



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE FÍSICA

Vanbasten Fernandes Silva

"Estudo das propriedades energéticas, estruturais e eletrônicas da adsorção de Au em siliceno com defeitos estruturais."

UBERLÂNDIA
2015

Vanbasten Fernandes Silva

"Estudo das propriedades energéticas, estruturais e eletrônicas da adsorção de Au em siliceno com defeitos estruturais."

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Uberlândia para obtenção do Título de Mestre em Física.

Orientador:

Prof. Dr. Roberto Hiroki Miwa

Co-orientador:

Prof. Dr. Ricardo Kagimura

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE FÍSICA**

Uberlândia
20 de fevereiro de 2015



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA



VANBASTEN FERNANDES SILVA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Física, do Instituto de Física, da Universidade Federal de Uberlândia, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Física.

Uberlândia, 20 DE Fevereiro de 2015.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. José Maria Villas-Bôas
Universidade Federal de Uberlândia- UFU

Prof. Dr. Ronaldo Júnio Campos Batista
Universidade Federal de Ouro Preto - UFOP

Prof. Dr. Ricardo Kagimura
Universidade Federal de Uberlândia – UFU

Prof. Dr. Roberto Hiroki Miwa
Universidade Federal de Uberlândia – UFU

"Há milhões e milhões de anos que as flores produzem espinhos. Há milhões e milhões de anos que, apesar disso, os carneiros as comem. E não será importante procurar saber por que elas perdem tanto tempo produzindo espinhos inúteis? Não terá importância a guerra dos carneiros e das flores? Não será mais importante que as contas do tal sujeito? E se eu, por minha vez, conheço uma flor única no mundo, que só existe no meu planeta, e que um belo dia um carneirinho pode destruir num só golpe, sem saber o que faz, isso não tem importância?... Se alguém ama uma flor da qual só existe um exemplar em milhões e milhões de estrelas, isso basta para fazê-lo feliz quando a contempla. Ele pensa: Minha flor está lá, em algum lugar... Mas se o carneiro come a flor, para ele é como se todas as estrelas repentinamente se apagassem! E isso não tem importância."

Antoine De Saint-Exupéry - O Pequeno Príncipe

Dedico este trabalho à minha família: A minha mãe Aparecida e ao meu irmão Cristian por todo o apoio, paciência e confiança. Sei que sou muito ausente e que ainda hei de ser mas é tudo pensando em vocês e por vocês. Sou imensamente grato. Este trabalho é nosso.

Dedico este trabalho ao meu querido amigo-irmão Caio que com imensa paciência vem me suportando todos esses anos em sua vida. Sou muito grato por toda a amizade a mim dedicada. Todas as nossas longas discussões sobre ciência, as broncas mútuas, as conversas fiadas, o apoio nos momentos difíceis, o alerta nos momentos de perigo, o incentivo nos momentos necessários, as corridas prazerosas, os almoços e cafés agradáveis e a companhia na minha solidão tão presente. Este trabalho é seu também meu irmão.

Dedico este trabalho ao meu enorme amigo Maykell que com sua incomensurável bondade, paciência e humanidade preenche a minha vida de risos, conselhos, apoio e amizade. Sou muito grato por você achar que sou digno de ter espaço no seu coração que é tão grande quanto você e que abriga sempre palavras que me fazem pensar, refletir e mudar mesmo com toda a minha teimosia, introspecção e blindagem. Este trabalho também é seu meu amigo.

Dedico este trabalho à minha incansável amiga Clara que com toda a sua pertinente tentativa roubou pra ela uma fileira nesse coração fechado. Sou muito grato por toda a paciência com esse meu modo repelente de ser que quase sempre é ilógico e irritante. Sou muito grato por todo o carinho e amizade dedicados a mim, todo o apoio, toda a ouvidoria, toda a complacência e compreensão e peço sinceras desculpas por tantos entraves, reticências e perturbações. Este trabalho também é seu minha querida amiga.

Dedico este trabalho à minha queridíssima amiga Lorena que me é tão importante, necessária e amada. Sou muito grato por você ter entrado na minha vida e posto um grande sorriso no meu rosto que você pode ver todas as vezes que eu avisto você de longe. Sou grato pela amizade, pelas confidências e pelas conversas sempre tão divertidas. Este trabalho também é seu minha linda priminha.

Dedico este trabalho ao meu tão necessário amigo Francisco Jonas(Japa) que mesmo longe consegue ser uma das pessoas mais presentes, importantes e benquistas da minha vida. Sou muito grato por toda a amizade e carinho que me dedica, sei que não mereço tanto e que dificilmente poderei retribuir à altura mas obrigado. Este trabalho também é seu manolo.

