

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

Luiz Felipe Kremer

**ESTUDO TEÓRICO DE NANODOMÍNIOS DE GRAFENO E SILICENO
EM CARBETO DE SILÍCIO**

Santa Maria, RS
2018

Luiz Felipe Kremer

**ESTUDO TEÓRICO DE NANODOMÍNIOS DE GRAFENO E SILICENO EM
CARBETO DE SILÍCIO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Física**.

Orientador: Prof^o Dr. Rogério José Baierle

Santa Maria, RS
2018

Luiz Felipe Kremer

**ESTUDO TEÓRICO DE NANODOMÍNIOS DE GRAFENO E SILICENO EM
CARBETO DE SILÍCIO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Física**.

Aprovado em 20 de Fevereiro de 2018:

Rogério José Baierle, Dr. (UFSM)
(Presidente/Orientador)

Thiago Augusto de Lima Burgo, Dr. (UFSM)

Vagner Alexandre Rigo, Dr. (UTFPR)

Santa Maria, RS
2018

Kremer, Luiz Felipe
Estudo Teórico de Nanodomínios de grafeno e siliceno em
carbeto de silício / Luiz Felipe Kremer.- 2018.
73 p.; 30 cm

Orientador: Rogério José Baierle
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa
Maria, Centro de Ciências Naturais e Exatas, Programa de
Pós-Graduação em Física, RS, 2018

1. Carbeto de Silício 2. Estruturas Bidimensionais 3.
Teoria do Funcional da Densidade I. Baierle, Rogério
José II. Título.

Sistema de geração automática de ficha catalográfica da UFSM. Dados fornecidos pelo autor(a). Sob supervisão da Direção da Divisão de Processos Técnicos da Biblioteca Central. Bibliotecária responsável Paula Schoenfeldt Patta CRB 10/1728.

2018

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

E-mail: luizfelipekremer@outlook.com

Aos meus pais Adelar e Haidi

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais Adelar e Haidi por tudo;

Ao Professor Rogério José Baierle pela orientação e paciência durante o desenvolvimento do trabalho;

Aos Professores Thiago Augusto de Lime Burgo e Vagner Alexandre Rigo pelo tempo cedido para a avaliação deste trabalho;

A todos os Professores que tive a oportunidade de ouvir, seja em sala de aula ou fora dela;

Aos amigos do Laboratório de Estrutura Eletrônica dos Materiais e do Curso de Física pela amizade e pelas ajudas;

Por fim a todos que contribuíram, direta ou indiretamente, na minha formação;

Muito obrigado.

*Wir müssen wissen.
Wir werden wissen.
(David Hilbert)*

RESUMO

ESTUDO TEÓRICO DE NANODOMÍNIOS DE GRAFENO E SILICENO EM CARBETO DE SILÍCIO

AUTOR: Luiz Felipe Kremer

ORIENTADOR: Rogério José Baierle

Neste trabalho foram estudadas as propriedades estruturais, ópticas e eletrônicas de monocamadas de carbeto de silício hexagonal (h-SiC) tanto na sua forma pristina como na presença de defeitos (nanodomínios de grafeno (h-SiC-C) e siliceno(h-SiC-Si)). As propriedades físicas destas nanoestruturas foram obtidas utilizando o formalismo da teoria do funcional da densidade, que é implementada no código computacional SIESTA, sendo o termo de energia de troca-correlação descrito pelo GGA-PBE. Para modelar a interação entre os elétrons de valência e o carvão iônico foram utilizados pseudopotenciais de norma conservada de acordo com a descrição de Troullier-Martins. Utilizando o procedimento de Monkhorst-Pack a integração na primeira zona de Brillouin foi realizada utilizando pontos especiais gerados por uma malha $4 \times 4 \times 1$. As forças foram minimizadas até que atingissem valores menores que $0,05 \text{ eV}/\text{Å}$ isto é realizado utilizando o teorema de Hellman-Feynmann. Os resultados mostram que todas as estruturas são metaestáveis quando comparadas com as fases *bulk* e possuem caráter semicondutor. É observado que na presença dos nanodomínios novos níveis eletrônicos são introduzidos de modo que o *gap* diminua. O surgimento destes níveis se deve as ligações C-C (para a h-SiC-C) e Si-Si (para a h-SiC-Si), como pode ser observado pela densidade de estados projetada em diferentes átomos da supercélula. As isosuperfícies de densidade de carga mostram que para a h-SiC-C tem-se, no nanodomínio, um caráter ligante para o topo da banda de valência (VBM) e anti-ligante para o fundo da banda de condução (CBM). Para a h-SiC-Si tem-se um comportamento oposto, o VBM possui um caráter anti-ligante e o CBM um caráter ligante. Foi calculado também o coeficiente de absorção óptica. Para a forma pristina foi observado apenas um pico de absorção de fótons paralelamente polarizados ao plano da monocamada na região do visível. Na h-SiC-C observou-se que a quantidade de picos de absorção aumenta na faixa do visível. Na h-SiC-Si além dos picos de absorção de fótons com polarização paralela ao plano da monocamada são observados picos de absorção de fótons perpendicularmente polarizados ao plano.

Palavras-chave: carbeto de silício; monocamadas; nanoestruturas 2D; teoria do funcional da densidade.

ABSTRACT

THEORETICAL STUDY OF GRAPHENE AND SILICENE NANODOMAINS IN SILICON CARBIDE

AUTHOR: Luiz Felipe Kremer

ADVISOR: Rogério José Baierle

In this work the structural, optical and electronic properties of hexagonal monolayer compounds of silicon carbide (h-SiC) in pristine form and in the presence of defects like graphene (h-SiC-C) and silicene (h-SiC-Si) nanodomains were studied. The physical properties of these nanostructures were obtained within the Density Functional Theory framework as implemented in the SIESTA code, where the term of exchange-correlation energy is described by the GGA-PBE. To modulate the interactions between the valence electrons and the ionic core, norm conserved pseudopotentials were used, according the description of Troullier-Martins. The integration of the first Brillouin zone was done using special points generated by a $4 \times 4 \times 1$ mesh within the Monkhorst-Pack scheme. The forces were minimized using the Hellmann-Feynman theorem until they are smaller than $0,05 \text{ eV}/\text{\AA}$. The results show that these structures are metastable when compared with the bulk fases and have semiconductor character. In the presence of the nanodomains new electronic levels appear resulting in a small band gap. This occur due to the C-C bonds (for the h-SiC-C) and Si-Si bonds (for the h-SiC-Si), as can be seen in the projected density of states. The charge density isosurfaces show that for the h-SiC-C, in the nanodomain, the valence band minimum (VBM) has a bonding character and the conduction band maximum (CBM) has a anti-bonding character. The optical absorption coefficient was also calculated. In the pristine form was observed only a single absorption peak for photons parallelly polarized to the plane of the h-SiC in the region of visible light. For the h-SiC-C were observed more absorption peaks in the visible light region. For the h-SiC-Si besides the absorption peaks for photons parallelly polarized to the monolayer plane, were observed also peaks of absorption for photons perpendicularly polarized to the monolayer plane.

Keywords: Silicon carbide; Monolayers; 2D Nanostructures; Density Functional Theory.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Estruturas que podem ser formadas a partir do grafeno (superior): fulerenos (esquerda), nanotubos (centro) e grafite (direita)	15
Figura 2 – Estrutura de bandas do grafeno	16
Figura 3 – Cristal de Carbetto de Silício	17
Figura 4 – Politipos gerados por diferentes tipos de empilhamento	18
Figura 5 – Primeira zona de Brillouin para a fase 3C-SiC	19
Figura 6 – Primeira zona de Brillouin para estrutura hexagonal	21
Figura 7 – Imageamento por TEM dos nanofios de SiC obtidos através da reação vapor-sólido de nanotubos de carbono com Si+I ₂	22
Figura 8 – Estrutura de bandas obtidas por Rosso e Baierle, na esquerda o banda do nanofio pristino e ao lado os anti-sítios de oxigênio no lugar do C (centro) e Si (direita), sendo que a energia de Fermi represente a referência zero de energia	23
Figura 9 – Nanotubos de Carbetto de Silício obtidos por Pei e colaboradores utilizando uma reação hidrotérmica	24
Figura 10 – Arranjo atômico para os nanotubos de Carbetto de Silício de tipo 1(a), 2(b) e 3(c) nas configurações <i>armchair</i> (inferiores) e <i>zigzag</i> (superiores) utilizados por Alam, em vermelho átomos de C e em azul átomos de Si	25
Figura 11 – Nanofitas de SiC crescidas por Zhang e colaboradores, imageamento feito com microscopia eletrônica de varredura (SEM)	26
Figura 12 – Esquema do ciclo de autoconsistência	36
Figura 13 – Supercélula otimizada da monocamada de SiC, onde os átomos de carbono são representados pelas esferas de cor azul e os átomos de silício pelas esferas de cor amarela	45
Figura 14 – Energia total em função do parâmetro de rede para a monocamada de SiC	45
Figura 15 – Espectro de fonons para a monocamada de SiC	46
Figura 16 – Estrutura de bandas da monocamada de SiC para a célula mínima de 2 átomos, sendo que a energia de Fermi representa a referência zero de energia	47
Figura 17 – Estrutura de bandas da monocamada de SiC para a supercélula de 160 átomos, sendo que a energia de Fermi representa a referência zero de energia	47
Figura 18 – Densidade de estados projetada sobre os átomos calculada para a monocamada de SiC, a linha tracejada representa a energia de Fermi, a área sombreada representa a densidade de estados total, a linha azul a densidade de estados provenientes de átomos do silício e a linha preta a densidade de estados provenientes de átomos do carbono	48

Figura 19 – Isosuperfícies de densidade de carga para a h-SiC com valor de $0,001 \text{ eV}/\text{Å}^3$, em vermelho a densidade no topo da banda de valência (VBM) e em verde a densidade no fundo da banda de condução (CBM)	48
Figura 20 – Coeficiente de absorção óptica da monocamada de SiC, a área sombreada compreende a faixa de energia do infravermelho próximo ao ultravioleta-B (UVB) que é a região onde se procura por dispositivos capazes de operar usando radiação solar	50
Figura 21 – Super-célula com geometria otimizada da h-SiC com um nanodomínio de grafeno (h-SiC-C), onde os átomos de carbono são representados pelas esferas de cor azul e os átomos de silício pelas esferas de cor amarela	51
Figura 22 – Energia total em função do parâmetro de rede (célula mínima) para h-SiC com um nanodomínio de grafeno (h-SiC-C)	52
Figura 23 – Estrutura de bandas para o h-SiC com um nanodomínio de grafeno, sendo que a energia de Fermi representa a referência zero de energia	53
Figura 24 – Densidade de estados projetada sobre os átomos para o h-SiC com um nanodomínio de grafeno, a linha tracejada representa a energia de Fermi, a área sombreada representa a densidade de estados total, a linha azul a densidade de estados provenientes de átomos do silício e a linha preta a densidade de estados provenientes de átomos do carbono	54
Figura 25 – Isosuperfícies de densidade de carga para o h-SiC com nanodomínio de grafeno com valor de $0,001 \text{ eV}/\text{Å}^3$, em vermelho a densidade no topo da banda de valência (VBM) e em verde a densidade no fundo da banda de condução (CBM)	54
Figura 26 – Coeficiente de absorção óptica do h-SiC com nanodomínio de grafeno, a área sombreada compreende a faixa de energia do infravermelho próximo ao ultravioleta-B (UVB) que é a região onde se procura por dispositivos capazes de operar usando radiação solar	56
Figura 27 – Visão superior (a) e lateral (b) da supercélula com geometria da monocamada de h-SiC-Si otimizada, onde os átomos de carbono são representados pelas esferas de cor azul e os átomos de silício pelas esferas de cor amarela	57
Figura 28 – Energia total em função do parâmetro de rede para a h-SiC com um nanodomínio de siliceno	58
Figura 29 – Estrutura de bandas para a h-SiC com um nanodomínio de siliceno, sendo que a energia de Fermi representa a referência zero de energia	59
Figura 30 – Densidade de estados projetada sobre os átomos para a h-SiC com um nanodomínio de siliceno, a linha tracejada representa a energia de Fermi, a área sombreada representa a densidade de estados total, a linha azul a densidade de estados provenientes de átomos do silício e a linha preta a densidade de estados provenientes de átomos do carbono	60

Figura 31 – Isosuperfícies de densidade de carga para a h-SiC com nanodomínio de siliceno com valor de $0,001 \text{ eV}/\text{Å}^3$, em vermelho a densidade no topo da banda de valência (VBM) e em verde a densidade no fundo da banda de condução (CBM)	61
Figura 32 – Coeficiente de absorção óptica da h-SiC com nanodomínio de siliceno, a área sombreada compreende a faixa de energia do infravermelho próximo ao ultravioleta-B (UVB) que é a região onde se procura por dispositivos capazes de operar usando radiação solar	62
Figura 33 – Energia total em função do parâmetro de rede para fase 3C-SiC	70
Figura 34 – Estrutura de bandas para fase 3C-SiC, onde a linha tracejada representa a energia de Fermi	70
Figura 35 – Energia total em função do parâmetro de rede para fase 2H-SiC	71
Figura 36 – Estrutura de bandas para fase 2H-SiC, onde a linha tracejada representa a energia de Fermi	71
Figura 37 – Energia total em função do parâmetro de rede para fase 4H-SiC	72
Figura 38 – Estrutura de bandas para fase 4H-SiC, onde a linha tracejada representa a energia de Fermi	72
Figura 39 – Energia total em função do parâmetro de rede para fase 6H-SiC	73
Figura 40 – Estrutura de bandas para fase 6H-SiC, onde a linha tracejada representa a energia de Fermi	73

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Parâmetros de rede obtidos de diferentes trabalhos para a fase 3C-SiC, a porcentagem entre parenteses é a diferença do resultado obtido em relação ao valor experimental	20
Tabela 2 – Parâmetros de rede obtidos de diferentes trabalhos para as fases 2H-, 4H- e 6H-SiC, a porcentagem entre parenteses é a diferença do resultado obtido em relação ao valor experimental	21

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	O CARBETO DE SILÍCIO	17
2.0.1	Fase Cubica	18
2.0.2	Fases Hexagonais	20
2.1	Nanoestruturas de carbeto de silício	21
2.1.1	Nanofios	22
2.1.2	Nanotubos	24
2.1.3	Nanofitas	26
3	METODOLOGIA	28
3.1	A Equação de Schrödinger	28
3.2	A Aproximação de Born-Oppenheimer	29
3.3	Solução do hamiltoniano eletrônico	30
3.4	A Teoria do Funcional da Densidade (DFT)	31
3.4.1	Os teoremas de Hohenberg e Kohn	31
3.4.2	As equações de Kohn-Sham	34
3.5	Funcional de troca e correlação	36
3.5.1	Aproximação da densidade local (LDA)	36
3.5.2	Aproximação do gradiente generalizado (GGA)	37
3.6	Funções de base	38
3.6.1	Método de ondas planas (PW)	38
3.6.2	Método de combinação linear de orbitais atômicos (LCAO)	38
3.7	Pseudopotenciais	39
3.7.1	Pseudopotenciais de norma conservada	40
3.7.1.1	Método de Troullier-Martins	41
3.8	O código computacional SIESTA	42
4	MONOCAMADA DE CARBETO DE SILÍCIO (H-SIC)	44
5	NANODOMÍNIO DE GRAFENO EM H-SIC	51
6	NANODOMÍNIO DE SILICENO EM H-SIC	57
7	DISCUSSÃO E CONCLUSÃO	63
7.1	Conclusão	65
	REFERÊNCIAS	66

APÊNDICE A – PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ELETRÔNICAS DAS FASES 3C-, 2H-, 4H- E 6H-SIC	70
---	-----------

1 INTRODUÇÃO

A palestra intitulada “há muito mais espaço lá embaixo” ministrada por Richard Phillips Feynman, em dezembro 1959, para Sociedade Americana de Física pode ser considerada como marco zero para a nanotecnologia (Norio Taniguchi definiu, alguns anos mais tarde, nanotecnologia como a área da engenharia de escala submicrométrica). Em sua palestra¹ Feynman afirmou que a manipulação de materiais no nível atômico não viola nenhum princípio físico, afirmou ainda que a dificuldade de se realizar tal manipulação é devido ao fato de não se poder enxergar o material em escala nanométrica, mas que este percalço era apenas temporário (RUPP, 2011).

De fato, anos mais tarde, na década de 1980, Gerd Binnig e Heirich Röhrer desenvolveram o microscópio de varredura por tunelamento (STM²) e em 1986 foram laureados com o prêmio Nobel de Física, juntamente com Ernst Ruska que desenvolveu o primeiro microscópio eletrônico. Ainda em 1986 Binnig, Calvin Quate e Christoph Gerber desenvolvem o microscópio de força atômica (AFM³) (BINNIG et al., 1986) com resoluções lateral de 30 Å e vertical de menos de 1 Å, podendo-se então “enxergar” átomos, confirmando assim as expectativas de Feynman.

A década de 1980 trouxe ainda mais contribuições à nanotecnologia. Em 1985 foi descoberta uma nova família de alotropos do carbono, por Harold Kroto e colaboradores (KROTO et al., 1985), os chamados fulerenos, que são estruturas fechadas de carbono (Figura 1) e que resultou no prêmio Nobel de Química de 1996 para Kroto, Richard Smalley e Robert Curl. Uma das possíveis aplicações para os fulerenos é uma heterojunção de polímero-fulereno formando uma célula fotovoltaica, estudos mostram que esta heterojunção ultrapassam os 9% de eficiência para produção de eletricidade (NGUYEN et al., 2014).

A descoberta do fulerenos instigou os pesquisadores a procurar novas estruturas feitas de carbono. Em 1991 Sumio Iijima obteve nanotubos de carbono (IJIMA, 1991), que são estruturas cilíndricas de carbono (Figura 1). Os nanotubos podem ser de múltiplas camadas (MWNT) ou monocamadas (SWNT⁴), sua espessura é de alguns nanômetros e seu comprimento pode chegar a micrômetros. Compósitos de MWNT com polímeros são muito utilizados pela indústria, sendo mais leves e resistentes, como por exemplo para confecção de pás para turbinas eólicas e cascos de barcos. SWNT podem ser utilizados na microeletrônica devido a seu *gap* na banda de energia e de seu baixo espalhamento de elétrons, dependendo do seu diâmetro e de sua quiralidade (De Volder et al., 2013).

Por muitos anos os nanotubos foram o carro chefe da nanotecnologia, até que, em 2004, Konstantin Novoselov, Andre Geim e colaboradores obtiveram pela primeira vez uma estrutura cristalina bidimensional (2D), o grafeno, por esfoliação mecânica do grafite (NOVOSELOV et al., 2004). Até então, se acreditava que materiais cristalinos 2D não poderiam ser obtidos por não

¹ A transcrição da palestra pode ser encontrada em <http://calteches.library.caltech.edu/47/2/1960Bottom.pdf>

² Do inglês: *Scanning Tunneling Microscope*

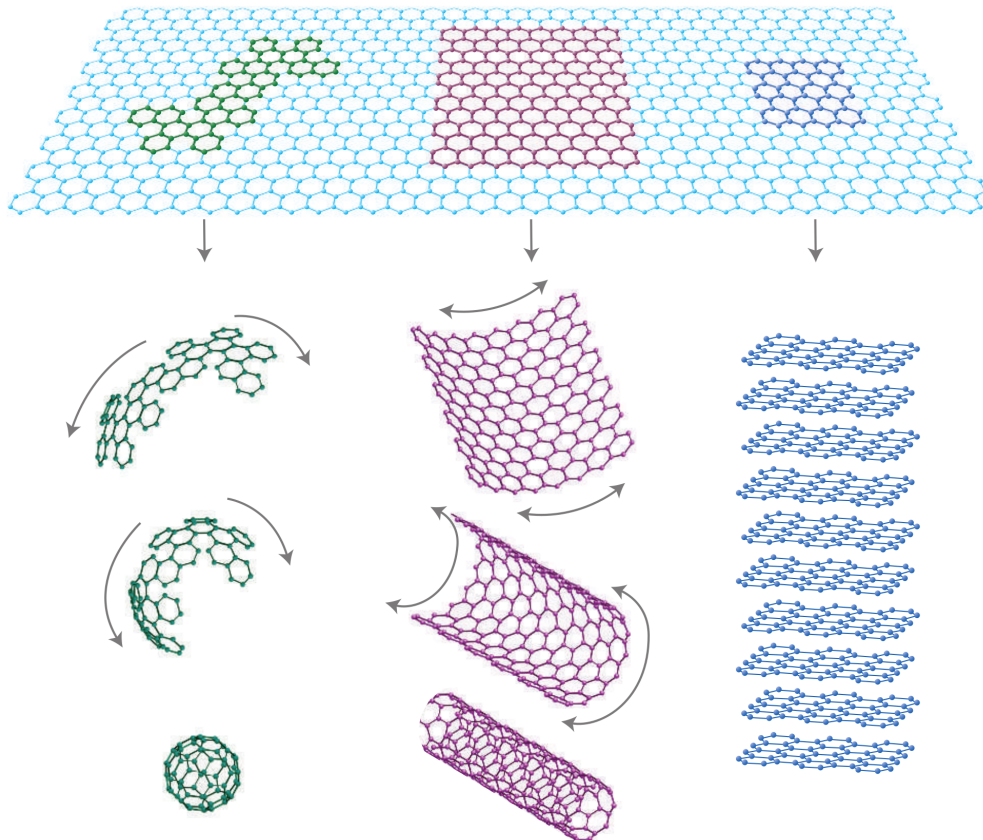
³ Do inglês: *Atomic Force Microscope*

⁴ Do inglês: *Multi Wall Nanotube e Single Wall Nanotube*

serem termodinamicamente estáveis. Por esta contribuição Novoselov e Geim foram laureados com o prêmio Nobel de Física em 2010.

O grafeno é um material 2D semicondutor de *gap* nulo, formado por uma única camada de átomos de carbono em uma rede hexagonal (GEIM; NOVOSELOV, 2007).

Figura 1 – Estruturas que podem ser formadas a partir do grafeno (superior): fulerenos (esquerda), nanotubos (centro) e grafite (direita)



Fonte: (GEIM; NOVOSELOV, 2007)

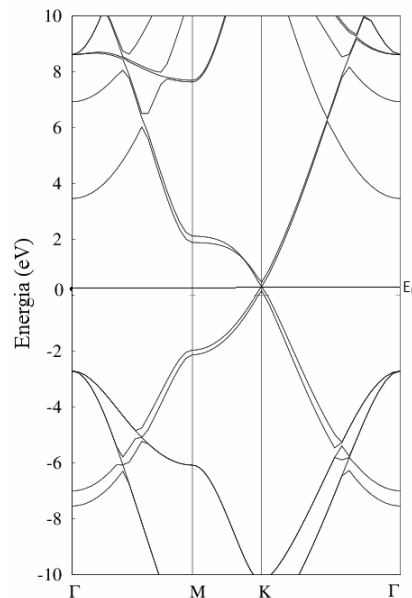
O grafeno possui propriedades muito interessantes como alta condutividade térmica e eletrônica, alta rigidez mecânica, alta maleabilidade, grande área de superfície, absorção óptica na região do visível, entre outras. Com estas propriedades, o grafeno pode ser utilizado em várias áreas de aplicação tecnológica como dispositivos ópticos e eletrônicos de alta velocidade (LIN et al., 2010), sensores (GEIM; NOVOSELOV, 2007), geração e armazenamento de energia (ZHU et al., 2011), sequenciamento de DNA (GARAJ et al., 2010). Mas como não possui *gap* de energia (as bandas de valência e de condução se tocam no ponto *K* da zona de Brillouin, como pode ser observado na Figura 2), sua integração com a eletrônica atual é dificultada.

