

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

ESTUDO TEÓRICO DE ANTISSÍTIOS E
IMPUREZA SUBSTITUCIONAL DE OXIGÊNIO
EM NANOFIO DE SiC

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Eduardo Fuzer Rosso

Santa Maria, RS, Brasil

2010

**ESTUDO TEÓRICO DE ANTISSÍTIOS E
IMPUREZA SUBSTITUCIONAL DE OXIGÊNIO
EM NANOFIO DE SiC**

por

Eduardo Fuzer Rosso

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

Orientador: Rogério José Baierle

Santa Maria, RS, Brasil

2010

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

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação de
Mestrado

**ESTUDO TEÓRICO DE ANTISSÍTIOS E IMPUREZA
SUBSTITUCIONAL DE OXIGÊNIO EM NANOFIO DE SiC**

elaborada por

Eduardo Fuzer Rosso

como requisito parcial para a obtenção do grau de
Mestre em Física

COMISSÃO EXAMINADORA

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

Naira Maria Balzaretto, Dr^a. (UFRGS)

Marcelo Pereira Machado, Dr. (UFPEL)

Santa Maria, 23 de Setembro de 2010.

Aos meus pais Onir e Idianês e minhas irmãs Liana e Laís.

AGRADECIMENTOS

Faço aqui um agradecimento as instituições e pessoas que formaram o suporte para a realização deste trabalho.

- Agradeço ao Professor Rogério Baierle, por sua orientação, apoio, paciência e encorajamento ao longo do desenvolvimento deste trabalho;

- A todos os professores que contribuíram para a minha formação acadêmica;

- Aos meus colegas e amigos do Laboratório de Estrutura Eletrônica dos Materiais e aos colegas da Pós Graduação em Física;

- Aos meus pais, Onir e Idianês e as minhas irmãs Liana e Laís que sempre estiveram presentes em todas as etapas da minha vida;

- À funcionária do Programa de Pós-Graduação em Física, Saionara pelo atendimento e dedicação;

- À Universidade Federal de Santa Maria pelo espaço e oportunidade;

- À CAPES, pelo apoio financeiro durante o mestrado;

- Aos centros de computadores CENAPAD-SP e CESUP-RS, pelo suporte técnico para a realização dos cálculos;

- Meus sinceros agradecimentos a todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

RESUMO

Dissertação de Mestrado
Programa de Pós-Graduação em Física
Universidade Federal de Santa Maria

ESTUDO TEÓRICO DE ANTISSÍTIOS E IMPUREZA SUBSTITUCIONAL DE OXIGÊNIO EM NANOFIO DE SiC

AUTOR: EDUARDO FUZER ROSSO

ORIENTADOR: ROGÉRIO JOSÉ BAIERLE

Data e Local da Defesa: Santa Maria, 23 de Setembro de 2010.

Neste trabalho inicialmente realizamos um estudo da estabilidade e das propriedades eletrônicas de nanofios de SiC crescido na direção [111]. Foi utilizado o método de supercélula e as ligações pendentes da superfície do nanofio de SiC foram saturadas com átomos de H. Em seguida analisamos estes nanofios na presença de antissítios e impureza substitucional de oxigênio. Para estes defeitos procurou-se as posições energeticamente mais estáveis e as influências dos defeitos nas propriedades eletrônicas. Os cálculos teóricos foram de primeiros princípios fundamentados na Teoria do Funcional da densidade (DFT). Utilizamos para descrever o funcional de troca-correlação a Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA) e para a interação elétron-íon pseudopotenciais de norma conservada de Troullier-Martins. As densidades de carga são obtidas resolvendo as equações de Kohn-Sham, com as funções de onda de Kohn-Sham expandidas em uma combinação linear de orbitais atômicos. Nossos resultados mostram que o antissítio mais estável é um átomo de carbono ocupando o sítio de um átomo de silício (C_{Si}). A impureza substitucional de oxigênio apresenta uma maior estabilidade quando ocupando o sítio do átomo de carbono (O_C). Ambos os defeitos são energeticamente mais estáveis na superfície do nanofio de SiC. A análise da estrutura eletrônica apresenta que níveis de defeitos podem estar presentes no *gap* do nanofio, porém nos sítios mais estáveis não observa-se níveis de defeitos no *gap*.

Palavras-chave: teoria do funcional da densidade; nanofios SiC, antissítio, impurezas.

ABSTRACT

Master's Dissertation

Programa de Pós-Graduação em Física

Universidade Federal de Santa Maria

THEORETICAL STUDY ON ANTISITES AND SUBSTITUTIONAL OXYGEN IMPURITY IN SiC NANOWIRE

AUTHOR: EDUARDO FUZER ROSSO

ADVISER: ROGÉRIO JOSÉ BAIERLE

Santa Maria, September 23, 2010.

In this work first we perform a study about the stability, and the electronic properties of SiC growth in the [111] direction when defects are present. We use the supercell method and the dangling bonds on the surface of the nanowire are saturated using hydrogen atoms. We also study antisites and substitutional oxygen impurity in this nanowire. For this study, we perform total energy and band structure calculations in order to find the most stable positions for the defects and the influence of defects on the electronic properties. The first principles calculations are based in the density functional theory (DFT). The Generalized Gradient Approximation (GGA) is used for the exchange-correlation term and the ion-electron interactions are replaced by norm-conserving fully separable Troullier-Martins pseudopotentials. For the calculations we use the SIESTA-code and the standard Kohn-Shan (KS) equations are solved in a fully self-consistent way. The Kohn-Shan orbitals are expanded using a linear combination of numerical pseudo-atomic orbitals (PAOs). All calculations use a split-valence double-zeta quality basis set enhanced with a polarization function. Our results show that the most stable antisite is a carbon atom occupying a silicon site (C_{Si}). The substitutional oxygen impurity is most stable in a carbon site (O_C). Both defects present a greater stability in the surface of the nanowire when compared with the core of the nanowire. The analysis of electronic structure of bands shows that these defects give rise to electronic levels localized in the band gap of the nanowire.

Keywords: density functional theory; SiC nanowires, antisites, impurity.

Lista de Figuras

1.1	Representação dos principais politipos: (a) 3C estrutura cúbica; (b) 4H estrutura hexagonal e (c) 6H estrutura hexagonal. A linha em vermelho indica o caminho determinado pela forma de empilhamento de sucessivas camadas.	18
1.2	Imagem HRTEM (<i>High-resolution Transmission Electron Microscopy</i>) de um nanotubo de SiC. Imagem reproduzida da referência [13].	19
1.3	Imagem de nanofios de 3C-SiC usando TEM (<i>Transmission Electron Microscopy</i>) e SAD (<i>Selected Area Electronic Diffraction</i>). Em (a) morfologia geral dos nanofios, (b) mostra a superfície normal desses nanofios e (c) a superfície normal do nanofio. Imagem reproduzida da referência [14].	20
3.1	Energia total em função do parâmetro de rede a para a estrutura blenda de zinco do SiC.	40
3.2	Estrutura de bandas para o cristal 3C-SiC. A linha tracejada em vermelho representa a energia de Fermi.	41
3.3	(a) Estrutura do nanofio SiC [111] e em (b) as distâncias de ligação entre os átomos, dadas em Å. As esferas amarelas representam os átomos de Si, as esferas azuis representam os átomos de C e as esferas brancas os átomos de H	41
3.4	(a) Estrutura de bandas do nanofio de SiC [111] (a linha tracejada em vermelha representa a energia de Fermi) e as densidades de carga (LDOS em laranja) para as regiões (b) LUMO com maior contribuição dos átomos de C e (c) HOMO com maior contribuição dos átomos de Si.	43

3.5	Possíveis sítios para os antissítios no nanofio de SiC crescido na direção [111]. As regiões do nanofio estão representadas por: região central (caroço) (A), (B) e (C); região da sub-superfície (D), (E) e (F); região da superfície (G), (H), (I) e (J). Os átomos de C são representados por esferas azuis, os átomos de Si por esferas amarelas e os átomos de H por esferas brancas.	44
3.6	Valores das E_{form} para as regiões do nanofio de SiC. Em (a) estrutura do nanofio de SiC com as regiões onde ocorreu o antissítio e em (b) gráfico da E_{form} para os Antissítios em função dos possíveis sítios.	46
3.7	Estruturas de bandas para os antissítios de C_{Si} no caroço do nanofio de SiC. Em (a) o sistema pristina, em (b) o sítio (A), em (c) o sítio (B) e em (d) o sítio (C). A linha tracejada em vermelho representa a energia de Fermi e como referência para o zero da energia utilizamos o topo da banda de valência.	49
3.8	Estruturas de bandas para os antissítios de Si_C no caroço do nanofio de SiC. Em (a) sistema pristina, em (b) o sítio (A), em (c) o sítio (B) e em (d) o sítio (C). A linha tracejada em vermelho representa a energia de Fermi e como referência para o zero da energia utilizamos o topo da banda de valência.	50
3.9	Densidade de estados eletrônicos (DOS) para os antissítios no caroço do nanofio de SiC, em (a) antissítio de C_{Si} ; e em (b) antissítio de Si_C	50
3.10	Densidade de carga (LDOS em laranja) para os níveis da região do HOMO da estrutura de banda do antissítio de Si_C no sítio (C) representado na figura 3.8(d). Temos em (a) o nível v_1 , em (b) o nível v_2 e em (c) o nível v_3 . Os átomos de C são representados por esferas azuis, os átomos de Si por esferas amarelas e os átomos de H por esferas brancas.	51
3.11	Estruturas de bandas para os antissítios de Si_C na sub-superfície do nanofio de SiC. Em (a) o sistema pristina, em (b) o sítio (D), em (c) o sítio (E) e em (d) o sítio (F). A linha tracejada em vermelho representa a energia de Fermi e como referência para o zero da energia utilizamos o topo da banda de valência.	51
3.12	Densidade de carga (LDOS em laranja) para $Si_C^{(F)}$ na sub-superfície do nanofio de SiC, onde em (a) representa o nível v_1 e em (b) representa o nível v_2 . Os níveis v_1 e v_2 são níveis da estrutura de bandas da figura 3.11(d). Os átomos de C são representados por esferas azuis, os átomos de Si por esferas amarelas e os átomos de H por esferas brancas.	52

3.13	Estruturas de bandas para os antissítios de C_{Si} na sub-superfície do nanofio de SiC. Temos em (a) o sistema pristina, em (b) o sítio (D), em (c) o sítio (E) e em (d) o sítio (F). A linha tracejada em vermelho representa a energia de Fermi e como referência para o zero da energia utilizamos o topo da banda de valência.	52
3.14	Densidade de estados eletrônicos (DOS) para os antissítios de C_{Si} na sub-superfície do nanofio de SiC. A linha pontilhada representa o nanofio sem defeito.	53
3.15	Estruturas de bandas para os antissítios de C_{Si} na superfície do nanofio de SiC: (a) o sistema pristina, em (b) o sítio (G), em (c) o sítio (H), em (d) o sítio (I) e em (e) o sítio (J). A linha tracejada em vermelho representa a energia de Fermi e como referência para o zero da energia utilizamos o topo da banda de valência.	54
3.16	Densidade de estados projetados (PDOS) para antissítio de $C_{Si}^{(G)}$ no nanofio de SiC. A linha vermelha e preenchida representa a contribuição do $C_{Si}^{(G)}$. A linha tracejada em vermelho representa a energia de Fermi e como referência para o zero da energia utilizamos o topo da banda de valência.	54
3.17	Estruturas de bandas para os antissítios de Si_C na superfície do nanofio de SiC: em (a) o sistema pristina, em (b) o sítio (G), em (c) o sítio (H), em (d) o sítio (I) e em (e) o sítio (J). A linha tracejada em vermelho representa a energia de Fermi e como referência para o zero da energia utilizamos o topo da banda de valência.	55
3.18	Densidade de estados eletrônicos (DOS) para antissítios na superfície nanofio de SiC: (a) antissítio de C_{Si} e (b) antissítio de Si_C . A linha pontilhada representa o nanofio de SiC pristina.	55
3.19	Densidade de carga localizada do nível de energia v_1 (LDOS em laranja) para os antissítios de (a) Si_C no sítio (J) e (b) C_{Si} sítio (J). Os átomos de C são representados por esferas azuis, os átomos de Si por esferas amarelas e os átomos de H por esferas brancas.	56
4.1	(a) Sítios substituídos pelo oxigênio na estrutura do nanofio de SiC; (b) gráfico da energia de formação para o átomo de oxigênio ocupando diferentes sítios do átomo de Si (O_{Si}) do nanofio de SiC.	59
4.2	Estruturas de bandas para os sítios do caroço do nanofio SiC: em (a) sistema pristina do nanofio de SiC, em (b) sítio (A), em (c) sítio (B) e em (d) sítio (C). Os níveis na região do <i>gap</i> estão representados por v_1 , c_1 e c_2 . A linha tracejada em vermelho representa a energia de Fermi e como referência para o zero da energia utilizamos a energia de Fermi.	60

4.3	Densidade de carga (LDOS em laranja) para o sítio do caroço do nanofio. Em (a) representa o nível v_1 (HOMO), em (b) o nível c_1 (LUMO) e em (c) o nível c_2 (LUMO+1). Os átomos de C são representados por esferas azuis, os átomos de Si por esferas amarelas, os átomos de H por esferas brancas e o átomo de O pela esfera vermelha.	61
4.4	Densidade de Estados Eletrônicos Projetada (PDOS) para o O_{Si} no sítio (A), com a representação dos átomos de C que contribuem para os níveis de energia v_1 , c_1 e c_2 . A linha tracejada em vermelho representa a energia de Fermi e como referência para o zero da energia utilizamos a energia de Fermi.	62
4.5	Estruturas de bandas para os sítios da sub-superfície. Em (a) sistema pristina do nanofio de SiC, em (b) O_{Si} no sítio (D), em (c) O_{Si} no sítio (E) e em (d) O_{Si} no sítio (F). Os níveis na região do <i>gap</i> estão representados por v_1 e c_1 . A linha tracejada em vermelho representa a energia de Fermi e como referência para o zero da energia utilizamos a energia de Fermi.	63
4.6	Geometria da estrutura do nanofio de SiC com um O_{Si} no sítio (F). Em (a) antes da otimização e em (b) depois da otimização.	63
4.7	Densidade de carga (LDOS representada pela cor laranja) para o $O_{Si}^{(F)}$. Em (a) a estrutura de bandas com os níveis v_1 e c_1 em destaque, em (b) a representação da LDOS para o nível c_1 (LUMO) e em (c) a representação da LDOS do nível v_1 (HOMO). Os átomos de C são representados por esferas azuis, os átomos de Si por esferas amarelas, os átomos de H por esferas brancas e o átomo de O pela esfera vermelha.	64
4.8	Estruturas de bandas para os sítios da superfície do nanofio SiC saturado com H: em (a) sistema pristina do SiC, em (b) o sítio (G), (c) o sítio (H), em (d) o sítio (I) e em (e) o sítio (J). Os níveis na região do <i>gap</i> , quando presentes, estão representados por v_1 e c_1 . A linha tracejada em vermelho representa a energia de Fermi e como referência para o zero da energia utilizamos a energia de Fermi . . .	65
4.9	Densidade de carga (LDOS em laranja) para o nível v_1 da estrutura de bandas da parte (e) da figura 4.8 que representa o $O_{Si}^{(J)}$	66

4.10	Densidade de carga (LDOS, representada pela cor laranja) para o $O_{Si}^{(H)}$ da superfície do nanofio SiC saturado com H. Em (a) a estrutura de bandas com os níveis v_1 e c_1 em destaque, em (b) representa a LDOS para o nível de energia c_1 , LUMO; e (c) representa a LDOS para o nível de energia v_1 que é o HOMO. Os átomos de C são representados por esferas azuis, os átomos de Si por esferas amarelas, os átomos de H por esferas brancas e o átomo de O por esfera vermelha.	68
4.11	Comparativo entre as estruturas de bandas para (a) o nanofio de SiC saturado com átomos de H e em (b) o nanofio não saturado com átomos de H.	69
4.12	Gráfico da energia de formação para o átomo de oxigênio ocupando diferentes sítios do átomo de Si (O_{Si}) do nanofio de SiC. Para a região da superfície que ocorre o defeito os átomos de H são extraídos juntamente com os átomos de Si. .	70
4.13	Estruturas de bandas para o O_{Si} os sítios da superfície do nanofio SiC não saturado com átomos de H. Em (a) o sistema pristina do SiC, em (b) o sítio (G), em (c) o sítio (H), em (d) o sítio (I) e em (e) o sítio (J). Os níveis na região do <i>gap</i> , quando presentes, estão representados por v_1 , v_2 e c_1 . As linhas contínuas em preta representam os níveis de energia <i>up</i> , as linhas pontilhadas em preta representam os níveis de energia <i>down</i> e a linha tracejada em vermelho representa a energia de Fermi. Como referência para o zero da energia utilizamos a energia de Fermi.	71
4.14	Densidade de carga LDOS (em laranja) para o $O_{Si}^{(G)}$ não saturado com H. Em (a) estrutura de bandas com o nível v_1 em destaque e em (b) a LDOS para o nível v_1 na região do HOMO.	71
4.15	Densidade de carga LDOS (em laranja) para os níveis de defeito do $O_{Si}^{(J)}$ da superfície do nanofio SiC não saturado com H. A parte (a) representa o nível c_1 , em (b) representa o momento magnético de <i>spin</i> , em (c) o nível v_1 e em (d) o nível degenerado v_2	72
4.16	Gráfico da energia de formação para o átomo de oxigênio ocupando diferentes sítios do átomo de C (O_C) do nanofio de SiC.	74
4.17	Estruturas de bandas para os sítios do caroço do nanofio SiC. Em (a) o sistema pristina do SiC, em (b) o sítio (A), em (c) o sítio (B) e em (d) o sítio (C). O nível na região do <i>gap</i> , esta representada por v_1 . A linha tracejada em vermelho representa a energia de Fermi e como referência para o zero da energia utilizamos a energia de Fermi.	75
4.18	Densidade de carga LDOS (em laranja) para $O_C^{(A)}$, representa nível v_1 ou HOMO.	75

4.19	Estruturas de bandas para os sítios da sub-superfície do nanofio SiC. Em (a) o sistema pristina do SiC, em (b) o sítio (D), (c) o sítio (E) e em (d) o sítio (F). O nível de energia na região do <i>gap</i> , está representada por v_1 . A linha tracejada em vermelho representa a energia de Fermi.	76
4.20	Densidade de carga (LDOS em laranja) para o $O_C^{(F)}$ da sub-superfície do nanofio SiC. Representa o nível de energia v_1 o HOMO.	77
4.21	Estruturas de bandas para O_C nos sítios da superfície do nanofio de SiC. Em (a) o sistema pristina do SiC, em (b) o sítio (G), em (c) o sítio (H), em (d) o sítio (I) e em (e) o sítio (J). O nível de energia na região do <i>gap</i> , quando presente, está representado por v_1 . A linha tracejada em vermelho representa a energia de Fermi e como referência para o zero da energia utilizamos a energia de Fermi. . .	78
4.22	Densidade de carga (LDOS em laranja) para o nível v_1 . Em (a) representa o v_1 ou HOMO para o sítio (G) ($O_C^{(G)}$), e em (b) representa v_1 ou HOMO para o sítio (H) ($O_C^{(H)}$). Os átomos de C estão representados pelas esferas azuis, os átomos de Si estão representados pelas esferas amarelas, os átomos de H estão representados pelas esferas brancas e o átomo de O é representado pela esfera vermelho.	78
4.23	Gráfico da energia de formação para o átomo de oxigênio ocupando diferentes sítios do átomo de C (O_C) do nanofio de SiC. Para a região da superfície foram extraídos os átomos de H nas imediações do defeito.	80
4.24	Estruturas de bandas para os sítios da superfície do nanofio SiC. Em (a) o sistema pristina do SiC, em (b) o sítio (G), em (c) o sítio (H), em (d) o sítio (I) e em (e) o sítio (J). O nível de energia na região do <i>gap</i> , quando presente, está representada por v_1 . A linha tracejada em vermelho representa a energia de Fermi e como referência para o zero da energia utilizamos a energia de Fermi.	80
4.25	Densidade de carga (LDOS em laranja) para o nível semi-ocupado do $O_C^{(I)}$ sem o átomo de H usado para saturar a superfície do nanofio de SiC.	81

Lista de Tabelas

3.1	Energia de formação para os antissítios no nanofio de SiC nos sítios descritos na figura 3.5.	45
4.1	Energia de formação da impureza substitucional de O no sítio do Si no nanofio de SiC.	58
4.2	Energia de formação da impureza substitucional de O no sítio do Si na superfície não saturada com hidrogênio.	69
4.3	Energia de formação da impureza substitucional de O no sítio do C no nanofio de SiC.	73
4.4	Energia de formação da impureza substitucional de O no sítio do C na superfície não saturada com hidrogênio.	79

Sumário

1	INTRODUÇÃO	16
1.1	Carbeto de Silício	17
1.2	Nanoestrutura de SiC	19
1.3	Antissítios em SiC	20
1.4	Impurezas de Oxigênio em nanofio de SiC	21
2	METODOLOGIA	23
2.1	Solução da Parte Eletrônica	24
2.2	Teoria do Funcional da Densidade	26
2.2.1	As Equações de Kohn-Sham	28
2.2.2	Termo de troca e correlação: Aproximação da Densidade Local e do Gradiente Generalizado	30
2.2.3	Pseudopotenciais	32
2.2.4	Funções Base: Método LCAO e o Código Computacional SIESTA	35
3	RESULTADOS	39
3.1	Nanofio de SiC	39
3.2	Defeito Nativo do Tipo Antissítios em Nanofio de SiC	42
3.3	Estabilidade	43
3.4	Propriedades Eletrônicas	48
4	RESULTADOS - IMPUREZA DE OXIGÊNIO EM NANOFIO DE SiC	57
4.1	Oxigênio Substitucional ao Silício	57

4.1.1	Impureza Substitucional de O no Carço do Nanofio de SiC	59
4.1.2	Impureza de Oxigênio na Sub-Superfície do Nanofio	62
4.1.3	Impureza de Oxigênio na Superfície do Nanofio de SiC	64
4.2	Oxigênio Substitucional ao Carbono	72
4.2.1	Impureza de Oxigênio no Carço do Nanofio	74
4.2.2	Impureza de Oxigênio na Sub-Superfície do Nanofio	76
4.2.3	Impureza de Oxigênio na Superfície do Nanofio	77
5	CONCLUSÕES	82
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	85

INTRODUÇÃO

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

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

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

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

Para melhoria dos dispositivos, também é possível reduzir as dimensões dos semicondutores, ou seja, partir da dimensão da ordem micrométrica (10^{-6} m) para dimensões da ordem nanométrica (10^{-9} m). As nanoestruturas com maior potencialidade são os nanotubos, nanofios e nanofitas. A partir da descoberta do nanotubo de carbono [1, 2] há um grande interesse na síntese e caracterização de novos materiais nanoestruturados. Um dos materiais são os nanofios de SiC que nas últimas décadas têm sido amplamente estudados tanto na parte experimental como teórica, buscando, assim, analisar as suas propriedades físicas e químicas quando efeitos de confinamento estão presentes.

A síntese dos nanofios de SiC foi realizada pela primeira vez em 1995 [3] e a partir de então varias técnicas experimentais foram usadas para sintetizá-los, onde o diâmetro do nanofio pode variar de 2 a 200 nm.

Na sequência deste capítulo faremos uma descrição sobre o SiC, mostrando suas propriedades e estruturas que têm sido sintetizadas até o momento.

1.1 Carbeto de Silício

A existência dos compostos feitos a partir de silício e carbono ligados quimicamente foi prevista por Jöns Jakob Berzelius no ano de 1824, onde na tentativa de sintetizar experimentalmente o diamante acabou sintetizando o composto SiC. O SiC não é necessariamente uma material somente sintetizado experimentalmente, ocorrendo também na natureza. A primeira vez que foi observado o SiC na natureza data-se de 1893, onde juntamente com cristais de diamante foram encontrados pequenos cristais hexagonais de SiC. Isto ocorreu quando se investigava a composição de um meteorito no Estados Unidos da América (EUA) e já no mesmo ano foi realizado a síntese do SiC com sucesso.

Como já citado anteriormente, o SiC é um material com propriedades físicas muito atraentes, onde se destaca a baixa densidade, alta dureza, alta condutividade térmica, estabilidade a altas temperaturas, baixa expansão térmica, grande resistência a choques, elevado índice de refração, inatividade química e um amplo e ajustável *gap* de energia [4–6]. Devido a estas propriedades físicas superiores o carbeto de silício têm sido investigado como suposto substituinte

do Si em dispositivos eletrônicos. Ao menos quando os dispositivos utilizando somente o Si não conseguem operar.

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

O SiC possui diferentes sequências de empilhamento, que resulta em diferentes estruturas cristalinas que são chamadas de politipos. Existem uma grande variedade de sequência de empilhamento dos compostos SiC. As estruturas cristalinas são diferenciadas pela forma da sua rede cristalina (romboédrica, hexagonal, cúbica, etc.) e pelo caminho de empilhamento da bicamada de C e Si. Dentre as várias formas de politipos os de maior importância para a tecnologia são a fase cúbica 3C-SiC (ou β -SiC) e as fases hexagonais 4H e 6H-SiC [7–11], mostradas na figura 1.1.

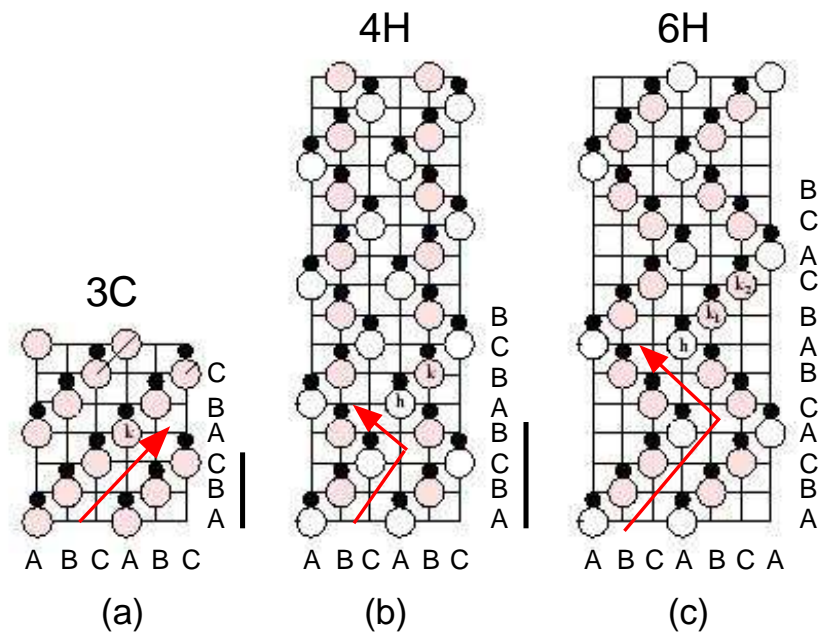


Figura 1.1: Representação dos principais politipos: (a) 3C estrutura cúbica; (b) 4H estrutura hexagonal e (c) 6H estrutura hexagonal. A linha em vermelho indica o caminho determinado pela forma de empilhamento de sucessivas camadas.

No politipo 3C-SiC todas as bicamadas têm a mesma orientação, resultando uma estrutura do tipo *blenda de zinco*. A figura 1.1(a) representa a sequência de empilhamento deste politipo, ABC(ABC...). Para o politipo 4H-SiC a periodicidade resulta em quatro bicamadas que estão representadas na figura 1.1(b) e a sequência é ABCB (ABCB...). Para o politipo

6H-SiC a periodicidade é de 6 bicamadas com sequência ABCACB (ABCACB...) representada na figura 1.1(c).

1.2 Nanoestrutura de SiC

Com a evolução dos processos de síntese de materiais, novas formas do SiC foram obtidas. Em particular houve a formação de estruturas confinadas ao longo de duas ou três dimensões, como exemplo os nanotubos e nanofios e outras estruturas cristalinas tridimensionais dependendo da forma ou diferença da sequência de empilhamento. Na sequência faremos uma descrição dos nanotubos e nanofios de SiC.

Os nanotubos de SiC foram sintetizados experimentalmente em 2001 [12]. A produção de nanotubos de SiC pôde ser realizada através da reação de *SiO* com nanotubos de C submetidos à altas temperaturas [13] (figura 1.2). Comparando a distância interplanar dos nanotubos de SiC com os nanotubos de C temos 3,8 Å para o SiC e 3,4 Å para o C. Estes nanotubos estão sendo bastante estudados e diversas aplicações sendo propostas, como por exemplo na armazenagem de hidrogênio e na catálise de materiais. Isto ocorre principalmente porque os nanotubos apresentam uma grande área de superfície em comparação ao volume *bulk* do material.

