat{V}_{ext} | \psi_o \rangle, \quad (\text{B.18})$$

onde, consideramos que ψ_o é a função de onda do estado fundamental.

O segundo teorema de Hohenberg e Kohn mostra que se tivermos duas densidades eletrônicas, ρ_o e ρ , as quais determinam as funções de onda, ψ_o e ψ , temos que a energia do estado fundamental atingirá seu valor mínimo apenas para a verdadeira densidade eletrônica do estado fundamental, ou seja, se ρ_o for a densidade do estado fundamental, temos

$$E[\psi_o] < E[\psi], \quad (\text{B.19})$$

$$(\langle \psi_o | \hat{T} + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{ext} | \psi_o \rangle) < (\langle \psi | \hat{T} + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{ext} | \psi \rangle), \quad (\text{B.20})$$

$$F_{HK}[\rho_o] + (\langle \psi_o | \hat{V}_{ext} | \psi_o \rangle) < F_{HK}[\rho] + (\langle \psi | \hat{V}_{ext} | \psi \rangle), \quad (\text{B.21})$$

$$E[\rho_o] < E[\rho]. \quad (\text{B.22})$$

Apêndice C – Densidades de estados totais com o funcional HSE06

Neste apêndice, apresentaremos os resultados das densidades de estados totais (DOS) dos sistemas funcionalizados com N, P, S, Li, Na, K, Mg e Ca utilizando o funcional híbrido HSE06. De um modo geral, a utilização do funcional HSE06 aumenta os valores dos *gap* de energias pois modifica (corrige) os níveis vazios, ou seja, os níveis da banda de condução.

Nas figuras C.1, C.2 e C.3 apresentamos as densidades de estados totais (spin *up* e spin *down*) dos sistemas funcionalizados.

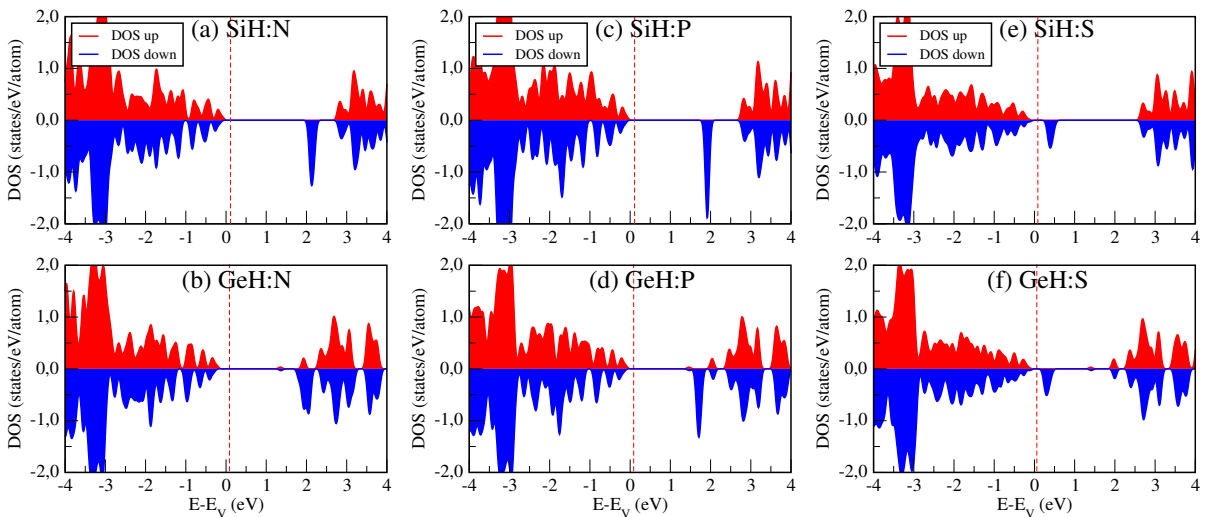


Figura C.1 – Densidades de estados totais para os sistemas (a) SiH:N, (b) GeH:N, (c) SiH:P, (d) GeH:P, (e) SiH:S e (f) GeH:S utilizando o funcional HSE06. A linha tracejada em vermelho representa o nível de Fermi.