O advento do grafeno e suas interessantes propriedades inauguraram a procura na nova classe de materiais, as nanoestruturas 2D, também chamados de materiais tipo-grafeno⁵. Com

⁵ Do inglês *graphene-like*

isso foram propostos materiais como nitreto de boro hexagonal (h-BN), monocamada de carbeto de silício (h-SiC), carbonitreto de boro (h-BNC), siliceno (h-Si), germaneno (h-Ge), estaneno (h-Sn), fosforeno (h-P), entre outros.

Figura 2 – Estrutura de bandas do grafeno



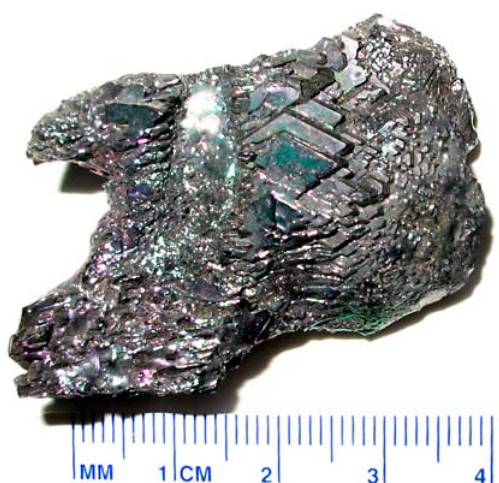
Neste trabalho foi realizado o estudo de monocamadas de carbeto de silício (h-SiC), tanto em sua forma pristina como na presença de nanodomínios (defeitos) de carbono e silício na monocamada. A motivação deste trabalho é o fato de que a obtenção de materiais nanoestruturados se dá fora do equilíbrio termodinâmico, assim, há sempre a presença de defeitos nessas nanoestruturas. Com isso é de interesse observar como estes defeitos afetam o material, ou seja, de que forma estes defeitos alteram as propriedades físicas dos sistemas em questão. Defeitos mais simples como vacâncias, antisítios e dopagem já foram estudados e recentemente observou-se a presença de nanodomínios de grafeno e h-BN em h-BNC (BEVILACQUA et al., 2017), com isso é esperado a presença de nanodomínios de carbono e silício no h-SiC.

No próximo capítulo é apresentado uma revisão sobre o carbeto de silício e suas propriedades.

2 O CARBETO DE SILÍCIO

O Carbeto de Silício (SiC) é formado por átomos de carbono e silício com estequiometria 1:1. O SiC foi observado na natureza em 1893 juntamente com cristais de diamante, quando os Estados Unidos da América analisavam a composição de um meteorito. Em 1893 além de ser observado na natureza o SiC também foi sintetizado com sucesso. Entretanto Jöns Jakob Berzelius, em suas tentativas de sintetizar diamante, previu a formação de compostos de carbono e silício em 1824.

Figura 3 – Cristal de Carbeto de Silício



Fonte: <https://www.britannica.com/science/silicon-carbide>, acessado em oito de dezembro de 2017

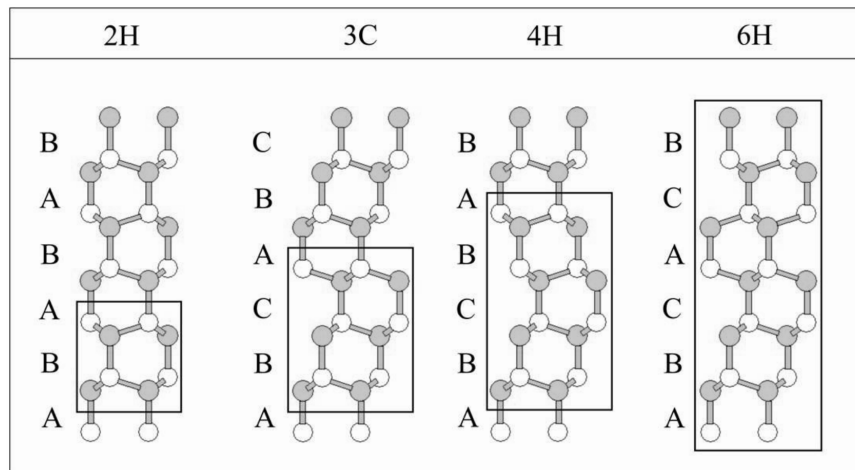
O SiC é um semicondutor com amplo gap de energia e possui propriedades interessantes como grande estabilidade mecânica, alta condutividade e baixa expansão térmica, baixa densidade, alta dureza e também é quimicamente inativo. Devido a essas propriedades é cotado como substituto do silício em dispositivos eletrônicos que precisam operar em altas temperaturas, altas tensões, altas frequências (recentemente pesquisadores ligados a NASA testaram um circuito integrado de SiC em um ambiente que simulou as condições atmosféricas do planeta Vênus (NEUDECK et al., 2016). Além disso, como é biocompatível, o SiC pode ter futuras aplicações na bioengenharia e na medicina (SADDOW, 2016), e também pode ser aplicado na produção e armazenagem de energia, como, por exemplo, na quebra da molécula de água para produção de hidrogênio (Van Dorp et al., 2009).

Além das aplicações tecnológicas o SiC possui a vantagem de ser relativamente barato, já que carbono e silício são elementos abundantes na crosta terrestre. O método de crescimento que resulta em cristais de alta qualidade e grandes tamanhos, ou seja, para uso industrial é o transporte físico de vapor (PVT¹) (SOŁTYS et al., 2010).

¹ Do inglês: *Physical Transport Vapor*

O SiC possui mais de uma centena de formas cristalinas conhecidas, que se diferenciam pela sua rede cristalina e sua forma de empilhamento das bicamadas de C e Si, os quais são chamados de politipos. Existem três tipos de empilhamento A, B e C, de forma que sua repetição no eixo c gera os politipos, por exemplo, a fase 3C possui uma sequência ABCABC... (Figura 4). Para o carbeto de silício os mais comuns são a fase cubica 3C e as fases hexagonais 2H, 4H e 6H.

Figura 4 – Politipos gerados por diferentes tipos de empilhamento



Fonte: (MITRIDIS, 2008)

Cada politipo possui propriedades físicas diferentes, por exemplo o *gap* de energia é indireto e tem valores calculados de 2,430 eV, 3,30 eV, 3,285 eV e 3,101 eV para as fases 3C-, 2H-, 4H- e 6H-SiC respectivamente.

Nas seções seguintes, empregando a metodologia que também é utilizada para estudar a monocamada de h-SiC, são apresentadas as propriedades estruturais e eletrônicas dos politipos mais comuns do carbeto de silício. Foram realizados cálculos estáticos, ou seja, variando apenas o parâmetro de rede. Desta forma pode-se observar a variação da energia do sistema em relação ao parâmetro de rede e com isso obtêm-se o parâmetro de rede de equilíbrio. As figuras relativas aos resultados encontrados nas próximas subseções se encontram no Apêndice A.

2.0.1 Fase Cubica

A fase cubica 3C-SiC, também chamada de blenda de zinco, é uma estrutura cubica de face centrada (fcc²) que consiste em duas células unitárias fcc deslocadas uma da outra por $\frac{1}{4}a$

² Do inglês: Face Centered Cubic

ao longo da diagonal principal, e tem como vetores de translação da rede:

$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2} (\hat{j} + \hat{k}); \quad (2.1)$$

$$\vec{a}_2 = \frac{a}{2} (\hat{i} + \hat{k}); \quad (2.2)$$

$$\vec{a}_3 = \frac{a}{2} (\hat{i} + \hat{j}). \quad (2.3)$$

Onde a é o parâmetro de rede da célula cubica e \hat{i} , \hat{j} e \hat{k} são os versores da base cartesiana. A célula unitária possui apenas 2 átomos nas posições $(0, 0, 0)$ e $(1/4, 1/4, 1/4)$. Utilizando a relação

$$\vec{b}_i = 2\pi \left\{ \frac{\vec{a}_j \times \vec{a}_k}{\vec{a}_i \cdot (\vec{a}_j \times \vec{a}_k)} \right\} \quad (2.4)$$

encontra-se os vetores da rede no espaço recíproco (\vec{b}_i), que são:

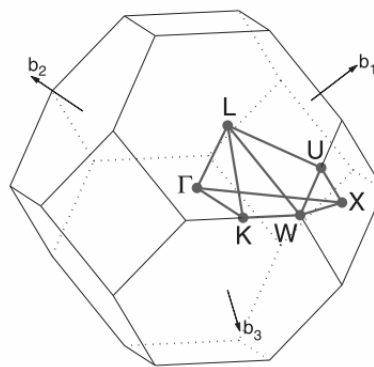
$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a} (-\hat{i} + \hat{j} + \hat{k}); \quad (2.5)$$

$$\vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a} (\hat{i} - \hat{j} + \hat{k}); \quad (2.6)$$

$$\vec{b}_3 = \frac{2\pi}{a} (\hat{i} + \hat{j} - \hat{k}). \quad (2.7)$$

Na figura 5 pode-se observar os pontos de alta simetria da primeira zona de Brillouin da fase 3C-SiC.

Figura 5 – Primeira zona de Brillouin para a fase 3C-SiC



Fonte: (SETYAWAN; CURTAROLO, 2010)

Foram realizados cálculos estáticos na fase 3C-SiC, variando apenas o parâmetro de rede a , para então observar a variação da energia em relação ao a . Para isso usou-se uma célula unitária de dois átomos, como mencionado anteriormente, utilizando uma malha de $8 \times 8 \times 8$ para obtenção dos pontos especiais da zona de Brillouin onde a densidade de carga será calculada, seguindo a construção de Monkhorst-Pack. O funcional de troca e correlação utilizado foi o

GGA-PBE (será discutido na metodologia). O valor encontrado como parâmetro de rede de equilíbrio (Figura 33 do Apêndice A) é comparado na Tabela 1 juntamente com outros trabalhos. Na Figura 34 do Apêndice A temos a estrutura de bandas que mostra o caráter semicondutor do 3C-SiC.

Da Tabela 1 pode-se observar que o resultado aqui obtido possui um erro de 1,01% em relação ao valor observado experimentalmente para o valor do parâmetro de rede do 3C-SiC, assim pode-se concluir que a metodologia utilizada neste trabalho fornece bons resultados quando comparada com demais trabalhos existentes na literatura.

Tabela 1 – Parâmetros de rede obtidos de diferentes trabalhos para a fase 3C-SiC, a porcentagem entre parênteses é a diferença do resultado obtido em relação ao valor experimental

Procedimento	a (Å)
	3C-SiC
Este trabalho	4,405 (1,01%)
LDA (KARCH et al., 1994)	4,344 (0,99%)
Experimental	4,3596

2.0.2 Fases Hexagonais

A fase hexagonal 2H-SiC também é conhecida como wurtzita e a 4H-SiC é conhecida como moissanite, todas as fases hexagonais tem como vetores de translação da rede:

$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2} (\hat{i} - \sqrt{3}\hat{j}); \quad (2.8)$$

$$\vec{a}_2 = \frac{a}{2} (\hat{i} + \sqrt{3}\hat{j}); \quad (2.9)$$

$$\vec{a}_3 = c\hat{k}. \quad (2.10)$$

Onde a e c são os parâmetros da rede hexagonal e \hat{i} , \hat{j} e \hat{k} são os versores da base cartesiana. Para descrever as células unitárias 2H, 4H e 6H são necessários quatro, seis e doze átomos, respectivamente. Pela equação 2.4 os vetores de translação no espaço recíproco são:

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a} \left(\hat{i} - \frac{1}{\sqrt{3}}\hat{j} \right); \quad (2.11)$$

$$\vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a} \left(\hat{i} + \frac{1}{\sqrt{3}}\hat{j} \right); \quad (2.12)$$

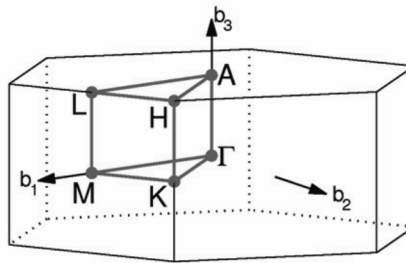
$$\vec{b}_3 = \frac{2\pi}{a} \left(\frac{\hat{k}}{c\sqrt{3}} \right). \quad (2.13)$$

Na figura 6 pode-se observar os pontos de alta simetria da primeira zona de Brillouin da rede hexagonal.

Assim como na fase cúbica, para as fases hexagonais foram realizados cálculos estáticos para encontrar o parâmetro de rede de equilíbrio para as fases 2H-, 4H- e 6H-SiC. O valor encontrado como parâmetro de rede de equilíbrio (Figuras 35, 37 e 39 do Apêndice A) é comparado na Tabela 2 juntamente com outros trabalhos para comparação.

Pelas estruturas de banda (Figuras 36, 38 e 40 do Apêndice A) pode-se verificar o caráter semicondutor e com um amplo gap, como descrito no texto anteriormente. Novamente observa-se que os resultados deste trabalho são confiáveis, já que possuem boa concordância com resultados apresentados na literatura.

Figura 6 – Primeira zona de Brillouin para estrutura hexagonal



Fonte: (SETYAWAN; CURTAROLO, 2010)

Tabela 2 – Parâmetros de rede obtidos de diferentes trabalhos para as fases 2H-, 4H- e 6H-SiC, a porcentagem entre parenteses é a diferença do resultado obtido em relação ao valor experimental

Procedimento	a (Å)		
	2h-SiC	4h-SiC	6h-SiC
Este trabalho	3,12(1,01%)	3,12(1,01%)	3,11(1,20%)
PAW GGA-PBE (SOŁTYS et al., 2010)	3,092(1,00%)	3,094(1,00%)	3,095(1,00%)
LDA (KAECKELL et al., 1994)	3,031 (0,98%)	3,032(0,98%)	3,033(0,98%)
Experimental(SOŁTYS et al., 2010)	3,079	3,073	3,073

2.1 NANOESTRUTURAS DE CARBETO DE SILÍCIO

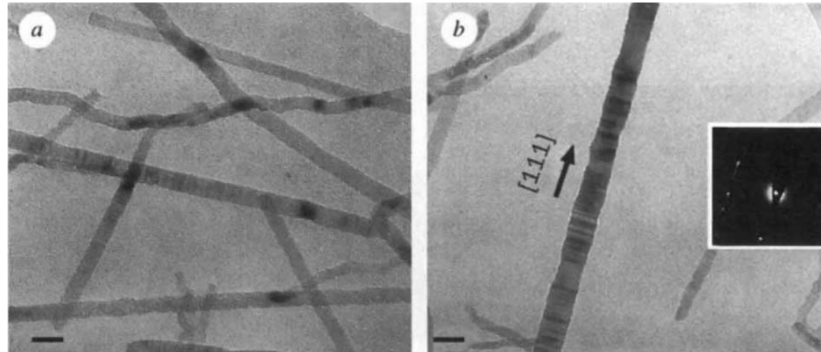
Como citado anteriormente o carbeto de silício (SiC) possui propriedades interessantes como alta condutividade e baixa expansão térmica, baixa densidade e também é quimicamente inativo. Devido a suas propriedades e a evolução dos métodos de obtenção de materiais nanoestruturados, nanoestruturas de SiC como nanofios, nanotubos, nanofitas e outras estruturas foram propostas. A seguir é apresentada uma revisão bibliográfica sobre as nanoestruturas de SiC.

2.1.1 Nanofios

Nanofios de SiC (Figura 7) foram sintetizados pela primeira vez em 1995 através de reação vapor-sólido de nanotubos de carbono com SiO ou Si+I₂ por Dai e colaboradores (DAI et al., 1995). Os nanofios obtidos por Dai e seus colaboradores possuem a ordem de 2-20 nm de diâmetro e um comprimento de até um micron, nanofios de SiC fase 3C-SiC são semicondutores, assim como a forma *bulk* do SiC.

Em outro trabalho Han-Kyu Seong e colaboradores (SEONG et al., 2004) obtiveram os nanofios por deposição química de vapor (CVD³) utilizando como substrato uma bolacha de Si/SiO₂. Estes nanofios, na fase 3C-SiC, possuem diâmetros menores que 100 nm e comprimentos de vários microns. Os autores relatam o aparecimento de defeitos como falha de empilhamento. Estes defeitos provavelmente são devidos ao estresse que o substrato usado para crescer os nanofios aplica nos nanofios. Utilizando um nanofio com comprimento de 35 μm e diâmetro de 90 nm, respectivamente Seong mostrou que os nanofios são semicondutores de tipo-n e afirma que este comportamento é devido aos defeitos de empilhamento.

Figura 7 – Imageamento por TEM dos nanofios de SiC obtidos através da reação vapor-sólido de nanotubos de carbono com Si+I₂



Fonte: (DAI et al., 1995)

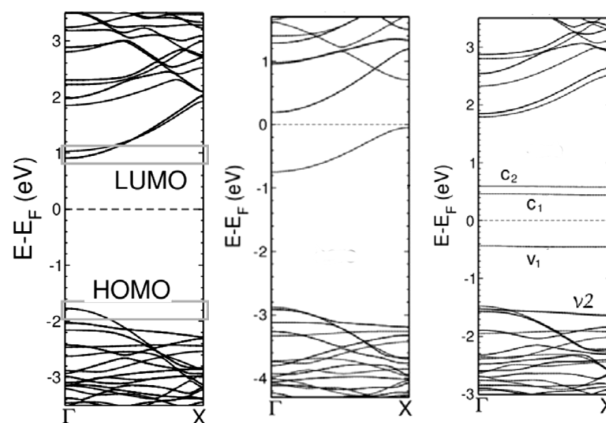
Vários métodos de crescimento de nanofios são utilizados. Reações vapor-sólido foram as primeiras a serem utilizadas, como já referenciado pelo trabalho de Dai e colaboradores. Reações sólidas também são utilizadas com sílica gel ou sílica defumada em conjunto com carvão ativado, onde estes são aquecidos em uma atmosfera de redução. Com este método já foram produzidos nanofios com diâmetros de 350 nm e comprimentos de dezenas de micrômetros. A reação de SiO com carbono amorfo ativado produz nanofios com diâmetros entre 20-100 nm e comprimentos de até 100 μm . Reação de vapor químico de uma mistura de pó de Si com SiO₂ com um tecido de carbono gera nanofios monocristalinos de fase 3C-SiC com diâmetros de 30-60 nm e comprimentos na ordem de 8 μm . Pirólise de polissilazano a 1700°C sob catálise de

³ Do inglês: *Chemical Vapor Deposition*

FeCl_2 gera nanofios de diâmetros de 20-80 nm e comprimentos de 4 μm . Em geral os nanofios possuem fase 3C-SiC, somente em poucos trabalhos a fase 2H-SiC é obtida (FAN; CHU, 2014).

Em um estudo de primeiros princípios, Rosso e Baierle (ROSSO; BAIERLE, 2013) observam os efeitos da dopagem de nanofios de SiC com oxigênio (O). Este foi motivado pelo trabalho realizado por Dai onde os nanofios foram obtidos utilizando reações a base de óxidos. Assim se espera encontrar defeitos como anti-sítios (nos quais um átomo de C ou Si é substituído por um de O) de O nas nanoestruturas. Os autores mostram que dopar um nanofio com oxigênio altera de forma considerável as propriedades eletrônicas do nanofio. Como por exemplo na Figura 8, tem-se as bandas do nanofio sem defeitos e com um anti-sítio de O (O_C e O_{Si}) no nanofio. Observa-se que é de interesse saber como defeitos atuam em nanoestruturas, pois como pode-se notar O_C e O_{Si} apresentam diferentes propriedades eletrônicas.

Figura 8 – Estrutura de bandas obtidas por Rosso e Baierle, na esquerda o banda do nanofio pristino e ao lado os anti-sítios de oxigênio no lugar do C (centro) e Si (direita), sendo que a energia de Fermi represente a referência zero de energia



Fonte: (ROSSO; BAIERLE, 2013)

Os nanofios possuem aplicações interessantes como, por exemplo, a fotocatalise, transistores e superfícies hidrofóbicas. Zhou e colaboradores revestiram nanofios monocristalinos (fase 3C-SiC) com óxido de silício amorfo e observaram que estes apresentam uma maior capacidade de fotocatalise que nanofios sem revestimento (ZHOU et al., 2006a). Também já foram desenvolvidos protótipos de um transistor de efeito de campo (FET⁴) utilizando os nanofios (ZHOU et al., 2006b). Niu e Wang (NIU; WANG, 2009) descobriram nanofios de SiC em um solução de ortosilicato de tetraetilo (TEOS) e utilizaram os nanofios dissolvidos como revestimento pra vidros, obtendo assim uma superfície super hidrofóbica.

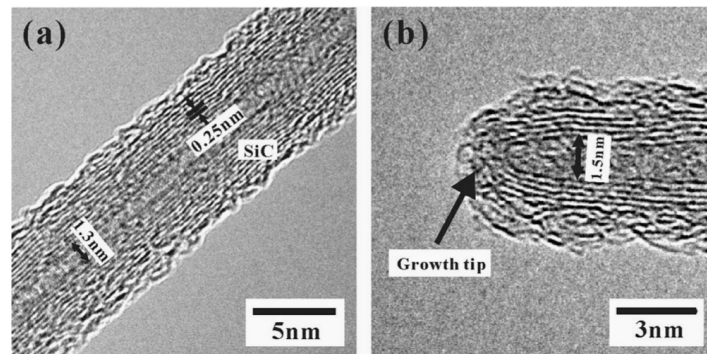
⁴ Do inglês: *Field-Effect Transistor*

2.1.2 Nanotubos

Assim como nanofios os nanotubos (NTs) de SiC podem ser obtidos da reação entre SiO e nanotubos de carbono. Os primeiros nanotubos de SiC foram produzidos em 2001 por Pham-Huu e colaboradores (PHAM-HUU et al., 2001) e possuíam múltiplas camadas e diâmetros internos entre 30-100 nm. Além de NTs de carbono, a alumina, também é utilizada como molde, para o crescimento de NTs de SiC em uma decomposição térmica de polimetilsilano em atmosfera de argônio (WANG et al., 2005), com o uso da alumina os autores conseguiram obter NTs de diâmetros de 200 nm e paredes com espessuras de 30 nm.

Outros meios que não utilizam moldes como base também são utilizados. Já foram produzidos NTs de pequenos diâmetros, 10 nm, utilizando uma reação hidrotérmica de pós de SiC e SiO₂, estes nanotubos possuem paredes com multicamadas e pequenos diâmetros interiores (PEI et al., 2006).

Figura 9 – Nanotubos de Carbetto de Silício obtidos por Pei e colaboradores utilizando uma reação hidrotérmica

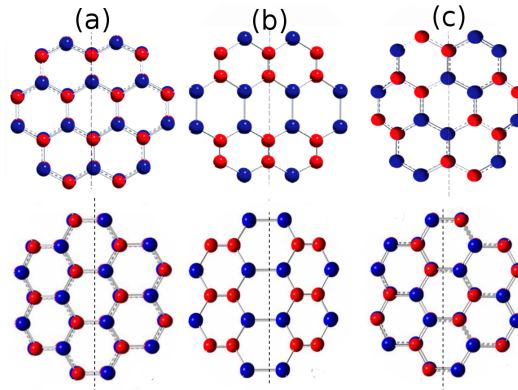


Fonte: (PEI et al., 2006)

Vários estudos teóricos sobre nanotubos de carbeto de silício já foram propostos (FAN; CHU, 2014). Em dois trabalhos, um em 2007 (ALAM; RAY, 2007) e outro em 2008 (ALAM; RAY, 2008), Alam e Ray estudaram NTs de SiC utilizando DFT, nestes trabalhos os autores observam as propriedades eletrônicas e geométricas de NTs de uma única camada e com quiralidades que podem ser *zigzag* ou *armchair*. Sabe-se que NTs de carbono podem ser semicondutores ou metálicos dependendo de sua quiralidade, o que justifica o estudo da quiralidade de NTs de SiC.