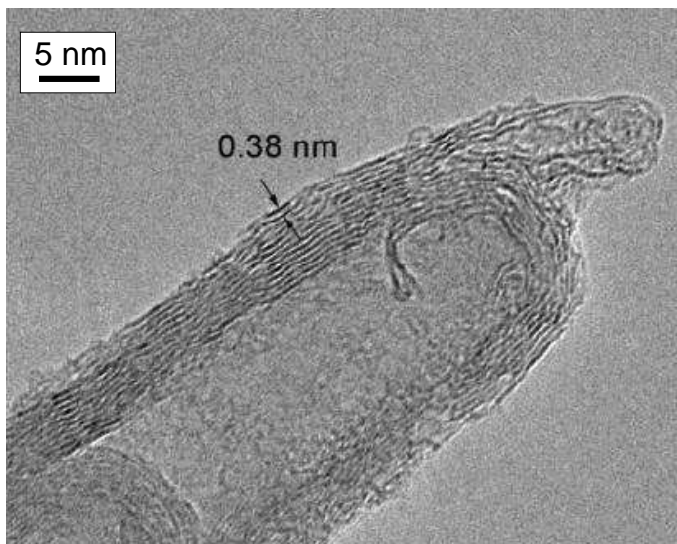


Figura 1.2: Imagem HRTEM (*High-resolution Transmission Electron Microscopy*) de um nanotubo de SiC. Imagem reproduzida da referência [13].

O nanofios de SiC foram sintetizados pela primeira vez em 1995 utilizando como matriz os nanotubos de carbono [3]. A partir de então varias técnicas de síntese de nanofios de SiC têm

sido desenvolvidas. As principais técnicas são baseadas no mecanismo de crescimento vapor-sólido (VS) e vapor-líquido-sólido (VLS). Como exemplo, temos os nanofios de SiC fabricados a partir de nanotubos de carbono [15], de nanopartículas de carbono [16] e de silício ou sílica (SiO_2) [17, 18]. Para fabricar estes nanofios usa-se tratamento a laser [19], utilizando uma mistura com solução de polímeros [20] e também por deposição química de vapor (CVD) usando catalisadores metálicos [21]. A figura 1.3 apresenta nanofios de SiC com um núcleo na fase 3C-SiC, que foram crescidos através do processo de crescimento por vapor químico sobre pastilhas de SiBONC [14].

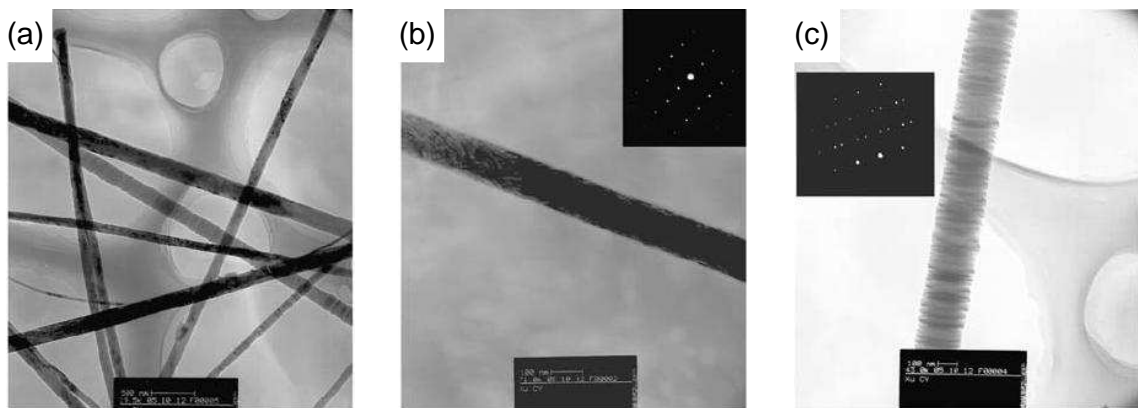


Figura 1.3: Imagem de nanofios de 3C-SiC usando TEM (*Transmission Electron Microscopy*) e SAD (*Selected Area Electronic Diffraction*). Em (a) morfologia geral dos nanofios, (b) mostra a superfície normal desses nanofios e (c) a superfície normal do nanofio. Imagem reproduzida da referência [14].

Devemos salientar que estes sistemas nanoestruturados, como nanotubos e nanofios, são sistemas crescidos fora do equilíbrio termodinâmico. Assim, é provável que defeitos estejam presentes nestas estruturas. Os defeitos com grande probabilidade de ocorrer são defeitos nativos (antissítios e vacâncias) e impurezas. Portanto, neste trabalho serão estudados antissítios e impureza em nanofios de SiC. Antissítios são defeitos onde determinados átomos (que fazem parte da matriz de crescimento) podem aparecer na posição de outros átomos, por exemplo para o nanofio de SiC um átomo de Si pode ocupar o sítio do átomo de C (Si_C), podendo ocorrer o inverso (C_{Si}). Para defeito do tipo impureza estudou-se impureza substitucional de oxigênio (O) na estrutura do nanofio de SiC. A impureza de O pode aparecer tanto no sítio do Si (O_{Si}) como no sítio do C (O_C).

1.3 Antissítios em SiC

Antissítios são provavelmente os defeitos mais comuns em semicondutores heterogêneos do tipo-IV, como é o SiC. Em nanoestruturas como nanotubos e nanofios a probabilidade de encontrar este tipo de defeito é ainda maior.

Para o cristal de SiC na fase 3C-SiC (cúbica) estes defeitos já foram bastante estudados [22, 23]. Em particular Bernardini F. et. al [23] observaram que antissítios são os defeitos mais comuns (menor energia de formação) para um material do tipo-n (doador) tanto em condição rico em Si como rico em C (veja detalhes de como são obtidas estas condições de crescimentos quando discutirmos os resultados).

No caso de nanotubos de camada simples (SWNTs) estes defeitos foram estudados recentemente pelo nosso grupo de pesquisa [24], usando uma metodologia similar à que usaremos neste trabalho (detalhes no capítulo 2).

Os resultados obtidos confirmam que estes defeitos apresentam energias de formação menores para NTs em comparação com o cristal. Estas diferenças de energias de formação foram explicados pelos autores considerando o fato que em SWNTs todos os átomos estão localizados na superfície e portanto podem relaxar mais facilmente e conseqüentemente baixar a energia do sistema.

Para a estrutura eletrônica de SWNTs na presença de antissítios [24], foi observado que tanto átomos de Si ocupando os sítios dos átomos de C (Si_C) como átomos de C ocupando os sítios dos átomos de Si (C_{Si}) introduzem um nível vazio próximo ao fundo da banda de condução. Neste trabalho pretendemos realizar um estudo semelhante ao que feito para nanotubos e o cristal de SiC. Contudo, como para nanofios os defeitos do tipo antissítios podem estar localizados tanto na parte interna (caroço) como na superfície do nanofio de SiC, deveremos investigar todos os possíveis sítios onde o defeito possa ocorrer. Estudo similar a este foi realizado por Santos, I.S. e Miwa, R.H [25] quando consideraram impurezas de boro e nitrogênio em nanofios de SiC.

1.4 Impurezas de Oxigênio em nanofio de SiC

Na síntese de nanoestruturas como nanotubos e nanofios há uma probabilidade de ocorrer a oxidação destes sistemas. Portanto, impurezas de oxigênio podem estar presentes em semicondutores do tipo-IV como é o SiC.

Na estrutura cristalina mais especificamente na fase cúbica (3C-SiC), este tipo de defeito já foi estudado [26, 27]. Os autores observaram que o oxigênio no sítio do C (O_C) têm um caráter doador e para o oxigênio no sítio do Si (O_{Si}) níveis profundos com caráter doador estão presentes.

Para o caso do nanotubo de camada simples, estes defeitos foram recentemente estudados [28]. Os resultados mostraram que a energia de formação da impureza em NTs são mais baixas que as energias da estrutura cristalina.

Para O_C no NT, o O fica diretamente ligado a dois átomos de Si com distância de ligação de 1,69 Å e o terceiro Si com uma ligação pendente desloca-se para fora da superfície do nanotubo de SiC e um nível profundo e doador é observado. No caso do O_{Si} , obtem-se um sistema metaestável. Nesta configuração o oxigênio fica ligado aos três átomos de C. Contudo, os autores observaram um posição mais estável para o O_{Si} . Nesta posição mais estável um pentágono é formado ao redor do sítio vazio (ausência do Si) com distância C-C de 1,43 Å. Os autores estudaram O_{Si} em dois tubos com diferentes quiralidades e diâmetros, o (6,6) SiCNT e o (8,0) SiCNT. Eles observaram que a posição do oxigênio depende da quiralidade (diâmetro) do nanotubo. Para o (6,6) o oxigênio liga-se a um C e a um Si com distâncias de ligação de 1,32 Å e 2,05 Å, respectivamente. Para o (8,0) o oxigênio liga-se a somente um átomo de C com distância de ligação de 1,25 Å. Neste caso (O_{Si}) introduz um nível doador e um nível aceitador no *gap* do nanotubo, porém a posição dos dois níveis depende da quiralidade e do diâmetro do nanotubo.

Para o nanofio de SiC esperamos que quando impureza de O se encontrar no caroço do nanofio um comportamento similar ao que é observado no cristal seja também observado. Contudo, para a superfície do nanofio de SiC, não devemos observar o mesmo comportamento do NT, isto ocorre devido ao fato que a superfície do nanofio é muito diferente quando comparada com uma nanotubo de camada simples.

Neste trabalho faremos uma investigação do O_C e O_{Si} similar ao que foi feito por Santos, I.S. e Miwa, R.H [25] para B_C B_{Si} , N_C e N_{Si} ; ou seja, investigaremos as propriedades estruturais e eletrônicas de impurezas de oxigênio em nanofio de SiC em diferentes posições do fio.

METODOLOGIA

Um sistema eletrônico é fundamentalmente um sistema quântico de muitos corpos. Para resolver este sistema é necessário aproximações com fundamentos bem estabelecidos que auxiliam na descrição dos fenômenos físicos que na maioria das vezes são confirmados experimentalmente. Como se trata de um problema quântico (em geral não relativístico), devemos resolver a equação de Schrödinger independente do tempo para muitas partículas, que pode ser escrita da forma

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

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

$$H = T_e(\vec{r}) + T_n(\vec{r}) + V_{e-n}(\vec{R}) + V_{e-e}(\vec{r}, \vec{R}) + V_{n-n}(\vec{R}) \quad (2.2)$$

sendo cada termo representado por

$$H = \underbrace{-\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2}_{T_e} - \underbrace{\frac{1}{2} \sum_A \frac{\nabla_A^2}{2M_A}}_{T_n} - \underbrace{\sum_i \sum_A \frac{Z_A}{r_{iA}}}_{V_{e-n}} + \underbrace{\sum_i \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}}}_{V_{e-e}} + \underbrace{\sum_A \sum_{B>A} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}}_{V_{n-n}}, \quad (2.3)$$

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

A equação 2.3 está longe de apresentar uma solução analítica. Para a descrição do sistema, em geral, utiliza-se a aproximação de Born-Oppenheimer que desacopla o movimento eletrônico do movimento dos núcleos. Esta aproximação é bastante razoável, pois como sabemos a massa dos núcleos é no mínimo 1.840 vezes maior que a massa de um elétron. Assim a

aproximação de Born-Oppenheimer [29, 30] (também conhecida como aproximação adiabática) considera que os elétrons se adaptam “instantaneamente” às posições nucleares. Isto faz com que do “ponto de vista” dos elétrons os núcleos podem ser considerados como estando em posições fixas. Com esta aproximação a função de onda fica descrita como:

$$\Phi(\vec{r}, \vec{R}) = \Omega(\vec{R})\Psi(\vec{r}; \vec{R}). \quad (2.4)$$

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

A parte nuclear obedece à equação

$$H_n\Omega(\vec{R}) = E_n\Omega(\vec{R}) \quad (2.5)$$

cujo a Hamiltoniano nuclear é dado por

$$H = T_n(\vec{R}) + V_{n-n}(\vec{R}) + E_e(\vec{R}). \quad (2.6)$$

Podemos perceber que para a descrição do problema nuclear é necessário que conheçamos a energia eletrônica E_e , que por sua vez é obtida da solução do problema da parte eletrônica:

$$H_e\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = E_e\Psi(\vec{r}, \vec{R}). \quad (2.7)$$

Neste caso o novo Hamiltoniano, que denominamos de Hamiltoniano eletrônico fica:

$$H_e = -\sum_{i=1}^N \left(\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right) + \sum_{i=1}^N V_{ext}(\vec{r}_i) + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\vec{r}_j - \vec{r}_i|}, \quad (2.8)$$

onde agora temos no primeiro termo a energia cinética dos elétrons, o segundo V_{ext} representa a energia potencial de atração núcleo-elétron e o ultimo termo a energia de interação entre os elétrons.

2.1 Solução da Parte Eletrônica

A solução do problema eletrônico, equação 2.7, está longe de ser um problema trivial (ainda temos um problema de muitos corpos). No entanto, com a evolução dos métodos de cálculo de estrutura eletrônica, temos métodos que possibilitam um bom conhecimento da função de onda do sistema e da energia eletrônica. Os métodos mais utilizados são os métodos de Hartree-Fock (HF) acoplado a aproximação de Combinação Linear de Orbitais Atômicos (LCAO) proposta por Roothaan em 1951 [31] e o método da Teoria do Funcional Densidade (Density Functional Theory – DFT) [32]. O método HF permite avaliar com precisão a energia de

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

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

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

$$\nabla r_{in} = \alpha_n \delta_{i,n}, \quad (2.9)$$

Onde α_n é um parâmetro ajustável a cada passo e

$$\delta_{i,n} = \left(\frac{F_{i,n}}{|F_{i,n}|} \right) + \delta_{i,n-1} \left(\frac{|F_{i,n}|^2}{|F_{i,n-1}|^2} \right), \quad (2.10)$$

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

A expressão 2.10 garante que a direção do gradiente do novo ponto ($r_{i,n+1} = r_{i,n} + \Delta r_{i,n}$) seja sempre ortogonal ao gradiente do ponto anterior ($r_{i,n}$), e assim, $\delta_{i,n}$ será conjugada a todas as direções anteriores.

Embora o método de Hartree-Fock apresente um enorme sucesso, atualmente este não é o método mais utilizado nos cálculos de estrutura eletrônica. Dada a eficiência e os bons

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

2.2 Teoria do Funcional da Densidade

O método DFT atualmente é considerado uma poderosa ferramenta em cálculos de primeiros princípios na física do estado sólido devido ao alto desempenho computacional e aos bons resultados fornecidos. Um dos criadores deste método é Walter Kohn [33] que recebeu o prêmio Nobel em química no ano de 1998.

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

A energia total do sistema é dada através da energia cinética, da energia coulombiana devido às interações entre todas as partículas com as cargas no sistema e da energia de troca-correlação que representa a interação de muitos corpos. Na DFT a densidade eletrônica total é analisada dentro da densidade de um elétron, a qual é construída a partir da função de onda deste elétron. A DFT é fundamentada em dois teoremas propostos em 1964 por Hohenberg e Kohn (HK) [34].

Consideramos um sistema com N partículas e o Hamiltoniano é escrito da forma geral:

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N V_{ext}(\vec{r}_i) + \sum_{i=1}^N \sum_{i < j}^N \frac{1}{|\vec{r}_j - \vec{r}_i|}. \quad (2.11)$$

Resolvendo a equação de Schrodinger para o Hamiltoniano eletrônico, equação 2.11, temos que as funções de onda obtidas determinam todas as propriedades do sistema para o estado fundamental, onde o número de partículas N e a densidade de carga $\rho(\vec{r})$ estão relacionadas através da condição de normalização, que pode ser escrita da forma

$$N[\rho] = \int \rho(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (2.12)$$

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

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

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

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{e-e}[\rho] + V_{n-e}[\rho]. \quad (2.13)$$

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

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{e-e}[\rho] + \int \rho(\vec{r})V_{ext}(\vec{r})d\vec{r}. \quad (2.14)$$

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

$$E[\rho] = F_{HK}[\rho] + \int \rho(\vec{r})V_{ext}(\vec{r})d\vec{r}. \quad (2.15)$$

Assim, a densidade eletrônica do estado fundamental é, em princípio, suficiente para obtermos todas as propriedades do sistema. Mas para isso, é necessário estarmos certos que uma certa densidade eletrônica representa realmente a densidade do estado fundamental que estamos procurando. Uma prescrição formal de como resolver este problema está contida no 2º teorema de Hohenberg-Kohn. Este teorema postula que $F_{HK}[\rho]$ o funcional que gera a energia do estado fundamental do sistema, gera a menor energia se e somente se a densidade inicial (ou densidade tentativa) é a densidade do estado fundamental exata ρ_0 .

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

Este teorema pode ser escrito como:

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

$$E[\rho] \leq E[\tilde{\rho}], \quad (2.16)$$

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

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

2.2.1 As Equações de Kohn-Sham

Como consequência dos teoremas de Hohenberg e Kohn [34] obtém-se a energia eletrônica do estado fundamental minimizando o funcional da energia $E(\rho)$ em relação à densidade e mantido constante o número de partículas. Admitindo a diferenciabilidade de $E(\rho)$, a densidade no estado fundamental deve obedecer à equação:

$$\delta E[\rho] - \mu \int [\rho(\vec{r}) d\vec{r} - N] = 0. \quad (2.17)$$

Assim, calculando a diferencial de $E(\rho)$ da equação 2.17 temos

$$\mu = \frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} = V_{ext}(\vec{r}) + \frac{\delta F[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (2.18)$$

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

$$F_{HK}[\rho] = T[\rho] \quad (2.19)$$

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

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{ext}[\rho] = T[\rho] + \int V_{ext}[\vec{r}] \rho(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (2.20)$$

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

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{ef}(\vec{r}) \right) \psi_m = \epsilon_i \psi_m. \quad (2.21)$$

Onde:

$$V_{ef}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{XC}(\vec{r}), \quad (2.22)$$

Quando Kohn e Sham propuseram esta equação em 1965, uma maneira prática para complementar os dois teoremas foi também sugerida. A idéia fundamental consiste em representar

a densidade de carga através da soma dos quadrados dos módulos das funções de onda de uma partícula:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{m=1}^N \sum_s |\psi_m(\vec{r}, s)|^2, \quad (2.23)$$

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

$$\sum_{m=1}^{occup} \sum_s \epsilon_m = T[\rho] + \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r}. \quad (2.24)$$

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

$$E[\rho] = T[\rho] + E_{XC}[\rho] + \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} \quad (2.25)$$

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

Fazendo a minimização da equação 2.25 em relação à densidade, encontraremos o potencial químico:

$$\mu = V_{ext}(\vec{r}) + \frac{\delta T[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}'. \quad (2.26)$$

Esta equação é equivalente à expressão 2.14, onde a diferença é que o potencial é substituído pelo potencial efetivo, V_{ef} :

$$V_{ef}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{XC}(\vec{r}). \quad (2.27)$$

Onde:

$$V_{XC}(\vec{r}) \equiv \frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (2.28)$$

é o potencial de troca e correlação.

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

$$V_{ef} = V_{ext}(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) + V_{Hartree}(\vec{r}), \quad (2.29)$$

onde

$$V_{Hartree} = \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \quad (2.30)$$

Podemos escrever a equação de Kohn-Sham da seguinte forma:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{ef}(\vec{r})\right)\psi_m = \epsilon_m\psi_m, \quad \text{onde } m = 1, 2, \dots, N. \quad (2.31)$$

que é a forma mais conhecida da equação de Kohn-Sham. Sendo que

$$E[\rho] = \sum_m^N \epsilon_m - \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + E_{XC}(\rho(\vec{r})) - \int V_{XC}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r}, \quad (2.32)$$

onde:

$$\sum_m^N \epsilon_m = T_{KS}[\rho] + \int \rho(\vec{r})V_{ef}(\vec{r})d\vec{r}. \quad (2.33)$$

Com este procedimento sabemos que, separando o funcional da energia conforme a equação 2.25, o termo $E_{xc}[\rho]$ é independente do potencial externo e os orbitais de Kohn-Sham usados na DFT são um conjunto de orbitais não interagentes designados para dar a densidade exata.

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

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

2) Um conjunto de funções base. Optamos por utilizar uma base localizada através do método de combinação local de orbitais atômicos (*Local Combination of Atomic Orbital* - LCAO), com duas funções gaussianas para cada um dos orbitais s e p dos átomos de Si, C e O. Para representar o orbital s do H também usamos duas gaussianas. Esta descrição é chamada de base dupla zeta (DZ). Para a inclusão da flexibilidade angular, usamos orbitais polarizados. Isto é feito polarizando-se o pseudo-orbital atômico de valência $\phi_{l'm}$, tal que não haja outro pseudo-orbital de valência com momento angular $l' + 1$. Este orbital polarizado é somado à base DZ formando a base conhecida como *DZP* que foi a base utilizada neste trabalho.

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

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

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

$$E_{xc}[\rho] = \int \epsilon_{xc}(\rho(\vec{r}))\rho(\vec{r})d\vec{r}, \quad (2.34)$$

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

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

$$\epsilon_x[\rho] = -\frac{0,458}{r_s}. \quad (2.35)$$

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

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

$$\epsilon_c[\rho] = -\frac{0,44}{r_s - 7,8}. \quad (2.36)$$

Considerando sistemas de muitos corpos, incluindo metais de transição e também moléculas orgânicas e inorgânicas, a aproximação LDA fornece bons resultados principalmente na descrição de propriedades estruturais. Contudo, falha completamente ao tentar descrever o gap de um semicondutor. Uma outra aproximação, posterior a LDA em sua forma funcional mas melhor em termos de resultados, é conhecida como aproximação da densidade de spin local (LSDA), a qual leva em consideração a polarização de spin. Porém, esta aproximação apresenta os mesmos problemas que a aproximação LDA, como por exemplo, subestima o *gap*, superestima as energias de ligação e em geral as energias de coesão não são obtidas com precisão devido ao erro cometido ao calcular a energia do átomo via um sistema homogêneo.

Sabemos que a densidade de um sistema real é não homogênea, variando espacialmente. Assim, pode-se propor uma melhoria ao funcional de troca e correlação da LDA, tentando representar tal variação nas adjacências do volume. Isso pode ser feito por meio de um funcional de troca e correlação que não depende apenas da densidade $\rho(\vec{r})$ num ponto, mas também do módulo do seu gradiente.

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

$$E_{XC}^{GGA}[\rho, \nabla] = \int \rho(\vec{r})\epsilon_{xc}(\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|)d\vec{r}. \quad (2.37)$$

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

Existem várias propostas para o funcional E_{XC}^{GGA} ; atualmente as mais utilizadas são baseadas nos trabalhos de Perdew-Burke-Ernzerhof [35], de Lee-Yang-Parr-Becke [36, 37], de Perdew-Wang [38], de Perdew [39] e de Becke [40]. Neste trabalho usaremos a aproximação de Perdew-Burke-Ernzerhof [35].

Trabalhos envolvendo melhorias no termo de troca e correlação estão sendo desenvolvidos e podemos citar como as principais modificações a inclusão da auto-interação (*Self Interaction Correction* - SIC), o super GGA e o Meta GGA, que envolvem cálculos de $\nabla^2(\rho)$. Estas aproximações tem-se mostrado muito eficientes para a obtenção dos autovalores e conseqüentemente da estrutura de bandas. Como estaremos em nosso trabalho interessados principalmente nos cálculos das energias e estabilidade do sistema optamos por não utilizar estas aproximações, pois tratam-se de termos investigativos e ainda não efetivamente testados.

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

Comum salientar que usaremos polarização de spin nos nossos cálculos. Com isso, a densidade de carga ρ será a soma da densidade de carga *up* (ρ_{\uparrow}) e da densidade de carga *down* (ρ_{\downarrow}), ou seja, $\rho = \rho_{\uparrow} + \rho_{\downarrow}$. Isto será importante nos cálculos com defeitos onde o sistema poderá apresentar uma quebra de degenerescência com relação ao spin. Neste caso, na estrutura de bandas podera existir níveis com ocupação simples e no caso que não encontrarmos efeito de spin os níveis estarão duplamente ocupados.

2.2.3 Pseudopotenciais

A idéia da aproximação na qual se baseia a teoria do pseudopotencial é simples. Nela a densidade eletrônica total de uma átomo é dividida em duas contribuições: uma de caroço e outra de valência. Usando esta aproximação a energia total é obtida apartir da equação 2.15 onde substitui-se a densidade eletrônica total pela de valência e o potencial V_{ext} pelo pseudopotencial.

Considera-se que os estados eletrônicos presentes em moléculas e sólidos estão divididos em elétrons mais próximos ao núcleo atômico (elétrons de caroço) e eletrons mais afastados do núcleo (elétrons de valência). Os elétrons do caroço estão muito fortemente ligados ao núcleo, permanecendo quase que inalterados frente a aplicação de um potencial externo. Já os elétrons de valência por estarem mais afastados do núcleo são mais suscetível a ação do potencial externo. Portanto, são os elétrons de valência que têm maior relevância nas ligações atômicas que

compõem os sólidos e as moléculas.

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

Os métodos para construir o pseudopotencial são dois: (i) pseudopotenciais empíricos e (ii) pseudopotencial *ab-initio*. Os pseudopotenciais empíricos possuem um conjunto de parâmetros ajustáveis, no quais podem reproduzir alguns dados experimentais. Os pseudopotenciais *ab-initio* são construídos de forma a obter a solução da equação de Schrödinger para o caso atômico. Atualmente, o segundo enfoque é mais utilizado.

No pseudopotencial *ab-initio* há dois tipos que são mais utilizados: os de norma conservada e os de norma não conservada. Dentro os de norma conservada se destacam o de Bachelet, Hamann e Schlüter [41] e de Troulier e Martins [42], que seguem o procedimento proposto por A. Zunger e M. L. Cohen [43].

Os pseudopotenciais para cálculos de estrutura eletrônica são gerados a partir do cálculo da função de onda atômica de todos os elétrons. Para a DFT isto é feito resolvendo a equação de Kohn-Sham (parte radial) autoconsistentemente

$$\left(-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V(\rho, r) \right) rR_{nl}(r) = \epsilon_{nl} rR_{nl}(r), \quad (2.38)$$

onde $R_{nl}(r)$ é a função de onda atômica radial de todos os elétrons de valência, n e l são os números quânticos principal e de momento angular, $V(\rho, r)$ é a soma dos potenciais iônicos de Hartree e de troca-correlação

$$V(\rho, r) = -\frac{Z}{r} + V_{Hartree}[\rho] + V_{xc}[\rho]. \quad (2.39)$$

Para calcular a função de onda atômica radial $R_{nl}(r)$ na região do caroço, utiliza-se uma função $F(r)$ analítica conveniente. A formulação geral consiste em achar a pseudofunção apropriada tal que seja idêntica à função efetiva para $r > r_c$, sendo r_c o raio da região com distribuição de carga esfericamente simétrica que estamos considerando como caroço, ou seja, o raio de corte. Então a função $F(r)$ tem a forma [42, 44]:

$$F(r) = rR_l^{ps} = r[r^l f(r)], \quad (2.40)$$

sendo $R_l^{ps}(r)$ a pseudofunção de onda radial na região do caroço e $f(r)$ é a função exponencial dada por $e^{p(r)}$, onde $p(r)$ é um polinômio.

Agora com o Hamiltoniano modificado e atuando na pseudofunção de onda, deve-se produzir o mesmo autovalor ϵ_l tal que a equação de Kohn-Sham torna-se:

$$\left(-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V^{ps}(r) \right) r R_l^{ps}(r) = \epsilon_l r R_l^{ps}(r). \quad (2.41)$$

Assim, o pseudopotencial $V^{ps}(r)$ na região do caroço é obtido invertendo a equação 2.41

$$V^{ps} = \epsilon_l - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2r R_l^{ps}} \frac{d^2}{dr^2} (r R_l^{ps}). \quad (2.42)$$

As condições primordiais para a determinação de R_l^{ps} [42, 45] e que geram os pseudopotenciais de norma conservada são:

1 - As pseudofunções de onda para elétrons de valência (ps) geradas usando o pseudopotencial não devem conter nós. Isto deve-se ao fato de que desejamos construir pseudofunções de ondas mais suaves.