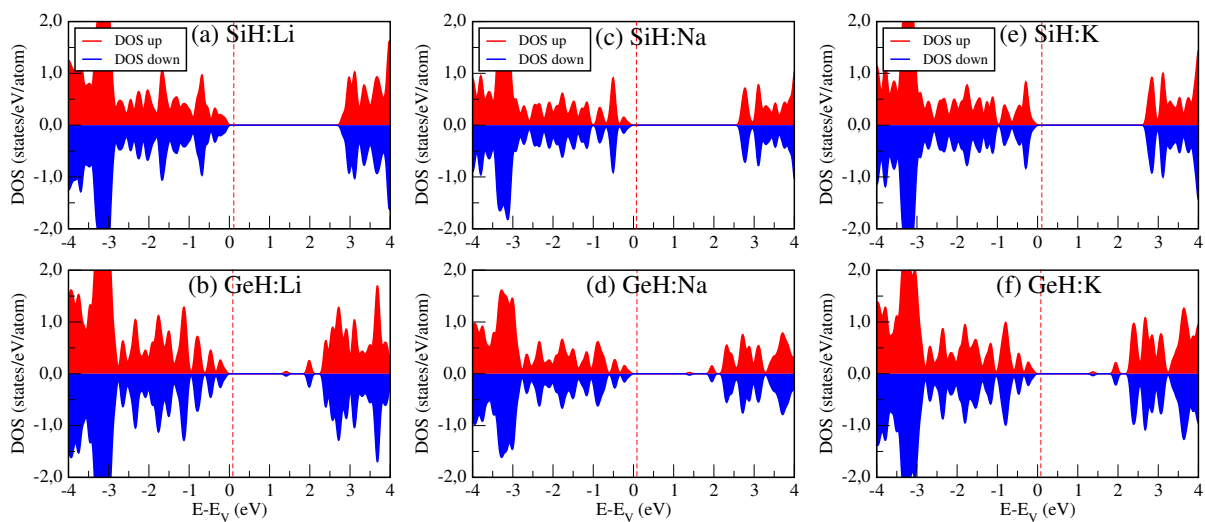


Figura C.2 – Densidades de estados totais para os sistemas (a) SiH:Li, (b) GeH:Li, (c) SiH:Na, (d) GeH:Na, (e) SiH:K e (f) GeH:K utilizando o funcional HSE06. A linha tracejada em vermelho representa o nível de Fermi.