Para os NTs *armchair* os autores observaram que a energia de coesão é de 4.63 eV para NT de tipo 1 e 4.44 eV para os tipos 2 e 3 (Figura 11). Também notaram que o *gap* para os nanotubos são maiores que para o *bulk* (3C-SiC) e variam entre 2,78 e 2,91 eV para os NTs de tipo 1. Para os NTs de tipo 3 o *gap* diminui conforme o diâmetro do nanotubo aumenta. Os autores comentam ainda que todos os três tipos de NTs *armchair* estudados não são magnéticos.

Figura 10 – Arranjo atômico para os nanotubos de Carbetto de Silício de tipo 1(a), 2(b) e 3(c) nas configurações *armchair* (inferiores) e *zigzag* (superiores) utilizados por Alam, em vermelho átomos de C e em azul átomos de Si



Fonte: (ALAM; RAY, 2007; ALAM; RAY, 2008)

Nos nanotubos *zigzag* os autores encontraram que no NT de tipo 3 o *gap* diminui conforme o diâmetro aumenta e para os tipos 1 e 2 o valor do *gap* oscila. Todos os nanotubos (*armchair* e *zigzag*) estudados pelos autores são sempre semicondutores, ou seja, a quiralidade influencia muito pouco as propriedades eletrônicas dos NTs de SiC.

Durante o crescimento devem sempre aparecer defeitos nas nanoestruturas. Isto se deve ao fato de que estas nanoestruturas são crescidas fora do equilíbrio termodinâmico. Estes defeitos podem alterar fortemente o caráter eletrônico de uma nanoestrutura, assim como mostrado para os nanofios por Rosso e Baierle. Utilizando a DFT, Gali (GALI, 2006) estudou os efeitos de impurezas de boro (B) e nitrogênio (N) em nanotubos de única camada de SiC. O autor observou que N forma estados doadores rasos enquanto o B forma estados aceitadores rasos ou profundos dependendo da estequiometria do nanotubo. Ele concluiu ainda que para nanotubos com pequeno *gap* o N pode atuar como um dopante de tipo-n e que o B apresenta comportamento similar tanto no nanofio como na forma *bulk* do 3C-SiC. Foi observado ainda que alterando a concentração de dopantes pode-se controlar a posição do nível de Fermi.

Defeitos do tipo anti-sítio e vacâncias em NTs de SiC foram estudados por Baierle e colaboradores (BAIERLE et al., 2006). Os autores mostraram que estes defeitos alteram consideravelmente as propriedades eletrônicas dos nanotubos de SiC. No caso de vacâncias (V_{Si} e/ou V_C) os NTs de SiC podem apresentar propriedades magnéticas. Isto é devido ao fato de que a reconstrução das ligações ao redor da vacância faz com que um átomo fique com uma ligação pendente (*dangling bond*), ou seja, tem-se um elétron com um *spin* desemparelhado (a diferença no número de elétrons com *spin-up* e *spin-down* é igual a um) levando o sistema com vacância a apresentar um momento magnético de $1 M_b$ (M_b é magnetron de Bohr).

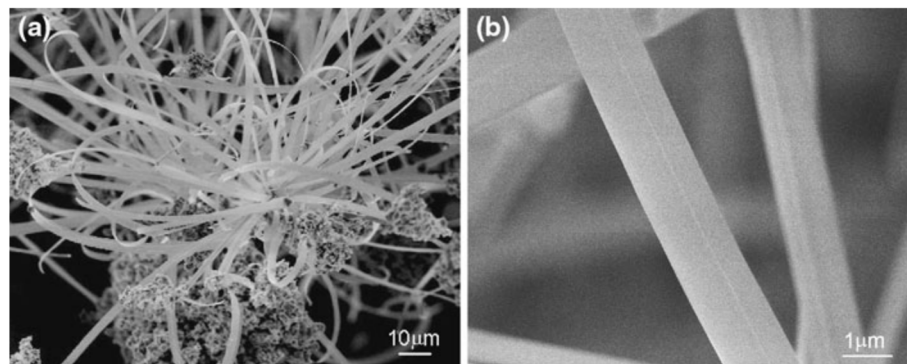
Devido ao fato de existir uma diferença de eletronegatividade entre o silício e o carbono a ligação Si-C apresenta uma pequena ionicidade. Esta ionicidade foi explorada por muitos trabalhos para ser usada como uma possibilidade de atrair compostos (átomos e moléculas) para

formar uma ligação química ou uma interação física (como por exemplo, van der Waals) com os NTs de SiC. Assim os NTs de SiC se mostraram serem mais eficientes que os NTs de C para varias aplicações como, por exemplo, para armazenagem de hidrogênio (BAIERLE; MIWA, 2007).

2.1.3 Nanofitas

Nanofitas (NRs⁵), ou seja, um recorte (tira) de uma folha de carbeto de silício, também foram estudadas. Em 2008 Sun e colaboradores (SUN et al., 2008) utilizando DFT estudaram nanofitas de SiC com bordas *armchair* ou *zigzag* com diferentes larguras. Os autores observaram que as NRs *armchair* possuem *gap* direto no ponto Γ e este *gap* aumenta com a largura da NR. Para a nanofita de borda *zigzag* fora observado um caráter de meio-metal para larguras de aproximadamente 4 nm, sendo que o canal de *spin-up* se cruza no ponto Γ e o *spin-down* tem um *gap* direto no ponto X . Observaram ainda que as NRs com bordas *zigzag* são ferromagnéticas, diferentemente do que é encontrado em nanofitas de grafeno.

Figura 11 – Nanofitas de SiC crescidas por Zhang e colaboradores, imageamento feito com microscopia eletrônica de varredura (SEM)



Fonte: (ZHANG et al., 2010)

NRs de SiC foram crescidas por CVD⁶ em um forno tubular horizontal, utilizando pós de silício e carbono negro por Zhang e colaboradores (ZHANG et al., 2010). Os autores reportaram um crescimento de nanofitas com dezenas de centenas de microns de comprimento, alguns microns de largura e dezenas de nanômetros de espessura. A fase cristalina dos NRs foi determinada como 2H-SiC utilizando diferentes métodos como difração de raio-X e espectroscopia Raman.

Usando DFT, Rosso e Baierle estudaram a adsorção de ferro (Fe) em nanofitas de SiC de camada única (ROSSO; BAIERLE, 2014). Eles observaram que o Fe liga-se fortemente aos NRs,

⁵ Do inglês: Nanoribbons

⁶ Do inglês: *Chemical Vapor Deposition*

sendo a borda do NR a posição mais estável para a adsorção do Fe. As nanofitas de SiC dopadas com Fe apresentam forte caráter magnético e a interação entre átomos de Fe adsorvidos na NR pode levar a formação de estruturas magnéticas interessantes do ponto de vista de aplicações tecnológicas.

Como apresentado neste capítulo de introdução, o SiC, tanto na forma *bulk* como formando nanoestruturas apresenta propriedades interessantes. Assim o interesse do trabalho é o estudo da monocamada de carbeto de silício (h-SiC) tanto na fase pristina (sem a presença de defeitos) como na presença de defeitos (nanodomínios de grafeno ou siliceno). As propriedades do h-SiC serão apresentadas no capítulo de resultados.

No próximo capítulo é feita uma revisão da metodologia utilizada em cálculos de primeiros princípios para a estrutura eletrônica do h-SiC. A metodologia é fundamentada na DFT.

3 METODOLOGIA

Para estudar as propriedades físicas de sistemas nanoestruturados, observa-se que estes são formados por elétrons e núcleos, portanto as propriedades destes sistemas são descritas pela mecânica quântica. A priori, na mecânica quântica é possível obter uma solução exata para qualquer sistema, resolvendo a equação de Schrödinger. Na realidade isto é possível apenas para sistemas de um elétron (como o átomo de hidrogênio), com isso, são usadas aproximações para simplificar o problema a ser tratado.

A método mais utilizado para estudar nanoestruturas é a Teoria do Funcional da Densidade (DFT¹) que apresenta bons resultados e baixo custo computacional. Na DFT o objeto fundamental deixa de ser a função de onda e passa a ser a densidade eletrônica do sistema.

Ao decorrer do capítulo será feita uma descrição da DFT, ao final do capítulo uma breve descrição do *software* utilizado neste trabalho (SIESTA²) que implementa a DFT.

3.1 A EQUAÇÃO DE SCHRÖDINGER

A equação de Schrödinger dependente do tempo é dada, em unidades atômicas³, por

$$\hat{\mathcal{H}}\Psi(\vec{r}, \vec{R}, t) = i\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\vec{r}, \vec{R}, t), \quad (3.1)$$

onde $\hat{\mathcal{H}}$ é o operador hamiltoniano total e geralmente não relativístico e $\Psi(\vec{r}, \vec{R}, t)$ a função de onda do sistema em função das posições dos elétrons \vec{r} e dos núcleos \vec{R} que compõem o sistema e do tempo. Em um sistema de N elétrons e M núcleos o hamiltoniano é escrito como

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{eN} + \hat{V}_{NN}, \quad (3.2)$$

onde,

$$\hat{T}_e = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 \quad (3.3)$$

é o operador energia cinética dos elétrons,

$$\hat{T}_N = -\frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 \quad (3.4)$$

é o operador energia cinética dos núcleos,

$$\hat{V}_{ee} = \sum_{i=1}^N \sum_{i<j}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (3.5)$$

¹ Do inglês: *Density Functional Theory*

² Do inglês: *Spanish Initiative for the Electronic Simulations of Thousands of Atoms*

³ Em unidades atômicas de Hartree, o quadrado da carga do elétron (e^2), a constante de Planck (\hbar) dividida 2π (\hbar), a massa do elétron (m_e) e também a constante $1/4\pi\epsilon_0$ são unitárias, ou seja, $e^2 = \hbar = m_e = 1/4\pi\epsilon_0 = 1$.

é o operador energia potencial associada a interação entre elétrons,

$$\hat{V}_{eN} = - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|} \quad (3.6)$$

é o operador energia potencial associada a interação entre elétrons e núcleos e

$$\hat{V}_{NN} = \sum_{A=1}^M \sum_{B<A}^M \frac{Z_A Z_B}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|} \quad (3.7)$$

é o operador energia potencial associada a interação entre núcleos.

Como o hamiltoniano não depende do tempo, pode-se utilizar o método de separação de variáveis para desacoplar a parte temporal da espacial na equação (3.1), escreve-se então a função de onda como um produto entre a parte temporal e a espacial

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}, t) = \psi(\vec{r}, \vec{R})T(t), \quad (3.8)$$

tem-se assim

$$\hat{H}\psi(\vec{r}, \vec{R}) = E\psi(\vec{r}, \vec{R}) \quad (\text{parte espacial}) \quad (3.9)$$

que é uma equação de autovalores, chamada de equação de Schrödinger independente do tempo e

$$i \frac{d}{dt} \phi(t) = E T(t) \quad (\text{parte temporal}) \quad (3.10)$$

onde E é a constante que vem da separação de variáveis (E é igual a energia total do sistema).

A parte temporal é de simples solução e tem como resultado

$$\phi(t) = A \exp(-iEt) \quad (3.11)$$

resolvendo a equação (3.9) encontra-se os autovalores de energia E e resolve-se por completo a equação (3.11), e com isso tem-se $\Psi(\vec{r}, \vec{R}, t)$.

A solução da equação (3.9) não é simples para sistemas de elétrons e núcleos interagentes, pois estes têm seu movimento acoplado, desta forma necessita-se aqui fazer uso de uma aproximação (a primeira a ser utilizada na metodologia).

3.2 A APROXIMAÇÃO DE BORN-OPPENHEIMER

A primeira aproximação utilizada é a aproximação de Born-Oppenheimer. Nela considera-se que a razão entre a massa do elétron e do núcleo é muito pequena, de forma que os elétrons “*sentem*” quase que instantaneamente qualquer mudança nas posições nucleares, assim, no hamiltoniano da equação de Schrödinger independente do tempo (3.9), o movimento eletrônico é desacoplado do movimento nuclear. Neste caso considera-se os núcleos em posições fixas ($\hat{T}_N = 0$) e

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{eN} + \hat{V}_{NN} \quad \rightarrow \quad \hat{H}_T = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{eN} + \hat{V}_{NN}. \quad (3.12)$$

Com isso o hamiltoniano total $\hat{\mathcal{H}}_T$ pode ser separado em dois termos

$$\hat{\mathcal{H}}_T = \hat{\mathcal{H}}_{ele} + \hat{V}_{NN}, \quad (3.13)$$

onde o hamiltoniano eletrônico é

$$\hat{\mathcal{H}}_{ele} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{eN}, \quad (3.14)$$

e o termo nuclear (\hat{V}_{NN}) é um termo constante em relação a parte eletrônica.

Uma propriedade interessante do $\hat{\mathcal{H}}_{ele}$ é que ele comuta com as posições nucleares \vec{R} , assim os autovalores do hamiltoniano eletrônico podem ser determinados para posições de \vec{R} particulares, já que, $\hat{\mathcal{H}}_{ele}$ e \vec{R} são diagonalizáveis separadamente (VIANNA et al., 2004).

3.3 SOLUÇÃO DO HAMILTONIANO ELETRÔNICO

Na aproximação de Born-Oppenheimer, considera-se que os núcleos são mantidos fixos. Pode-se também considerar que o termo \hat{V}_{eN} é um potencial externo e constante que atua sobre os elétrons, desta forma escreve-se $\hat{V}_{eN} = \hat{V}_{ext}$, a forma do hamiltoniano eletrônico fica

$$\hat{\mathcal{H}}_{ele} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext}. \quad (3.15)$$

Resolver a equação de Schrödinger para este hamiltoniano ainda é praticamente impossível, já que ainda tem-se um sistema de $3N$ variáveis (desconsiderando o *spin*) onde N é o número de elétrons.

Uma aproximação para resolver o problema eletrônico é o método de Hartree-Fock (HF). No HF o problema de N corpos é separado na forma de N problemas de um corpo, onde a função de onda é escrita como um determinante de Slater, ou seja, um determinante de orbitais de uma única partícula. O método HF descreve exatamente a energia de troca (*exchange*) dos elétrons mas não inclui a correlação eletrônica. Assim, procedimentos adicionais, como a interação de configurações, são necessários para descrever corretamente o problema de muitos corpos. O HF foi um dos primeiros métodos para resolver o problema eletrônico e muito do sucesso da descrição de sistemas eletrônicos se deve ao HF. No entanto, devido ao alto custo computacional quando usa-se métodos pós HF para obter a energia de correlação, este não é mais o método primordial para resolver problemas de estrutura eletrônica.

Outro método é a Teoria do Funcional da Densidade (DFT - *Density Functional Theory*), proposta por Hohenberg e Kohn em 1964 e o modo como ela é empregada foi proposto por Kohn e Sham em 1965. Na DFT o foco deixa de ser a função de onda Ψ e passa a ser a densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$. As energias de troca e correlação na DFT são parametrizadas e descritas em único funcional, como a aproximação da densidade local (LDA) e a aproximação do gradiente generalizado (GGA), que serão discutidas em seções posteriores.

Os métodos HF e DFT são baseados em um princípio variacional, assim a busca pela mínima energia faz com que um campo auto-consistente seja utilizado, desta forma deve-se

procurar a melhor forma de resolver esta auto-consistência. Isto é feito utilizando algoritmos que fazem uma mistura entre as densidade de carga de entrada e saída para serem utilizadas em um novo processo de cálculo de densidade, até que a densidade de entrada e saída convirjam dentro de um critério pré-estabelecido. Note que a densidade de carga (convergida) para uma configuração atômica dos núcleos provavelmente não levará a um mínimo para a energia total. Com isso deve-se procurar uma configuração nuclear que leve a um mínimo para a energia total. Este mínimo é obtido através de um algoritmo de minimização. Na metodologia empregada usa-se o algoritmo do gradiente conjugado (CG).

O método CG utiliza o gradiente do passo atual juntamente com o do passo anterior para encontrar as menores forças que atuam no sistema. Tem-se então:

$$\nabla r_{in} = \alpha_n \delta_{i,n}, \quad (3.16)$$

onde α_n é o parâmetro ajustado a cada passo e

$$\delta_{i,n} = \frac{F_{i,n}}{|F_{i,n}|} + \delta_{i,(n-1)} \frac{|F_{i,n}|^2}{|F_{i,(n-1)}|^2}, \quad (3.17)$$

onde $F_{i,n}$ e $F_{i,(n-1)}$ são as forças relativas ao n -ésimo e $(n-1)$ -ésimo passos. Assim calcula-se as forças usando o método de Hellmann-Feynmann. Considera-se que a geometria de mínima energia é obtida quando as forças são pequenas (geralmente menores que $0,05 \text{ eV/\AA}$).

O método HF apresenta bons resultados, mas seu custo computacional é muito alto, assim pode-se utilizá-lo para sistemas de poucos átomos. O método mais utilizado hoje é a DFT que também dá bons resultados e é computacionalmente menos custoso. A DFT é utilizada neste trabalho e será discutida na próxima seção.

3.4 A TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE (DFT)

Na Teoria do Funcional da Densidade (DFT), o objeto fundamental, do qual serão obtidos todos os observáveis físicos, deixa de ser a função de onda e passa a ser a densidade eletrônica ($\rho(\vec{r})$) do sistema. A ideia de usar a densidade $\rho(\vec{r})$ apareceu na década de 1920 quando Llewellyn Hilleth Thomas e Enrico Fermi publicaram, separadamente, os trabalhos que hoje são conhecidos como a aproximação de Thomas-Fermi com a qual é descrita o funcional de energia de Thomas-Fermi, que é um funcional da densidade. Já na década de 1930 Paul Dirac reescreve o funcional de forma que a energia de troca de um gás de elétrons é incluída no funcional, dando origem as equações de Thomas-Fermi-Dirac (VIANNA et al., 2004).

3.4.1 Os teoremas de Hohenberg e Kohn

A base da DFT atual foi descrita por Pierre Hohenberg e Walter Kohn em 1964 (Hohenberg, P; Kohn, 1964). Neste trabalho, Hohenberg e Kohn propõem dois teoremas fundamentais:

Teorema 1 (A densidade como objeto fundamental) *A densidade eletrônica do estado fundamental $\rho_0(\vec{r})$ é uma função unívoca do potencial externo $V_{ext}(\vec{r})$.*

Considere ψ como o estado fundamental de um sistema com hamiltoniano como o da equação 3.15, ou seja, $\hat{\mathcal{H}} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext}$ e também o estado fundamental ψ' que possui o hamiltoniano $\hat{\mathcal{H}}' = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}'_{ext}$, ou seja, duas funções de onda dadas por potenciais externos diferentes. Considere ainda que estas duas funções ψ e ψ' levam a mesma densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$. Tem-se assim que:

$$E = \langle \psi | \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext} | \psi \rangle < \langle \psi' | \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext} | \psi' \rangle \quad (3.18)$$

$$E' = \langle \psi' | \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}'_{ext} | \psi' \rangle < \langle \psi | \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}'_{ext} | \psi \rangle \quad (3.19)$$

ou ainda

$$\langle \psi | \hat{\mathcal{H}} | \psi \rangle < \langle \psi' | \hat{\mathcal{H}} | \psi' \rangle = \langle \psi' | \hat{\mathcal{H}}' | \psi' \rangle + \langle \psi' | \hat{V}_{ext} - \hat{V}'_{ext} | \psi' \rangle. \quad (3.20)$$

Se valendo do fato de que

$$\rho(\vec{r}) = \left\langle \psi \left| \sum_{i=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \right| \psi \right\rangle \quad \text{e} \quad \hat{V} = \sum_{i=1}^N v(\vec{r}_i) \quad (3.21)$$

chega-se que

$$\langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle = \sum_{i=1}^N \int d^3r \int d^3r_1 \dots \int d^3r_i v(\vec{r}) \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \dots \int d^3r_N \psi^* \psi \quad (3.22)$$

$$= \int \rho(\vec{r}) v(\vec{r}) d^3r. \quad (3.23)$$

levando este resultado na equação 3.20 obtêm-se

$$E < E' + \int [v(\vec{r} - v'(\vec{r}))] \rho(\vec{r}) d^3r, \quad (3.24)$$

repetindo para $\langle \psi' | \hat{\mathcal{H}}' | \psi' \rangle$:

$$E' < E + \int [v'(\vec{r} - v(\vec{r}))] \rho(\vec{r}) d^3r, \quad (3.25)$$

somando estas duas ultimas conclui-se que

$$E + E' < E' + E. \quad (3.26)$$

Observa-se desta forma o absurdo. Vê-se assim que dois potenciais externos diferentes não podem levar a mesma densidade $\rho(\vec{r})$. Com isso mostra-se então, que o potencial é um funcional único da densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ e a densidade fundamental $\rho_0(\vec{r})$ contem as mesmas informações que a função de onda (VIANNA et al., 2004), ou seja, um observável \hat{O} tera a forma $O = \langle \psi | \hat{O} | \psi \rangle = O[\rho(\vec{r})]$.

Teorema 2 (O princípio variacional) *O funcional da energia do estado fundamental $E_0[\rho_0]$ obedece a um princípio variacional e é mínimo para a densidade eletrônica correta.*

Considere novamente o hamoltoniano da equação 3.15, seu valor esperado é a energia

$$E[\rho] = \langle \psi | \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext} | \psi \rangle, \quad (3.27)$$

que pode ser reescrito na forma

$$E[\rho] = F_{HK}[\rho] + \langle \psi | \hat{V}_{ext} | \psi \rangle. \quad (3.28)$$

O Funcional

$$F_{HK}[\rho] = \hat{T}_e[\rho] + \hat{V}_{ee}[\rho], \quad (3.29)$$

chamado funcional de Hohenberg-Kohn, é um universal e válido para qualquer sistema coulombiano, já o potencial externo \hat{V}_{ext} depende do sistema de que será analisado.