Em especial dedico este trabalho à memória de minha amada avó Gasparina, a mulher mais inteligente e sábia que conheci em toda a minha vida. Do alto de toda a sua humanidade ela nos ensinou que o amor é a única forma de viver plenamente e permanecer viva por toda a eternidade nos corações que cativou.

Agradecimentos

Aos professores Ricardo Kagimura e Roberto Hiroki Miwa pela amizade, por toda paciência, orientação, apoio e dicas.

Aos parceiros de laboratório Dominike, Ernesto, Valter, Igor, João, Augusto, Flávia, Érika, Marcelo e Júlio pelas boas risadas.

A todos os professores do Instituto de Física que se empenharam para me fornecer a melhor formação acadêmica.

Aos colegas do laboratório de iniciação científica Caio, Felipe, Pedro, Lennon e Jéssica pela amizade e pelos bons risos.

Ao CNPQ e à FAPEMIG pelo suporte computacional e o apoio financeiro.

Resumo

Os recentes avanços nas técnicas experimentais [1] tem produzido novos materiais bidimensionais interessantes. Um dos materiais mais promissores para aplicações físicas e químicas é o grafeno. Essas estruturas tem sido amplamente estudadas e nessa onda de inovação surge a figura de um novo material semelhante ao grafeno: o siliceno. Este material tem atraído a atenção de muitos pesquisadores devido a suas propriedades físicas fundamentais como por exemplo ser um isolante topológico e a sua fácil integração com a atual tecnologia baseada em silício. Defeitos em siliceno podem alterar suas propriedades físicas. Estudos teóricos mostram que siliceno com defeitos do tipo [2] Stone-Wales torna-se semicondutor [3]. Um outro tipo de defeito que pode ocorrer em siliceno são os defeitos de fronteiras de grão que também estão presentes no grafeno e em silício. A adsorção de átomos em siliceno pode alterar suas propriedades eletrônicas tornando-o metálico, semimetálico ou semicondutor, dependendo do tipo de átomo adsorvido [4]. No presente trabalho nos propomos a investigar por meio de simulação computacional os efeitos da adsorção de ouro nas propriedades estruturais e eletrônicas de siliceno com defeitos do tipo Stone-Wales e de fronteiras [5] de grão. Nossos cálculos foram realizados utilizando a Teoria do Funcional da Densidade, como implementada no código computacional *Openmx*. Também investigamos o efeito da interação *spin*-órbita [6] nesses sistemas. Nossos resultados indicam que o átomo de ouro prefere ocupar a região de defeito indicando uma possível formação de trilhas ou aglomerados de ouro ao longo dos defeitos [7] extensos. Observamos estruturas metálicas ou semicondutoras dependendo do sítio de adsorção do átomo de ouro.

Palavras-chave: eletrônica, grafeno, siliceno, adsorventes, defeitos, Stone-Wales, fronteira de grão.

Abstract

Recent advances in experimental [1] techniques have produced interesting new two-dimensional materials. One of the most promising materials for chemical and physical applications is graphene, which has been widely studied. Silicene, a counterpart of graphene, also has attracted the attention of many researchers due to their fundamental physical properties (such as being a topological insulator) and due to its easy integration to current silicon-based technology. Defects in silicene can change their physical properties. Theoretical studies indicate that the silicene with [2] Stone-Wales defects becomes semiconductor [3]. Another type of defect that may occur in silicene are grain boundaries defects that are present in graphene and silicon. The adsorption of atoms in silicene can change its electronic properties, for example, metallic, semi-metallic or semiconducting systems can be observed, depending on the type of adsorbed [4] atoms. In this dissertation we propose to investigate via computational simulation the effects of adsorption of gold on the structural and electronic properties of silicene with Stone-Wales defects and grain [5] boundaries. Our calculations were performed using Density Functional Theory, as implemented in the Openmx code. We also investigated the effect of the spin-orbit [6] interaction on these systems. Our results indicate that the gold atom prefers occupy the defect [7] region indicating a possible formation of lines or clusters of gold atoms along the defective regions. We also observe metallic or semiconducting structures depending on the adsorption site of the gold atom.

Keywords: electronics, graphene, silicene, adsorbents, defects, Stone-Wales, grain boundary.