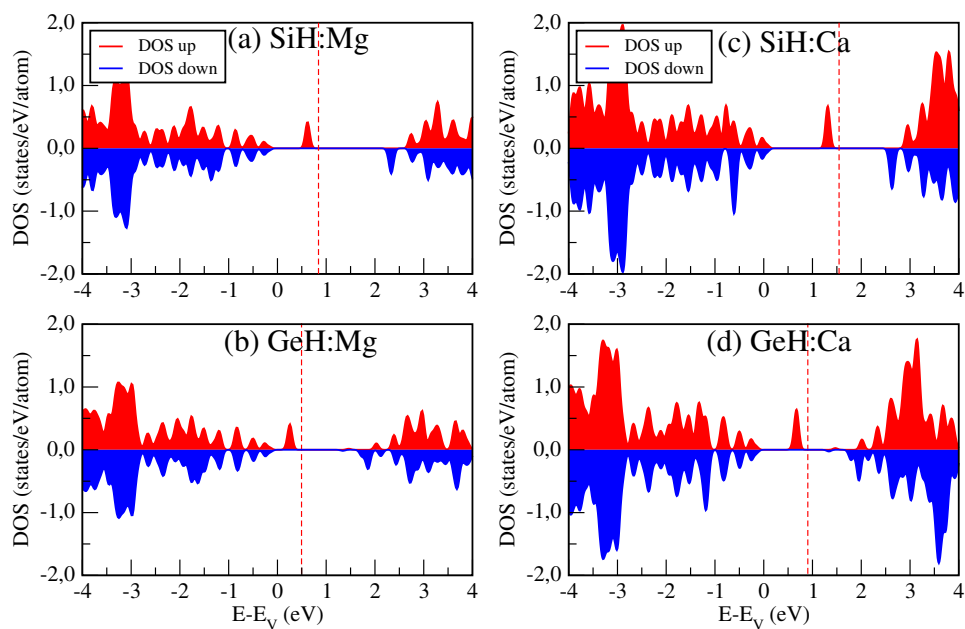


Figura C.3 – Densidades de estados totais para os sistemas (a) SiH:Mg, (b) GeH:Mg, (c) SiH:Ca e (d) GeH:Ca utilizando o funcional HSE06. A linha tracejada em vermelho representa o nível de Fermi.

Apêndice D – Trabalhos publicados durante o Doutorado

RUPP, C. J.; ROSSATO, J.; BAIERLE, R. J. First-principles study of oxidized BC₂N nanotubes. *International Journal of Quantum Chemistry*, v. 112, p. 3312 - 3319, 2012.

UMRAO, S.; ABRAHAM, S.; THEIL, F.; PANDEY, S.; CIOBOTA, V.; SHUKLA, P. K.; RUPP, C. J.; CHAKRABORTY, S.; AHUJA, R.; POPP, J.; DIETZEK, B.; SRIVASTAVA, A. A possible mechanism for the emergence of an additional band gap due to a Ti–O–C bond in the TiO₂–graphene hybrid system for enhanced photodegradation of methylene blue under visible light. *RSC Advances*, v. 4, p. 59890 - 59901, 2014.

RUPP, C. J.; CHAKRABORTY S.; AHUJA, R.; BAIERLE, R. J. The effect of impurities in ultra-thin hydrogenated silicene and germanene: a first principles study. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 17, p. 22210 - 22216, 2015.

RUPP, C. J.; CHAKRABORTY S.; ANVERSA, J.; BAIERLE, R. J.; AHUJA, R. Rationalizing Hydrogen and Oxygen Evolution Reaction Activity of Two-dimensional Hydrogenated Silicene and Germanene. Submetido na revista *ACS Applied Materials & Interfaces*.

RUPP, C. J.; BAIERLE, R. J. Fe adsorption on Silicene and Germanene. A first principles study. Em preparação.

BEVILACQUA, A. C.; RUPP, C. J.; BAIERLE, R. J. First principles study on defectives BN nanotubes for water splitting and hydrogen storage. Submetido na revista *International Journal of Hydrogen Energy*.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALLA, G.; DELERUE, C.; LANNOO, M. Nature of luminescent surfaces states of semiconductor nanocrystallites. *Physical Review Letters*, v. 76, n. 16, p. 2961 – 2964, 1996.

ANTIPINA, L. Y. et al. High hydrogen-adsorption-rate material based on graphene decorated with alkali metals. *Physical Review B*, v. 86, n. 085435, p. 085435–1 – 085435–7, 2012.

ANVERSA, J. *Cálculos de Primeiros Princípios em Isolantes Topológicos: HgTe/CdTe*. 130 f. Tese (Doutorado em Física) — Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2014.

ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. *Solid State Physics*. United States of America: Brooks/Cole, 1976. 600 p.

AUFROY, B. et al. Graphene-like silicon nanoribbons on Ag(110): A possible formation of silicene. *Applied Physics Letters*, v. 96, n. 18, p. 183102–1 – 183102–3, 2010.

AVOURIS, P. Graphene: Electronic and photonic properties and devices. *Nano Letters*, v. 10, p. 4285 – 4294, 2010.