De forma análoga tem-se a equação 3.28 para a densidade eletrônica fundamental

$$E[\rho_0] = F_{HK}[\rho_0] + \langle \psi_0 | \hat{V}_{ext} | \psi_0 \rangle, \quad (3.30)$$

onde ψ_0 é a função de onda do estado fundamental dada pela densidade ρ_0 . Aplicando o teorema variacional chega-se que

$$E[\psi_0] < E[\psi] \quad (3.31)$$

$$\langle \psi_0 | \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext} | \psi_0 \rangle < \langle \psi | \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext} | \psi \rangle \quad (3.32)$$

$$F_{HK}[\rho_0] + \langle \psi_0 | \hat{V}_{ext} | \psi_0 \rangle < F_{HK}[\rho] + \langle \psi | \hat{V}_{ext} | \psi \rangle \quad (3.33)$$

$$E[\rho_0] < E[\rho]. \quad (3.34)$$

Sempre que for obtida uma energia para uma densidade ρ que não for a densidade correta a energia não será a menor. Assim se vê que a energia só será mínima para a densidade eletrônica fundamental ρ_0 , que é a densidade correta para o sistema. Toda vez que aplicado o teorema variacional para obtenção da energia, a densidade eletrônica terá o vínculo dado pela conservação do número de partículas, N , do sistema, ou seja,

$$\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N. \quad (3.35)$$

Os teoremas descritos anteriormente apresentam que as propriedades físicas de estruturas eletrônicas podem ser obtidas pela densidade eletrônica destes sistemas, e que a energia destes será mínima quando encontrada a densidade eletrônica fundamental $\rho_0(\vec{r})$. Entretanto, os teoremas de Hohenberg e Kohn não explicitam uma forma para a obtenção desta densidade $\rho_0(\vec{r})$. A forma de implementar a DFT se deu um ano mais tarde, em 1965, quando Walter Kohn e Lu Jeu Sham apresentaram o formalismo de Kohn-Sham (KOHN; SHAM, 1965). Por estes trabalhos, Kohn foi laureado com o prêmio Nobel de química em 1998.

3.4.2 As equações de Kohn-Sham

A ideia principal do formalismo de Kohn-Sham é sair de um problema de muitos corpos para um problema de partículas não interagentes, considerando que as densidades eletrônicas de partículas interagentes podem ser obtidas a partir de densidades de partículas não interagentes. Isto pode ser feito se o termo de troca-correlação, que leva em consideração os efeitos do problema de muitos corpos, pode ser separado de forma apropriada.

Considera-se então que a energia cinética \hat{T}_e pode ser separada em duas partes,

$$\hat{T}_e = T_s + T_c, \quad (3.36)$$

onde T_s é a energia cinética dos elétrons não interagentes e T_c a correlação eletrônica de energia cinética. Da mesma forma o potencial \hat{V}_{ee} pode ser separado em outras duas componentes

$$\hat{V}_{ee} = V_H + V_x, \quad (3.37)$$

onde V_H é o potencial de interação coulombiana dos elétrons (potencial de Hartree) e V_x o potencial de troca. Assim o funcional de Hohenberg-Kohn (equação 3.29) será reescrito como

$$\begin{aligned} F_{HK}[\rho] &= \hat{T}_e[\rho] + \hat{V}_{ee}[\rho] \\ &= \hat{T}_s[\rho] + \hat{T}_c[\rho] + \hat{V}_H[\rho] + \hat{V}_x[\rho] \\ &= \hat{T}_s[\rho] + E_{xc}[\rho] + \hat{V}_H[\rho], \end{aligned} \quad (3.38)$$

onde $E_{xc}[\rho]$ é a energia de troca-correlação. Como consequência, a energia (equação 3.28) fica

$$\begin{aligned} E[\rho] &= F_{HK}[\rho] + \langle \psi | \hat{V}_{ext} | \psi \rangle \\ &= \hat{T}_s[\rho] + E_{xc}[\rho] + \hat{V}_H[\rho] + \langle \psi | \hat{V}_{ext} | \psi \rangle \\ &= \hat{T}_s[\rho] + E_{xc}[\rho] + \hat{V}_H[\rho] + \int v_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} \\ &= \hat{T}_s[\rho] + E_{xc}[\rho] + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + \int v_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r}. \end{aligned} \quad (3.39)$$

Pode-se então calcular a energia com uma maior precisão já que mais termos são calculados de forma exata, o único termo do qual não se tem a forma exata é o funcional de energia de troca-correlação.

Do segundo teorema de Hohenberg e Kohn sabe-se que a densidade eletrônica do estado fundamental é encontrada quando a energia é minimizada, assim deve-se resolver

$$\frac{\delta}{\delta \rho} \left(E[\rho] - \mu \left[\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} - N \right] \right)_{\rho=\rho_0} = 0, \quad (3.40)$$

onde μ é o multiplicador de Lagrange que vincula a conservação do número de partículas $N = \int \rho(\vec{r}) d\vec{r}$. O multiplicador μ pode ser interpretado como o potencial químico do sistema.

Escrevendo a equação 3.39 na equação 3.40, chega-se que

$$\int \delta\rho_0(\vec{r}) \left(\frac{\delta T_s[\rho_0]}{\delta\rho_0} + \frac{\delta E_{xc}[\rho_0]}{\delta\rho_0} + \int \frac{\rho_0(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + v_{ext} - \mu \right) d\vec{r} = 0. \quad (3.41)$$

Define-se então o potencial de troca-correlação como

$$v_{xc} \equiv \frac{\delta E_{xc}[\rho_0]}{\delta\rho_0}. \quad (3.42)$$

Escrevendo

$$T_s[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_i \int \phi_i^* \nabla^2 \phi_i d\vec{r} \quad (3.43)$$

e uma dada densidade eletrônica auxiliar

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\vec{r})|^2 \quad (3.44)$$

a equação 3.41 terá solução por meio da equação de Schrödinger de uma única partícula

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{KS}[\rho] \right) \phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}), \quad (3.45)$$

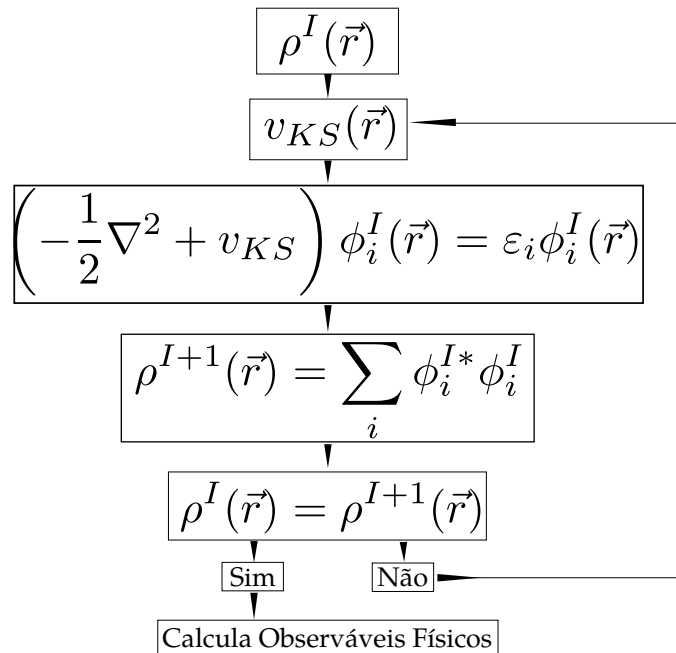
onde $v_{KS}[\rho]$ é o potencial efetivo de Kohn-Sham e é escrito como

$$v_{KS}[\rho] = v_{xc} + \int \frac{\rho_0(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + v_{ext}. \quad (3.46)$$

O conjunto de equações 3.44, 3.45 e 3.46 é denominado de equações de Kohn-Sham (KS), ϕ_i e ε_i são, respectivamente, os orbitais e autovalores de energia de Kohn-Sham. Observando as equações de KS percebe-se que para determinar a densidade $\rho(\vec{r})$ precisa-se encontrar os orbitais ϕ_i , para encontrar estes orbitais o potencial v_{KS} deve ser determinado, mas o potencial de Kohn-Sham depende da densidade $\rho(\vec{r})$, assim a solução das equações de KS é dada por um processo autoconsistente.

A solução de forma autoconsistente das equações de KS é dada por: escolhe-se uma densidade inicial ρ^I , com esta densidade o potencial de KS é determinado, em posse do potencial $v_{KS(I)}$ obtêm-se os orbitais ϕ_i pela solução da equação 3.45, utilizando estes orbitais calcula-se uma nova densidade ρ^{I+1} , se as densidades forem diferentes se determina um novo potencial com a nova densidade e retoma o ciclo, se $\rho^I = \rho^{I+1}$ o processo acaba e os observáveis físicos são obtidos. A igualdade dos potenciais é determinada por um critério de convergência previamente estabelecido, e o cálculo autoconsistente somente acaba quando este critério é satisfeito. A Figura 12 apresenta um esquema do processo autoconsistente.

Figura 12 – Esquema do ciclo de autoconsistência



Fonte: Elaborada pelo autor

3.5 FUNCIONAL DE TROCA E CORRELAÇÃO

Para resolver exatamente as equações de Kohn-Sham é necessário descrever o funcional de energia de troca-correlação (*exchange-correlation*) E_{xc} . Mas este termo não possui uma forma exata conhecida, apenas aproximações. As mais utilizadas são a aproximação da densidade local (LDA⁴) e a aproximação do gradiente generalizado (GGA⁵). Existem também funcionais híbridos que incorporam a parte exata do *exchange* de Hartree-Fock nos funcionais de *exchange* da DFT. O problema destes funcionais híbridos é que devido o termo de *exchange* não ser um termo local, tem-se um grande aumento no custo computacional. Nas próximas subseções as aproximações LDA e GGA são descritas.

3.5.1 Aproximação da densidade local (LDA)

Dentre os funcionais a aproximação da densidade local (LDA) foi a primeira a ser desenvolvida e é a mais simples, apesar da simplicidade a LDA é ainda muito utilizada. Na LDA, assume-se que a E_{xc} para um sistema de gás de elétrons interagentes de densidade $\rho(\vec{r})$, em um ponto \vec{r} , é igual a E_{xc} de um gás de elétrons livres com a mesma densidade. Assume-se ainda

⁴ Do inglês: *Local Density Approximation*

⁵ Do inglês: *Generalized Gradient Approximation*

que a densidade $\rho(\vec{r})$ possuiu uma variação suave na região próxima ao ponto \vec{r} , tem-se assim

$$E_{xc}[\rho] \simeq E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^l(\rho(\vec{r})) d\vec{r}, \quad (3.47)$$

onde ε_{xc}^l a energia de troca-correlação por elétron de um gás de elétrons livres.

Na LDA o termo ε_{xc}^l é separado em duas componentes, a de troca ε_x^l e a de correlação ε_c^l de forma que

$$\varepsilon_{xc}^l = \varepsilon_x^l + \varepsilon_c^l, \quad (3.48)$$

assim a equação 3.47 é reescrita como

$$E_{xc}[\rho] \simeq E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) [\varepsilon_x^l(\rho(\vec{r})) + \varepsilon_c^l(\rho(\vec{r}))] d\vec{r}, \quad (3.49)$$

A componente de troca para o gás de elétrons livres é obtida usando Hartree-Fock e é dada por

$$\varepsilon_x^l = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} e^2 (\rho(\vec{r}))^{\frac{4}{3}}. \quad (3.50)$$

O termo de correlação ε_c não possui solução analítica nem mesmo para o gás de elétrons livres. O termo ε_c foi parametrizado pela primeira vez por Ceperley e Alder (CEPERLEY; ALDER, 1980) através de Monte Carlo Quântico em 1980. Em 1981 Perdew e Zunger (PERDEW; ZUNGER, 1981) parametrizaram o ε_c (e também ε_x) em termos do raio de Wigner (r_s).

A LDA fornece bons resultados para sistemas com densidade que varia de forma suave. Assim para sistemas onde a densidade não é uniforme e varia rapidamente a LDA não é uma boa aproximação.

3.5.2 Aproximação do gradiente generalizado (GGA)

A aproximação do gradiente generalizado (GGA) é uma melhoria da LDA. Na GGA além de se utilizar a densidade $\rho(\vec{r})$ no ponto \vec{r} , utiliza-se também a variação de $\rho(\vec{r})$ na região próxima ao ponto \vec{r} . Esta variação é dada pelo gradiente da densidade em relação ao ponto \vec{r} , ou seja $\nabla\rho(\vec{r})$. A energia de troca-correlação é escrita então como

$$E_{xc}[\rho] \simeq E_{xc}^{GGA}[\rho, \nabla\rho] = \int f[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] d\vec{r}, \quad (3.51)$$

onde f é uma função parametrizada e que não possui apenas uma forma, além disso $f[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})]$ pode ser bastante complexa. Varias formas para o E_{xc}^{GGA} já foram propostas, cada uma envolvendo diferentes formas para a $f[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})]$, algumas mais simples e outras mais complexas. Uma das formas mais simples e que produz bons resultados e a função descrita por Perdew e colaboradores (PERDEW et al., 1996) conhecido como GGA-PBE. Neste trabalho é utilizada a forma chamada PBE. Esta escolha foi baseada no fato que diversos trabalhos citados na introdução usaram o PBE, facilitando a comparação dos resultados obtidos neste trabalho com os resultados da literatura.

3.6 FUNÇÕES DE BASE

Como descrito anteriormente, na DFT precisa-se calcular as autofunções (ϕ_i) e autovalores (ε_i) das equações de Kohn-Sham. Nem sempre se tem a forma das autofunções, mas para sistemas periódicos é possível calculá-las utilizando uma expansão em termos de um conjunto de funções de base. Dois métodos são bastante utilizados para realizar esta expansão, o método de ondas planas (PW⁶) e o método de combinação linear de orbitais atômicos (LCAO⁷).

3.6.1 Método de ondas planas (PW)

No método PW as autofunções são expandidas em um conjunto de onda planas dadas por

$$\phi_{\vec{k}} = \sum_{\vec{G}} C_{\vec{k}+\vec{G}} \exp [i(\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{r}] \quad (3.52)$$

onde \vec{G} é o vetor de translação da rede recíproca que satisfaz o teorema de Bloch para o vetor de onda \vec{k} . Desta maneira as funções de onda eletrônicas são escritas como a soma de um conjunto de ondas planas. A equação de Kohn-Sham 3.45 escrita em termos das PW fica

$$\sum_{\vec{G}'} \left[\frac{1}{2} |\vec{k} + \vec{G}|^2 + V_{KS}(\vec{G} - \vec{G}') \right] C_{i,\vec{k}+\vec{G}'} = \varepsilon_i C_{i,\vec{k}+\vec{G}}. \quad (3.53)$$

A solução da equação acima é dada pela diagonalização da matriz hamiltoniana de Kohn-Sham (termo entre colchetes) e o tamanho desta matriz é dado pelo energia de corte $\frac{1}{2} |\vec{k} + \vec{G}|^2$.

Apesar de ser facilmente implementada, já que o único parâmetro é a energia de corte, o número de funções de base necessárias para obter uma boa precisão é muito grande. A grande quantidade de funções de base no método PW torna o PW muito custoso computacionalmente. Códigos computacionais como VASP⁸ e QE⁹ utilizam como base PW e são os mais bem sucedidos métodos em estado sólido. No entanto, para nanoestruturas finas uma região de vácuo separa as nanoestruturas de suas imagens e a descrição do vácuo por PW é muito custoso computacionalmente, isto não ocorre quando usa-se uma base LCAO.

3.6.2 Método de combinação linear de orbitais atômicos (LCAO)

No método de combinação linear de orbitais atômicos (LCAO) as funções de onda são escritas como uma soma de orbitais atômicos na forma

$$\phi_{i,\vec{k}} = \sum_n c_n(\vec{k}) \phi_{n,\vec{k}}(\vec{k}), \quad (3.54)$$

⁶ Do inglês: *Plane Waves*

⁷ Do inglês: *Linear Combination of Atomic Orbitals*

⁸ Do inglês: *Vienna Ab-Initio Simulation Package*

⁹ Do inglês: *Quantum Espresso*

onde ϕ_n são os orbitais atômicos. Os orbitais são escritos como um produto de harmônicos esféricos (Y_{lm}) e uma parte radial (R_{nl}),

$$\phi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \varphi). \quad (3.55)$$

O código computacional utilizado neste trabalho, o SIESTA, utiliza uma base de orbitais atômicos numéricos (NAO¹⁰) (JUNQUERA et al., 2001). No NAO a parte radial dos orbitais pode possuir mais de uma função para descrevê-los. As bases são consideradas simples quando tem-se apenas uma função descrevendo um orbital com certo momento angular, ou mais completas quando usado mais funções para descrição. Têm-se então a base mais simples dada por um simples-zeta (*single- ζ*), depois a dupla-zeta (*double- ζ*) onde é adicionado mais um função para o orbital de momento l , chegando-se se necessário a um N-zeta (*multiple- ζ*) com N funções adicionadas.

A menor base, *single- ζ* , pode ser obtida pelas pseudofunções de onda dadas pela solução da equação

$$\left(-\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V_{ps}^l[\rho, r] \right) \phi_l(r) = (\varepsilon_l + \delta\varepsilon_l) \phi_l(r), \quad (3.56)$$

de acordo com a proposição de Sankey e Niklewski de 1989 (SANKEY; NIKLEWSKI, 1989), onde $\delta\varepsilon_l$ é um incremento de energia (devido ao confinamento) que é acrescido ao orbital.

Para gerar uma segunda função sobre a base *single- ζ* , pode-se utilizar o desdobramento de valência. Com isso a segunda função zeta é construída por um função do tipo $r^l(a - br^2)$ cujo comportamento é dado por

$$\phi_l^{D\zeta}(r) = \begin{cases} r^l(a_l - b_l r^2) & \text{para } r < r_c^{DZ} \\ \phi_l^{S\zeta} & \text{para } r \geq r_c^{DZ} \end{cases} \quad (3.57)$$

de forma que a nova função a ser adicionada é dada por $\phi_l^{D\zeta} - \phi_l^{S\zeta}$. Pode-se ainda adicionar novas funções que envolvem a adição de novas camadas de momento angular que são maiores por uma unidade que o mais alto estado ocupado. Estas são as chamadas funções de polarização. Neste trabalho é utilizado uma base *double- ζ* com polarização (DZP).

3.7 PSEUDOPOTENCIAIS

Outra aproximação utilizada é o método dos pseudopotenciais. Nesta aproximação os elétrons são separados em duas categorias, os elétrons de caroço e os elétrons de valência. Os elétrons de caroço são os elétrons das camadas mais internas e ligadas mais fortemente ao núcleo, formando assim um caroço iônico. Os elétrons de valência são os elétrons das camadas mais externas e que são fracamente ligados ao núcleo, assim estes são os que participam efetivamente das ligações químicas.

¹⁰ Do inglês: *Numerical Atomic Orbitals*

Com esta aproximação a interação eletrônica passa a ser descrita por um pseudopotencial do caroço iônico que age suavemente sobre os elétrons de valência. A aproximação se justifica já que apenas os elétrons mais externos participam das ligações químicas, de maneira que estes determinam as propriedades físicas do sistema. As vantagens de se usar pseudopotenciais é que o número de elétrons que são utilizados para os cálculos SCF são reduzidos, reduzindo assim o custo computacional e também evita-se a complicada descrição do nós do potencial.

Os pseudopotenciais são construídos de duas formas distintas, os pseudopotenciais empíricos e os pseudopotenciais *ab-initio*. Nos pseudopotenciais empíricos um conjunto de parâmetros é ajustado de acordo com resultados experimentais. Nos pseudopotenciais *ab-initio* a construção se dá pela solução de Schrödinger (ou Dirac) para o caso atômico. Neste trabalho usou-se pseudopotenciais cuja a forma é discutida nas próximas subseções.

3.7.1 Pseudopotenciais de norma conservada

Os pseudopotenciais de norma conservada são construídos a partir da parte radial da equação de Kohn-Sham

$$\left(-\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V_{ps}^l[\rho, r] \right) r R_{nl}(\vec{r}) = \varepsilon_{nl} n R_{nl}(\vec{r}), \quad (3.58)$$

onde V_{ps}^l é potencial de um elétron e é dado por

$$V_{ps}^l = -\frac{Z}{r} + V_H[\rho, r] + V_{xc}[\rho, r], \quad (3.59)$$

onde V_H é o potencial de Hartree e V_{xc} o potencial de troca-correlação.

Os pseudopotenciais de norma conservada devem ter as seguintes propriedades:

- (i) as pseudofunções de valência (ps) não devem possuir nós, garantindo assim uma forma monótona para pseudofunção;
- (ii) dado um orbital de momento angular l e um raio de corte r_c , a pseudofunção de onda radial para este deve ser igual a função onda radial de todos os elétrons (ae) para um raio maior q r_c , ou seja,

$$R_{ps}^l(r) = R_{ae}^l \quad r > r_c; \quad (3.60)$$

- (iii) a densidade eletrônica dentro de uma esfera de raio definida pelo raio de corte r_c deve ser igual tanto para pseudofunção de onda como para função de onda de todos os elétrons,

$$\int_0^{r_c} |R_{ps}^l(r)|^2 r^2 dr = \int_0^{r_c} |R_{ae}^l(r)|^2 r^2 dr; \quad (3.61)$$

- (iv) os autovalores obtidos para os estados de valência devem ser iguais ao obtidos pelo pseudopotencial,

$$\varepsilon_{ps}^i = \varepsilon_{ae}^i; \quad (3.62)$$

(v) a derivada logarítmica da pseudofunção e da função real devem convergir para o mesmo ponto quando $r > r_c$.

Resolvendo a equação radial de Kohn-Sham e escrevendo $V_{ps}^l = V_b^l$ tem-se

$$V_b^l(r) = \varepsilon^l - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2rR_{ps}^l(r)} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r R_{ps}^l(r). \quad (3.63)$$

O pseudopotencial V_b^l é um pseudopotencial não iônico e é chamado de pseudopotencial atômico e não possui singularidade. É necessário encontrar o pseudopotencial iônico para utilizar o pseudopotencial em diferentes meios, isto é feito pela equação

$$V_{ps}^{ion,l}(r) = V_{ps,b}^l(r) + V_{ps,H}(r) + V_{ps,xc}(r) \quad (3.64)$$

onde $V_{ps,H}$ e $V_{ps,xc}$ são os potenciais de Hartree e de troca-correlação respectivamente.

Computacionalmente, quanto mais suave o pseudopotencial, mais rapidamente o cálculo da energia total converge e assim mais rapidamente se obtêm a convergência das propriedades físicas do sistema estudado. Um dos métodos propostos para construir pseudopotenciais é o método de Troullier-Martins.

3.7.1.1 Método de Troullier-Martins

O método de Troullier-Martins (TROULLIER; MARTINS, 1991) foi proposto como uma generalização do procedimento utilizado por Kerker (KERKER, 1980) onde é proposto que a pseudofunção de onda dentro de um raio de corte r_c é dada por funções analíticas com comportamento r^l para r pequeno, com continuidade e sem nós, sendo escrita como

$$R_{ps}^l(r) = \begin{cases} R_{ae}^l(r) & \text{para } r > r_c \\ r^l \exp[p(r)] & \text{para } r \leq r_c \end{cases}, \quad (3.65)$$

sendo $p(r)$ um polinômio.

O pseudopotencial atômico pode ser escrito como

$$V_b^l(r) = \begin{cases} V_{ae}^l(r) & \text{para } r > r_c \\ \varepsilon^l + \frac{l+1}{r} \frac{p'(r)}{2} + \frac{p''(r)+p'(r)^2}{2} & \text{para } r \leq r_c \end{cases}. \quad (3.66)$$

Troullier e Martins propuseram então que a parte radial da pseudo função seja descrita por um polinômio de ordem seis em r^2 de modo que

$$p(r) = c_0 + c_2 r^2 + c_4 r^4 + c_6 r^6 + c_8 r^8 + c_{10} r^{10} + c_{12} r^{12}, \quad (3.67)$$

cujos coeficientes devem ser determinados seguindo as condições: (i) a norma deve ser conservada para região interior do raio de corte r_c ; (ii) as quatro primeiras derivadas da pseudofunção devem ser contínuas em r_c ; (iii) o pseudopotencial atômico deve ter tangente de inclinação nula na origem ($V_b''(0) = 0$). Determinando estes coeficientes se encontra o pseudopotencial iônico que se deseja utilizar.