2 - Para cada orbital de valência de momento angular l , a partir de um raio de corte r_c escolhido, a pseudofunção de onda radial normalizada deve ser igual à função de onda radial de todos os elétrons (ae)

$$R_l^{ps}(\vec{r}) = R_l^{ae}(\vec{r}) \quad \text{para} \quad r > r_c. \quad (2.43)$$

3 - Considera-se os mesmos orbitais do item anterior, a carga eletrônica contida em uma esfera de raio r_c para as pseudofunções de onda de valência (ps) e para a função de onda radial de todos os elétrons (ae) devem ser iguais

$$\int_0^{r_c} |R_l^{ps}(r)|^2 d\vec{r} = \int_0^{r_c} |R_l^{ae}(r)|^2 r^2 d\vec{r} \quad (2.44)$$

4 - Os autovalores associados aos orbitais acima, que foram obtidos utilizando cálculos de pseudopotencial, devem ser idênticos aos de um cálculo com todos os elétrons, assim sendo, $\epsilon_l^{ps} = \epsilon_l^{ae}$.

Assim, com as condições acima, pode-se elaborar pseudopotenciais de norma conservada. Para isto, Troullier e Martins [42] apresentaram a seguinte expressão para o polinômio:

$$p(r) = c_0 + c_2 r^2 + c_4 r^4 + c_6 r^6 + c_8 r^8 + c_{10} r^{10} + c_{12} r^{12}. \quad (2.45)$$

Onde os coeficientes c_i são calculados numericamente, possibilitando encontrar pseudopotenciais que permitem uma rápida convergência na energia total e, assim, uma rápida convergência das propriedades do sistema.

Com o pseudopotencial escolhido, o próximo problema é a escolha da base para a expansão dos estados de Bloch. Na literatura existem dois principais tipos de expansão: Ondas

Planas (PW) e a Combinação Linear de orbitais Atômicas (LCAO). A base PW é a que melhor reproduz a simetria translacional, porém o número de PW é grande, dificultando o cálculo computacional. A base LCAO é mais acessível computacionalmente e foi a base escolhida para realizar os nossos cálculos.

2.2.4 Funções Base: Método LCAO e o Código Computacional SIESTA

Nesta subseção, inicialmente discutiremos o método LCAO, que é um tipo de base que usualmente se utiliza para cálculo de estrutura eletrônica de materiais. Após faremos uma descrição do funcionamento do código computacional SIESTA.

Na base LCAO as funções de ondas são expandidas em uma combinação linear de funções semelhantes a orbitais atômicos localizados sobre os sítios atômicos e satisfazem a equação

$$H\psi_m = \epsilon_m\psi_m \quad (2.46)$$

Sabe-se que qualquer função de onda de um sólido, deve satisfazer ao teorema de Bloch [46]:

$$\psi_m(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}}\psi_m(\vec{r}), \quad (2.47)$$

onde \vec{R} é um vetor de rede e \vec{k} é o vetor de onda.

Uma forma possível de escrever a função de onda de um elétron num sólido e que obedece a condição é usar uma combinação de funções de Bloch, definidas como:

$$\Phi_j(\vec{k}, \vec{r}) = \sum_{\vec{R}_\alpha} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_\alpha} \varphi_j(\vec{r} - \vec{R}_\alpha), \quad (j = 1, \dots, n), \quad (2.48)$$

onde φ_j é uma função de onda atômica localizada ou centrada em um átomo da base, é o número de funções de Bloch de um átomo da base e o somatório é sobre todos os vetores da rede cristalina. Portanto, utilizando estas funções como uma base para expressar os estados de Bloch, temos

$$\psi_i(\vec{r}, \vec{k}) = \sum_{j'=1}^n C_{ij'}(\vec{k}) \Phi_{j'}(\vec{r}, \vec{k}), \quad (i = 1, \dots, n), \quad (2.49)$$

onde os coeficientes da expansão $C_{ij'}$ são determinados através da solução da equação 2.46.

Assim, temos

$$\epsilon_m(\vec{k}) = \frac{\langle \psi_m | H | \psi_m \rangle}{\langle \psi_m | \psi_m \rangle}. \quad (2.50)$$

Substituindo a equação 2.49 na equação 2.50, temos

$$\epsilon'_m(\vec{k}) = \frac{\sum_{jj'}^n C_{mij}^* C_{mj'} H_{jj'}(\vec{k})}{\sum_{jj'}^n C_{mj}^* C_{mj'} S_{jj'}(\vec{k})}, \quad (2.51)$$

onde

$$\langle \Phi_j | H | \Phi_{j'} \rangle = H_{jj'} \quad (2.52)$$

é um elemento de matriz do operador Hamiltoniano, e

$$\langle \Phi_j | \Phi_{j'} \rangle = S_{jj'} \quad (2.53)$$

é um elemento da matriz de sobreposição, com (j e $j' = 1, \dots, n$). Utilizando o método variacional, os coeficientes C_{mj} são obtidos pela minimização dos $\epsilon_m(\vec{k}) = \epsilon_m(\vec{k}, \{C_{ij}\})$.

Portanto, fazendo $\frac{\delta \epsilon_m(\vec{k})}{\delta C_{mj}^*} = 0$, obtemos

$$\sum_{j'=1}^n H_{jj'}(\vec{k}) C_{mj'} = \epsilon_m(\vec{k}) \sum_{j'=1}^n S_{jj'}(\vec{k}) C_{mj'}. \quad (2.54)$$

A equação acima pode ser escrita na forma matricial. Definindo o vetor coluna como:

$$C_m = \begin{bmatrix} C_{m1} \\ C_{m2} \\ C_{m3} \\ \dots \\ C_{mn} \end{bmatrix}. \quad (2.55)$$

Teremos:

$$HC_m = \epsilon_m(\vec{k}) SC_m. \quad (2.56)$$

O sistema de equações representado pela forma matricial na equação 2.56 tem solução, diferente da trivial, somente quando

$$\det[H - \epsilon S] = 0. \quad (2.57)$$

A equação 2.57 é denominada equação secular. A solução desta equação fornece todos os autovalores $\epsilon_m(\vec{k})$ para um dado valor do vetor de onda \vec{k} . Finalmente, substituindo os valores de $\epsilon_m(\vec{k})$ na equação 2.54, os coeficientes $C_m(\vec{k})$ são determinados.

O código computacional SIESTA (*Spanish Initiative for the Electronic Simulations of Thousand of Atoms*) [47] é um programa que implementa a base LCAO aos cálculos de primeiros princípios. É baseado na DFT, consiste em um código totalmente autoconsistente e usa pseudopotenciais de norma conservada e uma base de orbitais atômicos numéricos flexíveis para calcular as autofunções do Hamiltoniano. Na aproximação do pseudopotencial, o átomo é separado em duas regiões; uma região mais interna que é delimitada por um raio de corte e contém os elétrons do caroço (que não participam das ligações química) e o núcleo e uma região externa que contém os elétrons de valência.

No programa computacional SIESTA, a primeira parte é a geração dos orbitais que irão servir como base, depois a construção das matrizes hamiltoniana de Kohn-Sham e de sobreposição e por último a resolução do Hamiltoniano.

Para a construção das matrizes hamiltoniana e de sobreposição utiliza-se a aproximação de pseudopotenciais não locais, onde a equação de Kohn-Sham é descrita da forma:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + \sum_I \left(V_{local}^{ps}(\vec{r} - \vec{R}_I) + \hat{V}_{NL}^{KB}(\vec{r} - \vec{R}_I) \right) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{XC}(\rho) \right] \psi_i = \epsilon_i \psi_i, \quad (2.58)$$

Para calcular a parte local do pseudopotencial de maneira apropriada é necessário o truncamento. O SIESTA propõe dividir a carga eletrônica em uma soma de carga dos átomos neutros e isolados $\rho_0(\vec{r})$ mais uma carga $\delta\rho(\vec{r})$ que tem a informação da redistribuição de carga devido às ligações químicas. A soma das cargas dos átomos neutros e isolados $\rho_0(\vec{r})$ é obtida através da equação:

$$\rho(\vec{r}) = \rho_0(\vec{r}) + \delta\rho(\vec{r}) = \sum \rho_{at}(\vec{r} - \vec{R}_{at}) + x\delta\rho(\vec{r}) \quad (2.59)$$

A decomposição acima pode ser transmitida ao potencial de Hartree:

$$V_{Hartree}(\rho) = V_{Hartree}(\rho_0 + \delta\rho) = V_{Hartree}(\rho_0) + \delta V_{Hartree}(\rho). \quad (2.60)$$

O potencial do átomo neutro é definido como a soma da parte local do pseudopotencial mais o potencial de Hartree gerado pela densidade de carga ρ_0 :

$$V_{at}^{neutro}(\vec{r} - \vec{R}_{at}) = V_{at}^{local}(\vec{r} - \vec{R}_{at}) + V_{Hartree}(\rho). \quad (2.61)$$

Este potencial é de curto alcance, uma vez que para manter a neutralidade de carga o potencial do átomo neutro deve ser nulo fora do raio de corte do orbital mais estendido. Então, o hamiltoniano é reescrito da forma:

$$H^{KS} = \left[T + \sum_{at} V_{at}^{neutro}(\vec{r}) + \sum_{at} V_{at}^{nlocal}(\vec{r}) + \delta V_{Hartree}(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) \right]. \quad (2.62)$$

Os dois primeiros termos da matriz envolvem somente integrais de dois centros que são facilmente calculadas no espaço recíproco e tabeladas como função da distância interatômica. O terceiro termo é uma soma de pseudopotenciais blindados de curto alcance que são tabelados como função da distância dos átomos. Os dois últimos termos dependem da densidade da carga autoconsistente. Assim, construída a matriz H^{KS} , a solução autoconsistente das equações de Kohn-Sham produz os nossos autovetores (orbitais de Kohn-Sham) e autovalores. Com os orbitais de KS obtém-se a densidade de carga ρ e conseqüentemente o funcional energia total $E[\rho]$.

Através dos autovalores de KS podemos construir a estrutura de bandas e a densidade de estados para analisar a parte eletrônica. Com a energia total podemos realizar um estudo acerca da estabilidade do sistema. Isto será feito nos próximos capítulos onde apresentaremos os resultados obtidos.

RESULTADOS

3.1 Nanofio de SiC

Antes de estudarmos os nanofios, testamos a metodologia para o cristal. Foi calculado o parâmetro de rede do *bulk* de SiC (3C-SiC), que possui uma estrutura do tipo blenda de zinco e apresenta um parâmetro de rede experimental de $a = 4,35 \text{ \AA}$ [46]. Utilizando uma base DZP e aproximação GGA o parâmetro de rede de equilíbrio encontrado foi de $a = 4,41 \text{ \AA}$ com um erro de aproximadamente 1,4% em relação ao resultado experimental. Portanto, o valor encontrado possui uma concordância razoável com o parâmetro experimental, o que mostra que o nosso pseudopotencial reproduz satisfatoriamente as distâncias interatômicas no cristal, dentro de um pequeno erro esperado.

Para encontrarmos este parâmetro de rede de equilíbrio fizemos o cálculo da energia total em função do parâmetro de rede, os resultados estão apresentados na figura 3.1. Como podemos notar o mínimo da energia total é para $a = 4,41 \text{ \AA}$, conforme já foi apresentado. Uma outra grandeza física que fornece a estabilidade do sistema é o módulo de compressibilidade volumétrica, ou simplesmente *bulk modulus* (B), que é dado por $B = -V \frac{\partial P}{\partial V}$, onde V é o volume e P a pressão. A pressão está relacionada com a energia total por $P = -\frac{\partial E}{\partial V}$, assim uma medida do *bulk modulus* fornece uma análise de segunda derivada da curva E_T versus a . Para obtermos B através da curva E_T versus a usamos a fórmula de Murghan [49]

$$E(V) = E(V_0) + \frac{B_0 V}{B'_0} \left(\frac{V_0/V^{B'_0}}{B'_0 - 1} + 1 \right) - \frac{B_0 V_0}{B'_0 - 1}. \quad (3.1)$$

O resultado obtido para B foi de 2,76 Mbar enquanto que o experimental é de 2,24

Mbar [7,8]. Como podemos notar temos um erro de 19%, o que é razoável dentro dos cálculos DFT.

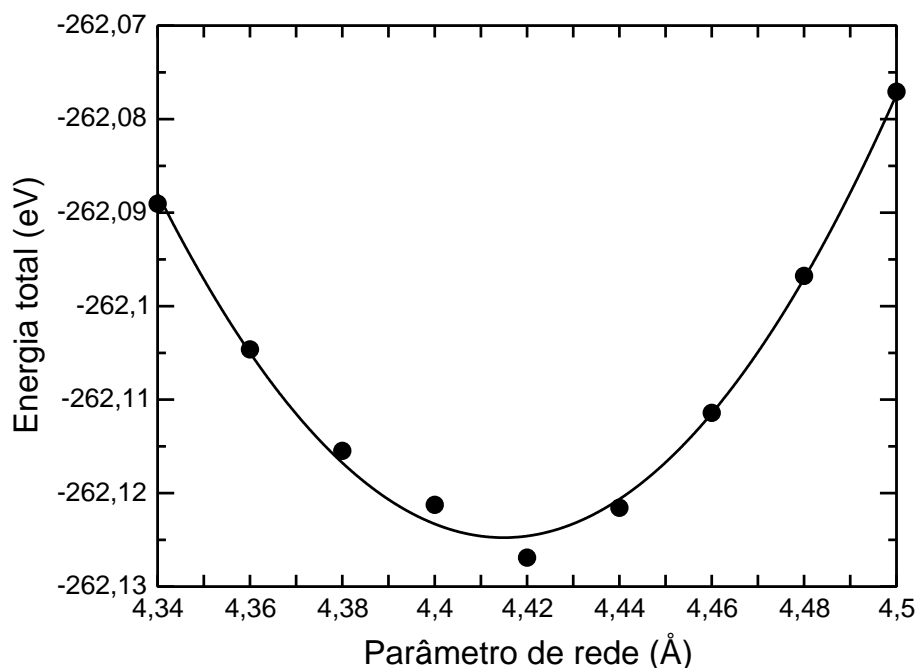


Figura 3.1: Energia total em função do parâmetro de rede a para a estrutura blenda de zinco do SiC.

Analisamos também a estrutura de bandas do 3C-SiC (figura 3.2). Como podemos notar temos um semicondutor com *gap* indireto (Γ - X) de 1,39 eV, sendo o ponto Γ na banda de valência e o ponto X na banda de condução. O valor experimental para este *gap* de energia é de 2,4 eV [50], desta forma, observa-se um erro de 42%, o que está de acordo com o cálculo de DFT.

Uma vez estudado (testado) a metodologia para o cristal 3C-SiC, passamos a empregar este método para nanofio de SiC. Foram estudados nanofios de SiC crescidos na direção [111] (sem impurezas ou defeitos) e também com impurezas. O nanofio foi construído utilizando o método da supercélula, sendo o crescimento feito apenas na direção z . Para evitar a interação entre os fios nas direções perpendiculares à direção de crescimento foi adicionado uma região de vácuo, e as ligações pendentes na superfície do nanofio foram saturadas com átomos de hidrogênio. Isto significa que a reconstrução da superfície não ocorre da mesma forma observada para a superfície de um cristal de SiC.

A supercélula usada para simular o nanofio de SiC possui 37 átomos de Si, 37 átomos de C e 42 átomos de H. A estrutura deste nanofio está representada na figura 3.3, onde os átomos de Si estão representados na cor amarela, os átomos de C na cor azul e os átomos de H na cor branca. Na parte (b) da figura 3.3 são representados as distâncias de ligação entre os átomos

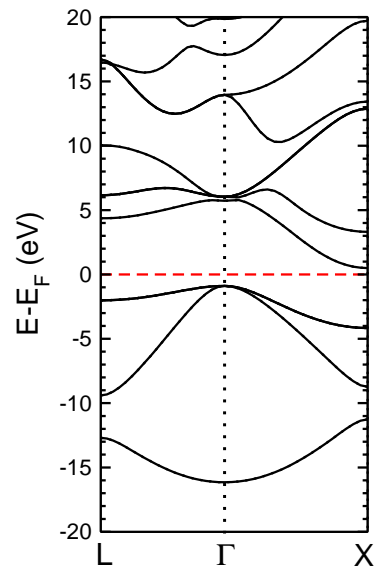


Figura 3.2: Estrutura de bandas para o cristal 3C-SiC. A linha tracejada em vermelho representa a energia de Fermi.

para diferentes regiões do nanofio. Lembrando que para o 3C-SiC as distâncias Si-C são de 1,90 Å, temos que a geometria do nanofio é muito similar ao cristal.

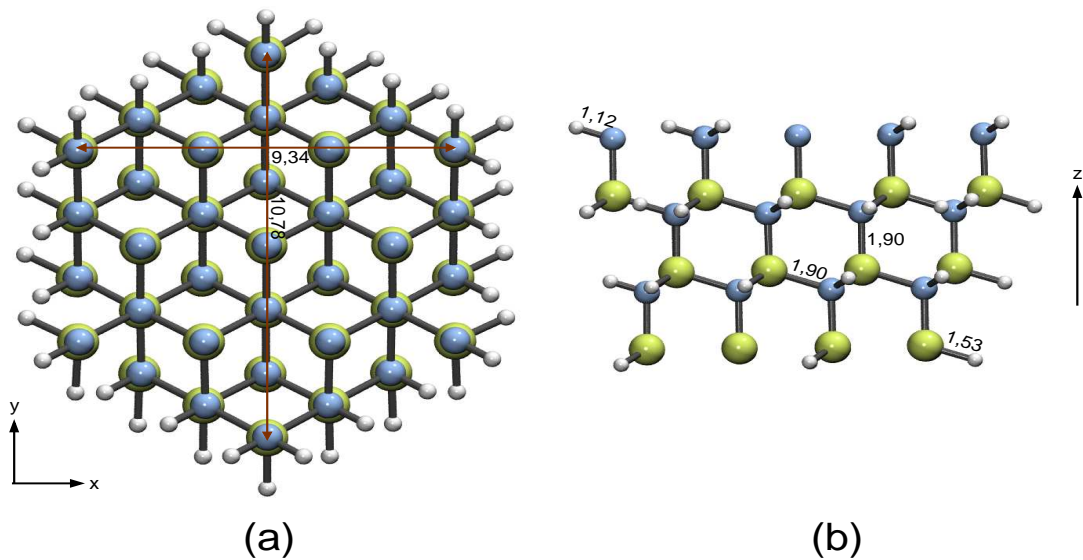


Figura 3.3: (a) Estrutura do nanofio SiC [111] e em (b) as distâncias de ligação entre os átomos, dadas em Å. As esferas amarelas representam os átomos de Si, as esferas azuis representam os átomos de C e as esferas brancas os átomos de H

Para analisar a estabilidade deste nanofio calculamos a energia de coesão através da expressão

$$E_{coe} = - \left(E_{tot} - \sum_i n_i E_i \right), \quad (3.2)$$

onde E_{tot} representa a energia total do nanofio de SiC saturado com átomos de H, n_i o número de átomos de cada espécie e E_i é a energia correspondente para cada átomo isolado. Para o nosso nanofio a energia de coesão por átomo é de 5,44 eV se comparada com a fase cristalina (energia de coesão por átomo é de $E_{coe}^{bulk} = 6,57$ eV). Chegamos a conclusão que o nanofio é menos estável que a fase *bulk*.

Uma vez estudada a estabilidade do nanofio de SiC crescido na direção [111] passamos a estudar as principais propriedades eletrônicas deste nanofio. A figura 3.4 mostra a estrutura de bandas e as densidades de carga para a região do LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) e HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*). Observa-se um gap direto (ponto Γ) da ordem de 2,8 eV, que é maior que o do *bulk* obtido com metodologia similar (1,39 eV).

Na densidade de carga (figura 3.4(c)) podemos observar que o topo da banda de valência é constituído principalmente por estados 2p provenientes dos átomos de C, enquanto na parte (b) da figura 3.4 observa-se que o fundo da banda de condução provém principalmente dos estados 3p dos átomos de Si. Além disso, verifica-se que tanto o HOMO como o LUMO são mais localizados na parte central do nanofio.

3.2 Defeito Nativo do Tipo Antissítios em Nanofio de SiC

Nesta seção apresentaremos o estudo do defeito do tipo antissítio no nanofio de SiC (C_{Si} e Si_C). Estudaremos a estabilidade e as propriedades eletrônicas de três posições: no caroço, na sub-superfície e na superfície, para o nanofio de SiC, ilustrado na figura 3.5.

(i) No caroço do nanofio, neste caso existem três posições diferentes: antissítio na posição (A), exatamente no centro do nanofio e posições (B) e (C) onde além de estarem ligados aos átomos da parte central do nanofio estão ligados aos átomos da sub-superfície. Para o C_{Si} , o átomo de Si onde ocorreu o antissítio, estava ligado a quatro átomos de C, após a presença do C_{Si} o átomo de C liga-se a quatro C e conseqüentemente esperamos que ocorra uma relaxação dos quatros C em direção ao C_{Si} pois as distâncias de ligações C-C são menores que as C-Si. Isto, ocorre para as outras posições do caroço do nanofio. No antissítio de Si_C , o átomo de C inicialmente estava ligado à quatro átomos de Si, após ocorrer o Si_C temos o Si ligado a quatro átomo de Si, ou seja, ocorreu um aumento das ligações, por motivos já discutidos no C_{Si} , ou seja, as distâncias de ligação Si-Si são maiores que as Si-C.

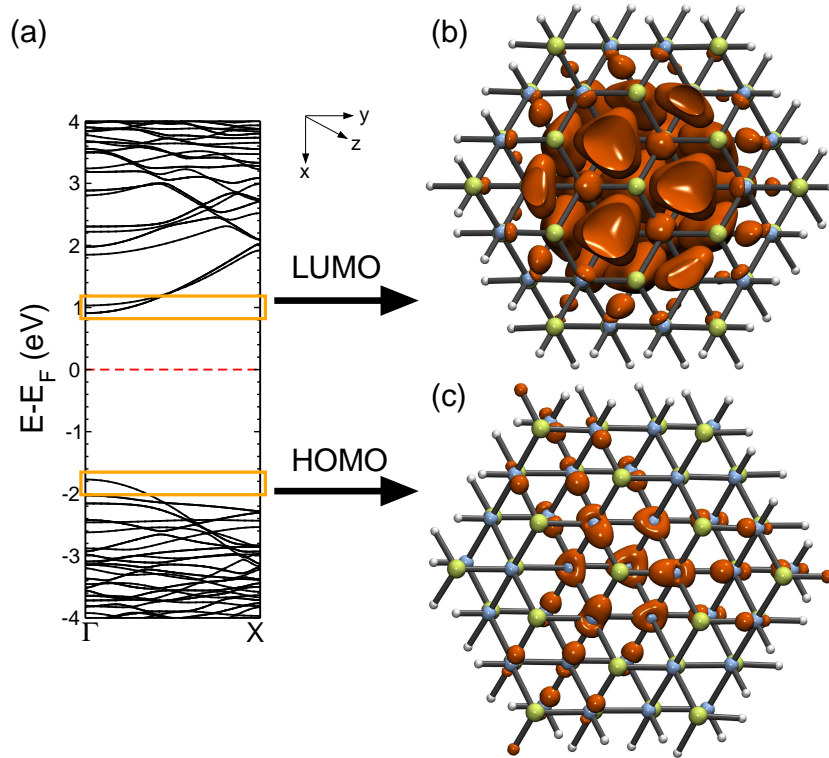


Figura 3.4: (a) Estrutura de bandas do nanofio de SiC [111] (a linha tracejada em vermelha representa a energia de Fermi) e as densidades de carga (LDOS em laranja) para as regiões (b) LUMO com maior contribuição dos átomos de C e (c) HOMO com maior contribuição dos átomos de Si.

(ii) Na sub-superfície do nanofio os defeitos C_{Si} e Si_C ocorrem nas posições (D), (E) e (F). Nestas posições os átomos de C e Si estão ligados aos átomos do caroço e da superfície do nanofio que estão saturados com átomos de hidrogênio.

(iii) Para a superfície do nanofio, neste caso o defeito C_{Si} e Si_C estão representados pelas posições (G), (H), (I) e (J). Para estas posições temos os átomos saturados com átomos de H, sendo que na posição (G) o átomo de Si está ligado a dois átomos de H e nas outras posições está ligado a um H, o mesmo acontece para o átomo de C na posição (J) que está ligado a dois hidrogênios e para as outras posições somente a um átomo de H.

3.3 Estabilidade

Para verificar a estabilidade dos antissítios, calculamos a energia de formação (E_{form}). Para calcularmos a energia de formação para os antissítios, foi utilizada a seguinte expressão:

$$E_{form} [XY] = E_T [NF + XY] - E_T [NF] - \mu_X + \mu_Y \quad (3.3)$$

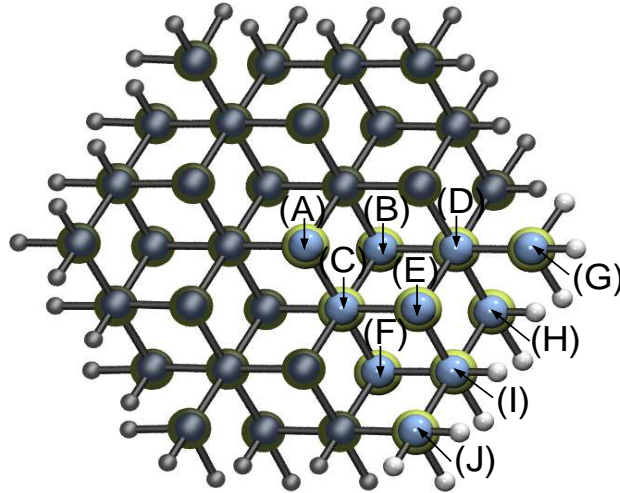


Figura 3.5: Possíveis sítios para os antissítios no nanofio de SiC crescido na direção [111]. As regiões do nanofio estão representadas por: região central (caroço) (A), (B) e (C); região da sub-superfície (D), (E) e (F); região da superfície (G), (H), (I) e (J). Os átomos de C são representados por esferas azuis, os átomos de Si por esferas amarelas e os átomos de H por esferas brancas.

onde $E_T[NF + X_Y]$ é a energia total do sistema com defeito, $E_T[NF]$ a energia do sistema pristina e μ é o potencial químico dos átomos envolvidos no defeito.

O potencial químico μ é definido com a derivada da energia de Gibbs ($G = E + PV - TS$) em relação ao número de partículas, e é obtida para cada espécie química envolvida

$$\mu_i = \frac{dG}{dn_i}, \quad i = C, Si. \quad (3.4)$$

Para o nosso caso o termo PV será desprezado, pois a estrutura é relaxada de modo que a pressão no sistema seja aproximadamente zero. Como estamos utilizando a Teoria do Funcional da Densidade no ensemble canônico usamos a temperatura nula ($T = 0$). Portanto, o potencial químico é a energia total calculada por átomo na configuração mais estável. Os valores para os potenciais químico do Si e do C serão encontrados a partir de sua fase cristalina.

Para este trabalho, consideramos que o crescimento do nanofio de SiC possa ocorrer em condições que o sistema esteja rico em silício ou rico em carbono. A condição de equilíbrio termodinâmico

$$\mu_{Si} + \mu_C = \mu_{SiC}, \quad (3.5)$$

deve ser mantida. Na equação 3.5 μ_{SiC} é o potencial químico para o par SiC na estrutura do nanofio. Os dois procedimentos de crescimento são: (1) crescimento rico em silício. Neste caso o potencial químico do silício será na fase *bulk* $\mu_{Si} = \mu_{Si}^{bulk}$, então a equação 3.5 define o potencial do carbono (μ_C) por:

$$\mu_C = \mu_{SiC} - \mu_{Si}^{bulk}; \quad (3.6)$$

(2) crescimento rico em carbono. Neste caso o potencial químico do carbono é obtido a partir do diamante ($\mu_C^{diamante}$) e a equação 3.5 define o potencial do silício (μ_{Si}):

$$\mu_{Si} = \mu_{SiC} - \mu_C^{diamante}. \quad (3.7)$$

Considerando as condições de crescimento rico em *Si* e rico em *C*, podemos simular os ambientes mais favoráveis onde poderão ser formados os antissítios no nanofio de SiC. Os resultados para as energias de formações dos antissítios estão na tabela 3.1.

Tabela 3.1: Energia de formação para os antissítios no nanofio de SiC nos sítios descritos na figura 3.5.