Sumário

Lista de Figuras

1	Introdução	p. 19
2	Metodologia	p. 24
2.1	Introdução	p. 24
2.2	Aproximação de Born-Oppenheimer	p. 25
2.3	Teoria do Funcional da Densidade	p. 26
2.3.1	Introdução	p. 26
2.3.2	DFT de Kohn-Sham	p. 26
2.4	Aproximações para os termos de troca-correlação	p. 31
2.4.1	LDA	p. 31
2.4.2	GGA	p. 32
2.5	Pseudopotenciais	p. 32
2.5.1	Interação <i>Spin</i> -Órbita	p. 34
2.6	<i>Openmx</i>	p. 36
3	Siliceno e siliceno com defeito Stone-Wales	p. 38
3.1	Introdução	p. 38
3.2	Otimização de parâmetros	p. 39
3.3	Propriedades estruturais	p. 41
3.4	Propriedades eletrônicas	p. 44
4	Adsorção de Au em siliceno e siliceno com defeito Stone-Wales	p. 46
4.1	Introdução	p. 46
4.2	Adsorção de Au em siliceno	p. 47

4.2.1	Estabilidade energética	p. 47
4.2.2	Propriedades estruturais	p. 47
4.2.3	Propriedades eletrônicas	p. 48
4.3	Adsorção de Au em siliceno-SW	p. 50
4.3.1	Estabilidade energética	p. 50
4.3.2	Propriedades estruturais	p. 50
4.3.3	Propriedades eletrônicas	p. 53
5	Adsorção de Au em defeitos extensos em siliceno	p. 59
5.1	Introdução	p. 59
5.2	Propriedades estruturais das fronteiras de grão GB1(5-7) e GB2(5-7)	p. 60
5.3	Propriedades eletrônicas GB1(5-7) e GB2(5-7)	p. 61
5.4	Au adsorvido em GB1(5-7)	p. 63
5.4.1	Estabilidade energética	p. 63
5.4.2	Propriedades estruturais	p. 64
5.4.3	Propriedades eletrônicas	p. 66
5.5	Au adsorvido em GB2(5-7)	p. 69
5.5.1	Estabilidade energética	p. 69
5.5.2	Propriedades estruturais	p. 70
5.5.3	Propriedades eletrônicas	p. 71
6	Efeito do aumento da concentração de Au adsorvido nas fronteiras de grão em siliceno	p. 74
6.1	Introdução	p. 74
6.2	Adsorção de 2 átomos de Au na fronteira de grão GB1(5-7)	p. 75
6.2.1	Estabilidade energética	p. 75
6.2.2	Propriedades estruturais	p. 76
6.2.3	Propriedades eletrônicas	p. 77
6.3	Adsorção de 2 átomos de Au na fronteira de grão GB2(5-7)	p. 79
6.3.1	Estabilidade energética	p. 79
6.3.2	Propriedades estruturais	p. 80

6.3.3	Propriedades eletrônicas	p. 81
6.4	Adsorção de 3 átomos de Au na fronteira de grão GB1(5-7)	p. 83
6.4.1	Estabilidade energética	p. 83
6.4.2	Propriedades estruturais	p. 84
6.4.3	Propriedades eletrônicas	p. 85
6.5	Adsorção de 3 átomos de Au na fronteira de grão GB2(5-7)	p. 86
6.5.1	Estabilidade energética	p. 86
6.5.2	Propriedades estruturais	p. 87
6.5.3	Propriedades eletrônicas	p. 88
6.6	Análise geral da adsorção de Au em siliceno	p. 90
7	Conclusões	p. 91
	Referências Bibliográficas	p. 92

Lista de Figuras

- 1.1 Imagens retiradas da referência [10]. As figuras a) e c) são amostras de silício policristalino com 99% de pureza, a figura b) é uma pedra de Ametista, um tipo de quartzo formado por dióxido de silício, as figuras d) e f) são circuitos integrados à base de silício e a figura e) uma célula fotovoltaica a base de silício. p. 19
- 1.2 As figuras a) e c) foram retiradas das referências [26, 27] e a figura b) retirada da referência [30]). Trabalhos teóricos e experimentais respectivamente que discutem a estabilidade e a adsorção de átomos em siliceno. p. 20
- 1.3 A imagem a) foi retirada da referência [30] e traz a comparação das imagens de STM experimental e teórica de fronteiras de grão em superfície de grafite obtidas por Simonis e colaboradores em 2002. A imagem b) foi retirada da referência [62] e traz um trabalho experimental de observação de fronteiras de grão em superfície de grafeno. A imagem c) foi retirada da referência [32] e traz um estudo teórico sobre a incorporação de B e N a fronteiras de grão do tipo GB1(5-7), GB2(5-7) e GB(5-8). p. 22
- 1.4 A imagem a) foi retirada da referência [34], a imagem b) foi retirada da referência [33] e a imagem c) foi retirada da referência [26]. Trabalhos teóricos que discutem a adsorção de Au em nanofitas de grafeno, folhas de grafeno e a adsorção de B e N em siliceno com defeitos Stone-Wales respectivamente. p. 23
- 2.1 Representação esquemática do ciclo auto-consistente da Teoria do Funcional da Densidade. p. 31
- 2.2 Figura retirada da referência [58] trazendo os resultados de testes executados com o código *Openmx* para a escolha da base. Em c) e d) podemos observar os resultados obtidos para dímeros de silício. p. 37
- 3.1 Em a) célula unitária retangular de siliceno com 4 átomos, ângulo entre os vetores de rede e distância de ligação entre os átomos de silício no plano do siliceno, em b) vetores de rede da célula unitária retangular de siliceno e em c) visão lateral da célula unitária mostrando a distância de ligação entre os átomos de silício na direção perpendicular ao plano do siliceno. p. 40