3.8 O CÓDIGO COMPUTACIONAL SIESTA

O SIESTA¹¹ é um código computacional que implementa a teoria do funcional da densidade desenvolvido por Soler e colaboradores (SOLER et al., 2002). O SIESTA resolve as equações de Kohn-Sham de forma autoconsistente utilizando funcionais de troca-correlação como LDA, GGA e híbridos. Também são utilizados pseudopotenciais de norma conservada na forma de Troullier-Martins e uma combinação linear de orbitais atômicos (LCAO) como base para expandir as funções de onda de um elétron.

Das equações de Kohn-Sham tem-se o hamiltoniano de Kohn-Sham dado por

$$\begin{aligned}\hat{\mathcal{H}}_{KS} &= \hat{T} + \hat{V}_{ext} + \hat{V}_H + V_{xc} \\ &= -\frac{1}{2}\nabla^2 + \hat{V}_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{xc}[\vec{r}, \rho],\end{aligned}\quad (3.68)$$

de acordo com Kleinman e Bylander (KLEINMAN; BYLANDER, 1982) o potencial externo \hat{V}_{ext} pode ser separado em uma parte local e uma parte não local, o hamiltoniano fica então como

$$\hat{\mathcal{H}}_{KS} = \hat{T} + \sum_I \hat{V}_I^{local} + \sum_I \hat{V}_I^{KB} + \hat{V}_H + V_{xc} \quad (3.69)$$

onde \hat{V}_I^{local} e \hat{V}_I^{KB} são as contribuições local e não local do potencial externo (pseudopotencial).

A contribuição local do pseudopotencial é de longo alcance, ou seja, é um operador que atua além do raio de corte do pseudopotencial e tem forma $-Z/r$, onde Z é a carga efetiva do caroço iônico. Para eliminar o efeito de longo alcance escreve-se o potencial do átomo neutro

$$\hat{V}_I^N = \hat{V}_I^{local} + \hat{V}_I^{atomico}, \quad (3.70)$$

onde $\hat{V}_I^{atomico}$ é dado pela densidade atômica $\rho_I^{atomico}$. Resolvendo esta última equação para \hat{V}_I^{local} e levando este resultado para o hamiltoniano tem-se

$$\hat{\mathcal{H}}_{KS} = \hat{T} + \sum_I [\hat{V}_I^N - \hat{V}_I^{atomico}] + \sum_I \hat{V}_I^{KB} + \hat{V}_H + V_{xc}, \quad (3.71)$$

assim o potencial se mantém localizado.

Para compensar o aumento de carga que foi adicionada altera-se o potencial de Hartree \hat{V}_H . Esta compensação é feita separando a densidade eletrônica obtida pelo processo de autoconsistência em duas partes, uma parte é a soma das densidades atômicas de átomos isolados e a outra parte é uma densidade de deformação da distribuição de cargas devido as ligações químicas, desta maneira tem-se

$$\rho(\vec{r}) = \sum_I \rho_I^{atomico} + \delta\rho(\vec{r}), \quad (3.72)$$

¹¹ Do inglês: *Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms*

onde $\rho_I^{atomico}$ é a densidade atômica e $\delta\rho(\vec{r})$ é a densidade de deformação. Com isso o potencial de Hartree é reescrito como

$$\hat{V}_H(\vec{r}) = V_I^{atomico}(\vec{r}) + \delta V_H(\vec{r}). \quad (3.73)$$

O hamiltoniano fica então como

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{T} + \sum_I \hat{V}_I^{KB}(\vec{r}) + \sum_I V_I^N(\vec{r}) + \delta V_H(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}), \quad (3.74)$$

sendo esta a forma do hamiltoniano que é utilizada pelo código SIESTA na obtenção das propriedades física dos sistemas analisados (*bulk*, moléculas, nanomateirais, *clusters*, etc).

O código SIESTA, utilizando o hamiltoniano descrito acima, resolve as equações de Kohn-Sham de forma autoconsistente (SCF) e com isso encontra as autofunções (orbitais ϕ_i) e os autovalores (ε_i) de Kohn-Sham. Com os orbitais de Kohn-Sham encontrados a densidade eletrônica do sistema é obtida e com ela pode-se então minimizar as forças do sistema e também a energia do estado fundamental. Esta minimização é feita utilizando o procedimento descrito por Hellmann e Feynman (HELLMANN, 1937; FEYNMAN, 1939), as forças são minimizadas até que sejam menores que $0,05 \text{ eV}/\text{\AA}$, quando assume-se que esta é a geometria de equilíbrio.

Assim, utilizando o formalismo da teoria do funcional da densidade (DFT) implementado no código computacional SIESTA, as equações de Kohn-Sham são resolvidas no formalismo SCF e as propriedades físicas de nanoestruturas são obtidas.

Neste trabalho é realizado um estudo das propriedades físicas de monocamadas de carbeto de silício hexagonal (h-SiC) na forma pristina e como nanodomínios de grafeno e siliceno alteram as propriedades do h-SiC. Os resultados são apresentados nos próximos capítulos.

4 MONOCAMADA DE CARBETO DE SILÍCIO (H-SiC)

Na introdução foram apresentadas algumas propriedades das fases cúbica e hexagonal do carbeto de silício *bulk*. Usando a metodologia apresentada no capítulo anterior foram calculadas grandezas como o parâmetro de rede de equilíbrio e a estrutura de bandas. Os resultados obtidos para as fases *bulk* serviram para corroborar a metodologia que será utilizada para estudar a h-SiC. Assim neste capítulo são apresentados os resultados obtidos para a monocamada de carbeto de silício (h-SiC).

Como discutido na metodologia, as propriedades físicas da h-SiC são obtidas utilizando o formalismo da teoria do funcional da densidade (DFT) implementada no código computacional SIESTA. Para descrever o termo de energia de troca-correlação (E_{xc}) foi utilizada a aproximação do gradiente generalizado (GGA) na forma descrita por Perdew e colaboradores, o GGA-PBE. As funções de onda de um elétron foram expandidas em uma base construída como uma combinação linear de orbitais atômicos (LCAO), foi utilizado a base *double- ζ* com polarização, onde uma função adicional de polarização (base DZP) é usada e a densidade de carga é obtida usando o fato de que a densidade total ρ_T é a soma das densidades para *spin-up* (ρ_\uparrow) e *spin-down* (ρ_\downarrow), ou seja, o sistema pode apresentar uma polarização de *spin*. Além disso a densidade eletrônica foi obtida através de um cálculo no espaço real onde as funções base utilizadas são equivalentes ao método de ondas planas (PW) com uma energia de corte de 150 Ry. Foram utilizados pseudopotenciais de norma conservada de acordo com a formulação de Troullier-Martins. As forças atômicas foram minimizadas de acordo com o teorema de Hellmann-Feynman, para esta minimização foi utilizado o algoritmo do gradiente conjugado (CG). O sistema foi considerado em equilíbrio quando as forças atingiram valores menores que 0,05 eV/Å. Para obtenção de funções periódicas na zona de Brillouin foi utilizado o método de pontos especiais. Neste método somente alguns pontos k são utilizados, ou seja, somente os pontos de alta simetria da zona de Brillouin foram utilizados. Estes pontos especiais foram obtidos através de uma malha $4 \times 4 \times 1$ e de acordo com a construção de Monkhorst-Pack (MONKHORST; PACK, 1976).

Para estudar as propriedades físicas da monocamada de SiC (h-SiC) foi utilizado o método de supercélula que é o método mais utilizado quando estuda-se defeitos em cristais e/ou outros sistemas periódicos. O método é necessário pois deseja-se minimizar os efeitos de interação entre os defeitos. Neste trabalho usou-se uma supercélula de 160 átomos (Figura 13). A supercélula é um célula retangular com vetores de translação de $8a(\hat{i})$ e $8,66025403a(\hat{j})$, onde a é o parâmetro de rede da célula mínima (dois átomos na base) e \hat{i} e \hat{j} são os versores da base cartesiana. Para evitar a interação com suas imagens ao longo do eixo perpendicular ao h-SiC, eixo z , foi deixado uma região de vácuo de pelo menos 20 Å.

Após a otimização da geometria da h-SiC (inicialmente com a célula mínima de dois átomos) foi encontrado o parâmetro de rede de equilíbrio (a) como sendo 3,125 Å, como pode ser observado pelo gráfico da energia total do sistema em função do parâmetro de rede (Figura 14). A distância de ligação Si-C obtida foi de 1,804 Å. O resultado obtido é próximo ao obtido

por Sun e colaboradores (SUN et al., 2008) que utilizando o método PW encontraram uma distância de ligação Si-C de 1,787 Å.

Figura 13 – Supercélula otimizada da monocamada de SiC, onde os átomos de carbono são representados pelas esferas de cor azul e os átomos de silício pelas esferas de cor amarela

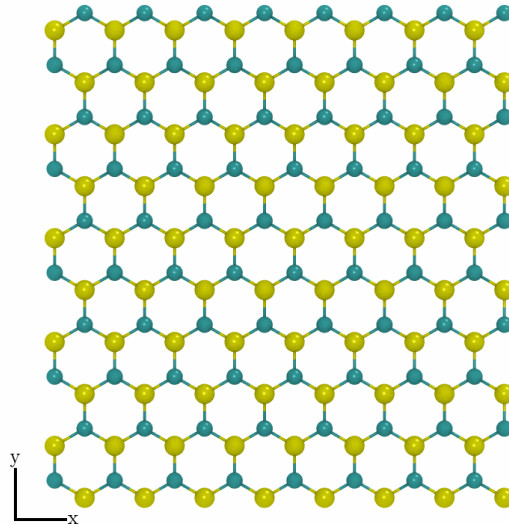
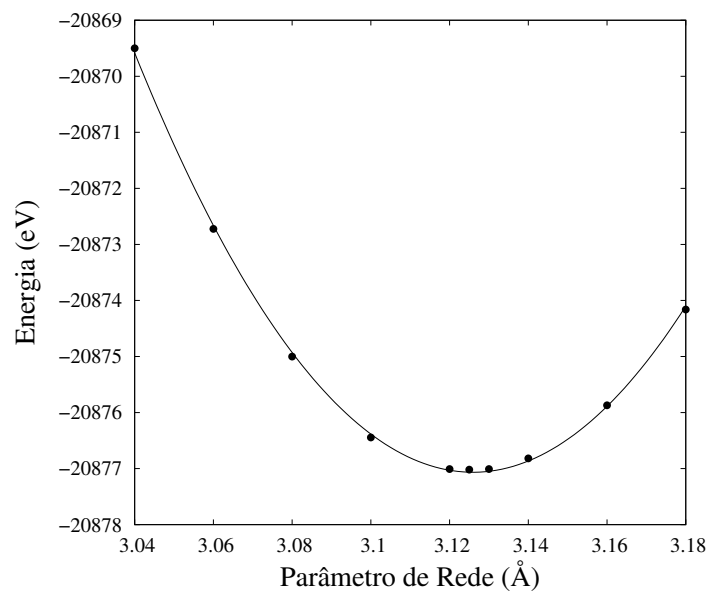
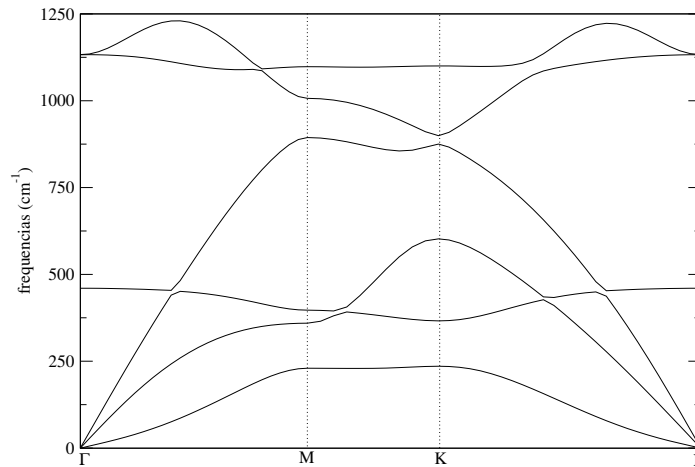


Figura 14 – Energia total em função do parâmetro de rede para a monocamada de SiC



Pode-se verificar ainda a estabilidade da monocamada calculando a energia de coesão

Figura 15 – Espectro de fonons para a monocamada de SiC



para a h-SiC. A energia de coesão E_{coes} é dada por

$$E_{coes} = -\left(E_{total} - \sum_i n_i E_i\right), \quad (4.1)$$

onde E_{total} é a energia total encontrada para o sistema, n_i o número de átomos da espécie i e E_i a energia de um átomo isolado de espécie i . Para a h-SiC foi encontrado uma energia de coesão de 6,104 eV por átomo. Para as fases *bulk* 3C, 2H, 4H e 6H foi encontrado E_{coes} por átomo de 6,680 eV, 6,669 eV, 6,677 eV e 8,678 eV respectivamente. Isto mostra que a h-SiC é um sistema metaestável. No entanto, o cálculo do espectro de fonons (Figura 15) apresenta que a h-SiC não possui frequências negativas, de modo que este pode ser obtido experimentalmente.

Encontrado o parâmetro de rede de equilíbrio e a energia de coesão, partiu-se para o cálculo das propriedades eletrônicas. Pela estrutura de bandas para a célula mínima observa-se que a h-SiC possui um caráter semiconductor, assim como foi observado para as fases *bulk*.

Da Figura 16 observa-se um *gap* direto no ponto K da primeira zona de Brillouin com valor de aproximadamente 2.30 eV, que está de acordo com o resultado obtido utilizando DFT e o método PW por Sun e seus colaboradores. Observa-se então que os resultados obtidos neste trabalho possuem uma boa concordância com a literatura.

Após o estudo da célula mínima, de dois átomos, da h-SiC estudou-se a supercélula com 160 átomos pois se deseja estudar os nanodomínios de grafeno e siliceno na h-SiC. Desta forma utilizando o método da supercélula foi calculada estrutura de bandas da h-SiC com 160 átomos que pode ser visualizada na Figura 17.

Também foi calculada a densidade de estados eletrônicos projetada (PDOS¹) em cada um dos átomos. A PDOS foi calculada para saber como os átomos contribuem para os níveis de energia na estrutura de bandas. Pode-se observar pela Figura 18 que os átomos de silício possuem uma contribuição maior para o fundo da banda de condução, já os átomos de carbono contribuem mais para o topo da banda de valência.

¹ Do inglês: Projected density of states

Figura 16 – Estrutura de bandas da monocamada de SiC para a célula mínima de 2 átomos, sendo que a energia de Fermi representa a referência zero de energia

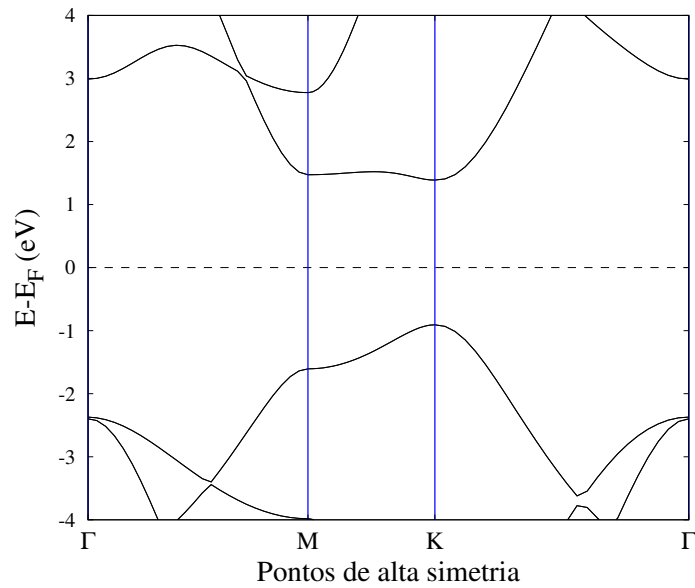
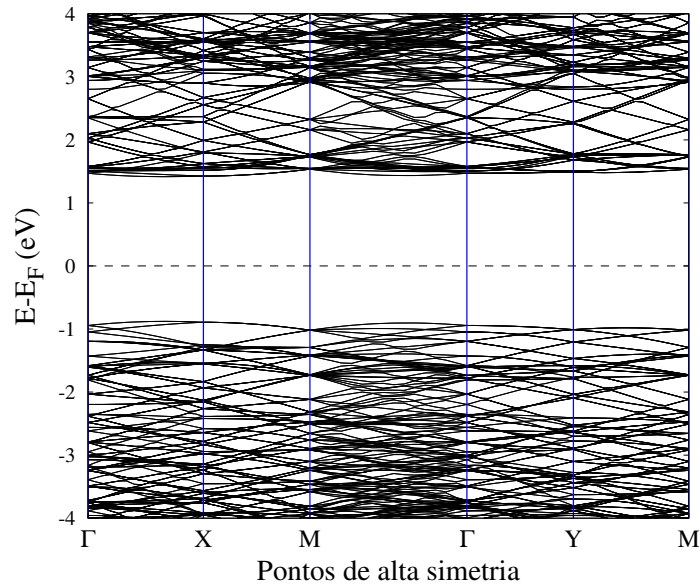
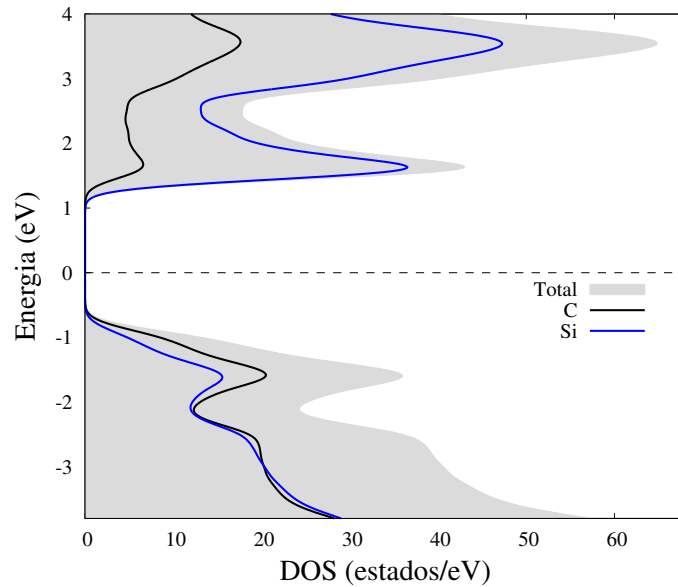


Figura 17 – Estrutura de bandas da monocamada de SiC para a supercélula de 160 átomos, sendo que a energia de Fermi representa a referência zero de energia



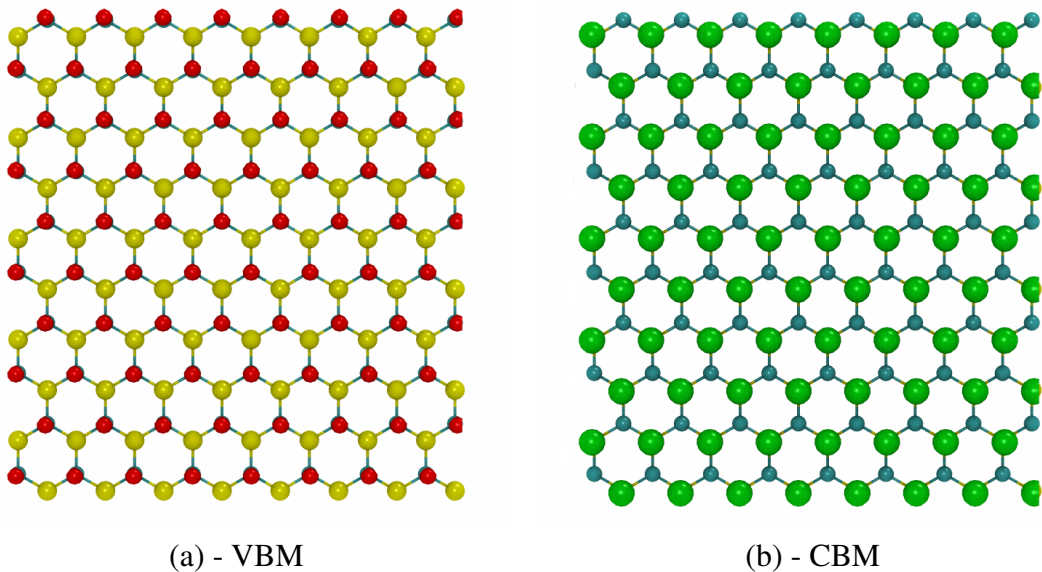
Além da densidade de estados projetada sobre os átomos (PDOS) pode-se calcular as isosuperfícies de densidades de cargas para da h-SiC para os níveis do topo da banda de valência (VBM) e do funda da banda de condução (CBM) e ver como as cargas se distribuem na h-SiC. Assim observando a Figuras 19a e 19b percebe-se que as cargas se distribuem de maneira

Figura 18 – Densidade de estados projetada sobre os átomos calculada para a monocamada de SiC, a linha tracejada representa a energia de Fermi, a área sombreada representa a densidade de estados total, a linha azul a densidade de estados provenientes de átomos do silício e a linha preta a densidade de estados provenientes de átomos do carbono



uniforme e apenas sobre os átomos de carbono para o VBM e apenas sobre os átomos de silício para o CBM.

Figura 19 – Isosuperfícies de densidade de carga para a h-SiC com valor de $0,001 \text{ eV/\text{Å}^3}$, em vermelho a densidade no topo da banda de valência (VBM) e em verde a densidade no fundo da banda de condução (CBM)



Devido ao largo *gap* do h-SiC é interessante obter o coeficiente de absorção óptica pois o *gap* do h-SiC possui valor compatível com as energias na região visível do espectro eletromagnético. Oitenta por cento da radiação emitida pelo Sol está na região do visível e considerando também o infravermelho próximo e o ultravioleta-B, a porcentagem da radiação solar passa de 90%. Desta forma é possível que o h-SiC possa ser utilizado em células fotovoltaicas e como fotocatalisador.

O coeficiente de absorção óptica foi calculado através a função dielétrica complexa $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$. Usando o mesmo procedimento utilizado por Rupp a parte imaginária da função dielétrica é obtida pela regra de ouro de Fermi (GAJDOŠ et al., 2006 apud RUPP, 2015), e é dada por

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{4\pi e^2}{\Omega} \lim_{q \rightarrow 0} \frac{1}{q^2} \sum_{c,v,k} 2W_k \delta(\varepsilon_{ck} - \varepsilon_{vk} - \omega) \langle \mu_{c k + e\alpha q} | \mu_{vk} \rangle \langle \mu_{c k + e\beta q} | \mu_{vk} \rangle, \quad (4.2)$$

onde c são os estados da banda de condução, v são os estados da banda de valência, μ_{ck} e μ_{vk} são coeficientes relacionados com a periodicidade das autofunções.