BAIERLE, R. J. et al. Optical emission from small Si particles. *Solid State Communications*, v. 102, n. 7, p. 545–549, 1997.

BECKE, A. D. A new mixing of Hartree-Fock and local density-functional theories. *The Journal of Chemical Physics*, v. 98, n. 5648, p. 1372–1377, 1993.

BERGER, C. et al. Ultrathin epitaxial graphite: 2D electron gas properties and a route toward graphene-based nanoelectronics. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 108, p. 19912–19916, 2004.

BIANCO, E. et al. Stability and exfoliation of germanane: A germanium graphene analogue. *ACS Nano*, v. 7, n. 5, p. 4414 – 4421, 2013.

BIERNAT, K.; MALINOWSKI, A.; GNAT, M. *Biofuels - Economy, Environment and Sustainability*. [S.l.: s.n.], 2013.

BLÖCHL, P. E. Projector augmented-wave method. *Physical Review B*, v. 50, p. 17953–17979, 1994.

BORN, M.; OPPENHEIMER, R. On the Quantum Theory of Molecules. *Annalen der Physik Leipzig*, v. 84, p. 457–484, 1927.

BURKE, K. Perspective on density functional theory. *The Journal of Chemical Physics*, v. 136, n. 150901, p. 150901–1 – 150901–9, 2012.

CAHANGIROV, S. et al. Two- and one-dimensional honeycomb structures of silicon and germanium. *Physical Review Letters*, v. 102, p. 236804, 2009.

CEPERLEY, D. M.; ALDER, B. J. Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Physical Review Letters*, v. 45, n. 7, p. 566–569, 1980.

CHAN, K. T.; NEATON, J. B.; COHEN, M. L. First-principles study of metal adatom adsorption on graphene. *Physical Review B*, v. 77, n. 235430, p. 235430–1 – 235430–12, 2008.

CHOPRA, N. G. et al. Boron nitride nanotubes. *Science*, v. 269, n. 5226, p. 966 – 967, 1995.

DAI, J.; YUAN, J.; GIANNOZZI, P. Gas adsorption on graphene doped with B, N, Al, and S: A theoretical study. *Applied Physics Letters*, v. 95, n. 232105, p. 232105–1 – 232105–3, 2009.

DING, Y.; WANG, Y. Electronic structures of silicene fluoride and hydride. *Applied Physics Letters*, v. 100, n. 8, p. 083102–1 – 083102–4, 2012.

DÁVILA, M. E. et al. Germanene: a novel two-dimensional germanium allotrope akin to graphene and silicene. *New Journal of Physics*, v. 16, n. 095002, p. 1 – 10, 2014.

EISBERG, R.; RESNICK, R. *Física Quântica: átomos, moléculas, sólidos, núcleos e partículas*. Rio de Janeiro: Editora Campus, 1979. 928 p.

ELIAS, D. C. et al. Control of graphene's properties by reversible hydrogenation: Evidence for graphane. *Science*, v. 323, n. 5914, p. 610–613, 2009.

FERMI, E. A statistical method for the determination of some properties of atoms. *Z. Physics.*, v. 48, p. 73–79, 1928.

FLEURENCE, A. et al. Experimental evidence for epitaxial silicene on diboride thin films. *Physical Review Letters*, v. 108, n. 245501, p. 245501–1 – 245501–5, 2012.

FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature*, v. 238, p. 37 – 38, 1972.

GAJDŮ, M. et al. Linear optical properties in the projector-augmented wave methodology. *Physical Review B*, v. 73, p. 045112, 2006.

GARCIA, J. C. et al. Group IV graphene- and graphane-like nanosheets. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 115, n. 13242, p. 13242 – 13246, 2011.

GRÄTZEL, M. Photoelectrochemical cells. *Nature*, v. 414, p. 338 – 344, 2001.