Sítios	E_{form} (eV)			
	C_{Si}		Si_C	
	Rico em C	Rico em Si	Rico em C	Rico em Si
(A)	2,8550	3,3717	3,5806	3,0639
(B)	2,8344	3,3512	3,4654	2,9486
(C)	2,7992	3,3160	3,4331	2,9164
(D)	1,9818	2,4986	2,4869	1,9701
(E)	2,3891	2,9059	2,7632	2,2465
(F)	2,1459	2,6627	2,3169	1,8002
(G)	-0,08842	0,4283	1,7417	1,2250
(H)	0,7348	1,2516	1,9771	1,4603
(I)	0,8149	1,3316	1,8599	1,3431
(J)	0,3940	0,9107	1,7222	1,2054

Para uma melhor análise das energias de formação para os antissítios nos nanofio de SiC, construímos o gráfico apresentado na figura 3.6(b). Nesta figura o gráfico representa a energia

de formação em relação as posições, mostrada na figura 3.6(a). Observamos que as energias de formações mais baixas são encontradas para os antissítios localizados na superfície do nanofio mostrando que o defeito tende a se formar na superfície do nanofio de SiC. Porém para uma melhor compreensão deste defeito vamos realizar uma análise de todas as possíveis posições onde o defeito possa ser encontrado.

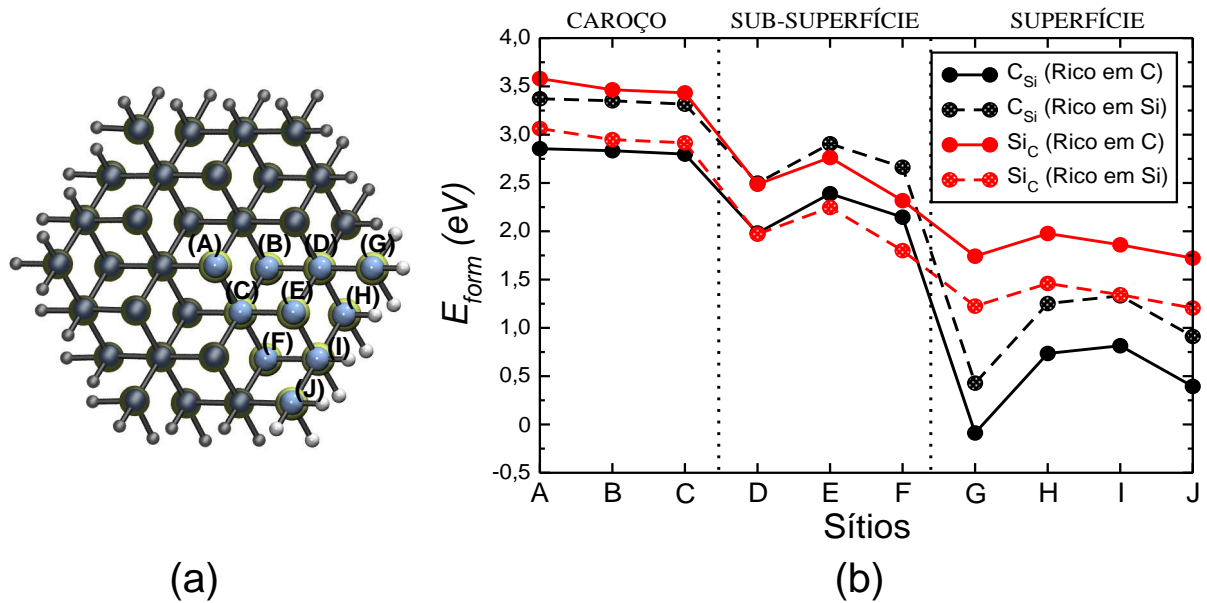


Figura 3.6: Valores das E_{form} para as regiões do nanofio de SiC. Em (a) estrutura do nanofio de SiC com as regiões onde ocorreu o antissítio e em (b) gráfico da E_{form} para os Antissítios em função dos possíveis sítios.

Analisando as posições no carço do nanofio temos as mais altas energias de formação. Assim, há menos probabilidade de ocorrer antissítios nestas posições. No carço o sítio mais estável é o carbono ocupando o sítio do silício para o ambiente rico em C e na posição (C) ($C_{Si}^{(C)}$). O átomo de C que está ocupando o sítio do Si está ligado a quatro carbonos, comparando as distâncias de ligação observamos que a ligação C-C é da ordem de 1,68 Å isto significa que temos uma diminuição em relação a ligação Si-C que é de 1,90 Å. Na estrutura do diamante a distância de ligação C-C é de 1,54 Å. Assim, temos ligações C-C mais fracas que no caso do diamante.

As distâncias de ligação do C_{Si} com os átomos do carço do nanofio (C_1 e C_2) são de 1,67 Å, com o C_3 que é átomo da sub-superfície, é de 1,64 Å e para o C_4 , que é átomo do carço com ligação paralela ao eixo do nanofio, a distância é 1,69 Å. Portanto, ocorre uma relaxação em torno do defeito e os nossos cálculos mostram que o valor da energia de relaxação é de 1,83 eV. Para obtermos a energia de relaxação, subtraímos a energia do sistema otimizado (átomos na posição de mínima energia) da energia do sistema não relaxado (átomos na posição do sistema

pristina).

Para antissítio de $\text{Si}_C^{(C)}$ (rico em Si), ocorre também uma relaxação em torno do defeito. Nossos resultados apresentam uma relaxação muito maior em comparação com antissítio de C_{Si} . Para o $\text{Si}_C^{(C)}$, obtemos que a energia de relaxação de 5,88 eV que é mais que o dobro daquela obtida para o C_{Si} . Esta grande energia de relaxação de Si_C no nanofio justifica o fato de porque no nanofio o defeito Si_C é somente um pouco menos estável que o C_{Si} , enquanto que no *bulk* o C_{Si} é muito mais estável que o Si_C . Nossos cálculos usando uma célula de 128 átomos fornecem uma energia de formação da ordem de 2,8 eV para C_{Si} (rico em C) e de da ordem de 2,9 eV para o Si_C (rico em Si). Esta maior energia de relaxação do nanofio em comparação o *bulk* justifica-se pois o sistema (nanofio) pode expandir (comprimir) as suas ligações na região do vácuo.

Agora para os antissítios na sub-superfície há uma maior relaxação da estrutura em comparação aquela observada para o antissítio nos sítios anteriores, ou seja, antissítios no caroço do nanofio de SiC. Para a posição mais estável do Si_C (rico em Si) na posição (F), a energia de relaxação é de 6,86 eV.

Analisando as distâncias de ligação do Si_C no nanofio para a posição (F) temos um aumento em relação ao sistema pristina. A distância do Si_C com os átomos de Si do centro do nanofio é de 2,34 Å, com os átomos de Si da superfície é de 2,30 Å e com o Si da superfície é de 2,22 Å. Portanto, observamos que o átomo de Si substitucional que gera o defeito tende a se aproximar dos átomos Si que estão na superfície do nanofio e afasta-se do átomo Si que está no caroço do nanofio de SiC.

No antissítio de C_{Si} a posição mais estável é a (D) e a sua energia de relaxação é de 2,51 eV. No C_{Si} , novamente temos uma aproximação do C_{Si} aos átomos de C da superfície do nanofio. A distância de ligação é maior do C_{Si} para os átomos de C que estão no centro do nanofio em relação as distâncias dos átomos de C da superfície. A distância do C_{Si} para os átomos de C do caroço é de aproximadamente 1,66 Å, menor que para os C que estão na superfície, 1,59 Å. Portanto, na sub-superfície do nanofio de SiC os antissítio de Si_C e de C_{Si} tendem a afastar do sítio da rede e se aproximarem da superfície do nanofio.

Agora vamos analisar a geometria para o caso do antissítio na superfície do nanofio de SiC, onde as energias de formação são as mais baixas. Estas são as posições mais estáveis e consequentemente com maior probabilidade de ocorrer este tipo de defeito. Analisando os sítios para o antissítio na superfície, temos que o antissítio de carbono no sítio do silício na posição (G) ($\text{C}_{\text{Si}}^{(G)}$) possui a menor energia de formação, sendo o sítio mais estável. As distâncias de ligação do $\text{C}_{\text{Si}}^{(G)}$ com os carbonos vizinhos são de 1,58 Å, ou seja, novamente observa-se uma relaxação em relação a estrutura do nanofio sem defeito. O cálculo energético mostra que a

energia de relaxação é de 4,26 eV.

Para o antissítio de silício no sítio do carbono a posição mais estável é a (J) ($\text{Si}_C^{(J)}$), onde o átomo de Si liga-se a dois silícios e dois hidrogênios. A distância de ligação do $\text{Si}_C^{(J)}$ com o átomo de Si que está localizado na sub-superfície é de 2,30 Å, com o Si da superfície de 2,41 Å. O cálculo energético apresenta uma energia de relaxação da ordem de 9,19 eV. Esta enorme energia de relaxação é resultado do fato que o Si possui um raio de covalência maior que o C e faz com que todo o sistema (nanofio) se adapte a esta nova configuração e conseqüentemente baixe a energia.

Portanto, obtemos que as energias de relaxação são maiores para os antissítios na superfície do nanofio e conseqüentemente as energia de formação são mais baixas. Assim, este defeito tende a localizar-se na borda do nanofio de SiC. Após este estudo da estabilidade do nanofio de SiC com antissítios, iremos apresentar a análise para as estruturas eletrônicas.

3.4 Propriedades Eletrônicas

A análise das estruturas eletrônicas dos antissítios nos nanofios de SiC [111] é feita através das estruturas de bandas e das densidades de estados e de cargas. Como já apresentado, os antissítios mais favoráveis energeticamente no nanofio são os da superfície, tanto para o C_{Si} como para o Si_C , sendo C_{Si} mais estável que o Si_C . Analisaremos os outros sítios, no caroço e na sub-superfície, pois possuem alterações nas suas estruturas geométricas quando comparados às estruturas geométricas para os antissítios na superfície e isto certamente irá gerar novas propriedades eletrônicas.

Para o antissítio no caroço do nanofio (posições (A), (B) e (C)), na configuração C_{Si} não observa-se uma mudança significativa nas estruturas de bandas e também no valor do *gap*, figura 3.7. Contudo, para as posições (A) e (B) ($\text{C}_{\text{Si}}^{(A)}$, $\text{C}_{\text{Si}}^{(B)}$) podemos notar que a energia de Fermi está mais próxima do topo da banda de valência em comparação com o sistema SiC sem defeito, o que não ocorre para o sítio (C) ($\text{C}_{\text{Si}}^{(C)}$). Isto é comprovado pela densidade de estados eletrônicos (DOS) que está apresentada na parte (a) da figura 3.9. Nesta figura utilizamos como referência para o zero de energia o topo da banda de valência, uma vez que o *gap* não é alterado pelo defeito mas o nível de Fermi é deslocado quando comparado ao sistema pristina do nanofio de SiC.

Agora para o antissítio de Si_C no caroço do nanofio de SiC, observamos o surgimento de níveis na região do *gap*, figura 3.8. Para a posição (A) o defeito introduziu dois níveis ocupados na região do *gap*. Nas posições (B) e (C) surgem três níveis ocupados.

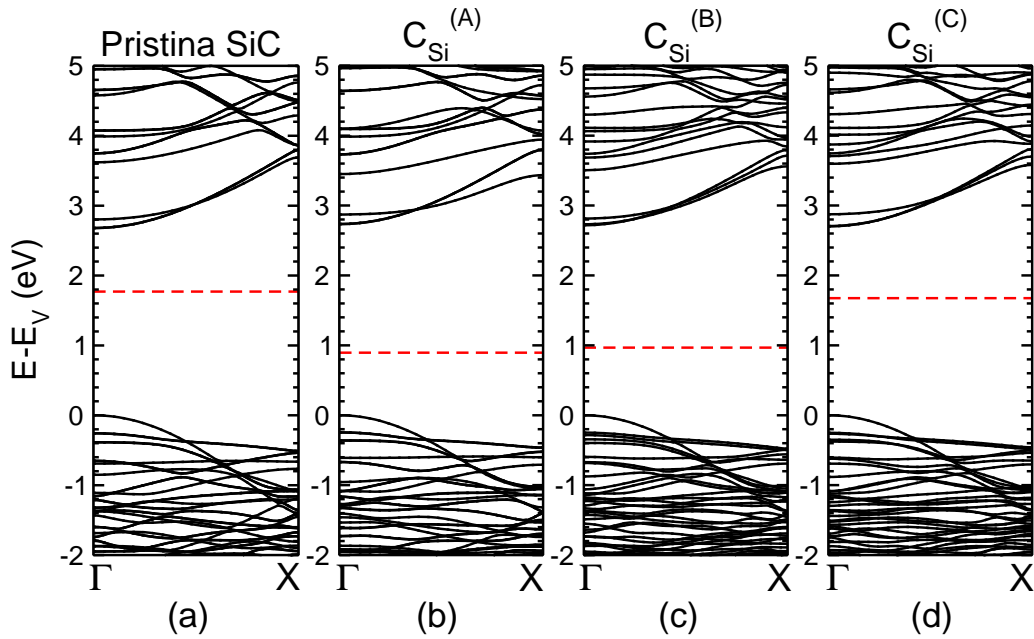


Figura 3.7: Estruturas de bandas para os antissítios de C_{Si} no caroço do nanofio de SiC. Em (a) o sistema pristina, em (b) o sítio (A), em (c) o sítio (B) e em (d) o sítio (C). A linha tracejada em vermelho representa a energia de Fermi e como referência para o zero da energia utilizamos o topo da banda de valência.

Na parte (b) da figura 3.9 representamos a DOS, onde as linhas contínuas mostra as posições (A), (B) e (C) e a linha pontilhada representa a estrutura do nanofio de SiC sem o defeito.

Na figura 3.10 representamos a densidade de carga (LDOS) para as três níveis de defeito que surgem para o $Si_C^{(C)}$. Temos que a maior contribuição é do defeito Si_C para os três níveis (v_1 , v_2 e v_3), temos também contribuições dos átomos de C que estão mais próximos ao $Si_C^{(C)}$. Para o nível o v_1 observa-se uma contribuição maior dos átomos de C em relação aos níveis v_2 e v_3 . Resultados similares são obtidos para a LDOS dos níveis de defeito nos sítios (A) e (B).

Analisando os sítios da sub-superfície, observamos que a posição com menor energia de formação é o antissítio do átomo de Si ocupando o sítio do C na posição (F) ($Si_C^{(F)}$) num ambiente rico em silício. A figura 3.11 mostra a estrutura de bandas para o Si_C na sub-superfície onde observamos dois níveis ocupados na região do *gap*.

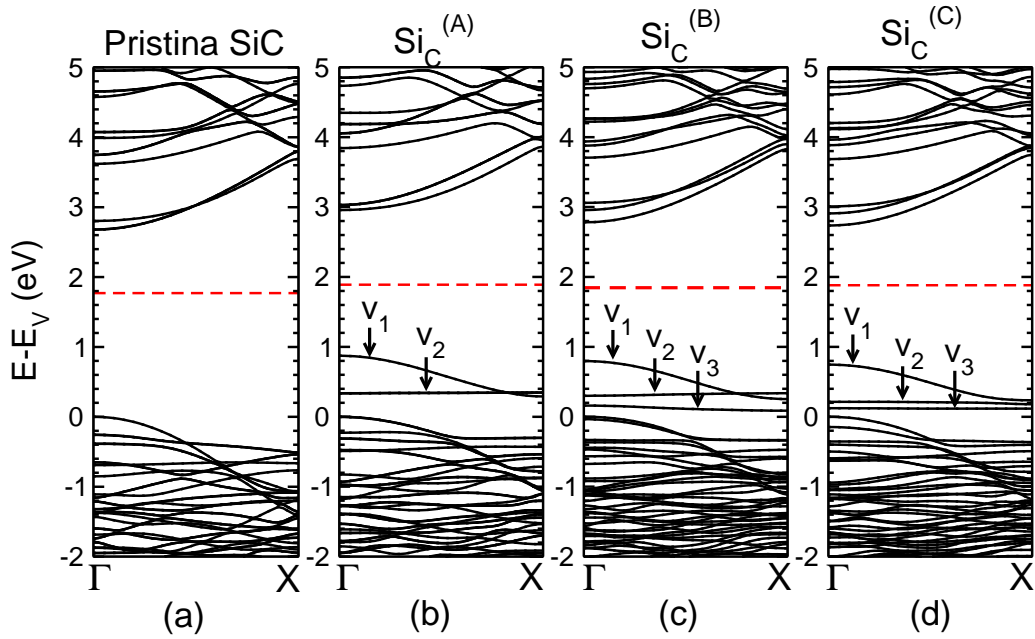


Figura 3.8: Estruturas de bandas para os antissítios de Si_C no caroço do nanofio de SiC. Em (a) sistema pristina, em (b) o sítio (A), em (c) o sítio (B) e em (d) o sítio (C). A linha tracejada em vermelho representa a energia de Fermi e como referência para o zero da energia utilizamos o topo da banda de valência.

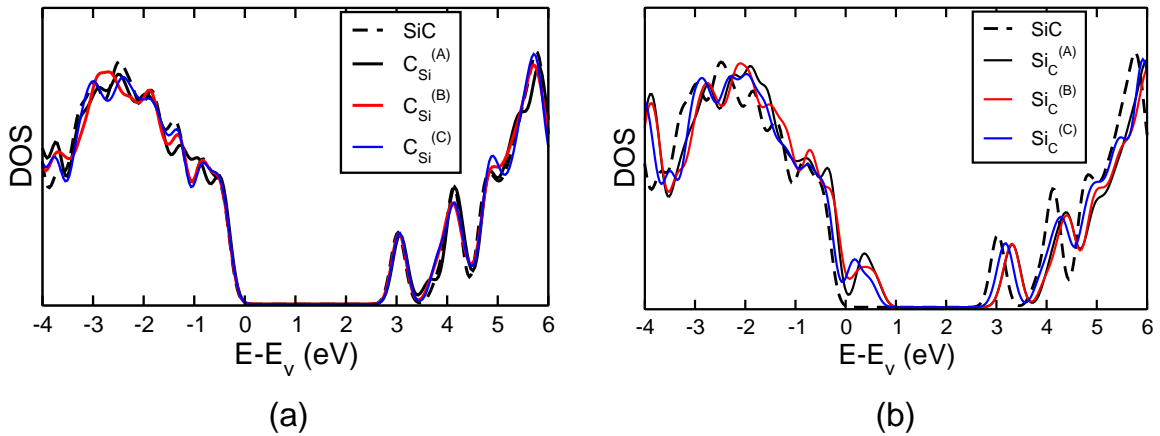


Figura 3.9: Densidade de estados eletrônicos (DOS) para os antissítios no caroço do nanofio de SiC, em (a) antissítio de C_{Si} ; e em (b) antissítio de Si_C .

O cálculo da densidade de carga para os níveis v_1 e v_2 do $\text{Si}_C^{(F)}$ (representada na figura 3.12) mostra que há uma contribuição maior em torno do defeito e com uma pequena contribuição dos átomos de C que são segundos vizinhos do $\text{Si}_C^{(F)}$.

A figura 3.13 representa a estrutura de bandas para o antissítio de C_{Si} na sub-superfície. Observamos que há pouca mudança na estrutura de bandas em relação ao nanofio de SiC sem

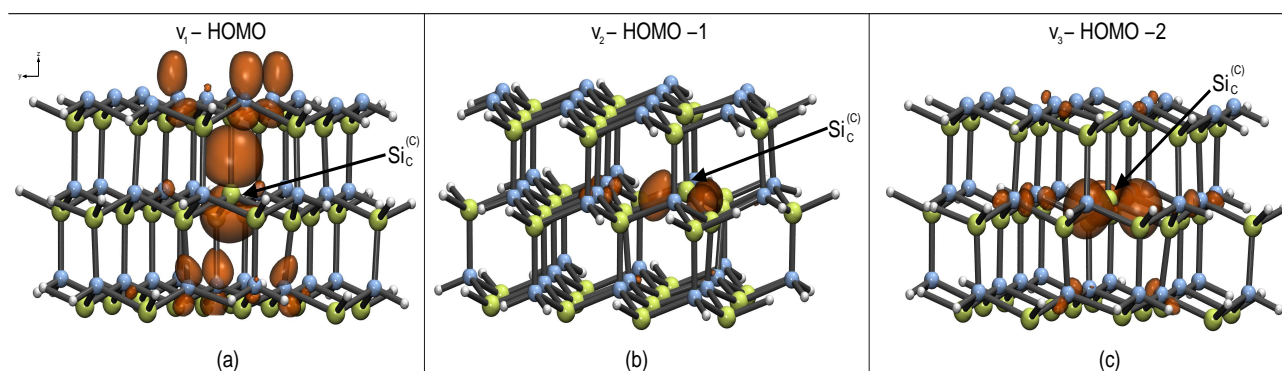


Figura 3.10: Densidade de carga (LDOS em laranja) para os níveis da região do HOMO da estrutura de banda do antissítio de Si_C no sítio (C) representado na figura 3.8(d). Temos em (a) o nível v_1 , em (b) o nível v_2 e em (c) o nível v_3 . Os átomos de C são representados por esferas azuis, os átomos de Si por esferas amarelas e os átomos de H por esferas brancas.

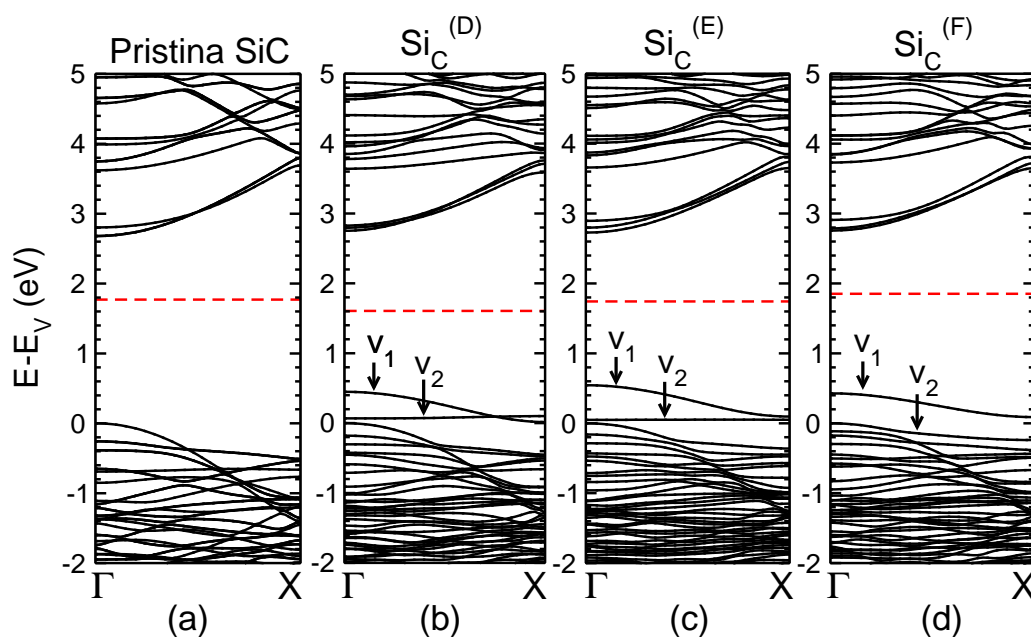


Figura 3.11: Estruturas de bandas para os antissítios de Si_C na sub-superfície do nanofio de SiC . Em (a) o sistema pristina, em (b) o sítio (D), em (c) o sítio (E) e em (d) o sítio (F). A linha tracejada em vermelho representa a energia de Fermi e como referência para o zero da energia utilizamos o topo da banda de valência.

defeito. Ocorre apenas uma pequena alteração na energia de Fermi, sendo que esta alteração é maior na posição (D) que é a mais estável. Isto, pode ser comprovado quando realizamos o cálculo da DOS, mostrado na figura 3.14.

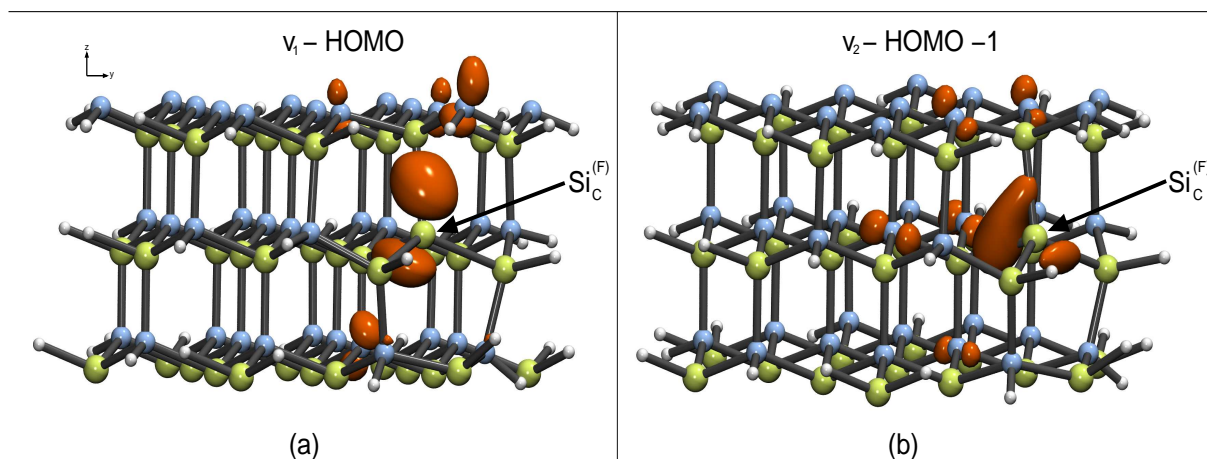


Figura 3.12: Densidade de carga (LDOS em laranja) para $\text{Si}_C^{(F)}$ na sub-superfície do nanofio de SiC, onde em (a) representa o nível v_1 e em (b) representa o nível v_2 . Os níveis v_1 e v_2 são níveis da estrutura de bandas da figura 3.11(d). Os átomos de C são representados por esferas azuis, os átomos de Si por esferas amarelas e os átomos de H por esferas brancas.

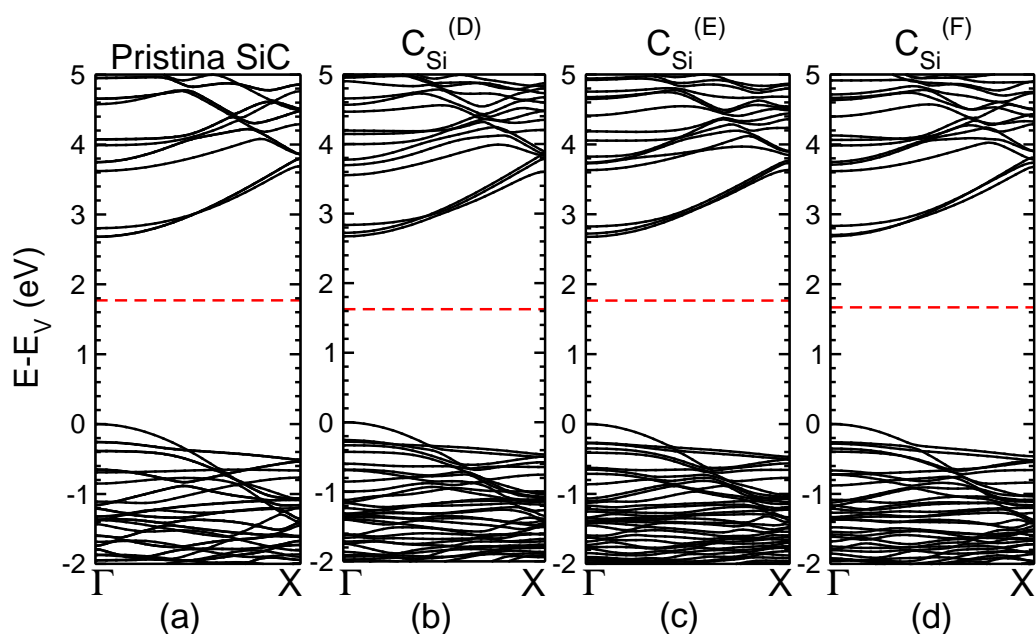


Figura 3.13: Estruturas de bandas para os antissítios de C_{Si} na sub-superfície do nanofio de SiC. Temos em (a) o sistema pristina, em (b) o sítio (D), em (c) o sítio (E) e em (d) o sítio (F). A linha tracejada em vermelho representa a energia de Fermi e como referência para o zero da energia utilizamos o topo da banda de valência.