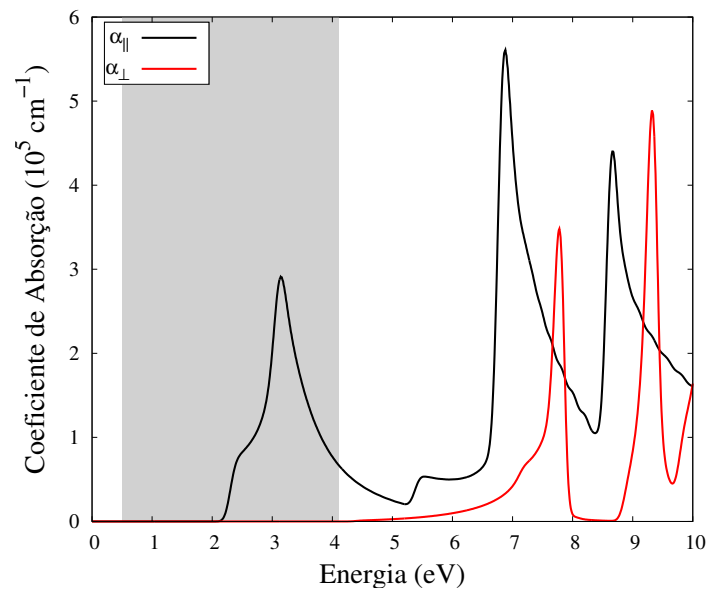
A parte real da função dielétrica (ε_1) pode ser derivada de ε_2 utilizando a transformação de Kramers-Kroning. Pode-se então calcular o coeficiente de absorção óptica que é dada por

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

O cálculo das propriedades ópticas é implementado em códigos auxiliares que acompanha o código principal SIESTA. No entanto, no arquivo de entrada do SIESTA deve ser especificado que se deseja obter as propriedades ópticas. Isto é feito definindo a *flag OpticalCalulation* como verdadeira e escrevendo os demais blocos do SIESTA de acordo com o manual do código.

Da Figura 20 observa-se um pico de absorção de radiação para fótons com polarização paralela ao plano da h-SiC (ou seja, que incidem perpendicularmente ao plano da h-SiC) com energia próxima a 3 eV e outros dois picos em 7 eV e 8,5 eV. Quando a radiação incidente é polarizada perpendicularmente ao plano da h-SiC observa-se dois picos de absorção, em 8 eV e 9.5 eV. Vê-se assim que a h-SiC possui absorção da faixa do visível até o ultravioleta longínquo.

Figura 20 – Coeficiente de absorção óptica da monocamada de SiC, a área sombreada compreende a faixa de energia do infravermelho próximo ao ultravioleta-B (UVB) que é a região onde se procura por dispositivos capazes de operar usando radiação solar



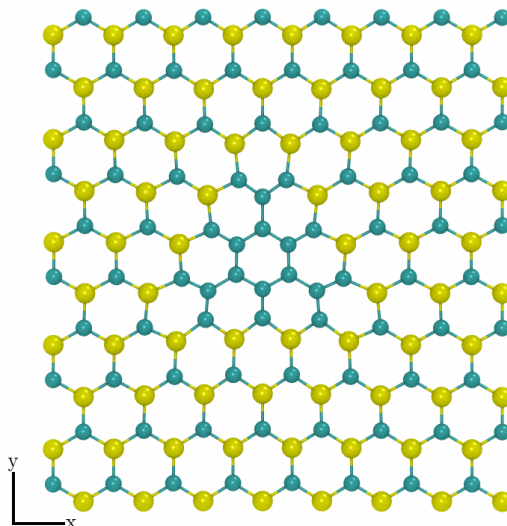
5 NANODOMÍNIO DE GRAFENO EM H-SiC

Neste capítulo são apresentados os resultados encontrados para a h-SiC com um nanodomínio de grafeno. Foram calculadas as propriedades físicas do h-SiC com um defeito na forma de um nanodomínio de grafeno (h-SiC-C). Foi utilizado para o termo E_{xc} o GGA-PBE. Como base, uma base *double- ζ* com polarização (DZP). A densidade de carga foi calculada com o procedimento padrão do SIESTA onde a malha de integração numérica é definida usando um raio de corte 150 Ry. As forças foram minimizadas de acordo com o teorema de Hellmann-Feynman até que atingissem um valor menor que 0,05 eV/Å. Foram também utilizados pseudopotenciais de norma conservada descritos por Troullier-Martins. Para integração na zona de Brillouin foram utilizados pontos especiais gerados por uma malha de $4 \times 4 \times 1$ e de acordo com o procedimento de Monkhorst-Pack.

Como pode-se observar na Figura 21, a super-célula com 160 átomos utilizada para os cálculos do h-SiC-C é semelhante a da h-SiC. No entanto, na região central seis átomos de silício são substituídos por átomos de carbono formando um nanodomínio de grafeno. É deixado também uma região de vácuo de pelo menos 20 Å na direção perpendicular a monocamada para que esta não interaja com suas imagens.

Os parâmetros de rede de equilíbrio encontrados para a h-SiC-C foram $a = 24.64$ Å (direção x) e $b = 26.67$ Å (direção y). Desta forma o parâmetro de rede de equilíbrio da célula mínima (2 átomos) é de 3,08 Å como pode ser observado na Figura 22. Assim como para a h-SiC a h-SiC-C permanece planar, o que era de se esperar pois o grafeno e a h-SiC formam estruturas planares.

Figura 21 – Super-célula com geometria otimizada da h-SiC com um nanodomínio de grafeno (h-SiC-C), onde os átomos de carbono são representados pelas esferas de cor azul e os átomos de silício pelas esferas de cor amarela



Para verificar a estabilidade do defeito, calcula-se a energia de formação do defeito utilizando os valores de energia total. A energia de formação de um defeito, $E_{[defeito]}$, para sistemas neutros ($q = 0$), é calculada de acordo com a equação:

$$E_{[defeito]} = E_{T[defeito]} - \sum_i n_i \mu_i, \quad (5.1)$$

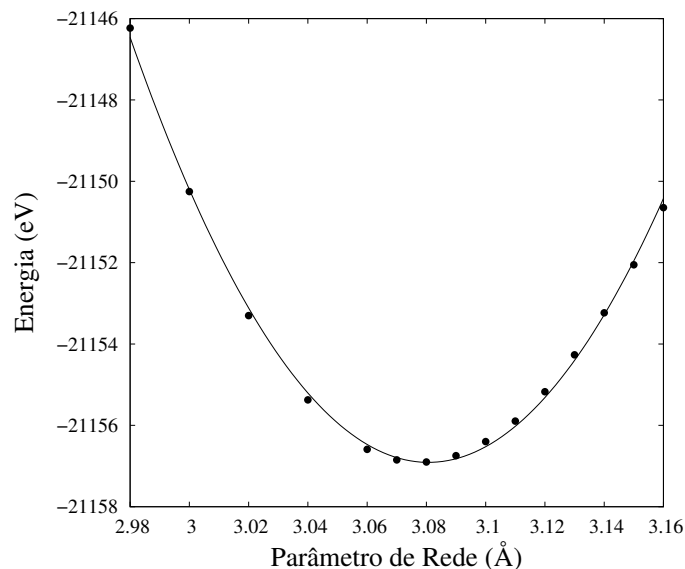
onde $E_{T[defeito]}$ é a energia total do sistema na presença do defeito, n_i é o número de átomos da espécie i e μ_i é o potencial químico para o i -ésimo átomo envolvido no defeito (BEVILACQUA et al., 2017).

O potencial químico μ_i pode ser encontrado pela energia livre de Gibbs, $dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i$. Na DFT a temperatura é mantida nula, $T = 0 K$ e desta maneira o primeiro termo de G também é nulo, como o sistema tem a geometria otimizada a pressão do sistema é praticamente nula, com isso o segundo termo de G também é considerado nulo. O potencial químico será então

$$\mu_i = \sum_i \frac{dG}{dn_i}. \quad (5.2)$$

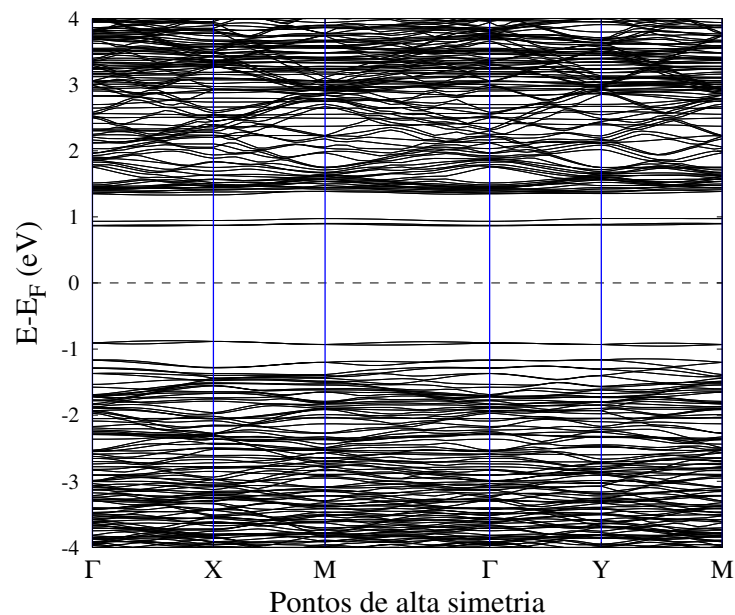
O potencial químico μ_i pode ser considerado então como a energia total por átomo de um sistema com geometria otimizada. Os potenciais químicos devem obedecer o equilíbrio termodinâmico, ou seja, $\mu_{SiC} = \mu_{Si} + \mu_C$. Para encontrar os potenciais químicos do carbono (μ_C) e do silício (μ_{Si}) foram utilizados o grafeno e o siliceno para o cálculo da energia total. Esta escolha se dá pelo fato de que os sistemas estudados são estruturas bidimensionais (2D) assim os nanodomínios provavelmente serão formados por estruturas 2D (que para o carbono e o silício são o grafeno e o siliceno, respectivamente).

Figura 22 – Energia total em função do parâmetro de rede (célula mínima) para h-SiC com um nanodomínio de grafeno (h-SiC-C)



Com a energia total e os potenciais químicos encontrados calculou-se a energia de formação do nanodomínio de grafeno na h-SiC utilizando a equação 5.1, encontrou-se assim $E_{[defeito]} = 22,582$ eV, cujo valor por átomo de Si substituído por C é de 3.763 eV. Este valor é próximo ao valor obtido por Baierle e colaboradores ($\sim 2,8$ eV) em um estudo de anti-sítios de C e Si em nanotubos de SiC utilizando também o método SIESTA (BAIERLE et al., 2006).

Figura 23 – Estrutura de bandas para o h-SiC com um nanodomínio de grafeno, sendo que a energia de Fermi representa a referência zero de energia



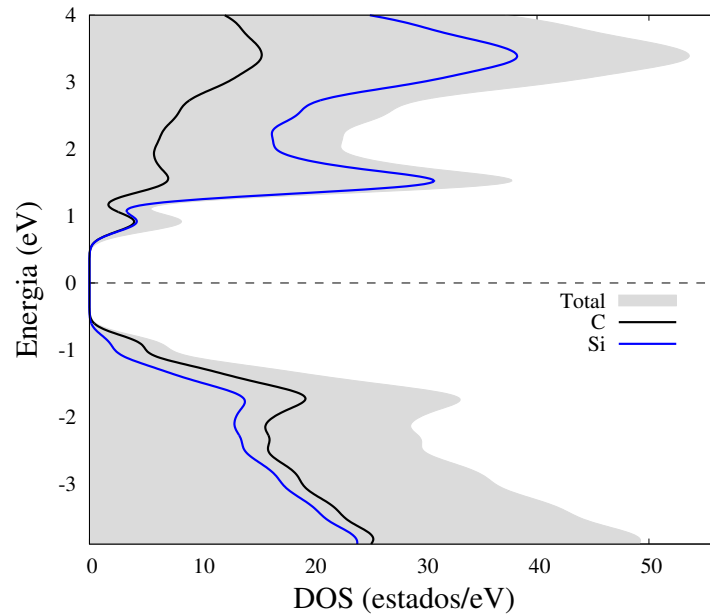
Determinadas as propriedades geométricas do sistema partiu-se para o cálculo das propriedades eletrônicas da h-SiC-C. Assim como para a h-SiC, a h-SiC-C possui um caráter semiconductor com gap direto de 1,72 eV. Diferentemente da h-SiC, na estrutura de bandas da h-SiC-C (Figura 23) pode-se observar níveis localizados no *gap* (ocupados e vazios) que agora formam o fundo da banda de condução (CBM) e do topo da banda de valência (VBM). Nota-se também que os níveis que formam o VBM apresentam uma pequena dispersão. Isto ocorre devido a uma interação destes com os níveis da h-SiC que estão ligeiramente abaixo do VBM e eram responsáveis pelo VBM quando não havia a presença do nanodomínio.

Ao calcular a densidade de estados projetada sobre os átomos (PDOS) (Figura 24) nota-se que há uma concentração de elétrons dos átomos de carbono com energias na faixa das energias do VBM¹ e CBM². Assim estes novos níveis na estrutura de bandas provavelmente são

¹ Do inglês: *Valence Band Maximum*

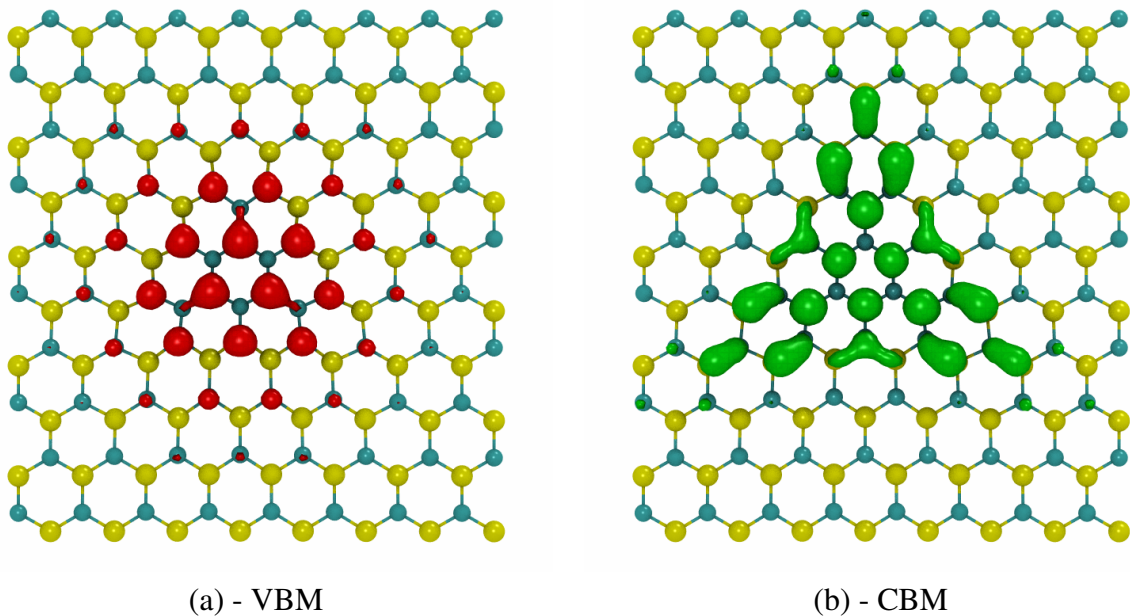
² Do inglês: *Conduction Band Minimum*

Figura 24 – Densidade de estados projetada sobre os átomos para a h-SiC com um nanodomínio de grafeno, a linha tracejada representa a energia de Fermi, a área sombreada representa a densidade de estados total, a linha azul a densidade de estados provenientes de átomos do silício e a linha preta a densidade de estados provenientes de átomos do carbono



provenientes das ligações C-C do nanodomínio de grafeno e fazem com que o *gap* de energia diminua.

Figura 25 – Isosuperfícies de densidade de carga para a h-SiC com nanodomínio de grafeno com valor de $0,001 \text{ eV/\text{Å}^3}$, em vermelho a densidade no topo da banda de valência (VBM) e em verde a densidade no fundo da banda de condução (CBM)



Olhando para as isosuperfícies de densidades de carga do VBM e do CBM (Figuras 25a e 25b) pode-se observar que as cargas se concentram na região do defeito. Vê-se também que para o VBM as cargas são distribuídas de forma esférica e apenas sobre os átomos de carbono, nos átomos centrais do nanodomínio é possível observar um caráter ligante entre C-C o que não ocorre nas demais regiões da h-SiC-C. O CBM é mais localizado na região periférica ao nanodomínio, na região central as cargas se distribuem apenas sobre os átomos de carbono caracterizando um anti-ligante, nas demais regiões as cargas se distribuem sobre as ligações Si-C formando um caráter ligante para o CBM. Resultado que é similar ao obtido para o anti-sítio de C_{Si} ³ em NTs de SiC (BAIERLE et al., 2006).

A partir da função dielétrica complexa $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_i(\omega) + i\varepsilon_r(\omega)$, da qual a parte imaginária é encontrada de acordo com a equação 4.2 e a parte real encontrada por uma transformação de Kramers-Kronig da parte imaginária, foi calculado o coeficiente de absorção óptica de acordo com a equação 4.3.

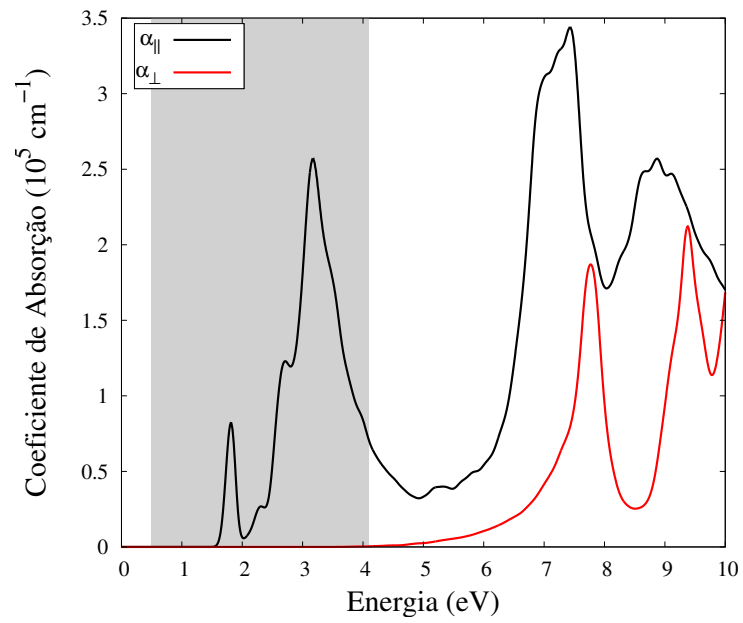
É de interesse conhecer o coeficiente de absorção óptica para saber se existem possíveis aplicações da h-SiC-C para a óptica, como células fotovoltaicas e fotocatalise.

Pode-se observar na Figura 26 o espectro de absorção óptica. Dentro do visível e próximo da energia do infravermelho próximo observa-se picos de absorção de fótons polarizados paralelamente ao h-SiC-C, em 1,9 eV, 2,2 eV, 2,8eV e 3,5 eV. Nenhum pico de absorção é observado para fótons com polarização perpendicular ao plano da h-SiC-C para região abaixo de 5 eV que é a região onde estão a maioria das aplicações ópticas de materiais semicondutores.

Como pode-se observar o nanodomínio de grafeno aumenta as chances de possíveis aplicações da h-SiC na óptica, pois agora tem-se picos de absorção com energias mais baixas e dentro da região do visível.

³ Substituição de um átomo de Si por um de C

Figura 26 – Coeficiente de absorção óptica da h-SiC com nanodomínio de grafeno, a área sombreada compreende a faixa de energia do infravermelho próximo ao ultravioleta-B (UVB) que é a região onde se procura por dispositivos capazes de operar usando radiação solar

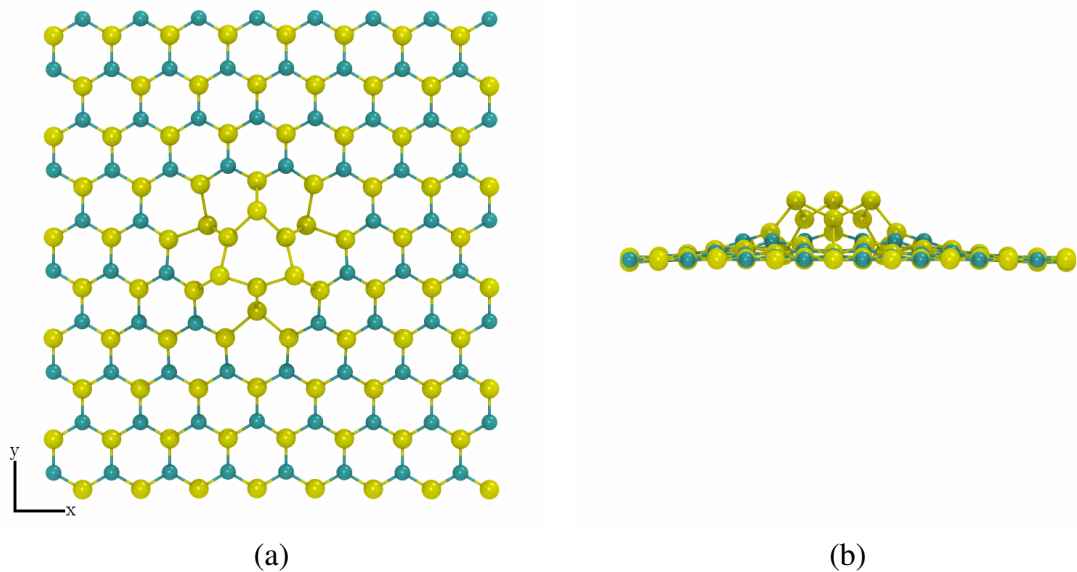


6 NANODOMÍNIO DE SILICENO EM H-SiC

Neste capítulo são apresentadas as propriedades físicas da h-SiC com um defeito na forma de um nanodomínio de siliceno (h-SiC-Si), assim como feito anteriormente para o estudo da h-SiC e da h-SiC-C. Para a descrição do termo de E_{xc} foi utilizado o GGA-PBE. Como base, uma base *double- ζ* com a adição de funções de polarização (DZP). Também foram utilizados pseudopotenciais de norma conservada sob a descrição de Troullier-Martins. A densidade de carga foi calculada com o procedimento padrão do SIESTA, onde a malha utilizada para integração é definida usando um raio de corte 150 Ry. As forças foram minimizadas de acordo com o teorema de Hellmann-Feynman e utilizando o algoritmo CG até que atingissem um valor menor que 0,05 eV/Å. Para integração na zona de Brillouin foram utilizados pontos especiais gerados utilizando uma malha de $4 \times 4 \times 1$ e seguindo a construção de Monkhorst-Pack.

Nas Figuras 27a e 27b tem-se a supercélula com a presença de um nanodomínio de siliceno com a geometria já otimizada. A supercélula possui 160 átomos e é semelhante a utilizada para o sistema prístino h-SiC. No entanto, na região central seis átomos de carbono são substituídos por átomos de silício formando um nanodomínio de siliceno. Foi deixado também uma região de vácuo de pelo menos 20 Å na direção perpendicular a monocamada para evitar interação desta com suas imagens.