GUZMÁN-VERRI, G. G.; VOON, L. C. L. Y. Electronic structure of silicon-based nanostructures. *Physical Review B*, v. 76, p. 075131, 2007.

GÜREL, H. H.; ÖZÇELİK, V. O.; CIRACI, S. Effects of charging and perpendicular electric field on the properties of silicene and germanene. *Journal of Physicas: Condensed Matter*, v. 25, n. 305007, p. 1 – 6, 2013.

HAAS, P.; TRAN, F.; BLAHA, P. Calculation of the lattice constant of solids with semilocal functionals. *Physical Review B*, v. 79, n. 085104, p. 085104–1 – 085104–10, 2009.

HAMANN, D. R.; SCHLÜTER, M.; CHIANG, G. Norm-conserving pseudopotentials. *Physical Review Letters*, v. 43, n. 20, p. 1494–1497, 1979.

HARRISON, W. A. *Electronic structure and the properties of solids*. United States of America: Dover publications, 1930. 587 p.

HARTREE, D. R. The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. I. Theory and methods. *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, v. 24, p. 89–110, 1928.

HEYD, J.; SCUSERIA, G. E.; ERNZERHOF, M. Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential. *The Journal of Chemical Physics*, v. 118, n. 18, p. 8207–8215, 2003.

HEYD, J.; SCUSERIA, G. E.; ERNZERHOF, M. Erratum: Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential. *The Journal of Chemical Physics*, v. 124, n. 219906, p. 219906–1 – 219906–1, 2006.

HINUMA, Y. et al. Band alignment of semiconductors from density-functional theory and many-body perturbation theory. *Physical Review B*, v. 90, n. 155405, p. 155405–1 – 155405–16, 2014.

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

HOUSSA, M. et al. Can silicon behave like graphene? A first-principles study. *Applied Physics Letters*, v. 97, n. 112106, p. 112106–1 – 112106–3, 2010.

HOUSSA, M. et al. Electronic properties of hydrogenated silicene and germanene. *Applied Physics Letters*, v. 98, n. 22, p. 223107–1 – 223107–3, 2011.

HU, J. et al. Hybrid functional studies on the optical and electronic properties of graphane and silicane. *Solid State Communications*, v. 209, p. 59 – 65, 2015.

HU, J. Q. et al. Hybrid functional studies on the optical and electronic properties of graphane and silicane. *Solid State Communications*, v. 209, n. 59, p. 59 – 65, 2015.

HU, L.; ZHAO, J.; YANG, J. First principles study of fluorine substitution on two-dimensional germanene. *Journal of Physicas: Condensend Matter*, v. 26, n. 335302, p. 1 – 7, 2014.

HUMMER, K.; HARL, J.; KRESSE, G. Heyd-Scuseria-Ernzerhof hybrid functional for calculating the lattice dynamics of semiconductors. *Physical Review B*, v. 80, n. 115205, p. 115205–1 – 115205–12, 2009.

HUSSAIN, T. et al. Functionalization of hydrogenated silicene with alkali and alkaline earth metals for efficient hydrogen storage. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 15, p. 18900–18905, 2013.

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

KOHANOFF, J. *Electronic Structure Calculations for Solids and Molecules: Theory and Computational Methods*. Cambridge: Cambridge University Press, 2006. 370 p.

KOHN, W. Nobel lecture: Electronic structure of matter-wave functions and density functionals. *Reviews of Modern Physics*, v. 71, n. 5, p. 1253–1266, 1999.

KOHN, W.; SHAM, J. L. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*, v. 140, n. 4A, p. A1133–A1138, 1965.

KOSYNKIN, D. V. et al. Longitudinal unzipping of carbon nanotubes to form graphene nanoribbons. *Nature*, v. 458, p. 872–876, 2009.

KRESSE, G.; FURTHMÜLLER, J. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. *Computational Materials Science*, v. 6, p. 15–50, 1996.