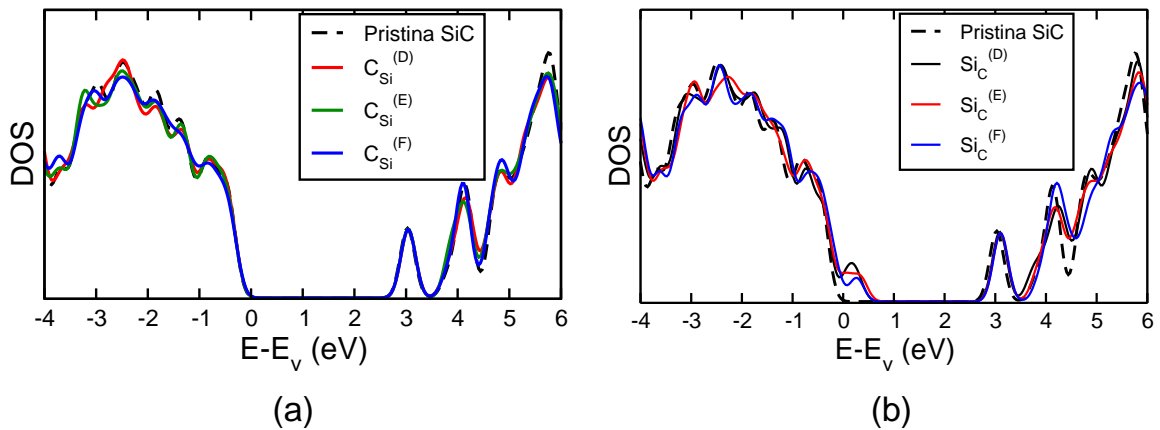


Figura 3.14: Densidade de estados eletrônicos (DOS) para os antissítios de C_{Si} na sub-superfície do nanofio de SiC. A linha pontilhada representa o nanofio sem defeito.

Partimos agora para o defeito na superfície do nanofio de SiC, onde as energias de formação são as mais baixas. O sítio mais estável para o antissítio é na posição G na qual um átomo de C ocupa o sítio de um átomo de Si ($C_{Si}^{(G)}$). Realizando o estudo da estrutura de bandas para as posições do C_{Si} figura 3.15 verificamos que ocorre pouca mudança na estrutura apenas uma movimentação do nível de Fermi em direção ao topo da banda de valência que fica ligeiramente perturbada. Isto também é mostrado na figura 3.18(a) pela DOS.

Analisando a densidade de estado projetada (PDOS) para o $C_{Si}^{(G)}$, representado na figura 3.16, temos uma maior contribuição dos átomos de C para os mais altos estados ocupados (topo da banda de valência). Sendo que a maior contribuição é proveniente do carbono da sub-superfície que está ligado ao defeito e por segundo uma contribuição do átomo de C do caroço do nanofio.

Para o antissítio de Si_C na superfície, o sítio mais estável é a (J) ($Si_C^{(J)}$). Na estrutura de bandas para o sítio (G) observamos que há pouca alteração das bordas da banda (valência e condução) em comparação ao sistema pristina SiC, porém para os demais sítios (H), (I) e (J) observa-se um nível na região do *gap* e próximo ao topo da banda de valência, ilustrado na figura 3.17.

Isto é mais evidente para as posições (I) e (J), porém uma análise minuciosa mostra que o HOMO nestas três posições apresenta uma dispersão muito similar, e esta dispersão é muito diferente do sítio (G). A parte (a) da figura 3.19 mostra a LDOS para o HOMO no sítio $Si_C^{(J)}$, observamos que a carga está localizada em torno do defeito Si_C e nos segundos vizinhos que são os átomos de C.

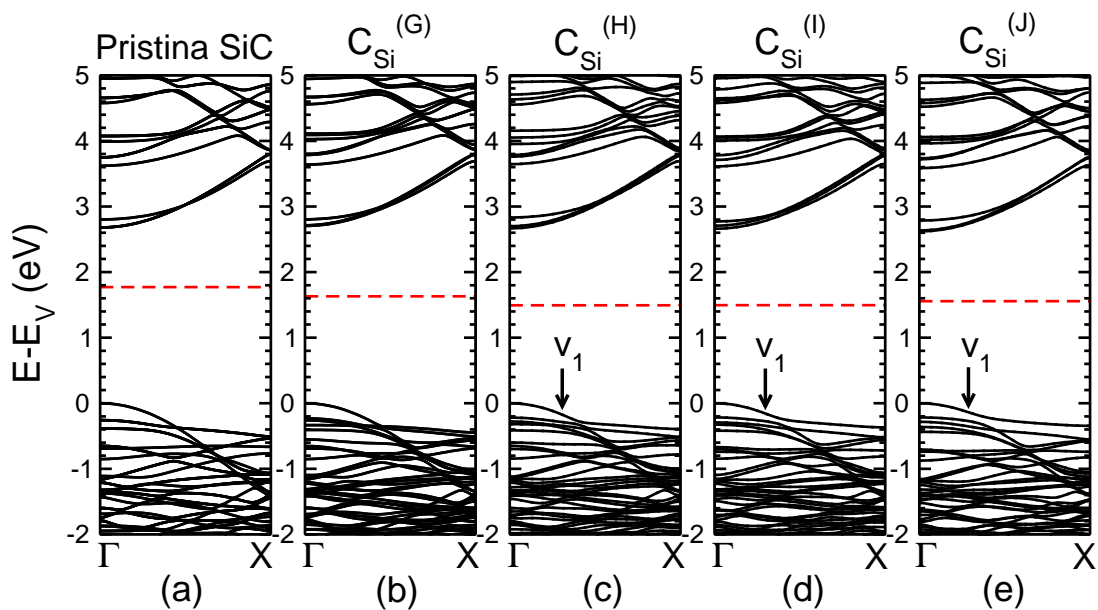


Figura 3.15: Estruturas de bandas para os antissítios de C_{Si} na superfície do nanofio de SiC: (a) o sistema pristina, em (b) o sítio (G), em (c) o sítio (H), em (d) o sítio (I) e em (e) o sítio (J). A linha tracejada em vermelho representa a energia de Fermi e como referência para o zero da energia utilizamos o topo da banda de valência.

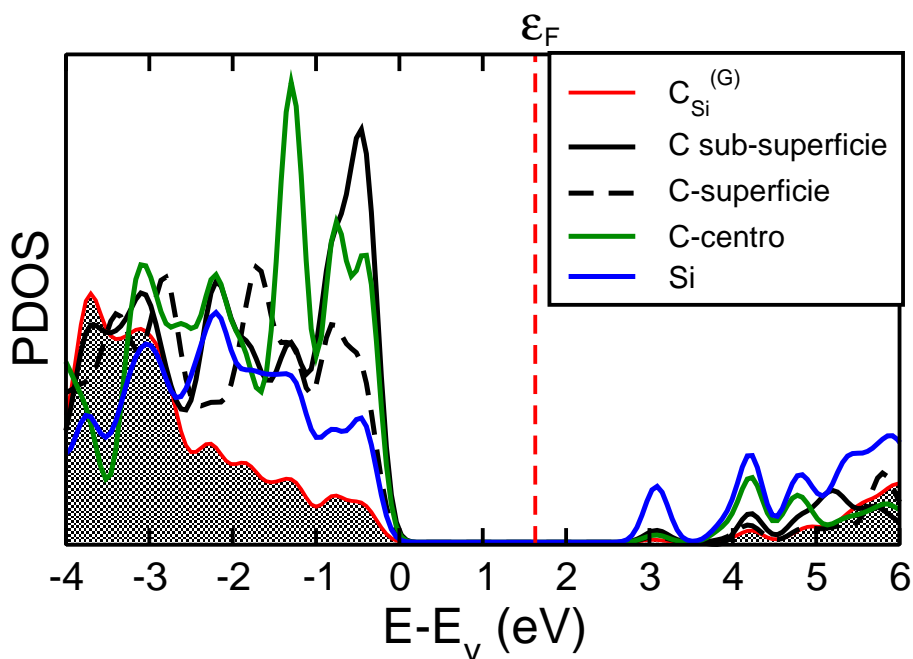


Figura 3.16: Densidade de estados projetados (PDOS) para antissítio de $C_{Si}^{(G)}$ no nanofio de SiC. A linha vermelha e preenchida representa a contribuição do $C_{Si}^{(G)}$. A linha tracejada em vermelho representa a energia de Fermi e como referência para o zero da energia utilizamos o topo da banda de valência.

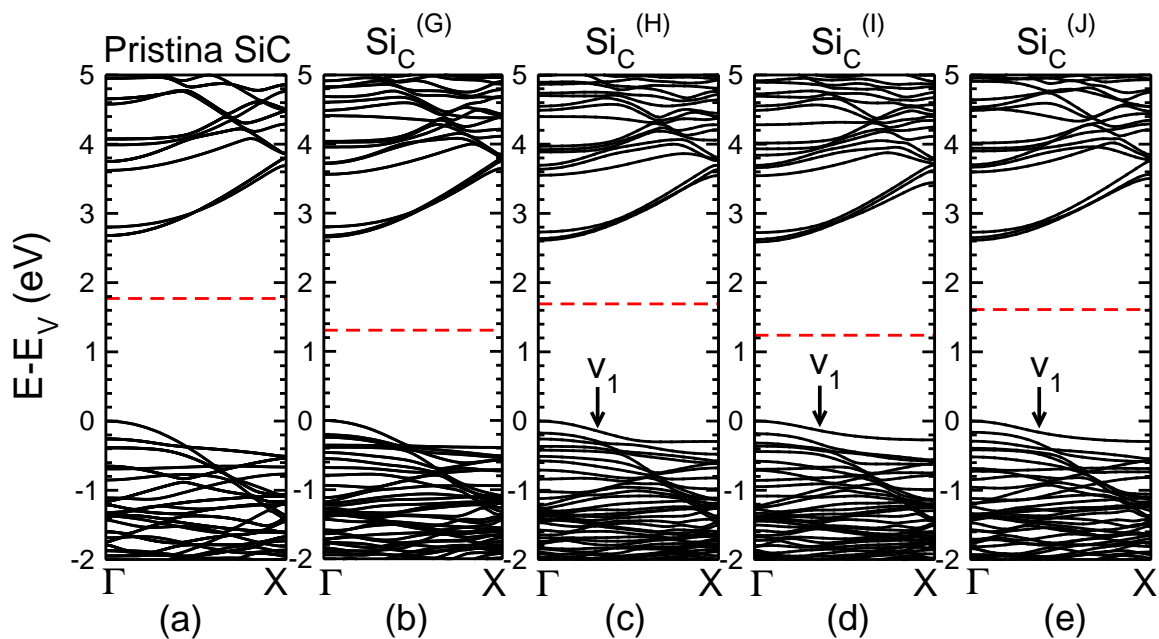


Figura 3.17: Estruturas de bandas para os antissítios de Si_C na superfície do nanofio de SiC: em (a) o sistema pristina, em (b) o sítio (G), em (c) o sítio (H), em (d) o sítio (I) e em (e) o sítio (J). A linha tracejada em vermelho representa a energia de Fermi e como referência para o zero da energia utilizamos o topo da banda de valência.

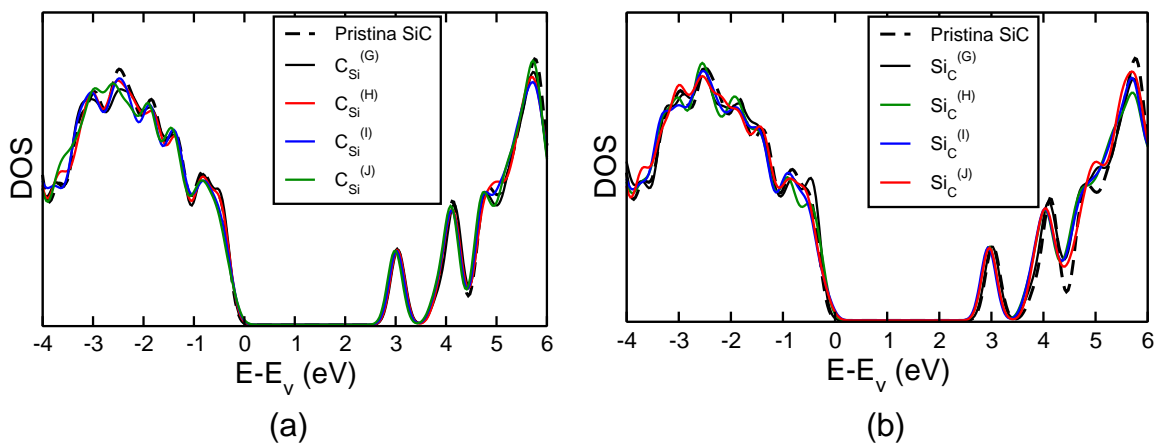


Figura 3.18: Densidade de estados eletrônicos (DOS) para antissítios na superfície nanofio de SiC: (a) antissítio de C_{Si} e (b) antissítio de Si_C . A linha pontilhada representa o nanofio de SiC pristina.

Concluimos assim, que C_{Si} não introduz níveis de defeito no *gap*, o mesmo não ocorre para o Si_C onde 2 e 3 níveis podem ser observados dependendo da região do nanofio (caroço, sub-superfície e superfície) onde o defeito ocorre. Outra coisa importante observada é que a energia de formação dos antissítios em nanofios é inferior ao do *bulk*, indicando a grande possibilidade de que estes defeitos ocorram. Além disso, no *bulk* o C_{Si} apresenta energia de formação bastante

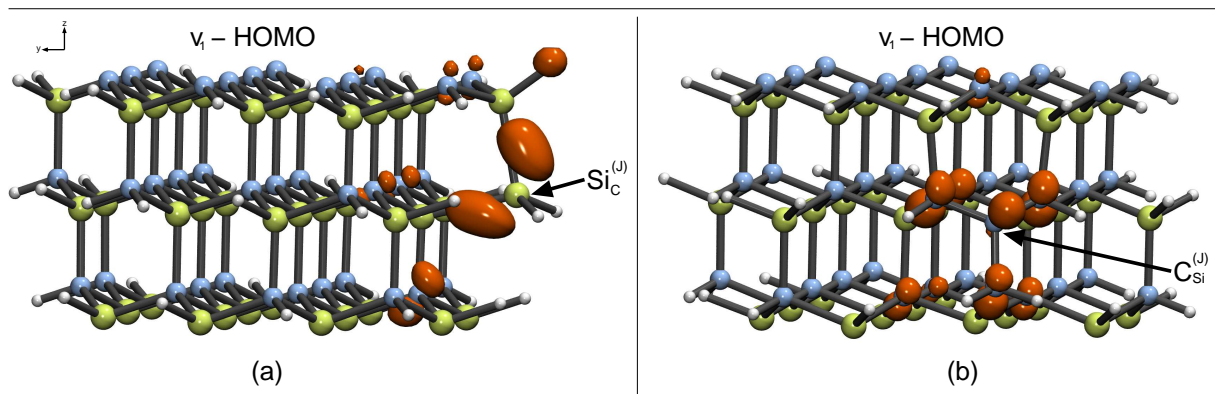


Figura 3.19: Densidade de carga localizada do nível de energia v_1 (LDOS em laranja) para os antissítios de (a) Si_C no sítio (J) e (b) C_{Si} sítio (J). Os átomos de C são representados por esferas azuis, os átomos de Si por esferas amarelas e os átomos de H por esferas brancas.

inferior que o Si_C , porém num nanofio estas energias de formação são muito próximas. Portanto, isto ocorre basicamente devido a uma maior relaxação da estrutura do nanofio em comparação com o *bulk*.

RESULTADOS - IMPUREZA DE OXIGÊNIO EM NANOFIO DE SiC

Foi estudado impureza substitucional de O na rede do nanofio de SiC. Para encontrar a posição mais estável deste defeito foram observado diferentes regiões para a substituição do O, tanto no sítio dos átomos de Si como no sítio dos átomos de C. A seguir apresentamos os resultados obtidos.

4.1 Oxigênio Substitucional ao Silício

A parte (a) da figura 4.1 ilustra todos os possíveis sítios onde o oxigênio possa substituir um átomo de Si. Denominamos estes sítios como A, B, C, D, E, F, G, H, I, J. Para os sítios na superfície (G, H, I, J) fizemos a substituição para os átomos de Si saturados com H, (O_{Si}) e também não saturados, ou seja, (O_{Si-H}) e (O_{Si-2H}).

A tabela 4.1 ilustra o cálculo das energias de formações para todos os possíveis sítios estudados (sem remoção de H), conforme ilustrado na figura 4.1(a). Para obtermos uma indicação da estabilidade do defeito (O_{Si}), calculamos a energia de formação de acordo com a equação

$$E_{form}[O_X] = E_T[NF + O_X] - E_T[NF] - \mu_O + \mu_X \quad (4.1)$$

onde μ_O é o potencial químico do O (metade da energia total da molécula de O_2) e μ_{Si} o potencial químico do Si. Da mesma forma que fizemos para os antissítios podemos ter diferentes valores para μ_{Si} , dependendo se o sistema é considerado rico em Si ou rico em C.

Tabela 4.1: Energia de formação da impureza substitucional de O no sítio do Si no nanofio de SiC.

Sítios	E_{form} (eV)	
	Rico em C	Rico em Si
(A)	4,2650	4,5233
(B)	4,2044	4,4628
(C)	4,2054	4,4638
(D)	3,5599	3,8183
(E)	3,7054	3,9638
(F)	5,6497	5,9081
(G)	-0,6227	-0,3643
(H)	1,9915	2,2499
(I)	0,8939	1,1522
(J)	-0,4606	-0,2022

Para melhor visualização das energias de formação, a figura 4.1(b) ilustra o gráfico da energia de formação em função dos sítios, onde podemos observar a variação da energia de formação do O_{Si} em função da localização do defeito nos diferentes sítios.

Podemos perceber que o sítio mais favorável para o O_{Si} é o (G). Isto mostra que a impureza estará preferencialmente na superfície do nanofio.

Podemos perceber que quando a impureza está na parte interna do nanofio, temos uma alta energia de formação, da ordem de 4,5 eV, tanto para o caso rico em Si como para o caso rico em C.

Além disso, constatamos que nas proximidades da superfície a energia de formação diminui indicando que a oxidação dos nanofios de SiC ocorrerá preferencialmente na superfície, como é mostrado na figura 4.1(b).

Embora a impureza seja mais estável na superfície não podemos descartar a possibilidade que ela se encontre na região central do nanofio, ou seja, no carroço do nanofio, principalmente para nanofios de diâmetros maiores. Com isso, faremos um estudo das propriedades eletrônicas para cada uma das posições indicadas na figura 4.1(a).

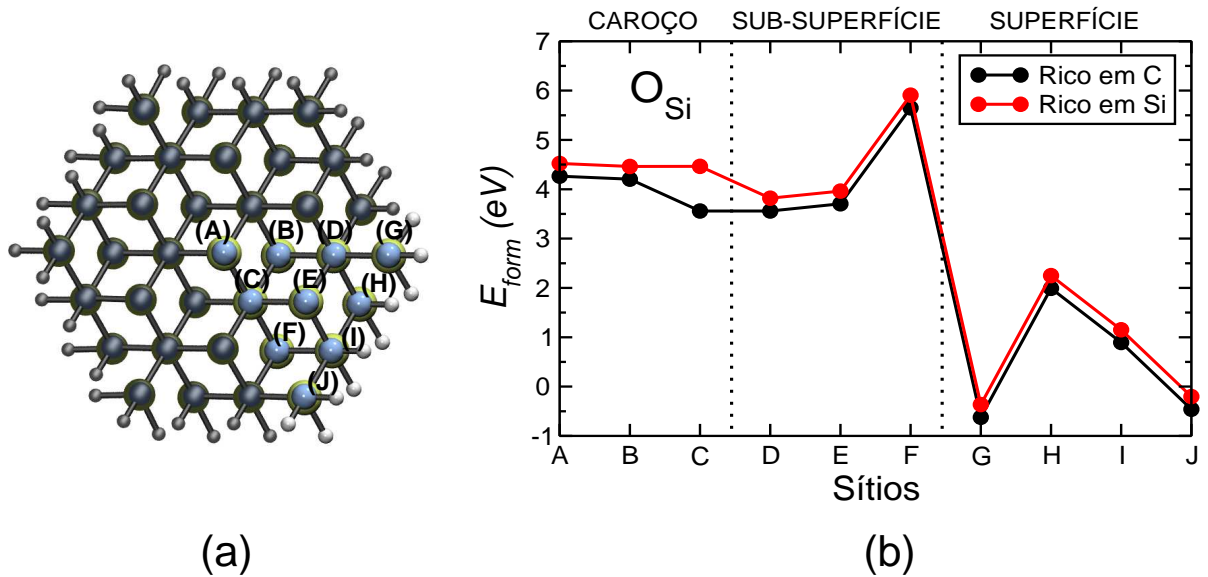


Figura 4.1: (a) Sítios substituídos pelo oxigênio na estrutura do nanofio de SiC; (b) gráfico da energia de formação para o átomo de oxigênio ocupando diferentes sítios do átomo de Si (O_{Si}) do nanofio de SiC.

4.1.1 Impureza Substitucional de O no Carço do Nanofio de SiC

Consideramos que os sítios (A), (B) e (C) mostrados na figura 4.1(a), são os sítios da parte central, ou seja, no carço do nanofio. Nestes casos (para estes três sítios) os átomos de Si substituídos não estão na superfície e tampouco os átomos ligados a ele (átomos de C) são da superfície do nanofio. Na estrutura de bandas existe uma similaridade entre os resultados obtidos, portanto, iremos futuramente discutir os resultados para um único sítio, que chamaremos de sítio do carço do nanofio.

Na estrutura de bandas, figura 4.2, percebemos que O_{Si} na parte central do nanofio introduz três níveis no gap e estes níveis não apresentam efeitos de *spin* (*up* e *down* são degenerados). Para estes três níveis um é ocupado que chamamos de v_1 e dois são vazios que chamamos de c_1 e c_2 .

O nível v_1 é o último orbital ocupado (HOMO) e o c_1 corresponde ao primeiro orbital vazio (LUMO) e o c_2 será o LUMO+1.

Podemos observar que para o sítio (A) (parte mais interna) c_1 e c_2 estão mais separados que no caso do sítio (B) (parte mais externa) onde os níveis estão quase degenerados. No sítio (B) foi observado uma muito pequena separação na banda *up* e na banda *down*. Podemos perceber que estes níveis apresentam uma pequena dispersão, quase que desprezível ao longo da linha ΓX , indicando que estes níveis devem ser localizados.

Para analisarmos mais detalhadamente a origem destes níveis, construímos figuras onde representamos a localização da densidade de carga para a região de energia que corresponde a cada nível. Faremos isto apenas para o sítio (A), pois os resultados são muito similares para os sítios (B) e (C).

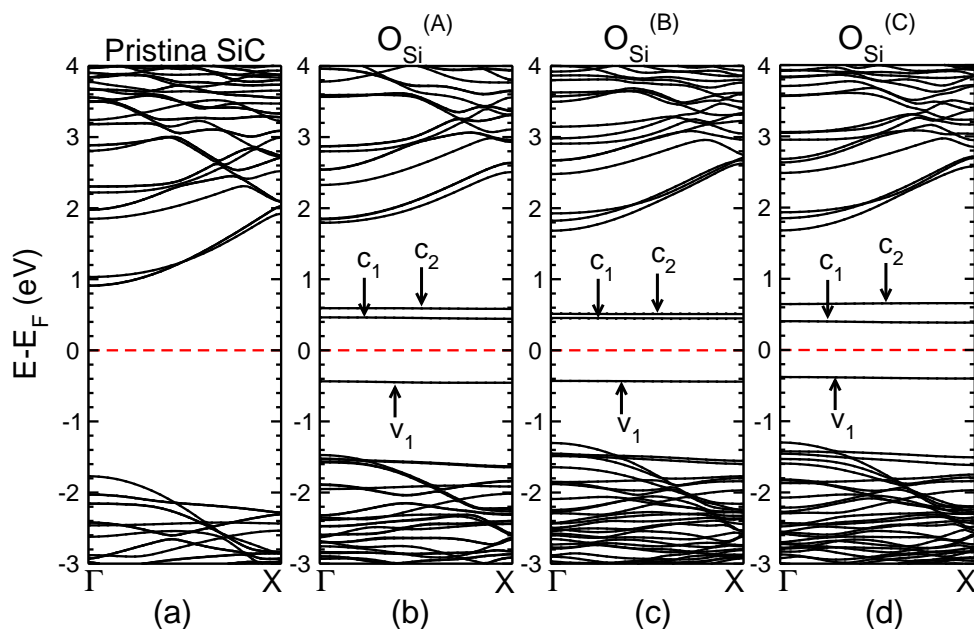


Figura 4.2: Estruturas de bandas para os sítios do caroço do nanofio SiC: em (a) sistema pristina do nanofio de SiC, em (b) sítio (A), em (c) sítio (B) e em (d) sítio (C). Os níveis na região do *gap* estão representados por v_1 , c_1 e c_2 . A linha tracejada em vermelho representa a energia de Fermi e como referência para o zero da energia utilizamos a energia de Fermi.

A parte (a) da figura 4.3 representa a densidade de carga para o HOMO (nível v_1), a parte (b) da figura 4.3 mostra a densidade de carga para LUMO (c_1) e por último na parte (c) temos o LUMO+1 (c_2). No caso do HOMO, observamos que o nível está localizado no átomo de O e em três C vizinhos, o quarto C (inicialmente ligado ao Si substituído) não contribui para o HOMO. Para explicarmos este resultado devemos analisar a configuração atômica ao redor do defeito. Observamos que temos uma ligação O-C com comprimento de ligação da ordem de 1,50 Å sendo este o C que quase não contribui para o HOMO. Os demais três C que inicialmente estavam ligados ao Si não ficam ligados quimicamente ao O, as distâncias O-C são da ordem de 2,20 Å. Isto significa que os átomos de C que contribuem fortemente para o HOMO possuem uma ligação pendente. Assim, podemos caracterizar o HOMO como um estado de defeito localizado nos átomos de C tri-coordenados.

A análise para o LUMO e LUMO+1 mostra que temos também os níveis localizados no O e nos três C com ligações pendentes e o quarto C que faz a forte ligação com o O que é

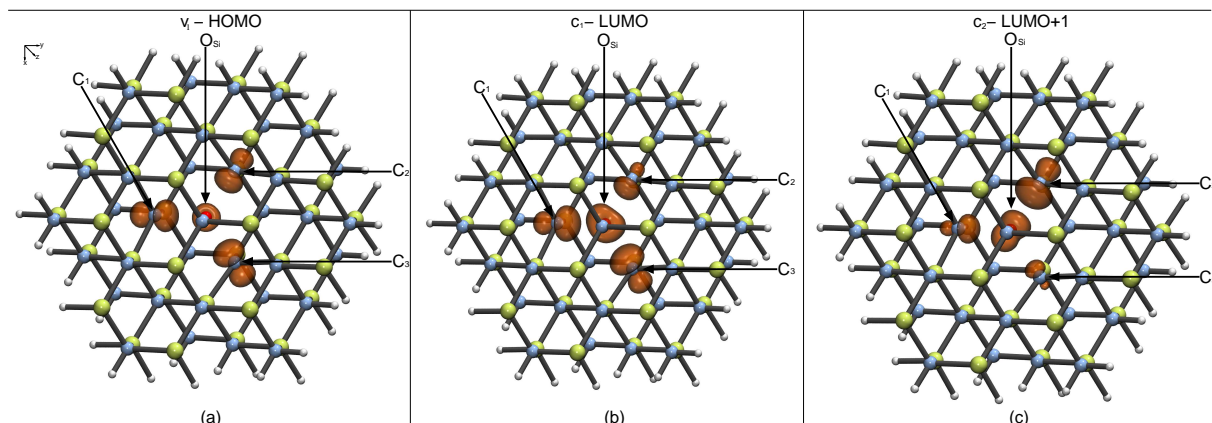


Figura 4.3: Densidade de carga (LDOS em laranja) para o sítio do caroço do nanofio. Em (a) representa o nível v_1 (HOMO), em (b) o nível c_1 (LUMO) e em (c) o nível c_2 (LUMO+1). Os átomos de C são representados por esferas azuis, os átomos de Si por esferas amarelas, os átomos de H por esferas brancas e o átomo de O pela esfera vermelha.

paralelo ao eixo do nanofio praticamente não contribui para o LUMO e o LUMO+1. No caso do LUMO, observamos que um dos três C contribui de forma diferenciada com relação aos outros dois C. Este é o C que está mais próximo ao O. Isto também é observado para o estado HOMO porém com menor intensidade, pois a ordem de contribuição é diferente, ou seja, para o HOMO temos que a maior contribuição vem do C_2 depois do C_3 e por último do C_1 (vejam a notação na figura 4.3). Já para o LUMO temos que a maior contribuição vem do C_1 , seguido do C_3 e por último do C_2 . No caso do LUMO+1 a maior contribuição é do C_2 seguido do C_1 .