Figura 27 – Visão superior (a) e lateral (b) da supercélula com geometria da monocamada de h-SiC-Si otimizada, onde os átomos de carbono são representados pelas esferas de cor azul e os átomos de silício pelas esferas de cor amarela

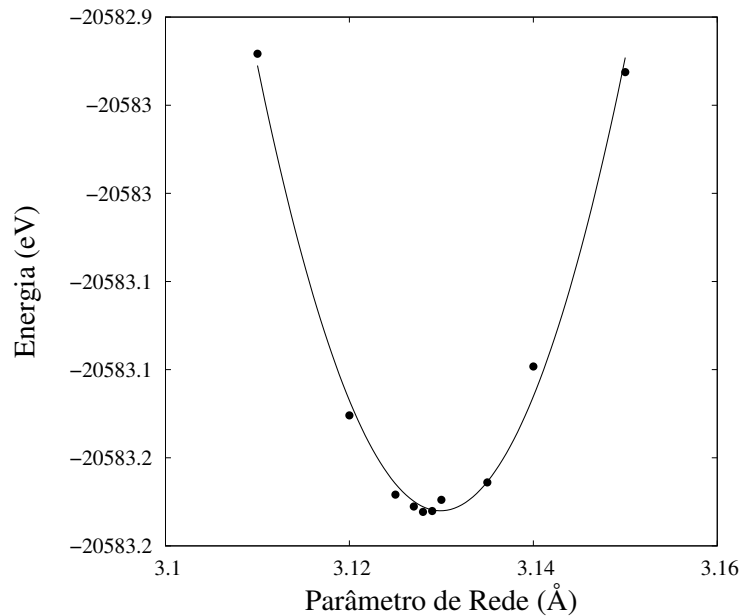


Os parâmetros de rede de equilíbrio encontrados para a supercélula da h-SiC-Si foram $a = 24,024$ Å (direção x) e $b = 27,089$ Å (direção y). Desta maneira o parâmetro de rede da

célula mínima de dois átomos é de 3,128 Å (Figura 28), que é muito similar ao encontrado para a forma pristina h-SiC e para a forma h-SiC-C. A forma inicial, ou seja, com geometria não otimizada da h-SiC-Si era a forma planar, assim como para a h-SiC e a h-SiC-C, mas após a otimização o nanodomínio de siliceno se eleva em relação a monocamada. Isto se deve ao fato de que o raio de covalência do Si ($r_{Si} = 1,14$ Å) é maior que o raio de covalência do C ($r_C = 0,71$ Å).

Já era de se esperar que a h-SiC-Si não se mantivesse planar já que o siliceno possui uma forma corrugada. Pode-se observar que os seis átomos mais elevados na Figura 27b possuem a geometria similar a do siliceno, onde forma-se uma estrutura do tipo *buckling*.

Figura 28 – Energia total em função do parâmetro de rede para a h-SiC com um nanodomínio de siliceno



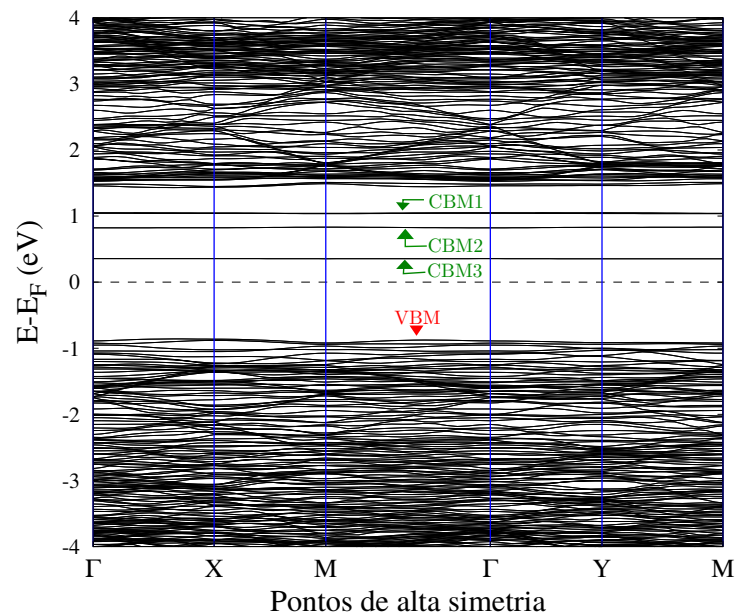
Pode-se verificar a estabilidade do defeito calculando sua energia de formação. Isto é feito utilizando valores de energia total. A energia de formação do defeito, $E_{[defeito]}$, para sistemas de carga neutra ($q = 0$) é calculada pela equação 5.1 descrita no capítulo anterior.

Como descrito no capítulo anterior o potencial químico μ_i pode ser considerado como a energia total por átomo de um sistema com geometria otimizada. Os potenciais químicos devem obedecer a relação $\mu_{SiC} = \mu_{Si} + \mu_C$, ou seja, devem obedecer o equilíbrio termodinâmico. Como no trabalho são estudados sistemas bidimensionais (2D) para encontrar os potenciais químicos do carbono (μ_C) e do silício (μ_{Si}) foram utilizados o grafeno e o siliceno que são as formas 2D do C e do Si respectivamente. Assim a energia total destes sistemas 2D são calculadas utilizando a mesma metodologia empregada para o estudo da h-SiC e a energia total de um átomo irá representar o potencial químico deste átomo.

Calculadas as energias totais e os potenciais químicos calculou-se a energia de formação do nanodomínio de siliceno na h-SiC (utilizando a equação 5.1) de modo que $E_{[defeito]} = 12,708$ eV, cujo valor por átomo de C substituído por Si é de 2,118 eV. Novamente este resultado está de acordo com o resultado obtido por Baierle e colaboradores ($\sim 2,1$ eV) no estudo de anti-sítios de Si em NTs de SiC (BAIERLE et al., 2006).

Após determinar as propriedades geométricas da h-SiC-Si foram calculadas as propriedades eletrônicas da h-SiC-Si. Pode-se observar pela estrutura de bandas (Figura 29) que a h-SiC-Si possui um caráter semiconductor assim como encontrado para as h-SiC e h-SiC-C. Observa-se também que para o nanodomínio tem-se três novos níveis de energia vazios (acima da E_F) fazendo com que o *gap* diminua e seja igual a 1,2 eV. Nota-se que estes níveis apresentam muito pouca dispersão ao longo da zona de Brillouin, estes níveis devem estar localizados na região do nanodomínio.

Figura 29 – Estrutura de bandas para a h-SiC com um nanodomínio de siliceno, sendo que a energia de Fermi representa a referência zero de energia



Para determinar a contribuição dos átomos para os níveis de energia na estrutura de bandas foi calculada a densidade de estados para a h-SiC-Si (Figura 30). Pode-se observar que os níveis que estão destacados dos demais na banda de condução (Figura 29) provavelmente são provenientes da ligação Si-Si do nanodomínio, pois, pela densidade de estados se vê que estes níveis são quase que integralmente devidos a átomos de silício.

Nas figuras 31a a 31d tem-se as isosuperfícies de densidade de carga dos níveis VBM e CBM. Observa-se que no VBM há um acúmulo de carga próximo ao defeito mas também se observa uma grande dispersão de carga, isso pode ser devido ao VBM não estar destacado dos demais níveis de energia quando se olha para a estrutura de bandas ou pela interação entre

defeitos; na região do defeito as cargas estão sobre os átomos de silício mas quando afasta-se do defeito as cargas estão sobre os átomos de carbono. Conclui-se assim que o VBM é apenas a dispersão do VBM do sistema prístino (h-SiC).

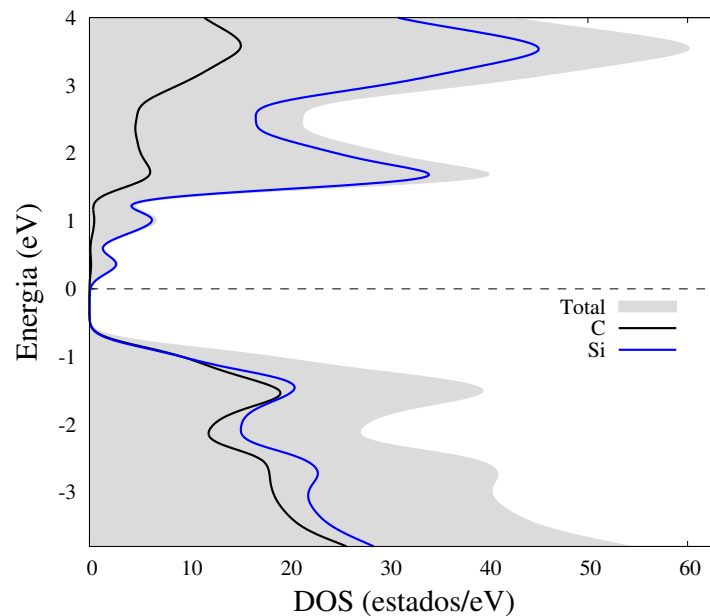
Já para o CBM, que é um nível destacado dos demais, as cargas se acumulam na região do defeito assim como pode ser observado nas Figuras 31b 31c 31d, onde CBM 1 e CBM 3 são os níveis mais longe e mais próximo da E_F (nível zero de energia) respectivamente. Esta classificação também pode ser vista na Figura 29.

Para o CBM 1 pode-se observar que as cargas se distribuem apenas sobre os átomos de silício na região do nanodomínio. Pode-se ver também que algumas ligações Si-Si possuem caráter ligante e outras, mais externas, possuem caráter antiligante.

Para o CBM 2 pode-se novamente observar que apenas os átomos de silício contribuem para o nível. Na região central do nanodomínio se vê uma distribuição de cargas entre as ligações Si-Si. Para as regiões mais externas se observa novamente um caráter anti-ligante.

Para o CBM 3 observa-se que as cargas se acumulam no defeito e possuem um caráter ligante entre as ligações Si-Si.

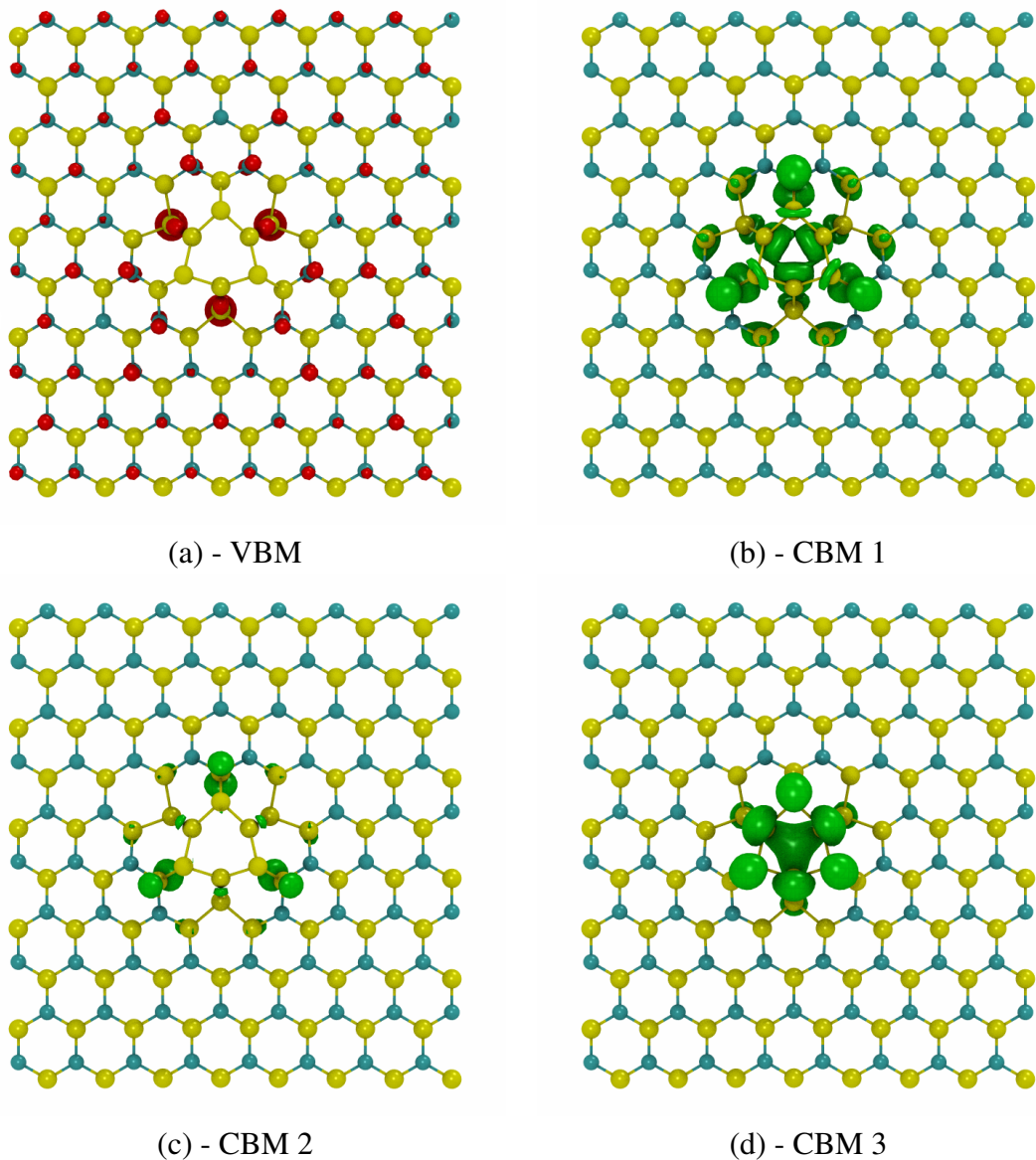
Figura 30 – Densidade de estados projetada sobre os átomos para a h-SiC com um nanodomínio de siliceno, a linha tracejada representa a energia de Fermi, a área sombreada representa a densidade de estados total, a linha azul a densidade de estados provenientes de átomos do silício e a linha preta a densidade de estados provenientes de átomos do carbono



Para saber se existem possíveis aplicações ópticas para a h-SiC-Si foi calculado o coeficiente de absorção óptica. O coeficiente de absorção óptica pode ser obtido pela função dielétrica complexa $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$. A parte imaginária da função dielétrica (ε_2) é obtida pela

equação 4.2 que foi discutida no capítulo da h-SiC. A parte real (ϵ_1) é obtida da parte imaginária por uma transformação de Kramers-Kronig. O coeficiente de absorção é então calculado pela equação 4.3.

Figura 31 – Isosuperfícies de densidade de carga para a h-SiC com nanodomínio de siliceno com valor de $0,001 \text{ eV/\text{Å}^3}$, em vermelho a densidade no topo da banda de valência (VBM) e em verde a densidade no fundo da banda de condução (CBM)



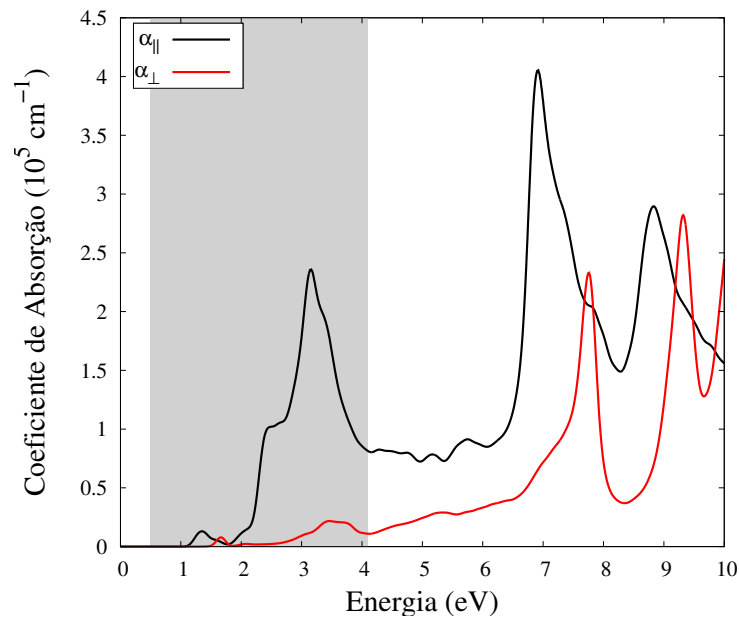
Da Figura 32 pode-se observar o espectro de absorção óptica. Observa-se picos de absorção de fótons com polarização paralela ao plano da h-SiC-Si na região do visível (1,2 eV, 2,5 eV e 3 eV). Para fótons com polarização perpendicular ao plano da h-SiC-Si pode-se notar dois pequenos picos de absorção em 1,8 eV e 3,5 eV. Para ambas as polarizações observa-se

picos de absorção para energias maiores que 7 eV, mas estas energias não são interessantes para aplicações ópticas, já que a emissão de radiação solar nestas energias é muito baixa.

Diferentemente do encontrado para as estruturas h-SiC e h-SiC-C, a h-SiC-Si apresenta picos de absorção óptica na região do visível para fótons com polarização perpendicular ao plano da h-SiC-Si. Isto pode ser atribuído ao fato de que na presença de um nanodomínio de siliceno alguns orbitais aparecem fora do plano da monocamada (como pode ser observado nas isosuperfícies de cargas), desta maneira fótons com diferentes polarizações podem ser absorvidos.

Percebe-se então que o nanodomínio de siliceno aumenta as possíveis aplicações ópticas, já que possui uma quantidade maior de picos no espectro de absorção quando comparada com a forma pristina.

Figura 32 – Coeficiente de absorção óptica da h-SiC com nanodomínio de siliceno, a área sombreada compreende a faixa de energia do infravermelho próximo ao ultravioleta-B (UVB) que é a região onde se procura por dispositivos capazes de operar usando radiação solar



7 DISCUSSÃO E CONCLUSÃO

Neste trabalho foram discutidas as propriedades físicas de sistemas bidimensionais de carbeto de silício, como a monocamada de SiC (forma pristina), a monocamada de SiC com defeitos do tipo nanodomínios de grafeno ou siliceno. Para estudar as propriedades físicas destes sistemas utilizou-se o formalismo da teoria do funcional da densidade (DFT) que é implementada no código computacional SIESTA. Para descrever o termo de energia de troca-correlação (E_{xc}) foi utilizada a aproximação do gradiente generalizado de acordo com a descrição de Perdew e colaboradores, configurando o GGA-PBE. Para base na qual as funções de um elétron são expandidas usou-se a base *double* - ζ com a adição de uma função de polarização (DPZ). A densidade eletrônica foi obtida utilizando o procedimento padrão do código SIESTA, onde a malha de integração numérica é definida usando uma energia de corte de 150 Ry. Foram utilizados também pseudopotenciais de norma conservada seguindo a descrição de Troullier-Martins. Para integração na primeira zona de Brillouin foram utilizados pontos especiais que foram gerados por uma malha $4 \times 4 \times 1$ e de acordo com o procedimento de Monkhorst-Pack. As forças foram minimizadas de acordo com o teorema de Hellmann-Feynman e utilizando o algoritmo CG. Os sistemas foram considerados otimizados (mínima energia) quando as forças atingissem valores menores que $0,05 \text{ eV/\text{Å}}$.

Antes do estudo das propriedades das monocamadas foram estudadas as formas *bulk* do SiC, como por exemplo 2H-, 3C-, 4H- e 6H-SiC. Para as formas *bulk* foram utilizadas células mínimas. Estas estruturas foram estudadas com o intuito de verificar se a metodologia utilizada aqui apresenta bons resultados quando comparada com a literatura existente, pois as fases bulk acima mencionadas já possuem vários resultados na literatura. Para as monocamadas (pristina e com defeitos) foi utilizado o método da supercélula, pois como são estudados defeitos deve-se minimizar a interação destes com suas imagens de forma que não ocorra a interação entre os defeitos, ou se existem que seja a mínima possível.

A primeira estrutura estudada foi a monocamada de SiC em sua forma pristina (h-SiC). Para tal foi construída uma supercélula com 160 átomos (de carbono e silício) na estequiometria 1:1. Após a otimização da geometria da supercélula foi encontrado um parâmetro de rede de equilíbrio, que para uma célula mínima de dois átomos equivale a $3,125 \text{ \AA}$. Foi calculado também a energia de coesão para a h-SiC, cujo valor é similar, mas menor, aos valores encontrados para as fases bulk, concluiu-se que a h-SiC é uma estrutura metaestável, mas pelo espectro de dispersão de fonons pôde-se observar que ela pode ser obtida experimentalmente (não existem frequências negativas).

Encontrada a estrutura geométrica de menor energia, foram calculadas as bandas de energia e a densidade de estados. Da estrutura de bandas foi observado o caráter semicondutor da h-SiC com um *gap* de energia de $2,30 \text{ eV}$. Este resultado também é similar ao encontrado por Sun e colaboradores que utilizaram PW como funções de base. O cálculo da densidade de estados projetada (PDOS) mostrou que os átomos de carbono contribuem mais efetivamente para

o topo da banda de valência enquanto que os átomos de silício contribuem mais para o fundo da banda de condução. Isto é também observado no cálculo das isosuperfícies de densidade de carga. Também foi calculado o coeficiente de absorção óptica para a h-SiC. Observou-se que existe um pico de absorção na região do visível para fótons incidentes que possuem polarização paralela ao plano da h-SiC. Desta forma a h-SiC tem potencial para ser utilizada em aplicações ópticas.

A monocamada de h-SiC com um nanodomínio de grafeno (h-SiC-C) foi descrita por uma supercélula semelhante a da h-SiC. Entretanto, seis átomos de silício são substituídos por átomos de carbono (na região central da célula) formando o nanodomínio. Foi encontrado como parâmetro de rede de equilíbrio (equivalente à uma célula mínima de dois átomos) de 3,08 Å. A energia de formação do defeito calculada por átomo (3,763 eV) é similar ao valor obtido por Baierle e colaboradores quando estes estudaram anti-sítios de C em NTs de SiC utilizando metodologia similar. A partir da estrutura de bandas da h-SiC-C observou-se a manutenção do caráter semiconductor da monocamada. Porém com a presença de novos níveis eletrônicos diminuindo o *gap* para 1,72 eV. Pela densidade de estados observou-se que estes níveis são provenientes das ligações C-C do nanodomínio. As isosuperfícies de densidade de carga calculadas para estes níveis (chamados de VBM e CBM) mostraram que na região do defeito os átomos de carbono formam um caráter ligante para o VBM e anti-ligante para o CBM. Observou-se que na região do visível o espectro de absorção óptica apresenta agora uma quantidade maior de picos de absorção de fótons com polarização paralela ao plano da h-SiC-C. Este aumento é devido aos novos níveis de energia na estrutura de bandas, o que faz aumentar o número de transições para esta faixa de energia.

Substituindo seis átomos de C por Si na região central da h-SiC construiu-se a supercélula de h-SiC com um nanodomínio de siliceno formando a h-SiC-Si. Após a otimização da geometria foi encontrado como parâmetro de rede de equilíbrio (equivalente à uma célula de dois átomos) de 3,128 Å para h-SiC-Si. Observou-se que a h-SiC-Si não permanece planar, o nanodomínio se eleva em relação ao plano formando uma estrutura *buckling* semelhante ao siliceno. A energia de formação de defeito por átomo encontrada foi de 2,118 eV que é muito similar ao encontrado por Baierle e colaboradores no estudo de anti-sítios de Si em NTs de SiC. A estrutura de bandas mostrou que com o nanodomínio novos níveis eletrônicos são introduzidos fazendo com que o *gap* diminua para 1,2 eV, mas ainda preserva o caráter semiconductor. Estes novos níveis são devido as ligações Si-Si do defeito, pois quando estudada a PDOS estes níveis são oriundos quase que integralmente por átomos de silício. Ao plotar as isosuperfícies de densidade de carga para cada um destes níveis observou-se que estes são localizados no centro do nanodomínio ou na região periférica ao defeito. Também foi calculado o espectro de absorção óptico. Assim como observado para a h-SiC-C, para a h-SiC-Si na região do visível pôde-se observar novos picos de absorção para fótons incidentes com polarização paralela ao plano da monocamada. Observou-se também que existem picos de absorção de fótons com polarização perpendicular ao plano da h-SiC-Si. Estes novos picos (de fótons polarizados paralelamente ao plano da monocamada)

podem ser atribuídos aos orbitais que se formam fora do plano da h-SiC-Si como observado nas isosuperfícies de densidade de carga.