KRESSE, G.; FURTHMÜLLER, J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Physical Review B*, v. 54, p. 11169–11186, 1996.

KRESSE, G.; HAFNER, J. *Ab initio* molecular dynamics for liquid metals. *Physical Review B*, v. 47, p. 558 – 561, 1993.

KRESSE, G.; HAFNER, J. *Ab initio* molecular-dynamics simulation of the liquid-metal-amorphous-semiconductor transition in germanium. *Physical Review B*, v. 49, p. 14251–14269, 1994.

LALMI, B. et al. Epitaxial growth of a silicene sheet. *Applied Physics Letters*, v. 97, n. 22, p. 223109–1 – 223109–2, 2010.

LEBÈGUE, S.; ERIKSSON, O. Electronic structure of two-dimensional crystals from *ab initio* theory. *Physical Review B*, v. 79, n. 115409, p. 115409–1 – 115409–4, 2009.

LEE, C.; YANG, W.; PARR, R. G. Development of the colle-salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical Review B*, v. 37, n. 2, p. 785–789, 1988.

LEE, G.; CHO, K. Electronic structures of zigzag graphene nanoribbons with edge hydrogenation and oxidation. *Physical Review B*, v. 79, p. 165440–1 – 165440–12, 2009.

LI, L. et al. Buckled germanene formation on Pt(111). *Advanced Materials*, v. 26, p. 4820 – 4824, 2014.

LI, S. s. et al. Tunable electronic and magnetic properties in germanene by alkaline, alkaline-earth, group III and 3d transition metal atom adsorption. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 16, n. 15968, p. 15968 – 15978, 2014.

LI, X. et al. Controlled synthesis of germanium nanowires and nanotubes with variable morphologies and sizes. *Nano Letters*, v. 11, p. 1704 – 1709, 2011.

LI, Y. et al. Single-layer MoS₂ as an efficient photocatalys. *Catalysis Science & Technology*, v. 3, p. 2214 – 2220, 2013.

- LIAO, J. et al. Design of high-efficiency visible-light photocatalysis for water splitting: MoS₂/AlN(GaN) heterostructures. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 118, n. 17594, p. 17594 – 17599, 2014.
- LIN, X.; NI, J. Much stronger binding of metal adatoms to silicene than to graphene: a first-principles study. *Physical Review B*, v. 86, n. 075440, p. 075440–1 – 075440–9, 2012.
- LIN, Y.-M. et al. Operation of graphene transistors at gigahertz frequencies. *Nano Letters*, v. 9, n. 1, p. 422 – 426, 2009.
- LIU, C.-C.; FENG, W.; YAO, Y. Quantum Spin Hall effect in silicene and two-dimensional germanium. *Physical Review Letters*, v. 107, n. 076802, p. 076802–1 – 076802–4, 2011.
- LIU, H.; GAO, J.; ZHAO, J. Silicene on substrates: A way to preserve or tune its electronic properties. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 117, n. 20, p. 10353 – 10359, 2013.
- LIU, H.; LIU, Y.; ZHU, D. Chemical doping of graphene. *Journal of Materials Chemistry*, v. 21, p. 3335–3345, 2011.
- LIU, Z. et al. GeH: a novel material as a visible-light photocatalyst for hydrogen evolution driven. *Chemical Communications*, v. 50, n. 11046, p. 11046 – 11048, 2014.
- MADELUNG, O.; RÖSSLER, U.; SCHULZ, M. *Landolt-Börnstein Semiconductors*. New York: Springer Berlin Heidelberg, 2002. 418 p.
- MARSMAN, M. et al. Hybrid functionals applied to extended systems. *Journal of Physicas: Condensed Matter*, v. 20, n. 064201, p. 1 – 9, 2008.
- MENG, L. et al. Buckled silicene formation on Ir(111). *Nano Letters*, v. 13, n. 2, p. 685 – 690, 2013.
- MIRÓ, P.; AUDIFFRED, M.; HEINE, T. An atlas of two-dimensional materials. *Chemical Society Reviews*, v. 43, p. 6537 – 6554, 2014.
- MONKHORST, H. J.; PACK, J. D. Special points for Brillouin-zone integrations. *Physical Review B*, v. 13, n. 12, p. 5188–5192, 1976.
- NI, Z. et al. Tunable bandgap in silicene and germanene. *Nano Letters*, v. 12, p. 113 – 118, 2012.
- NIU, M.; CHENG, D.; CAO, D. SiH/TiO₂ and GeH/TiO₂ heterojunctions: Promising TiO₂-based photocatalysts under visible light. *Scientific Reports*, v. 4, n. 4810, p. 1 – 6, 2014.
- NOVOSELOV, K. S. et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, v. 306, n. 5696, p. 666–668, 2004.
- PAIER, J. et al. Screened hybrid density functionals applied to solids. *The Journal of Chemical Physics*, v. 124, n. 154709, p. 154709–1 – 154709–13, 2006.
- PENG, Q.; DE, S. Elastic limit of silicane. *Nanoscale*, v. 6, n. 12071, p. 12071 – 12079, 2014.

- PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, v. 77, n. 18, p. 3865–3868, 1996.
- PERDEW, J. P.; ERNZERHOF, M.; BURKE, K. Rationale for mixing exact exchange with density functional approximations. *The Journal of Chemical Physics*, v. 105, n. 22, p. 9982–9985, 1996.
- PERDEW, J. P.; WANG, Y. Accurate and simple analytic representation for the electron-gas correlation energy. *Physical Review B*, v. 45, n. 23, p. 13244–13249, 1992.
- PERDEW, J. P.; ZUNGER, A. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Physical Review B*, v. 23, n. 10, p. 5048–5079, 1981.
- PHAM-HUUUA, C. et al. The first preparation of silicon carbide nanotubes by shape memory synthesis and their catalytic potential. *Journal of Catalysis*, v. 200, p. 400 – 410, 2001.
- PI, X. et al. Density Functional Theory study on boron- and phosphorus-doped hydrogen-passivated silicene. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 17, n. 4146, p. 4146 – 4151, 2015.
- RESTREPO, O. D. et al. Tunable gaps and enhanced mobilities in strain-engineered silicene. *Journal of Applied Physics*, v. 115, n. 033711, p. 033711–1 – 033711–8, 2014.
- RIGO, V. A. *Estudo Teórico de Nanofitas de Grafeno dopadas com Ni e Mn*. 204 f. Tese (Doutorado em Física) — Universidade de Santa Maria, Santa Maria, 2010.
- RIGO, V. A. et al. Electronic, structural, and transport properties of Ni-doped graphene nanoribbons. *Physical Review B*, American Physical Society, v. 79, p. 075435, Feb 2009.
- RUBIO-PEREDA, P.; TAKEUCHI, N. Density functional theory study of the organic functionalization of hydrogenated silicene. *The Journal of Chemical Physics*, v. 138, n. 19, 2013.
- RUPP, C. J. et al. The effect of impurities in ultra-thin hydrogenated silicene and germanene: a first principles study. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 17, p. 22210 – 22216, 2015.
- SAHIN, H.; PEETERS, F. M. Adsorption of alkali, alkaline-earth, and 3d transition metal atoms on silicene. *Physical Review B*, v. 87, n. 085423, p. 085423–1 – 085423–9, 2013.
- SANTOS, C. L. dos. *Estudo de Primeiros Princípios em Nanofios de Arseneto de Índio e Fosfeto de Índio*. 191 f. Tese (Doutorado em Física) — Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2011.
- SEIDL, A. et al. Generalized Kohn-Sham schemes and the band-gap problem. *Physical Review B*, v. 53, n. 7, p. 3764 – 3774, 2009.
- SHA, J. et al. Silicon nanotubes. *Advanced Materials*, v. 14, p. 1219 – 1221, 2002.
- SIVEK, J. et al. Adsorption and absorption of boron, nitrogen, aluminum, and phosphorus on silicene: Stability and electronic and phonon properties. *Physical Review B*, v. 87, n. 085444, p. 085444–1 – 085444–8, 2013.