Para melhor observarmos as diferentes contribuições dos átomos de C com ligações pendentes para os estados de defeitos, realizamos a densidade de estados projetada (PDOS), figura 4.4 para o sítio (A). Esta figura mostra que os C_1 , C_2 e C_3 possuem uma maior contribuição para a região do HOMO, porém para os níveis vazios (LUMO e LUMO+1) o átomo de O tem uma maior contribuição em relação aos átomos de C.

Como pode ser observado ainda nas estruturas de bandas (figura 4.2), temos uma perturbação no topo da banda de valência. Isto está de acordo pois neste caso o topo da banda de valência é devido aos C e como temos carbonos diferenciados que estão ligados ao O, estes tendem a contribuir para a banda de valência de forma diferente que os demais carbonos. No entanto, temos uma densidade de defeitos muito grande (da ordem de 1 defeito para 100 átomos) e em casos reais teremos uma densidade de defeito muito menor e neste caso o topo da banda de valência não deverá apresentar esta perturbação.

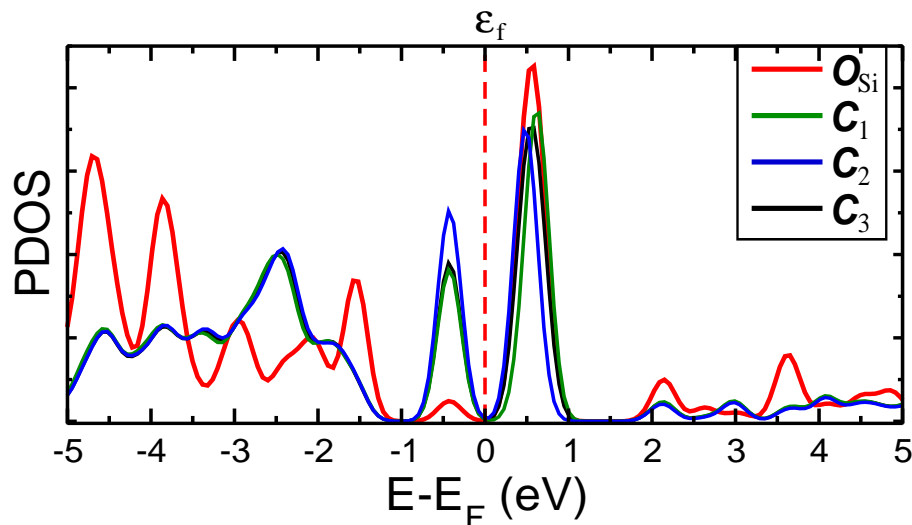


Figura 4.4: Densidade de Estados Eletrônicos Projetada (PDOS) para o O_{Si} no sítio (A), com a representação dos átomos de C que contribuem para os níveis de energia v_1 , c_1 e c_2 . A linha tracejada em vermelho representa a energia de Fermi e como referência para o zero da energia utilizamos a energia de Fermi.

4.1.2 Impureza de Oxigênio na Sub-Superfície do Nanofio

Como pode ser observado na figuras 4.1(a) os átomos de Si localizados nos sítios (D), (E) e (F) são átomos que não estão ligados aos hidrogênio usados para saturar a superfície do nanofio. Porém alguns átomos de C vizinhos aos átomos de Si que estão sendo substituídos por um átomo de O, estão ligados aos hidrogênio. Desta forma denominamos os Si dos sítios (D), (E) e (F) como silícios da sub-superfície do nanofio.

Analisando as estruturas de bandas para estes sítios, figura 4.5, observamos dois estados eletrônicos no *gap*, diferente dos sítios que apresentamos na seção anterior (sítios do caroço do nanofio), onde havia três estados. No caso do O_{Si} nos sítios sub-superficial os estados eletrônicos não apresentam efeitos de *spin* (*up* e *down* são degenerados). Para estes estados temos um nível ocupado que denominamos de v_1 e um nível vazio que chamaremos de c_1 , ambos localizados no *gap* do nanofio. O nível v_1 corresponde ao último orbital ocupado (HOMO) e o c_1 ao primeiro orbital vazio (LUMO), todos os dois apresentam pequena dispersão ao longo da linha ΓX . Novamente devido a similariedade dos resultados discutiremos apenas o sítio (F).

O O_{Si} no sítio (F), antes da otimização da geometria, faz quatro ligações com átomos de C que para melhor visualização chamamos de C_1 , C_2 , C_3 e C_4 , representado na figura 4.6. As distâncias de ligações são da ordem de 1,90 Å. Após a otimização da geometria obtivemos

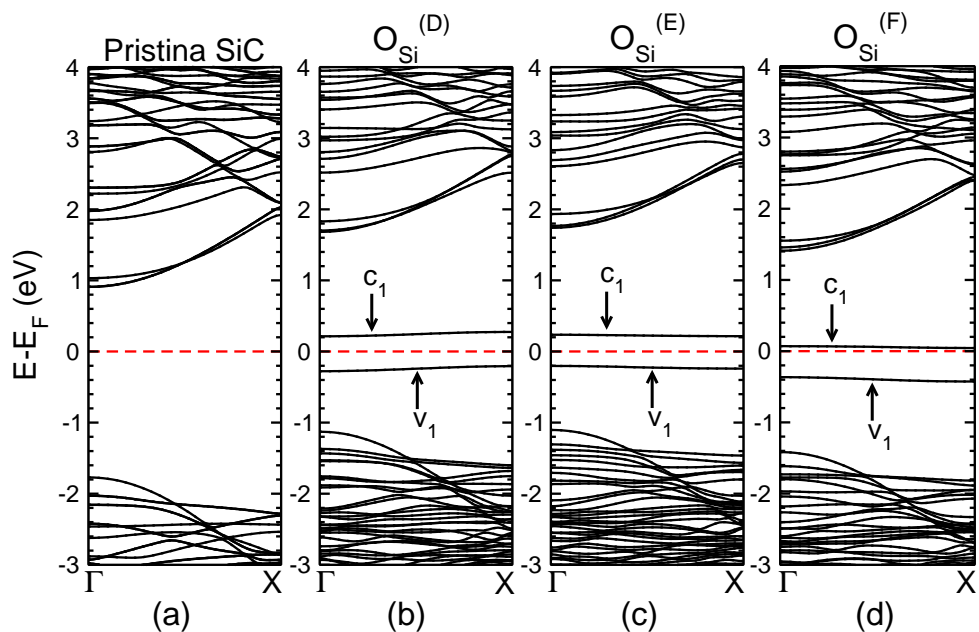


Figura 4.5: Estruturas de bandas para os sítios da sub-superfície. Em (a) sistema prístina do nanofio de SiC, em (b) O_{Si} no sítio (D), em (c) O_{Si} no sítio (E) e em (d) O_{Si} no sítio (F). Os níveis na região do *gap* estão representados por v_1 e c_1 . A linha tracejada em vermelho representa a energia de Fermi e como referência para o zero da energia utilizamos a energia de Fermi.

que o átomo de O ligou-se a apenas dois átomos de C que são o C_3 e o C_4 , conforme mostra a parte (b) da figura 4.6. A distância entre os átomos de carbono, que estão ligados ao O, ficou em torno de $1,45 \text{ \AA}$. Já para os outros dois carbonos obtivemos distâncias O- C_1 e O- C_2 de $2,50 \text{ \AA}$.

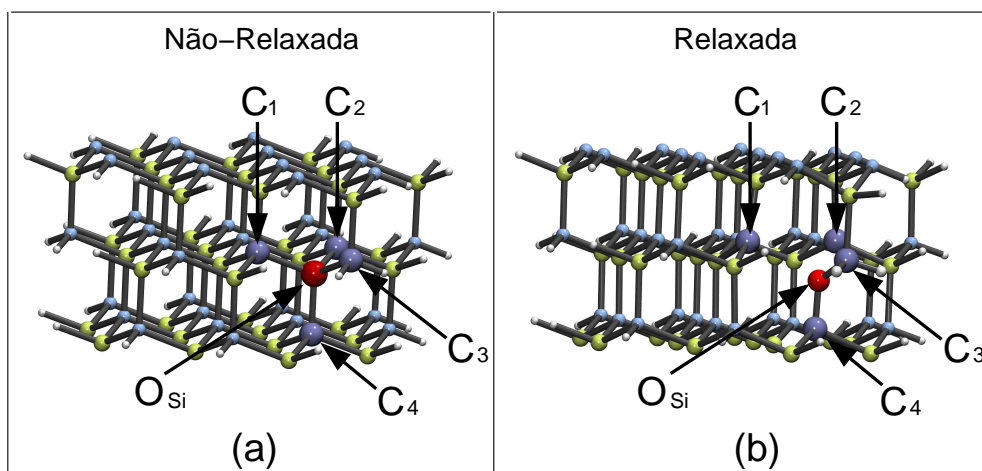


Figura 4.6: Geometria da estrutura do nanofio de SiC com um O_{Si} no sítio (F). Em (a) antes da otimização e em (b) depois da otimização.

A análise da densidade de carga para os níveis de defeito, figura 4.7, no $O_{Si}^{(F)}$, mostra que tanto o HOMO como o LUMO são localizados no entorno do defeito. Mais precisamente, estes dois estados estão localizados nos átomos C_1 e C_2 que possuem uma ligação pendente e com pequena contribuição do átomo de O.

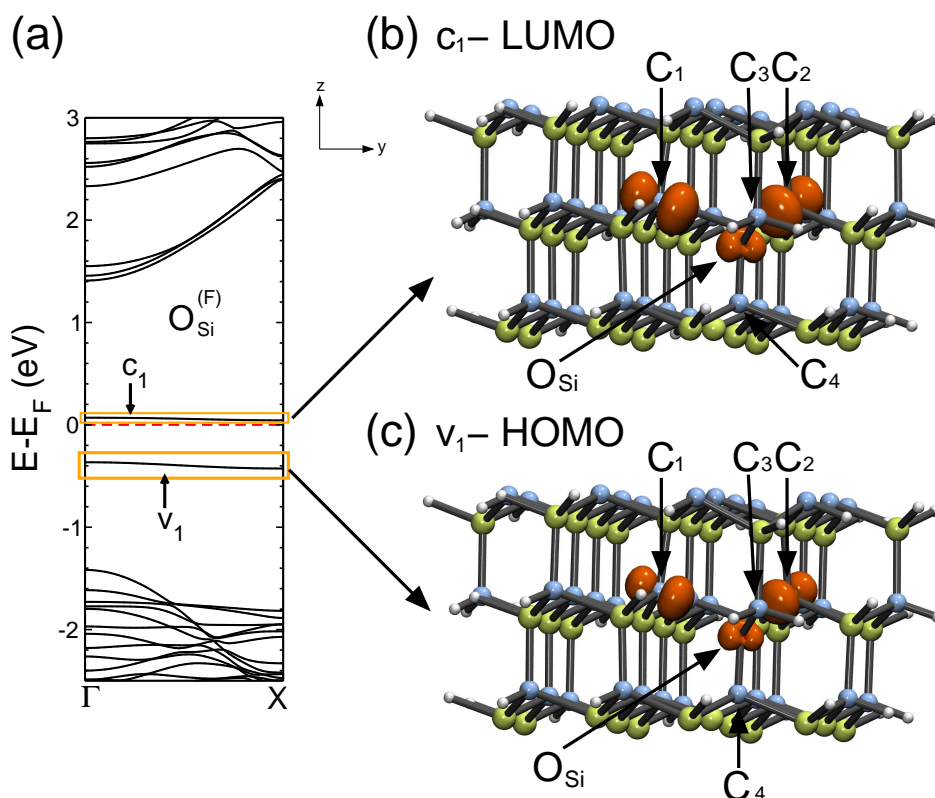


Figura 4.7: Densidade de carga (LDOS representada pela cor laranja) para o $O_{Si}^{(F)}$. Em (a) a estrutura de bandas com os níveis v_1 e c_1 em destaque, em (b) a representação da LDOS para o nível c_1 (LUMO) e em (c) a representação da LDOS do nível v_1 (HOMO). Os átomos de C são representados por esferas azuis, os átomos de Si por esferas amarelas, os átomos de H por esferas brancas e o átomo de O pela esfera vermelha.

4.1.3 Impureza de Oxigênio na Superfície do Nanofio de SiC

Passamos agora a estudar a presença de oxigênio substitucional na superfície do nanofio, ou seja, o oxigênio encontra-se nos sítios (G), (H), (I) e (J).

Nossos resultados mostram que a superfície do nanofio é a posição mais estável para que ocorra a substituição de um átomo de Si ou de C pelo oxigênio. Isto, é demonstrado pelo

cálculo de energia de formação onde os menores valores de energia são obtidos para o oxigênio na superfície do nanofio de SiC.

No caso particular de O_{Si} temos que a posição mais estável é o sítio G ($O_{Si}^{(G)}$) (veja figura 4.1). Neste particular sítio o Si está ligado a um átomo de C que se encontra na sub-superfície do nanofio, a um átomo de C da superfície e a dois átomos de H. Quando substituímos o átomo de Si do sítio (G) por um átomo de O e otimizamos a geometria, observamos que há uma corrosão da superfície do nanofio.

Observamos que o O não fica ligado ao nanofio. Na verdade o O liga-se aos H e forma uma molécula de H_2O que se afasta do nanofio. Na superfície do nanofio observa-se uma reconstrução na região em torno ao defeito. Neste caso os dois átomos de C que ficaram com uma ligação pendente reconstróem esta ligação se aproximando e formando uma fraca ligação entre eles. A distância de ligação entre estes dois átomos de C é de $1,73 \text{ \AA}$ que é cerca de 11% maior que a distância C-C na estrutura do diamante

A corrosão da superfície fez com que houvesse uma perturbação dos extremos da banda de valência e de condução, como pode se observado na estrutura de bandas da parte (b) da figura 4.8. Contudo, o caráter semiconductor foi mantido e o *gap* do nanofio é praticamente igual ao sistema pristina do nanofio de SiC.

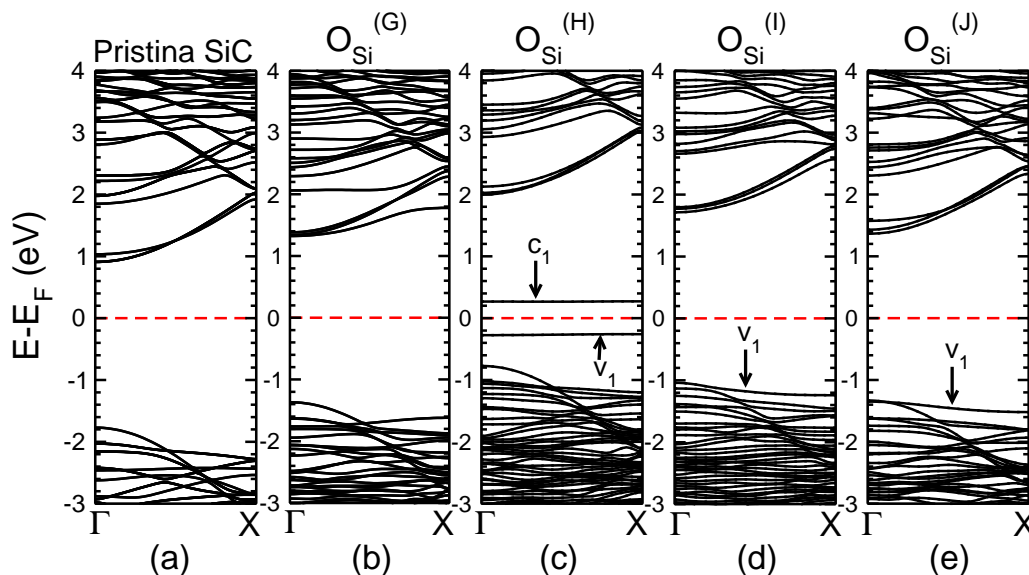


Figura 4.8: Estruturas de bandas para os sítios da superfície do nanofio SiC saturado com H: em (a) sistema pristina do SiC, em (b) o sítio (G), (c) o sítio (H), em (d) o sítio (I) e em (e) o sítio (J). Os níveis na região do *gap*, quando presentes, estão representados por v_1 e c_1 . A linha tracejada em vermelho representa a energia de Fermi e como referência para o zero da energia utilizamos a energia de Fermi

O cálculo da energia de formação apresenta que a segunda posição mais estável para o

O_{Si} ocorre quando o átomo de O substitui um átomo de Si no sítio J ($O_{Si}^{(J)}$). No sítio J temos que o Si está ligado a três átomos de C da superfície e a quarta ligação é feita com um H que usamos para saturar a superfície do nanofio de SiC.

Após retirarmos o átomo de Si do sítio (J) é introduzirmos um átomo de O no seu lugar formando o $O_{Si}^{(J)}$ e procedemos a otimização observamos que na configuração de mínima energia o O se afasta do nanofio, permanecendo ligado a apenas um átomo de C com uma distância de ligação de 1,42 Å. O carbono ligado ao oxigênio permanece ligado a um silício do nanofio, porém a distância de ligação é ligeiramente aumentada (1,95 Å). Os dois átomos de C que tiveram uma de suas ligações quebradas, relaxaram de tal modo que apareceu uma ligação entre eles com distância de ligação de 1,63 Å.

Analisando a estrutura de bandas, novamente não observamos níveis profundos no *gap*, mas um nível com muita pouca dispersão que chamamos de v_1 pode ser visto na parte (e) da figura 4.8. Este nível está praticamente ressonante com o topo da banda de valência. A análise da densidade de carga mostra que este nível está localizado nos átomos de C que formaram a ligação C-C (figura 4.9).

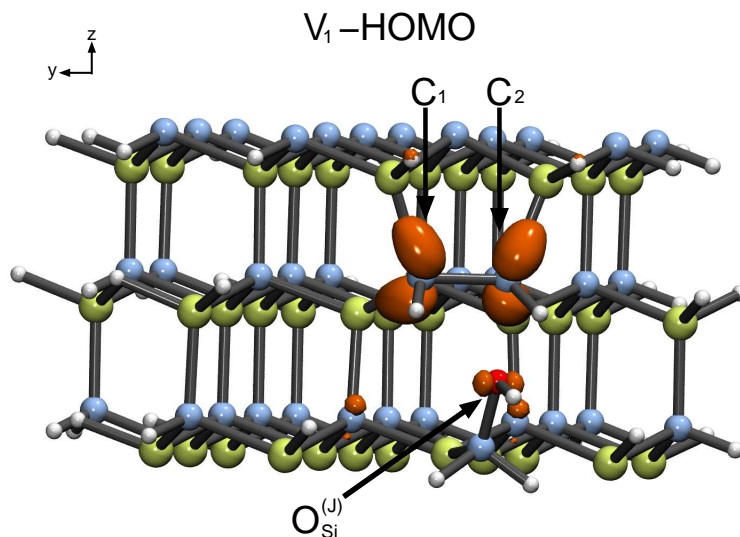


Figura 4.9: Densidade de carga (LDOS em laranja) para o nível v_1 da estrutura de bandas da parte (e) da figura 4.8 que representa o $O_{Si}^{(J)}$.

Para os O_{Si} nos sítios (H) e (I) ($O_{Si}^{(H)}$ e $O_{Si}^{(I)}$) obtivemos energias de formação ligeiramente superiores às obtidas para os sítios (G) e (J) discutidos anteriormente. Nestes sítios os átomos de Si estão ligados a um átomo de C da sub-superfície e a dois átomos de C da superfície. A quarta ligação ocorre com um átomo de H que é usado para saturar a superfície do nanofio.

Quando substituímos os Si destes sítios por átomos de O obtivemos reconstruções diferentes para cada posição, porém o O sempre permanece ligado a um único carbono da superfície. No sítio (I) ($O_{Si}^{(I)}$) temos que os dois átomos de C com ligações pendentes se aproximam e formam uma ligação com distância de ligação de 1,66 Å. Similar ao que foi observado para os sítios (G) e (J), na estrutura de bandas não temos níveis profundos no *gap*. Somente podemos observar um nível localizado nas proximidades do topo da banda de valência que chamamos de v_1 que está representado na figura 4.8 (d).

No caso do sítio (H) ($O_{Si}^{(H)}$) observamos que os dois átomos de C permanecem com uma ligação pendente, esta ligação pendente dá origem a dois níveis no *gap*, sendo um ocupado (v_1) ou HOMO e outro vazio (c_1) ou LUMO, como está indicado na estrutura de bandas da parte (c) da figura 4.8.

Para analisarmos a origem destes níveis construímos a densidade de carga localizada para a região de energia do HOMO e do LUMO, figura 4.10. Podemos perceber que tanto o HOMO como o LUMO estão fortemente localizados nos átomos de C (C_1 e C_2) com ligações pendentes e uma pequena contribuição do átomo de O é observada.

Nossos resultados para nanofios saturados por átomos de H mostram que na posição mais estável o oxigênio liga-se a dois átomos de H formando uma molécula de H_2O que se desprende da superfície do nanofio. Contudo, em um nanofio real (crescido experimentalmente) muito provavelmente não haverá átomos de H na superfície. A superfície irá reconstruir as suas ligações e teremos uma diferente coordenação dos átomos superficiais. Esta superfície reconstruída muito provavelmente irá fornecer novos estados eletrônicos ao nanofio.

Para observarmos a possível influência da superfície nas propriedades eletrônicas do nanofio de SiC, subtraímos os átomos de H da superfície e re-otimizamos a geometria do nanofio de SiC. Nossos resultados mostram que o nanofio de SiC não saturado é menos estável que o nanofio de SiC saturado por H. Obtivemos uma energia de formação de 6,64 eV por átomo para o nanofio saturado enquanto que para o não saturado a energia de formação é de 5,78 eV por átomo.

Estas reconstruções da superfície, muito provavelmente não afetam apenas a estabilidade do nanofio, influência também as suas propriedades eletrônicas. Para analisarmos a influência da superfície nas propriedades eletrônicas, construímos a estrutura de bandas, figura 4.11(b) e

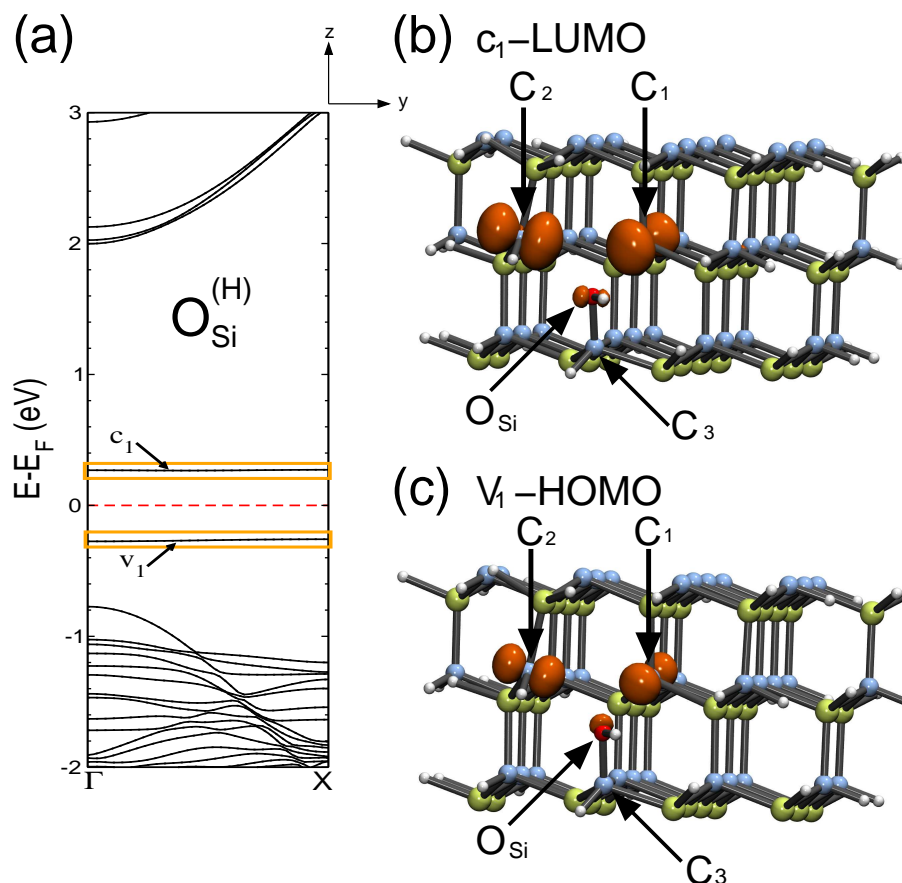


Figura 4.10: Densidade de carga (LDOS, representada pela cor laranja) para o $O_{Si}^{(H)}$ da superfície do nanofio SiC saturado com H. Em (a) a estrutura de bandas com os níveis v_1 e c_1 em destaque, em (b) representa a LDOS para o nível de energia c_1 , LUMO; e (c) representa a LDOS para o nível de energia v_1 que é o HOMO. Os átomos de C são representados por esferas azuis, os átomos de Si por esferas amarelas, os átomos de H por esferas brancas e o átomo de O por esfera vermelha.

comparamos diretamente com o nanofio saturado, figura 4.11(a). Como pode ser visto o *gap* do nanofio apresenta varios níveis de estados da superfície. Isto não está de acordo com os resultados experimentais. A explicação para termos obtido os estados de superfície no *gap* é que o nanofio utilizado na nossa simulação tem um diâmetro muito pequeno não representando um nanofio real. Portanto, um nanofio não saturado (ao menos com este diâmetro) não é um bom sistema para estudar defeitos.

Assim, para estudarmos o oxigênio na superfície dos nanofios não saturados, optamos por extrair os hidrogênios apenas nas imediações do defeito. Uma vez que extrair todos os hidrogênios dificultaria o entendimento minucioso para descobrirmos o que era originário do defeito ou o que era do oxigênio da superfície não saturada.

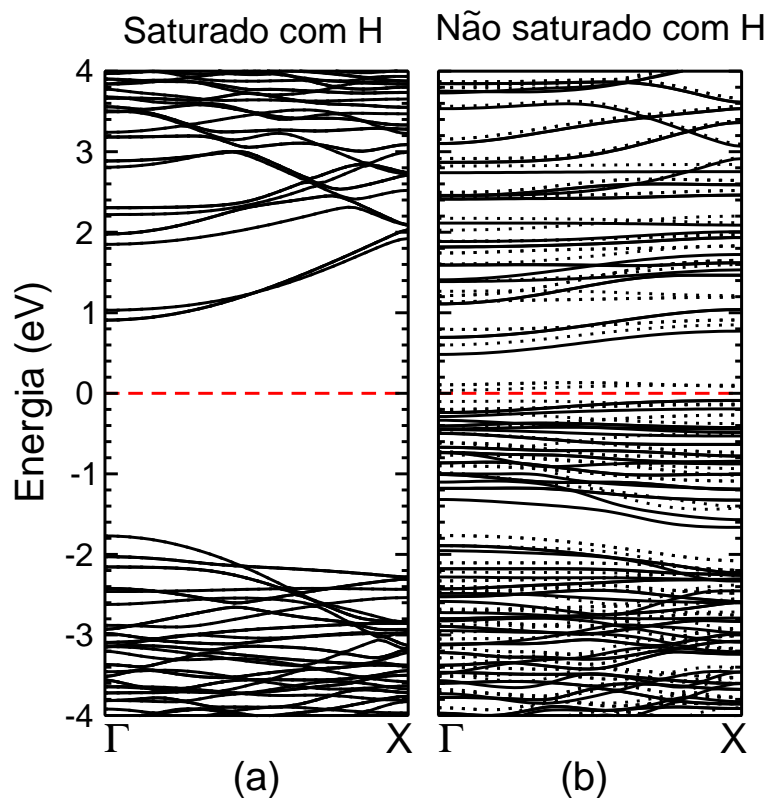


Figura 4.11: Comparativo entre as estruturas de bandas para (a) o nanofio de SiC saturado com átomos de H e em (b) o nanofio não saturado com átomos de H.

Similar ao que foi feito para o caso saturado, introduzimos o oxigênio no lugar do átomo de Si nos sítios (G), (H), (I) e (J). Nossos resultados para a energia de formação, tabela 4.2 e figura 4.12, mostram que para o O_{Si} o sítio (G) é o que fornece a menor energia de formação.

Tabela 4.2: Energia de formação da impureza substitucional de O no sítio do Si na superfície não saturada com hidrogênio.