7.1 CONCLUSÃO

Ao longo deste trabalho foram calculadas as propriedades físicas de monocamadas de SiC nas formas pristina e com defeitos. Foram observados então os efeitos gerados por defeitos substitucionais que formaram nanodomínios de grafeno ou siliceno na h-SiC. Pôde-se perceber assim, que os nanodomínios alteram significativamente as propriedades ópticas e eletrônicas da h-SiC. Desta forma mostrou-se a importância do estudo de nanoestruturas e de possíveis defeitos nestas, já que estas estruturas são crescidas fora do equilíbrio termodinâmico e assim defeitos são inerentes ao crescimento. Assim pode-se também concluir que o aparecimento de defeitos em nanoestruturas pode ser benéfico, pois pode assim aumentar as possíveis aplicações tecnológicas destas nanoestruturas.

Pode-se ainda concluir que a h-SiC-C possui uma tendência maior à aplicações ópticas, enquanto que, na h-SiC-Si a tendência é para aplicações eletrônicas.

REFERÊNCIAS

- ALAM, K. M.; RAY, A. K. A hybrid density functional study of zigzag SiC nanotubes. **Nanotechnology**, v. 18, n. 49, 2007. ISSN 09574484.
- _____. Hybrid density functional study of armchair SiC nanotubes. **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, v. 77, n. 3, p. 1–10, 2008. ISSN 10980121.
- BAIERLE, R. et al. Ab initio study of native defects in SiC nanotubes. **Physical Review B**, v. 74, n. 15, p. 155425–1–8, oct 2006. ISSN 1098-0121. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.74.155425>>.
- BAIERLE, R. J.; MIWA, R. H. Hydrogen interaction with native defects in SiC nanotubes. **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, v. 76, n. 20, p. 1–7, 2007. ISSN 10980121.
- BEVILACQUA, A. C. et al. Stability, and optical and electronic properties of ultrathin h-BNC. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 19, n. 7, p. 5629–5636, 2017. ISSN 1463-9076. Disponível em: <<http://pubs.rsc.org/en/Content/ArticleLanding/2017/CP/C6CP08730Bhttp://xlink.rsc.org/?DOI=C6CP08730B>>.
- BINNIG, G.; QUATE, C. F.; GERBER, C. Atomic Force Microscope. **Physical Review Letters**, v. 56, n. 9, p. 930–933, 1986. ISSN 0031-9007.
- 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, aug 1980. ISSN 00319007. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.45.566>>.
- DAI, H. et al. **Synthesis and characterization of carbide nanorods**. 1995. 769–772 p.
- De Volder, M. F. L. et al. Carbon Nanotubes: Present and Future Commercial Applications. **Science**, v. 339, n. 6119, p. 535–539, feb 2013. ISSN 0036-8075. Disponível em: <<http://www.sciencemag.org/cgi/doi/10.1126/science.1222453>>.
- FAN, J.; CHU, P. K. **Silicon Carbide Nanostructures**. Cham: Springer International Publishing, 2014. (Engineering Materials and Processes). ISBN 978-3-319-08725-2. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/978-3-319-08726-9>>.
- FEYNMAN, R. P. Forces in molecules. **Physical Review**, v. 56, n. 4, p. 340–343, 1939. ISSN 0031899X.
- GAJDOŠ, M. et al. Linear optical properties in the projector-augmented wave methodology. **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, v. 73, n. 4, p. 1–9, 2006. ISSN 10980121.
- GALI, A. Ab initio study of nitrogen and boron substitutional impurities in single-wall SiC nanotubes. **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, v. 73, n. 24, p. 1–9, 2006. ISSN 10980121.
- GARAJ, S. et al. Graphene as a subnanometre trans-electrode membrane. **Nature Letter**, v. 467, n. 7312, p. 190–193, 2010.

GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S. The rise of graphene. **Nature Materials**, v. 6, n. 3, p. 183–191, mar 2007. ISSN 1476-1122. Disponível em: <<http://www.nature.com/doi/10.1038/nmat1849>>.

HELLMANN, H. **Einführung in die Quantenchemie**. [S.l.: s.n.], 1937.

Hohenberg, P; Kohn, W. Inhomogeneous electron gas. **Physical Review**, v. 136, n. 3B, p. B864–B871, 1964.

IJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, v. 354, n. 6348, p. 56–58, 1991. ISSN 0028-0836. Disponível em: <<http://www.nature.com/doi/10.1038/354056a0>>.

JUNQUERA, J. et al. Numerical atomic orbitals for linear scaling. v. 64, p. 1–9, 2001. ISSN 0163-1829. Disponível em: <<http://arxiv.org/abs/cond-mat/0104170>{\%}0A<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.64.235>>.

KAECKELL, P.; WENZIEN, B.; BECHSTEDT, F. Electronic properties of cubic and hexagonal SiC polytypes from ab initio calculations. **Physical Review B**, v. 50, n. 15, p. 10761–10768, 1994. ISSN 01631829.

KARCH, K. et al. Ab initio calculation of structural and lattice-dynamical properties of silicon carbide. **Physical Review B**, v. 50, n. 23, p. 17054–17063, 1994. ISSN 01631829.

KERKER, G. P. Non-Singular Atomic Pseudopotentials for Solid-State Applications. **Journal of Physics C - Solid State Physics**, v. 13, n. 9, p. L189–L194, 1980.

KLEINMAN, L.; BYLANDER, D. M. Efficacious Form for Model Pseudopotentials. **Physical Review Letters**, v. 48, n. 20, p. 1425–1428, may 1982. ISSN 0031-9007. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.48.1425>>.

KOHN, W.; SHAM, J. L. Self Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. **Physical Review**, v. 140, p. A1133–A1138, 1965.

KROTO, H. W. et al. C60: Buckminsterfullerene. **Nature**, v. 318, n. 6042, p. 162–163, nov 1985. ISSN 0028-0836. Disponível em: <<http://www.nature.com/doi/10.1038/318162a0>>.

LIN, Y.-M. et al. 100-GHz Transistors from Wafer-Scale Epitaxial Graphene. **Science**, v. 327, n. 5966, p. 662, 2010.

MITRIDIS, S. Determination of lattice site location of impurities in compound semiconductors, by transmission electron microscopy. In: **Physics of Advanced Materials Winter School 2008**. [s.n.], 2008. Disponível em: <<https://www.researchgate.net/publication/274719826>>.

MONKHORST, H. J.; PACK, J. D. Special points for Brillouin-zone integrations. **Physical Review B**, v. 13, n. 12, p. 5188–5192, jun 1976. ISSN 0556-2805. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.13.5188>>.

NEUDECK, P. G. et al. Prolonged silicon carbide integrated circuit operation in Venus surface atmospheric conditions. **AIP Advances**, v. 6, n. 12, p. 125119, 2016. ISSN 2158-3226. Disponível em: <<http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.4973429>>.

NGUYEN, T. L. et al. Semi-crystalline photovoltaic polymers with efficiency exceeding 9% in a ~300 nm thick conventional single-cell device. **Energy Environ. Sci.**, v. 7, n. 9, p. 3040–3051, 2014. ISSN 1754-5692. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=C4EE01529K>>.

- NIU, J. J.; WANG, J. N. A novel self-cleaning coating with silicon carbide nanowires. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 113, n. 9, p. 2909–2912, 2009. ISSN 15206106.
- NOVOSELOV, K. S. et al. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. **Science**, v. 306, n. 5696, p. 666–669, 2004. ISSN 0036-8075. Disponível em: <<http://www.sciencemag.org/cgi/doi/10.1126/science.1102896>>.
- PEI, L. Z. et al. Preparation of silicon carbide nanotubes by hydrothermal method. **Journal of Applied Physics**, v. 99, n. 11, 2006. ISSN 00218979.
- PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. **Physical Review Letters**, v. 77, n. 18, p. 3865–3868, 1996. ISSN 10797114.
- 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. ISSN 01631829.
- PHAM-HUU, C. et al. The first preparation of silicon carbide nanotubes by shape memory synthesis and their catalytic potential. **Journal of Catalysis**, v. 200, n. 2, p. 400–410, 2001. ISSN 00219517.
- ROSSO, E. F.; BAIERLE, R. J. Oxygen doped SiC nanowires: An ab initio study. **Chemical Physics Letters**, Elsevier B.V., v. 568-569, p. 140–145, 2013. ISSN 00092614. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cplett.2013.03.039>>.
- _____. First principles study about Fe adsorption on planar SiC nanostructures: Monolayer and nanoribbon. **Microelectronic Engineering**, Elsevier B.V., v. 126, p. 37–41, 2014. ISSN 01679317. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.mee.2014.04.043>>.
- RUPP, C. J. **Estudo Teórico da interação de oxigênio com nanotubos de BC₂N**. Santa Maria: Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Santa Maria, 2011.
- RUPP, C. J. **Sistemas bidimensionais formados por silício e germânio: Um estudo de primeiros princípios**. 2015. Tese (Doutorado) — Universidade Federal de Santa Maria, 2015.
- SADDOW, S. E. **Silicon Carbide Biotechnology: A Biocompatible Semiconductor for Advanced Biomedical Devices and Applications: Second Edition**. [S.l.: s.n.], 2016. 1–356 p. ISBN 9780128029930.
- SANKEY, O. F.; NIKLEWSKI, D. J. Ab initio multicenter tight-binding model for molecular-dynamics simulations and other applications in covalent systems. **Physical Review B**, v. 40, n. 6, p. 3979–3995, 1989. ISSN 01631829.
- SEONG, H.-K. et al. Optical and electrical transport properties in silicon carbide nanowires. **Applied Physics Letters**, v. 85, n. 7, p. 1256–1258, 2004. ISSN 0003-6951. Disponível em: <<http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.1781749>>.
- SETYAWAN, W.; CURTAROLO, S. High-throughput electronic band structure calculations: Challenges and tools. **Computational Materials Science**, Elsevier B.V., v. 49, n. 2, p. 299–312, 2010. ISSN 09270256. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.commatsci.2010.05.010>>.
- 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, 2002. ISSN 0953-8984. Disponível em: <<http://arxiv.org/abs/cond-mat/0111138>>.

SOLTYS, J. et al. A comparative DFT study of electronic properties of 2H-, 4H- and 6H-SiC(0001) and SiC(000 $\overline{1}$) clean surfaces: Significance of the surface stark effect. **New Journal of Physics**, v. 12, n. 0001, 2010. ISSN 13672630. Disponível em: <<http://iopscience.iop.org/article/10.1088/1367-2630/12/4/043024/pdf>>.

SUN, L. et al. Electronic structures of SiC nanoribbons. **Journal of Chemical Physics**, v. 129, n. 17, 2008. ISSN 00219606.

TROULLIER, N.; MARTINS, J. L. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. II. Operators for fast iterative diagonalization. **Physical Review B**, v. 43, n. 11, p. 8861–8869, 1991. ISSN 01631829.

Van Dorp, D. H. et al. SiC: A photocathode for water splitting and hydrogen storage. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 48, n. 33, p. 6085–6088, 2009. ISSN 14337851.

VIANNA, J. D. M.; CANUTO, S.; FAZZIO, A. **Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos: simulação computacional**. [S.l.]: Editora Livraria da Física, 2004. ISBN 8588325160.

WANG, H. et al. Inorganic polymer-derived tubular SiC arrays from sacrificial alumina templates. **Applied Physics Letters**, v. 86, n. 17, p. 1–3, 2005. ISSN 00036951.

ZHANG, H. et al. Synthesis and characterization of crystalline silicon carbide nanoribbons. **Nanoscale Research Letters**, v. 5, n. 8, p. 1264–1271, 2010. ISSN 19317573.

ZHOU, W. et al. SiC nanowires: A photocatalytic nanomaterial. **Applied Physics Letters**, v. 89, n. 1, p. 2004–2007, 2006. ISSN 00036951.

ZHOU, W. M. et al. Field-effect transistor based on beta-SiC nanowire. **IEEE Electron Device Letters**, v. 27, n. 6, p. 463–465, 2006. ISSN 07413106.

ZHU, Y. et al. Carbon-Based Supercapacitors Produced by Activation of Graphene. **Science**, v. 332, n. 6037, p. 1537–1541, 2011.

APÊNDICE A – PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ELETRÔNICAS DAS FASES 3C-, 2H-, 4H- E 6H-SiC

Neste apêndice são apresentadas as figuras do Capítulo 2 referentes as estruturas *bulk* que foram inicialmente estudadas.

Figura 33 – Energia total em função do parâmetro de rede para fase 3C-SiC

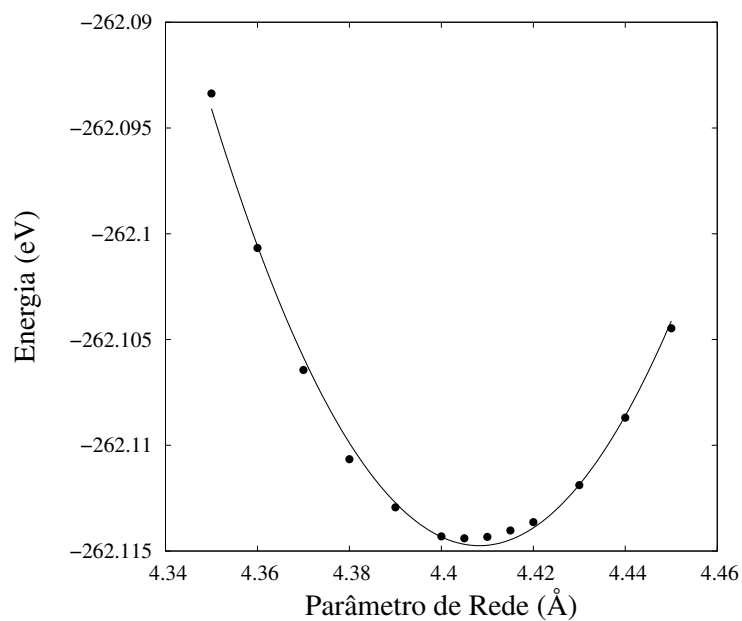


Figura 34 – Estrutura de bandas para fase 3C-SiC, onde a linha tracejada representa a energia de Fermi

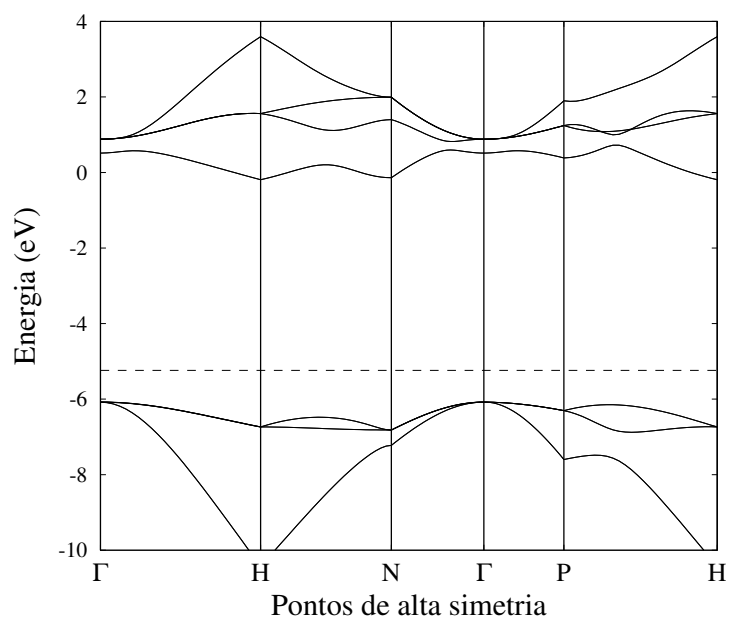


Figura 35 – Energia total em função do parâmetro de rede para fase 2H-SiC

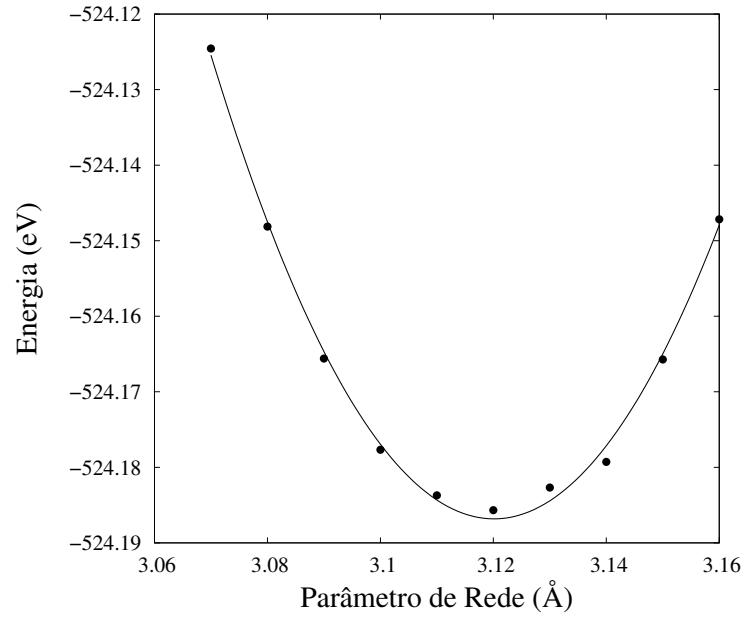


Figura 36 – Estrutura de bandas para fase 2H-SiC, onde a linha tracejada representa a energia de Fermi

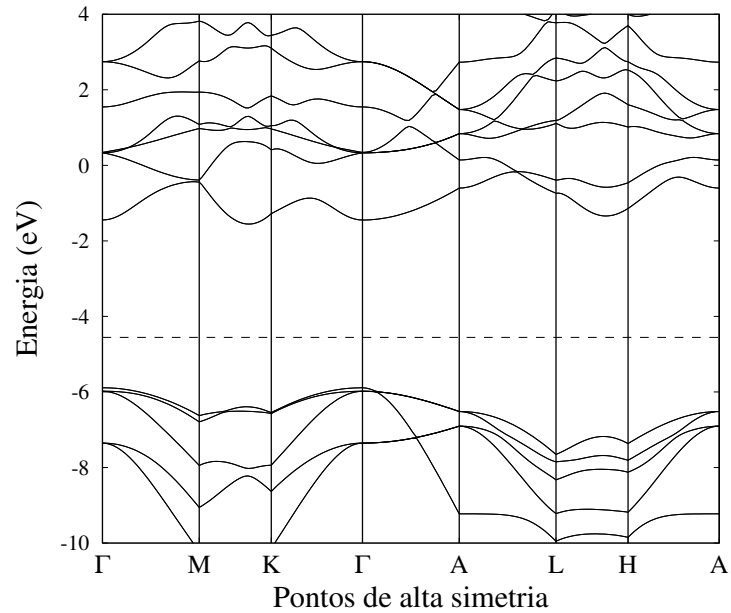


Figura 37 – Energia total em função do parâmetro de rede para fase 4H-SiC

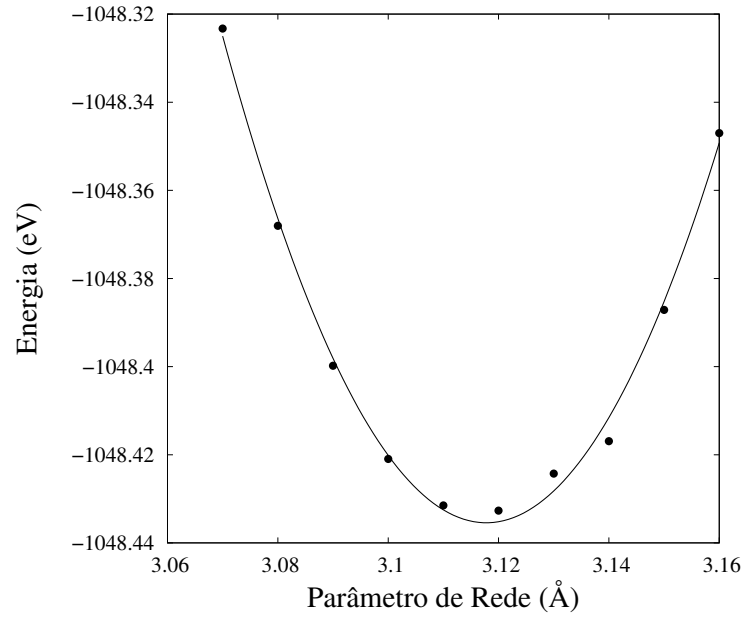


Figura 38 – Estrutura de bandas para fase 4H-SiC, onde a linha tracejada representa a energia de Fermi

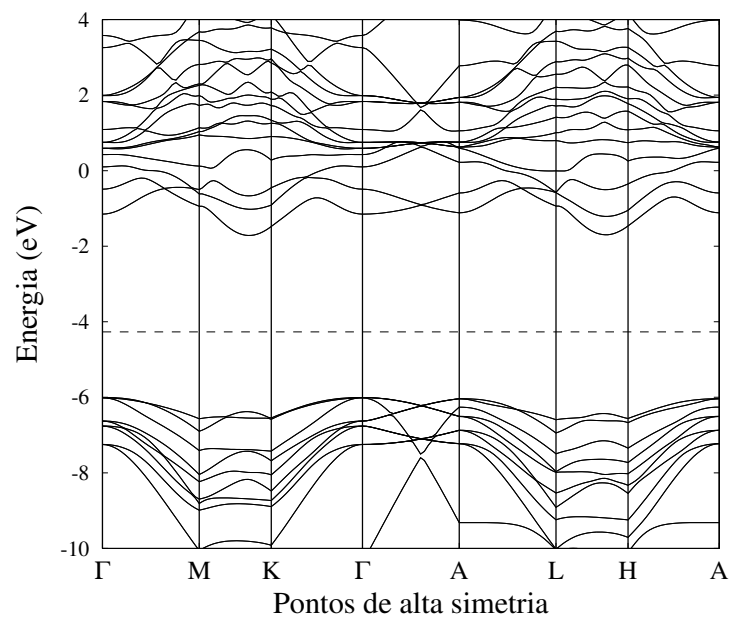


Figura 39 – Energia total em função do parâmetro de rede para fase 6H-SiC

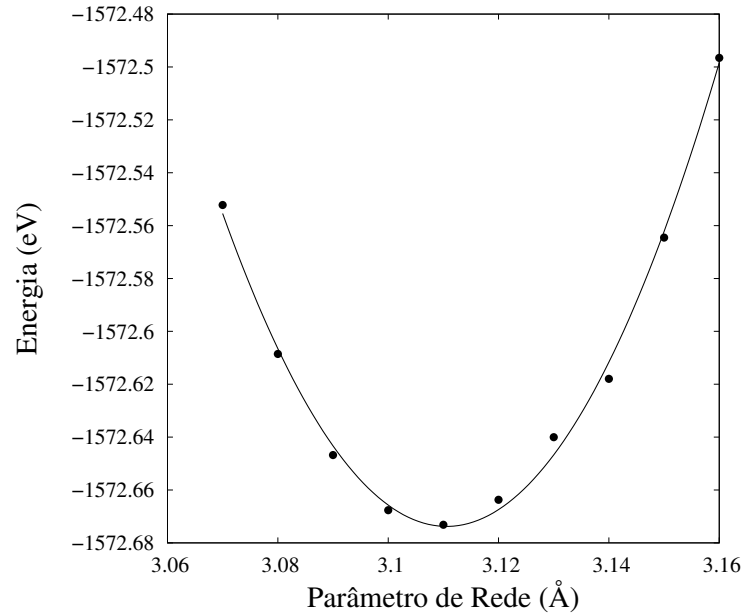


Figura 40 – Estrutura de bandas para fase 6H-SiC, onde a linha tracejada representa a energia de Fermi