- SLUITER, M. H. F.; KAWAZOE, Y. Cluster expansion method for adsorption: Application to hydrogen chemisorption on graphene. *Physical Review B*, v. 68, p. 085410, 2003.
- SOLER, J. M. et al. The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 14, n. 11, p. 2745–2779, 2002.
- SON, Y.-W.; COHEN, M. L.; LOUIE, S. G. Energy gaps in graphene nanoribbons. *Physical Review Letters*, v. 97, n. 21, p. 216803–1 – 216803–4, 2006.
- THOMAS, L. The calculation of atomic fields. *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, v. 23, p. 542–548, 1926.
- TROULLIER, N.; MARTINS, J. L. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. *Physical Review B*, v. 43, n. 3, p. 1993–2006, 1991.
- US., D. *Fuel Cell Technologies Program Multi-Year Research, Development and Demonstration Plan, Section 3.3*. 2012.
- VANDERBILT, D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Physical Review B*, v. 41, n. 7892, p. 7892 – 7895, 1990.
- VIANNA, J. D. M.; FAZZIO, A.; CANUTO, S. *Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos: Simulação Computacional*. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2004. 401 p.
- VOGT, P. et al. Silicene: Compelling experimental evidence for graphenelike two-dimensional silicon. *Physical Review Letters*, v. 108, n. 155501, p. 155501–1 – 155501–5, 2012.
- VOON, L. C. L. Y. et al. Hydrogen compounds of group-IV nanosheets. *Applied Physics Letters*, v. 97, p. 163114–1 – 163114–3, 2010.
- WANG, J. et al. Hydrogen storage by metalized silicene and silicane. *Journal of Applied Physics*, v. 114, p. 124309–1 – 124309–5, 2013.
- WANG, Y. et al. Electronic structures of graphene sheets with foreign atom substitutions. *Applied Physics Letters*, v. 98, n. 163104, p. 163104–1 – 163104–3, 2011.
- WEHLING, T. O.; KATSNELSON, M. I.; LICHTENSTEIN, A. I. Impurities on graphene: Midgap states and migration barriers. *Physical Review B*, v. 80, p. 085428–1 – 085428–7, 2009.
- WEI, W. et al. Many-body effects in silicene, silicane, germanene and germanane. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 15, n. 8789, p. 8789 – 8794, 2013.
- WEN, X. D.; CAHILL, T. J.; HOFFMANN, R. Exploring group 14 structures: 1D to 2D to 3D. *Chemistry - A European Journal*, v. 16, p. 6555 – 6566, 2010.
- WU, Q. et al. Boundary and symmetry determined exciton distribution in two dimensional silicon nanosheets. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 118, n. 20070, 2014.
- XIA, W. et al. A first-principles study of gas adsorption on germanene. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 16, n. 22495, p. 22495 – 22498, 2014.

YANG, H.-C.; WANG, J.; LIU, Y. Metal-silicane: Stability and properties. *Journal of Applied Physics*, v. 116, n. 083501, p. 083501–1 – 083501–8, 2014.

YANG, Z. et al. Sulfur-Doped Graphene as an Efficient Metal-free Cathode Catalyst for Oxygen Reduction. *ACS Nano*, v. 6, n. 1, p. 205 – 211, 2012.

ZHANG, R. w. et al. Tunable electronic properties in the van der Waals heterostructure of germanene/germanane. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 17, p. 12194 – 12198, 2015.

ZHUANG, H. L.; HENNING, R. G. Computational search of single-layer transition-metal dichalcogenide photocatalysts. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 117, p. 20440 – 20445, 2013.