Sítios	E_{form} (eV)	
	Rico em C	Rico em Si
(G)	-2,8561	-2,5978
(H)	-0,3815	-0,1231
(I)	-0,1794	-0,0790
(J)	-0,5690	-0,3106

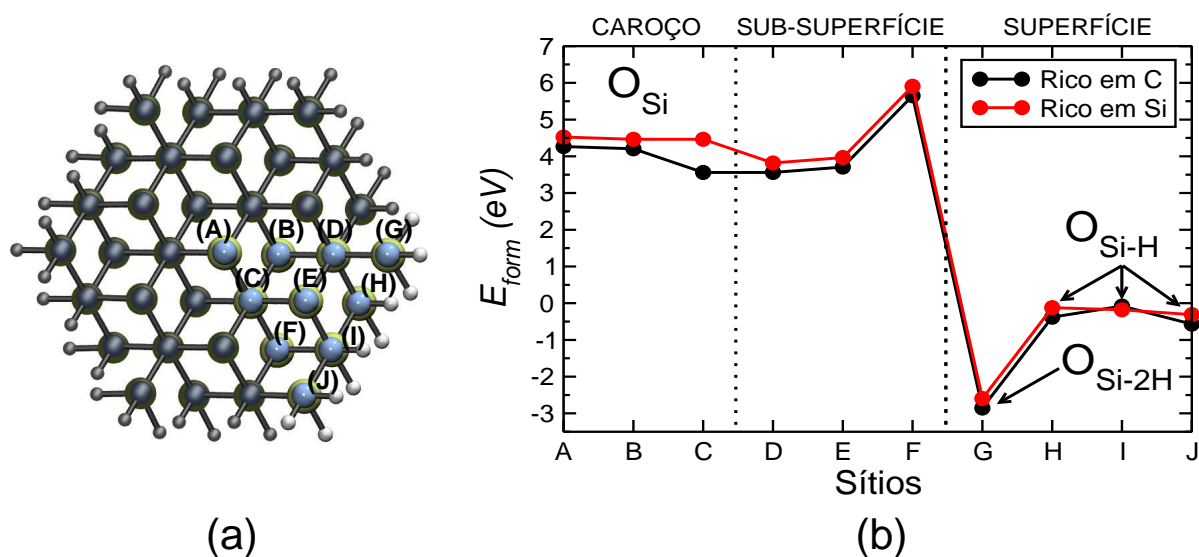


Figura 4.12: Gráfico da energia de formação para o átomo de oxigênio ocupando diferentes sítios do átomo de Si (O_{Si}) do nanofio de SiC. Para a região da superfície que ocorre o defeito os átomos de H são extraídos juntamente com os átomos de Si.

Isto ocorre devido ao fato que para o sítio (G) temos um Si com duas ligações pendentes enquanto que para os demais sítios temos que o Si possui uma única ligação pendente. Assim, no sítio (G) o O ($O_{Si}^{(G)}$) faz duas ligações com os carbonos com distâncias de aproximadamente 1,49 Å.

Parar este particular sítio podemos observar, na estrutura de bandas (figura 4.13 (b)), que um nível ocupado de defeito está presente no *gap*. Analisando a densidade de carga para a região de energia onde se encontra este nível, observamos que é localizado principalmente no oxigênio e com uma menor contribuição dos dois carbonos vizinhos, figura 4.14(b).

Para o caso onde o oxigênio é introduzido no lugar de um silício que apresenta uma única ligação pendente (sítios (H), (I) e (J)) observamos três níveis na região do *gap*. O nível c_1 ou LUMO, o v_1 ou HOMO e o nível v_2 que é o HOMO-1.

O nível v_2 é praticamente degenerado com relação ao *spin*. Os dois níveis v_1 e c_1 possuem *spin* opostos (*up* e *down*). Isto significa que o sistema apresenta um momento magnético de *spin* igual a $1 \mu_B$ (μ_B é o magnéton de Bohr).

Este momento magnético de *spin* está localizado na região de defeito como pode ser observado na figura 4.15(b). Similares resultados são obtidos para os sítios (H) e (I).

No sítio (J) o oxigênio faz duas ligações com os carbonos C_2 e C_3 (distâncias de ligações de aproximadamente 1,44 Å). O carbono C_1 fica com uma ligação pendente e como é observado na figura 4.15(b) o momento magnético de *spin* é principalmente localizado neste carbono. O

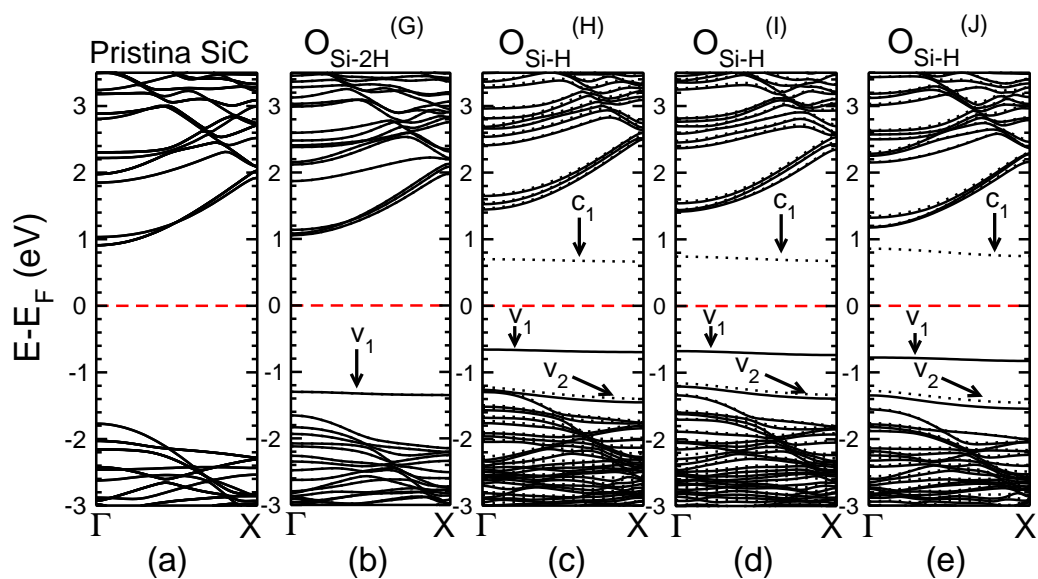


Figura 4.13: Estruturas de bandas para o O_{Si} os sítios da superfície do nanofio SiC não saturado com átomos de H. Em (a) o sistema pristina do SiC, em (b) o sítio (G), em (c) o sítio (H), em (d) o sítio (I) e em (e) o sítio (J). Os níveis na região do *gap*, quando presentes, estão representados por v_1 , v_2 e c_1 . As linhas contínuas em preta representam os níveis de energia *up*, as linhas pontilhadas em preta representam os níveis de energia *down* e a linha tracejada em vermelho representa a energia de Fermi. Como referência para o zero da energia utilizamos a energia de Fermi.

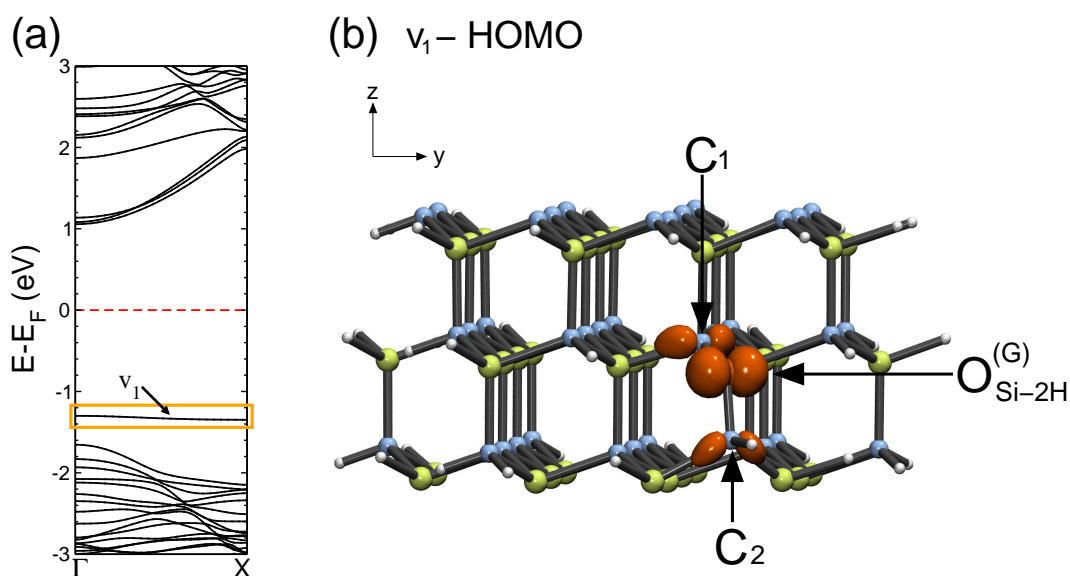


Figura 4.14: Densidade de carga LDOS (em laranja) para o $O_{Si}^{(G)}$ não saturado com H. Em (a) estrutura de bandas com o nível v_1 em destaque e em (b) a LDOS para o nível v_1 na região do HOMO.

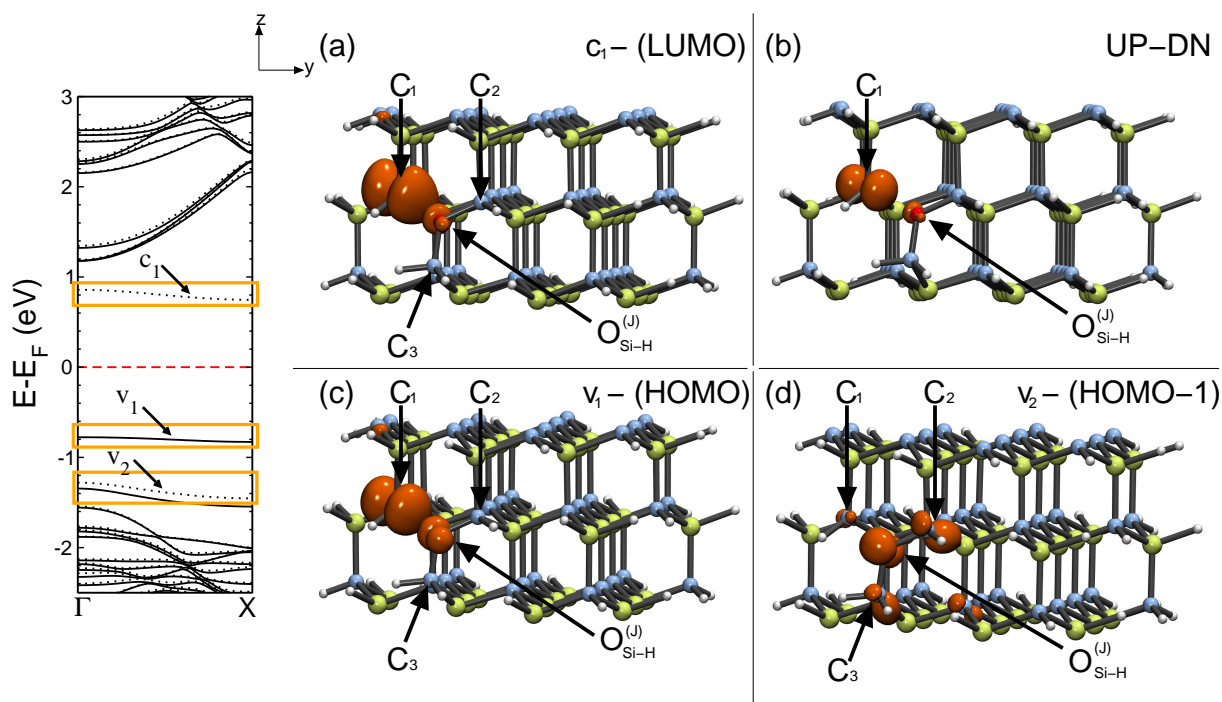


Figura 4.15: Densidade de carga LDOS (em laranja) para os níveis de defeito do $O_{Si}^{(J)}$ da superfície do nanofio SiC não saturado com H. A parte (a) representa o nível c_1 , em (b) representa o momento magnetico de *spin*, em (c) o nível v_1 e em (d) o nível degenerado v_2 .

nível v_2 está localizado em maior quantidade no átomo de O.

Destes resultados podemos concluir que para o nanofio de SiC na configuração de mínima energia, o oxigênio substitucional ao Si deverá estar na superfície do nanofio e fazendo duas ligações com átomos de C e um nível de defeito ocupado estará presente no gap do material.

4.2 Oxigênio Substitucional ao Carbono

Similar ao que foi realizado para o O_{Si} , substituímos um átomo de C por um átomo de O formando o defeito O_C . Realizamos os cálculos para O_C em vários sítios que podem estar na parte mais central do nanofio (caroço), numa região próxima a superfície (sub-superfície) e na região superficial do nanofio. Os possíveis sítios estão marcados na figura 4.16(a) com a denominação de (A) até (J).

Após otimizarmos a geometria para o O_C nos diversos sítios, calculamos as energias de formações utilizando a expressão 4.1 que estão apresentadas na tabela 4.3. Para melhor visualização estes resultados estão também mostrados na figura 4.16(b).

Tabela 4.3: Energia de formação da impureza substitucional de O no sítio do C no nanofio de SiC.

Sítios	E_{form} (eV)	
	Rico em C	Rico em Si
(A)	-0,9698	-1,2282
(B)	-0,8497	-1,1081
(C)	-0,8575	-1,1159
(D)	-1,6300	-1,8884
(E)	-1,4064	-1,6647
(F)	-1,6495	-1,9079
(G)	-1,1007	-1,3591
(H)	-1,7467	-1,4884
(I)	-2,7911	-3,0495
(J)	-1,7833	-2,0417

Como pode ser observado na figura 4.16 (b) o sítio mais estável para que ocorra o O_C é na posição (I) na superfície do nanofio. Diferentemente do O_{Si} , onde para o sítio mais estável (posição (G)) o átomo de Si que foi substituído estava ligado a dois átomos de H, no O_C o átomo de C do sítio (I) estava ligado a um único átomo de H.

No processo de otimização de geometria percebemos que na configuração de mínima energia, o O fica ligado a dois átomos de Si com distâncias de ligações de aproximadamente 1,71 Å. Na configuração inicial temos que a simples substituição do átomo de C pelo átomo de O faz com que o O esteja ligado a três Si e a um H. No processo de procura pela mínima energia um dos Si liga-se a um H e se afasta do O. Com isso, os Si ficam tetra-coordenados e o O bi-coordenado. Portanto, não temos a presença de ligações pendentes. Isto está em completo acordo com o fato de que o sítio (I) têm uma grande estabilidade.

O resultado para a estrutura eletrônica (veja discussão mais tarde) mostra que neste caso não teremos nível no *gap*. Portanto, o valor absoluto do *gap* é praticamente inalterado.

Se analisarmos o gráfico da energia de formação para os diferentes sítios (figura 4.16(b)), podemos perceber que embora o sítio (I) seja o mais estável as demais posições também devem apresentar uma probabilidade de encontrarmos o O_C pois temos baixas energias de formação. Com isso, faremos uma análise da geometria e das propriedades eletrônicas para os diferentes

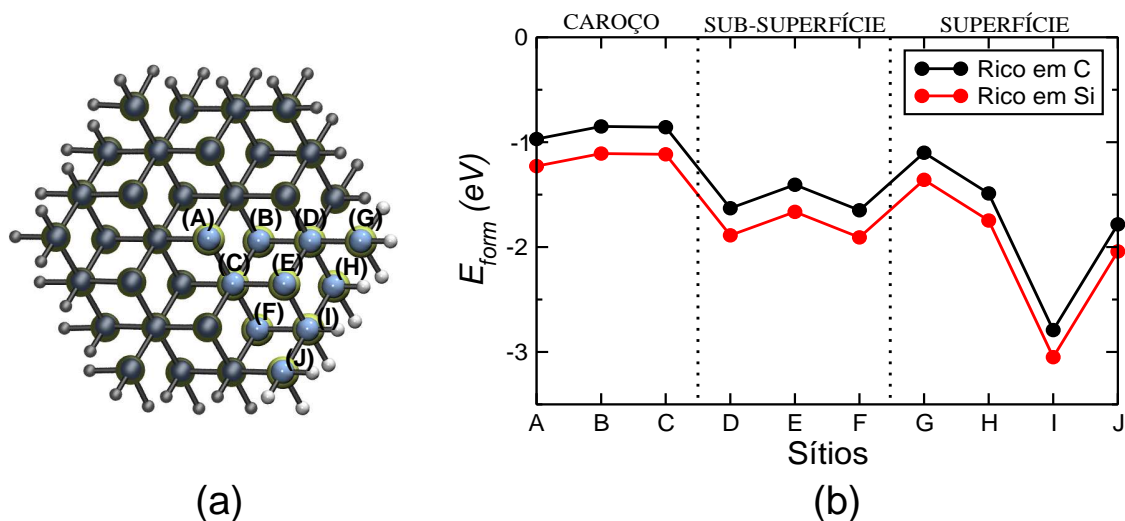


Figura 4.16: Gráfico da energia de formação para o átomo de oxigênio ocupando diferentes sítios do átomo de C (O_C) do nanofio de SiC.

sítios.

4.2.1 Impureza de Oxigênio no Carço do Nanofio

Na parte central do nanofio temos os sítios (A), (B) e (C). A estrutura de bandas do O_C para os três sítios são muito similares (figura 4.17), ou seja, temos sempre a presença de um nível ocupado (v_1) na metade superior do *gap* do nanofio de SiC.

Vamos analisar a densidade de carga para a região onde se encontra este nível no sítio (A). A figura 4.18 mostra que o nível v_1 é localizado principalmente no átomo de O e com pequena contribuição dos átomos de Si vizinhos.

A análise da geometria revela que os átomos de Si vizinhos se afastam ligeiramente do átomo de O. A distância que era de 1,90 Å antes da otimização passa para 2,04 Å para as três ligações O-Si. A distância O-Si que está ao longo do eixo do nanofio aumenta um pouco mais, com o valor de 2,12 Å. Isto pode ser percebido na análise da densidade de carga para o nível v_1 da figura 4.18, onde observa-se uma assimetria, ou seja, para o nível v_1 o Si que faz a ligação Si-O ao longo do eixo contribui mais em relação aos outros três Si.

Para os outros sítios do carço ((B) e (C)) observa-se que os resultados são similares ao sítio (A). Assim não discutiremos mais profundamente estes resultados.

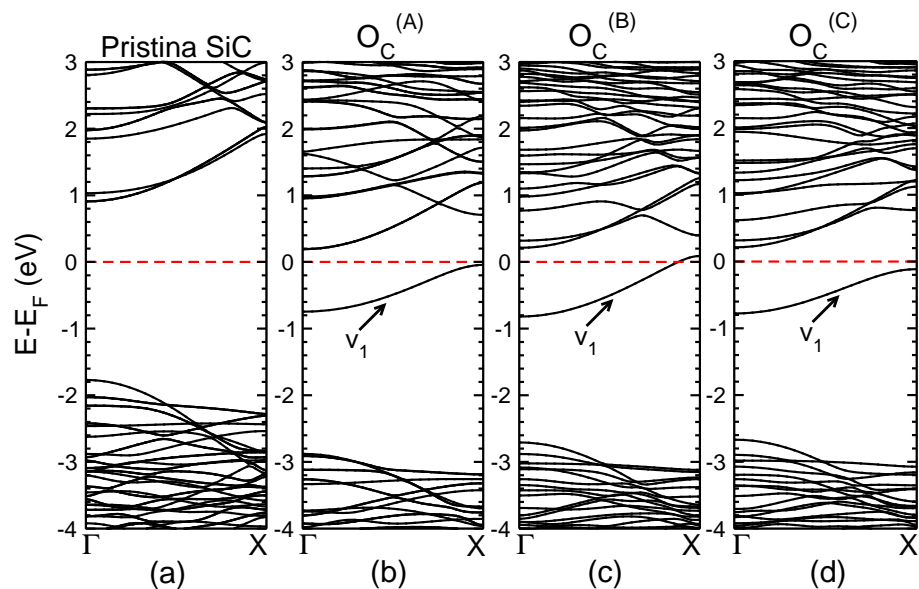


Figura 4.17: Estruturas de bandas para os sítios do caroço do nanofio SiC. Em (a) o sistema pristina do SiC, em (b) o sítio (A), em (c) o sítio (B) e em (d) o sítio (C). O nível na região do *gap*, esta representada por v_1 . A linha tracejada em vermelho representa a energia de Fermi e como referência para o zero da energia utilizamos a energia de Fermi.

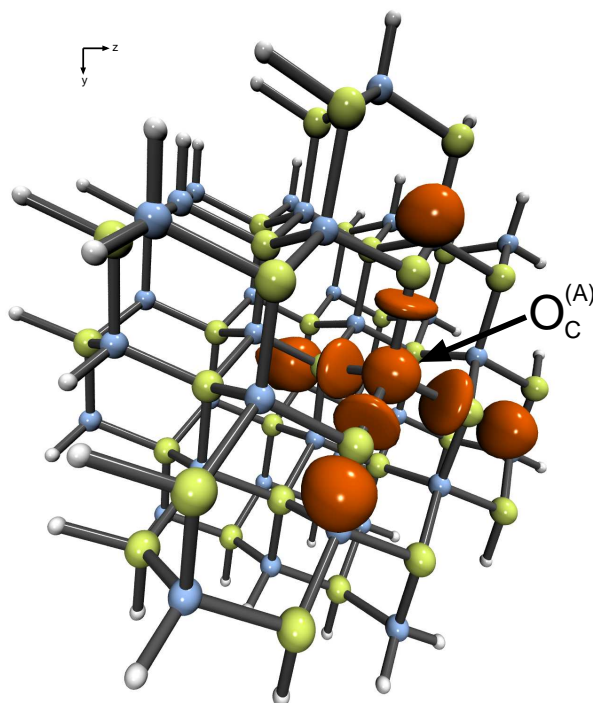


Figura 4.18: Densidade de carga LDOS (em laranja) para $O_C^{(A)}$, representa nível v_1 ou HOMO.

4.2.2 Impureza de Oxigênio na Sub-Superfície do Nanofio

Na sub-superfície os átomos de C estudados não estão ligados aos átomos de H, porém um ou mais dos seus vizinhos estão. Para estes, sítios representados com (D), (E) e (F) na figura 4.16(a), observa-se que as propriedades eletrônicas são similares (figura 4.19). Temos um nível v_1 ocupado que está próximo ao topo da banda de valência, enquanto que para o fundo da banda de condução observa-se uma perturbação. Discutiremos apenas os resultados para o sítio (F), pois os outros dois sítios são similares do ponto de vista de propriedades físicas.

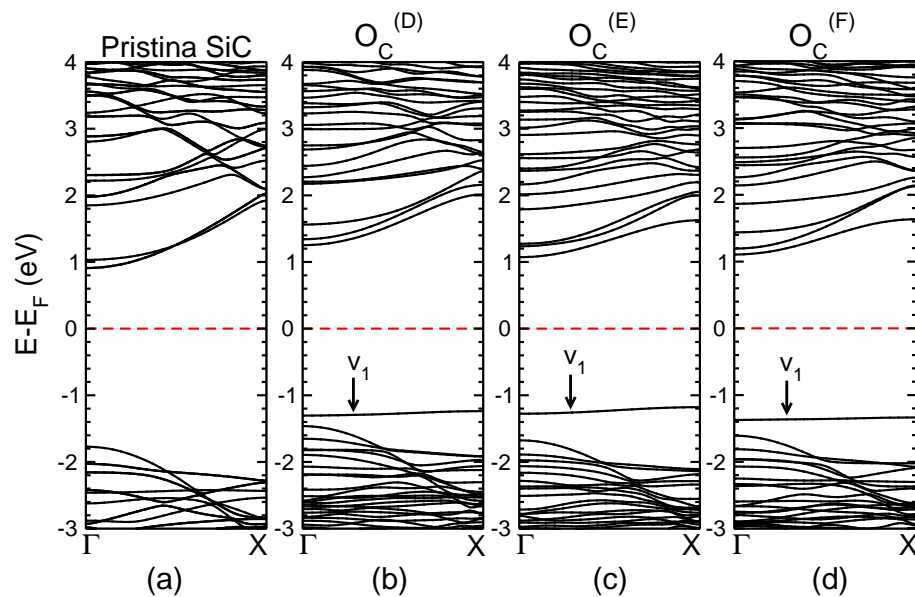


Figura 4.19: Estruturas de bandas para os sítios da sub-superfície do nanofio SiC. Em (a) o sistema pristina do SiC, em (b) o sítio (D), (c) o sítio (E) e em (d) o sítio (F). O nível de energia na região do *gap*, está representada por v_1 . A linha tracejada em vermelho representa a energia de Fermi.

Para estudarmos a localização do nível v_1 , analisamos a densidade de carga para a região de energia onde este nível se encontra (figura 4.20). Nossos resultados mostram que a carga está localizada no átomo de O e uma menor (quase negligenciada) contribuição em torno do átomo de Si que afastou-se do O. Observam-se pequenas contribuições (quase nulas) dos átomos de C mais próximos do O.

Para o sítio (F) observamos que na configuração de mínima energia o átomo de O fica ligado a dois átomos de Si com distâncias de ligação da ordem de 1,71 Å. Os outros dois átomos de Si aproximam-se formando uma fraca ligação entre eles, a distância de ligação Si-Si é de 2,68 Å.

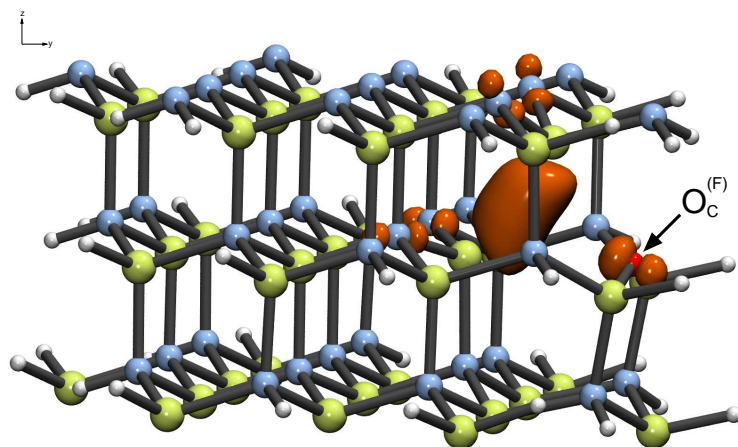


Figura 4.20: Densidade de carga (LDOS em laranja) para o $O_C^{(F)}$ da sub-superfície do nanofio SiC. Representa o nível de energia v_1 o HOMO.

4.2.3 Impureza de Oxigênio na Superfície do Nanofio

Na superfície temos que o sítio mais estável é na posição (I), que já foi discutida anteriormente. Para a superfície temos também os sítios (G), (H) e (J). Nos sítios (G) e (H) o átomo de C substituído estaria ligado com um único H (similar ao sistema mais estável), e esperamos resultados similares. Contudo, a otimização da geometria mostrou que estes sítios apresentam diferentes configurações finais.

Para o sítio (G) o oxigênio fica ligado a dois átomos de Si e um H, enquanto que para o sítio (H) o oxigênio fica ligado a um átomo de Si e a um H. Estas diferentes configurações fizeram com que obtivéssemos diferentes propriedades eletrônicas.

No sítio (G) temos um nível (v_1) profundo e no meio do *gap*, figura 4.21(b). A análise da densidade de carga apresentada na figura 4.22(a), revela que este nível está mais localizado no átomo de Si que afastou-se do O e em menor quantidade no átomo de O.

Para o sítio (H) temos um nível v_1 ocupado na região do *gap* (figura 4.21(c)), porém muito próximo ao topo da banda de valência. Na análise da densidade de carga (parte (b) da figura 4.22), que abrange uma faixa de energia para v_1 , observamos que o nível está localizado no átomo de O e em torno do átomo de Si que se distanciou do O.

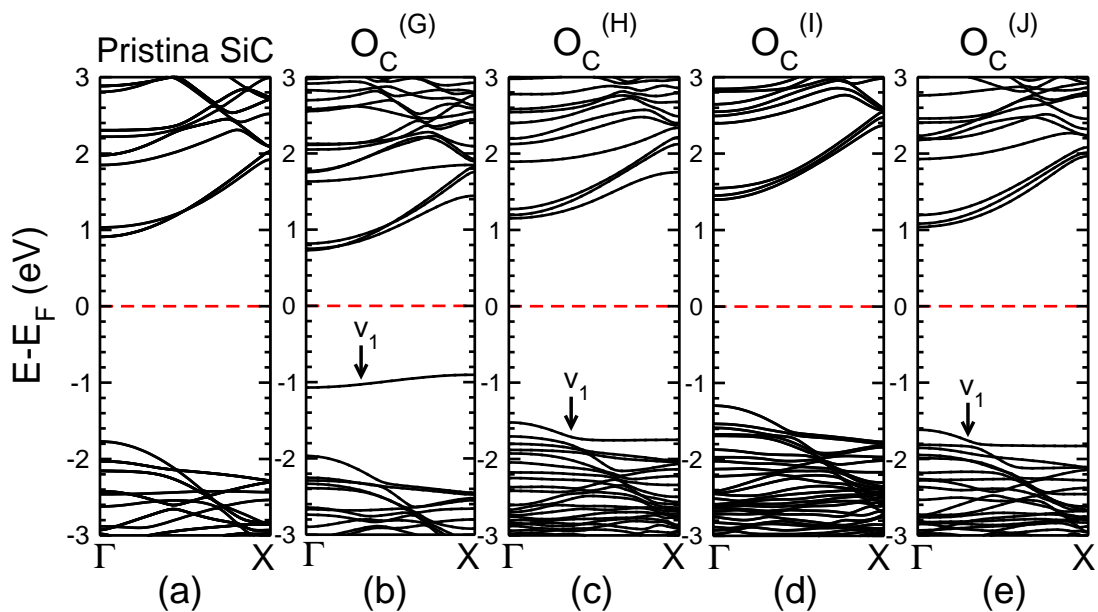


Figura 4.21: Estruturas de bandas para O_C nos sítios da superfície do nanofio de SiC. Em (a) o sistema pristina do SiC, em (b) o sítio (G), em (c) o sítio (H), em (d) o sítio (I) e em (e) o sítio (J). O nível de energia na região do *gap*, quando presente, está representado por v_1 . A linha tracejada em vermelho representa a energia de Fermi e como referência para o zero da energia utilizamos a energia de Fermi.

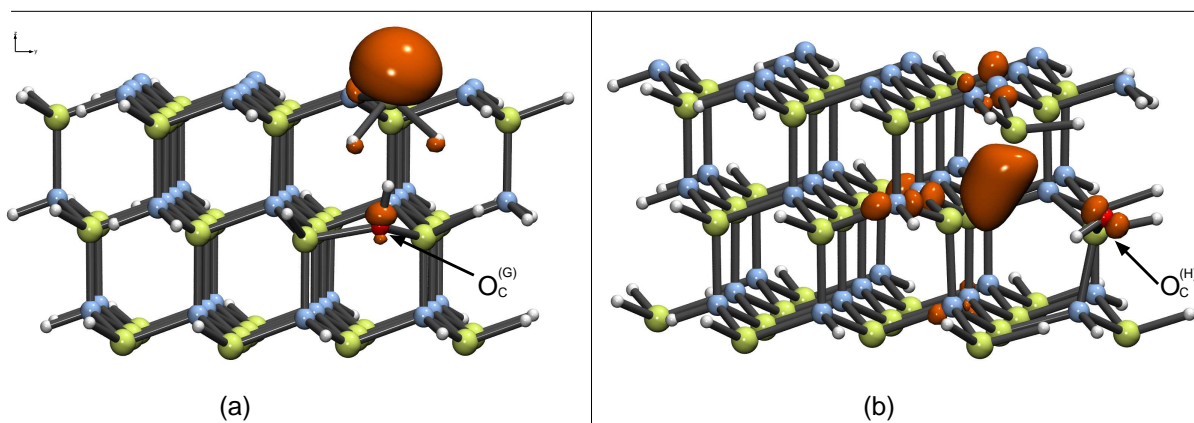


Figura 4.22: Densidade de carga (LDOS em laranja) para o nível v_1 . Em (a) representa o v_1 ou HOMO para o sítio (G) ($O_C^{(G)}$), e em (b) representa v_1 ou HOMO para o sítio (H) ($O_C^{(H)}$). Os átomos de C estão representados pelas esferas azuis, os átomos de Si estão representados pelas esferas amarelas, os átomos de H estão representados pelas esferas brancas e o átomo de O é representado pela esfera vermelho.

Para o sítio (J) temos que o oxigênio na posição do C extraído está ligado a dois H. Similar ao que foi observado para o O_{Si} temos que o O e os dois H se desprendem do nanofio de SiC e os dois átomos de Si com ligações pendentes fazem uma ligação entre si. A distância de ligação Si-Si é de 2,54 Å.

Como já foi feito para estudarmos o O_{Si} na superfície do nanofio de SiC, retiramos os H somente na região próxima ao defeito e com isso, deixamos o sistema mais próximo a um nanofio de SiC real. Agora para o O_C observamos que o sítio mais estável não é o sítio (I) e sim o sítio (J), conforme indica os cálculos das energias de formação representado na tabela 4.4 e figura 4.23.

Tabela 4.4: Energia de formação da impureza substitucional de O no sítio do C na superfície não saturada com hidrogênio.

Sítios	E_{form} (eV)	
	Rico em C	Rico em Si
(G)	-4,0284	-4,2868
(H)	-4,1271	-4,3854
(I)	-4,1388	-4,3972
(J)	-8,0167	-8,2751

No sítio (J) sem os dois átomos de H observamos que na sua estrutura de bandas não temos níveis de defeito no *gap*, conforme indica a parte (e) da figura 4.24. Neste caso, o oxigênio faz duas ligações com os átomos de Si mais próximos com distâncias de ligações da ordem de 1,71 Å.

As energias de formação para os sítios (G), (H) e (I) são muito similares, o que é razoável pois estes sítios estavam saturados com um átomo de H. Na análise das estruturas de bandas observam-se também uma similaridade ((b), (c) e (d) na figura 4.24). Isto mostra que o oxigênio deve apresentar uma configuração similar para estes três sítios. Realmente a análise da geometria confirma isto. Para os três sítios observamos que o oxigênio fica ligado a três Si com distâncias Si-O que vão de 1,83 até 1,93 Å dependendo se o Si é da superfície, da sub-superfície ou ainda se a ligação é ao longo do eixo ou fazendo um ângulo com o eixo do nanofio.

As estruturas de bandas para os três sítios ((G), (H) e (I)) é muito similar, porém difere consideravelmente para os demais sítios estudados. Observa-se que o sistema é metálico,

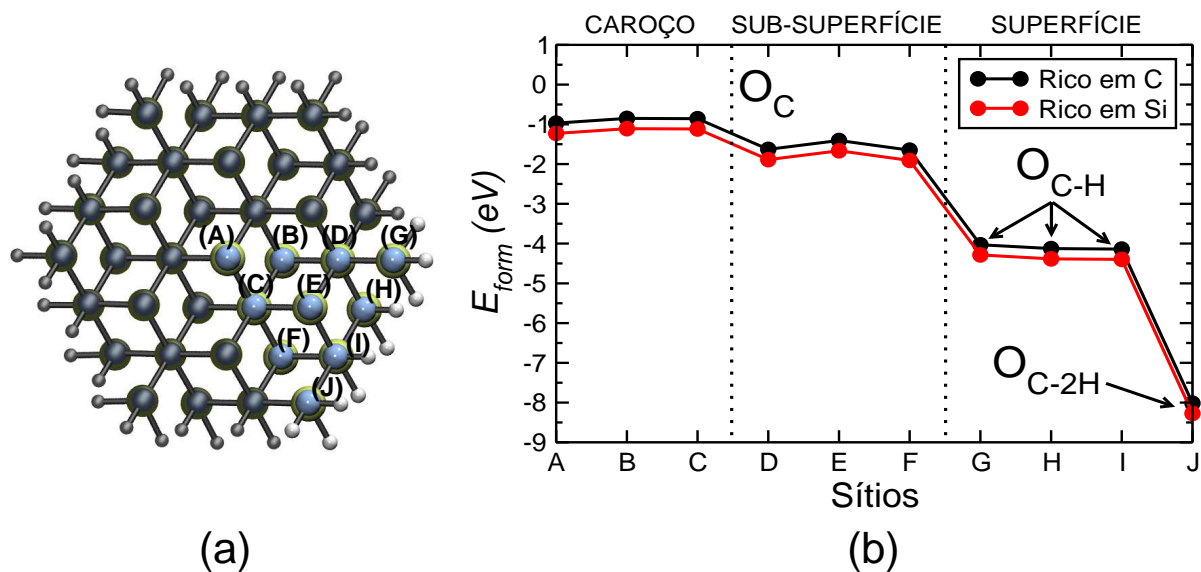


Figura 4.23: Gráfico da energia de formação para o átomo de oxigênio ocupando diferentes sítios do átomo de C (O_C) do nanofio de SiC. Para a região da superfície foram extraídos os átomos de H nas imediações do defeito.

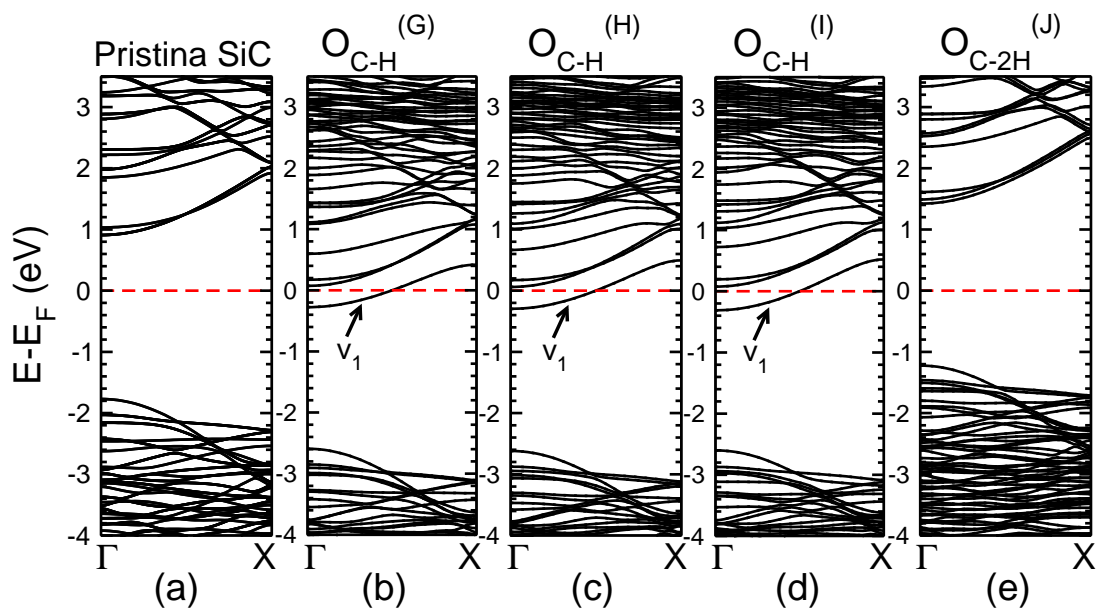


Figura 4.24: Estruturas de bandas para os sítios da superfície do nanofio SiC. Em (a) o sistema pristina do SiC, em (b) o sítio (G), em (c) o sítio (H), em (d) o sítio (I) e em (e) o sítio (J). O nível de energia na região do *gap*, quando presente, está representada por v_1 . A linha tracejada em vermelho representa a energia de Fermi e como referência para o zero da energia utilizamos a energia de Fermi.

ou seja, que o nível de Fermi cruza um nível que está próximo ao fundo da banda de condução.

A análise da densidade de carga para este nível semi-ocupado (figura 4.25) revela que a

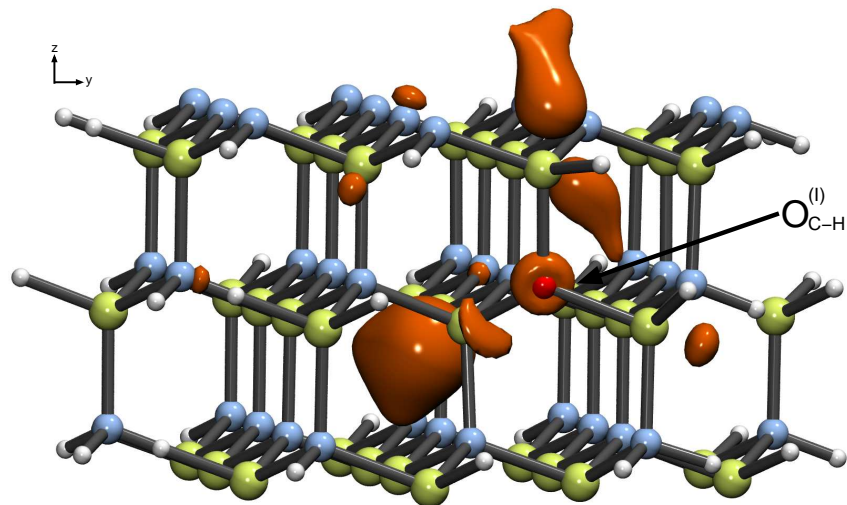


Figura 4.25: Densidade de carga (LDOS em laranja) para o nível semi-ocupado do $O_C^{(I)}$ sem o átomo de H usado para saturar a superfície do nanofio de SiC.

carga está mais localizada no átomo de O e em torno dos átomos de Si que estão fazendo ligação com o O.

Assim, para o O_C , observamos que a impureza é mais estável na superfície e para a confirmação de mínimo da energia não temos nível de defeito no *gap* do nanofio de SiC.

CONCLUSÕES

Neste trabalho foi realizado um estudo *ab initio* em nanofio de SiC crescido na direção [111], onde foram analisadas as propriedades estruturais e eletrônicas. Para este nanofio foram também estudadas as propriedades estruturais e eletrônicas quando na presença de defeitos. Os defeitos são do tipo antissítio e impureza substitucional de oxigênio. Analisamos qual a posição energeticamente mais favorável para ocorrer o defeito e foram detalhados a geometria de equilíbrio e a estrutura eletrônica. Estudou-se nanofio de SiC crescido na direção [111] por apresentar o maior *gap* e possuir energia de coesão menor em relação às outras direções de crescimento, por exemplo na direção [100] [25].

Em uma primeira etapa verificamos as propriedades do nanofio de SiC. Dos resultados obtidos temos que o nanofio de SiC [111] é um semicondutor com *gap* direto no ponto Γ , o que está de acordo com trabalhos teóricos anteriores [25, 51]. Para este nanofio o *gap* de energia encontrado é de 2,8 eV e a energia de coesão é de 5,43 eV por átomo. Assim, concluímos que o nanofio de SiC é menos estável em relação à fase cristalina do 3C-SiC que possui energia de coesão de 6,57 eV por átomo.

No defeito do tipo antissítio observa-se a tendência deste defeito ocorrer na superfície do nanofio de SiC. Na análise das energias de formação verifica-se o favorecimento dos antissítios onde átomos de C ocupam os sítios dos átomos de Si (C_{Si}). Os antissítios na superfície são energeticamente mais favoráveis, pois ocorre uma maior relaxação da estrutura na superfície em comparação a do caroço do nanofio. Nos sítios da superfície do nanofio, onde observa-se as menores energias de formação, temos uma energia de relaxação relativamente alta para o C_{Si} (4,26 eV) e uma energia de relaxação ainda maior para o Si_C (9,19 eV). Isto, está relacionado ao fato de que o átomo de Si possui um maior raio de covalência em comparação com o átomo de C. Esta relação faz com que todo o nanofio se adapta à nova configuração e conseqüentemente

a energia é diminuída.

Quando temos C_{Si} , a parte eletrônica do nanofio fica praticamente inalterada, não temos novos níveis no *gap* e o valor absoluto do *gap* não modifica-se. Este mesmo comportamento não ocorre quando temos Si_C , neste caso temos que o topo da banda de valência é alterado e um nível (HOMO) aparece no *gap*. Este nível é localizado nas proximidades do defeito.

Para o defeito do tipo impureza substitucional de oxigênio, novamente verificou-se que o defeito tende a migrar para a borda (superfície) do nanofio de SiC. Isto é observado tanto para o oxigênio ocupando os sítios dos carbonos (O_C) como ocupando os sítios dos silícios (O_{Si}). No entanto, a impureza de O possui uma maior estabilidade ocupando os sítios dos carbonos, ou seja a energia de formação do O_C é menor que do O_{Si} .

Para o O_{Si} no caroço do nanofio o oxigênio ficou fortemente ligado somente a um átomo de C sendo este ligado paralelamente ao eixo de simetria do nanofio. A análise da estrutura de banda mostra que este defeito introduz três níveis na região do *gap*, que estão principalmente localizados nos C que fazem fracas ligações com oxigênio (praticamente não temos ligação) e em menor quantidade no próprio oxigênio.

Para o O_{Si} nos sítios da sub-superfície novamente notou-se uma relaxação dos átomos de C em torno do defeito porém o oxigênio ficou bi-coordenado. Na estrutura de banda foi observado dois níveis na região do *gap*, um dos níveis está ocupado (HOMO) e outro vazio (LUMO). Tanto o HOMO como o LUMO estão principalmente localizados nos átomos de C que fazem uma fraca interação (ligação) com o oxigênio.

Nos sítios da superfície do nanofio as energias de formações são mais baixas, para o O_{Si} observou-se que para os nanofios saturados com átomos de H, houve uma corrosão da superfície do mesmo, ou seja, o átomo de O ligou-se a dois átomos de H e estes desprenderam do nanofio e formaram uma molécula de H_2O . Para o nanofio sem átomos de H na região do defeito, a maior estabilidade permaneceu no sítio onde ocorreu a corrosão e na estrutura de bandas observou-se um nível ocupado no *gap*. Este nível está localizado no O e nos dois C primeiros vizinhos. No caso em que o oxigênio é substitucional a um Si que possui uma ligação pendente (remoção de um H), observou-se que no *gap* há a presença de três níveis, sendo que um é duplamente ocupado (*up+down*), os outros dois são simplesmente ocupados, ou seja, um é *up* e o outro *down*. Isto significa que tem um desemparelhamento em relação ao *spin* e conseqüentemente temos um momento magnético de spin igual a $1 \mu_B$.

Para o oxigênio substitucional ao carbono (O_C) é mais estável que oxigênio substitucional ao silício (O_{Si}). Notamos também que o O_C é mais estável na superfície em comparação ao caroço. Para O_C no caroço um nível ocupado aparece no *gap* do nanofio e está localizado

na impureza. Para o O_C na sub-superfície verificou-se uma grande relaxação do nanofio. O oxigênio fica bi-coordenado (Si-O-Si) e dois átomos de Si afastaram-se do oxigênio e formaram uma ligação entre eles. Na estrutura de banda observa-se um nível ocupado nas proximidades do topo da banda de valência e este nível está localizado no átomo de O e em torno da ligação Si-Si.

Para o O_C na superfície observamos que o sítio mais estável ocorre quando o átomo de C substituído estava inicialmente ligado a somente um átomo de H. Para este caso a estrutura de banda não mostra níveis no *gap* e o valor absoluto do *gap* de energia fica praticamente inalterado. Para os sítios da superfície novamente foram realizados cálculos sem os átomos de H na região do defeito. Neste caso, o sítio mais estável ocorre quando o O substitui o C que apresenta duas ligações pendentes. A análise da estrutura de bandas para este particular caso não revela níveis na região do *gap*. Agora para a impureza de O substitucional ao átomo de C que possui um ligação pendente (remoção de um átomo de H) é observado na estrutura de bandas que o nível de Fermi cruza um nível de energia que está próximo a banda de condução, assim, temos um sistema metálico. A análise da geometria revela que o átomo de O fica ligado a três átomos de Si.

Resumindo, nossos resultados mostram a tendência dos defeitos migrarem para a superfície do nanofio de SiC. Observamos também que para a impureza substitucional de átomo de O a estrutura eletrônica é fortemente dependente das ligações que o átomo de O faz com os átomos do nanofio de SiC.

Referências Bibliográficas

- [1] IJIMA, S. Helical Microtubules of Graphitic Carbon. **Nature**, v. 354, n. 6348, p. 56-58, 1991.
- [2] IJIMA, S. e ICHIHASHI, T. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. **Nature**, v. 363, n. 6430, p. 603-605, 1993.
- [3] DAI, H. et al. Synthesis and characterization of carbide nanorods. **Nature** v. 375, p. 769, 1995
- [4] PORTER, L.M.; DAVIS, R.F. A critical review of ohmic and rectifying contacts for silicon carbide. **Materials Science and Engineering B**, v. 34, p. 83-105, 1995.
- [5] CHELMOKOV, V.E.; SYRKIN, A.L. High temperature electronics using SiC: actual situation and unsolved problems. **Materials Science and Engineering B**, v. 46, p. 248-253, 1997.
- [6] BERGER, C. et al. Electronic confinement and coherence in patterned epitaxial graphene. **Science**, v. 312, p. 1191-1196, 2006
- [7] LAM, P.K.; COHEN L.M.; MARTINEZ, G. Analytic relation between bulk moduli and lattice constants. **Phys. Rev. B**, v 35, n. 17, p. 9190-9194, 1987
- [8] KARCH, K. et al. Ab *initio* calculation of structural and lattice-dynamical properties of silicon carbide. **Phys. Rev. B**, v. 50, n. 23 p. 17054-17063, 1994.
- [9] DAULTON, T.L. et al. Polytype distribution of circumstellar silicon carbide: Microstructural characterization by transmission electron microscopy. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 67, n 24, p. 4743-4767, 2003.
- [10] OLIVIER, E.J; NEETHLING, J.H. TEM analysis of planar defects in β -SiC. **Int. Journal of Refractory Metals & Hard Materials**, v. 27, p. 443-448, 2009.

- [11] WANG, J. et al. Adsorption of atomic and molecular oxygen on 3C-SiC (111) and $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ surfaces: A first-principles study. **Phys. Rev. B**, v. 79, p. 125304, 2009.
- [12] PHAM, H.V. et al. The first preparation of silicon carbide nanotubes by shape memory synthesis and their catalytic potential. **J. Catal**, 200, 400, 2001.
- [13] SUN, X.H. et al. Formation of silicon carbide nanotubes and nanowires via reaction of silicon (from disproportionation of silicon monoxide) with carbon nanotubes. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 124, p. 14464, 2002.
- [14] WEN, F.L.G. A novel method for massive fabrication of β -SiC nanowires. **J. Mater. Sci.**, 42, p. 4125-4130, 2007.
- [15] THANG, C.C. et al. Growth SiC nanorods prepared by carbon nanotubes-confined reaction. **J. Cryst Growth**, v. 210, p. 595-599, 2000
- [16] GAO, Y.H. et al. The microstructural analysis of SiC nanorods synthesized through carbothermal reduction. **Scr. Mater**, 44 p. 1941-1944, 2001
- [17] WU, X. C. et al. Synthesis of coaxial nanowires of silicon nitride sheathed with silicon and silicon oxide. **Solid state Commun**, v 115, 683, 2000
- [18] WENGER, K.S. et al. Direct synthesis of β -SiC and h-BN coated β -SiC nanowires. **Solid state Commun**, v 124, p. 157-161, 2002
- [19] SHI, W. et al. Laser Ablation Synthesis and Optical Characterization of silicon carbide nanowires. **J. Am Ceram. Soc.**, v. 83, p. 3228-3230, 2000.
- [20] PATEL, N.; KAWAI, R.; OYA, A. Preparation of silicon carbide nanofibers by use of polymer blend technique. **J. Mater. Sci.** v. 39, p. 691-693, 2004.
- [21] KIM, H. Y.; PARK, J.; YANG, H. Direct synthesis of aligned silicon carbide nanowires from the silicon substrates. **Chem. Commun.**, 256, 2003.
- [22] TORPO, L.; PÖYKKÖ, S.; NIEMINEN, R. Antisites in silicon carbide. **Phys. Rev. B**, v. 57, 6243, 1998.
- [23] BERNARDINI, F.; MATTONI, A.; COLOMBO, L. Energetics of native point defects in cubic silicon carbide. **Eur. Phys. J. B**, v 38, p 437-444, 2004.
- [24] BAIERLE, R.J. et al. Ab initio study of native defects in SiC nanotubes. **Phys. Rev. B**, v 74, 155425, 2006.

- [25] SANTOS, I.S. de O.; MIWA, R.H. Boron and nitrogen impurities in SiC nanowires. **Phys. Rev. B**, v 79, 085427, 2009.
- [26] GALI, A. et al. Isokated oxygen defects in 3C- and 4H-SiC: A theoretical study. **Phys. Rev. B**, v 66, 125208, 2002.
- [27] WANG, J. et al. Surface relation and Oxygen adsorption behavior of different SiC polytypes: a first-principles study. **J. phys.: Condens. Matter**, v. 22, p. 265003, 2010
- [28] SZABÓ, Á.; GALI, A. Effect of oxygen on single-wall silicon carbide nanotubes studied by first-principles calculations. **Phys. Rev. B**, v 80, 075425, 2009.
- [29] BAIERLE, R.J.; Rosso, E.F. Métodos de cálculo de estrutura eletrônica de materiais nanoestruturados. **Revista Ciência e Natura**, Edição Especial - Escola de Inverno de Física/2007, p. 43-57, 2007.
- [30] BORN, M.; OPPENHEIMER, J. R. On the Quantum Theory of Molecules. **Ann. Phys. Leipzig**, v. 84, p. 457, 1927.
- [31] ROOHTAAN, C.C.J. Self-Consistent Field Theory for Open Shells of Electronic Systems. **Rev. Mod. Phys**, v 23, p. 69, 1951
- [32] KOHN, W.; SHAM, J.L. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. **Physical Review**, v. 140, n. 4A, p. A1133-A1138, 1965.
- [33] KOHN, W. Nobel Lecture: Electronic structure of matter - wave functions and density functionals. **Rev. Mod. Phys**, v 71, n. 5, p. 1253-1266, 1999.
- [34] HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. **Phys. Rev.**, v. 136, n. 3B, p. B864-B867, 1964.
- [35] PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. **Phys. Rev. Lett.**, v 77, n. 18, p. 3865-3868, 1996.
- [36] LEE, C.; YANG, W.; PARR, R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron. **Phys. Rev. B**, v B37, n. 2, p. 785-789, 1988.
- [37] BECKE, A.D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. **J. Phys. Chem.**, v. 98, n. 7, p. 5648-5652, 1993.
- [38] PERDEW, J.P.; WANG, Y. Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation. **Phys. Rev. B**, v 33, n. 12, p. 8800-8802, 1986.

- [39] PERDEW, J.P. Density-functional approximation for the correlations energy of the inhomogeneous electron gas. **Phys. Rev. B**, v 33, n. 12, p. 8822-8824, 1986.
- [40] BECKE, A.D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. **Phys. Rev. A**, v 38, n. 6, p. 3098-3100, 1988.
- [41] BACHELET, G.B.; HAMANN, D.R.; SCHULÜTER, M. Pseudopotentials that work: From H to Pu. **Phys. Rev. B**, v 26, n. 8, p. 4199-4228, 1982.
- [42] TROULLIER, N.; MARTENS, J. L. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. **Phys. Rev. B**, v. 43, n. 3, p. 1993-2006, 1991.
- [43] ZUNGER, A.; COHEN, M. L. First-principles nonlocal-pseudopotential approach in the density-functional formalism: Development and application to atoms. **Phys. Rev. B**, v. 18, n. 10, p. 5449-5472, 1978.
- [44] KERKER, G.P. Non-singular atomic pseudopotentials for solid state applications. **J. Phys. C**, v. 13, n. 19, p. L189-L194, 1980.
- [45] HAMANN, D.R.; SCHLÜTER, M.; CHIANG, C. Norm-Conserving Pseudopotentials. **Phys. Rev. Lett.**, v. 43, n. 20, p. 1494-1497, 1979.
- [46] ASHCROFT, N.W.; MERMIN, N. D. **Solid State Physics**, Harcourt Brace College Publishers, 1976.
- [47] SOLER, J. M. et al. The SIESTA method for *ab initio* order-N materials simulation. **J. Phys. Condens. Matter**, n. 14, p. 2745-2779, 2002.
- [48] MONKHORST, H.J.; PACK, J.D. Special points of Brillouin-zone integrations. **Phys. Rev. B**, v. 13, p. 5188, 1976.
- [49] MURNAGHAN, F.D. The compressibility of Media under Extreme Pressures. **Proceedings of the national academy of sciences**, v. 30, p. 244-247, 1944.
- [50] CHOYKE, W.J.; HAMILTON, D.R.; PATRICK, L. Optical properties of cubic SiC: Luminescence of Nitrogen-Exciton Complexes, and Interband absorption. **Phys. Rev.**, v. 133, n. 4A, p. A1163-A1166, 1964
- [51] RURALI, R. Electronic and structural properties of silicon carbide nanowires. **Phys. Rev. B**, v. 71, p. 205405, 2005.