3.2	Estrutura de bandas e densidade de estados de uma célula unitária de siliceno com 4 átomos sem e com o efeito da interação SO. Ao lado detalhes da região em torno do nível de Fermi mostrando a abertura de um <i>gap</i> de energia de 1,5 meV na configuração com SO.	p. 40
3.3	Em a) geometria otimizada da célula de siliceno 7X4 com 112 átomos em visão frontal, em b) geometria otimizada da célula de siliceno 7X4 com 112 átomos em visão lateral, em c) célula unitária retangular com 4 átomos e em d) vetores de rede da célula unitária retangular de siliceno.	p. 41
3.4	Em a) geometria otimizada da célula de siliceno com defeito SW em visão frontal, em b) geometria otimizada da célula de siliceno com defeito SW em visão lateral, em c) detalhes da região de defeito com algumas distâncias médias de ligação e em d) vetores de rede da célula retangular de siliceno.	p. 42
3.5	Em a) estrutura de bandas e em b) densidade de estados siliceno sem SO, em c) estrutura de bandas e em d) densidade de estados siliceno com SO. Foram utilizados Kgrid de 25X25X1 e temperatura eletrônica de 0 K.	p. 44
3.6	Em a) estrutura de bandas e em b) DOS(linha preta) e PDOS(linha azul) do siliceno com defeito SW sem interação SO, em c) estrutura de bandas e em d) DOS e PDOS do siliceno com defeito SW e com interação SO.	p. 44
3.7	Em a) densidade total de carga do siliceno pristino e em b) do siliceno com defeito SW.	p. 45
4.1	Em a) sítios de adsorção em siliceno, em b) sítios de adsorção em siliceno com defeito SW.	p. 46
4.2	Em a) detalhes da geometria otimizada da configuração de adsorção t, em b) detalhes da geometria otimizada da configuração de adsorção b e em c) detalhes da geometria otimizada da configuração de adsorção h.	p. 48
4.3	Em a) estrutura de bandas da configuração de adsorção t. Em b) densidade total de estados(linha preta) e densidade de estados projetada sobre os átomos de Au(linha vermelha) e de Si(linha azul).	p. 49
4.4	Em a) estrutura de bandas da configuração de adsorção h. Em b) densidade total de estados(linha preta) e densidade de estados projetada sobre os átomos de Au(linha vermelha) e de Si(linha azul).	p. 49
4.5	Em a) detalhes da geometria otimizada da configuração de adsorção A, em b) detalhes da geometria otimizada da configuração de adsorção B e em c) detalhes da geometria otimizada da configuração de adsorção C.	p. 51

- 4.6 Em a) detalhes da geometria otimizada da configuração de adsorção D, em b) detalhes da geometria otimizada da configuração de adsorção E e em c) detalhes da geometria otimizada da configuração de adsorção F. p. 52
- 4.7 Em a) detalhes da geometria otimizada da configuração de adsorção G, em b) detalhes da geometria otimizada da configuração de adsorção H e em c) detalhes da geometria otimizada da configuração de adsorção I. p. 53
- 4.8 Em a) estrutura de bandas da configuração de adsorção A. Em b) densidade total de estados(linha preta) e densidade de estados projetada sobre os átomos de Au(linha vermelha) e de Si(linha azul). p. 54
- 4.9 Em a) estrutura de bandas da configuração de adsorção C. Em b) densidade total de estados(linha preta) e densidade de estados projetada sobre os átomos de Au(linha vermelha) e de Si(linha azul). p. 54
- 4.10 Em a) estrutura de bandas da configuração de adsorção D. Em b) densidade total de estados(linha preta) e densidade de estados projetada sobre os átomos de Au(linha vermelha) e de Si(linha azul). p. 55
- 4.11 Em a) estrutura de bandas da configuração de adsorção E. Em b) densidade total de estados(linha preta) e densidade de estados projetada sobre os átomos de Au(linha vermelha) e de Si(linha azul). p. 55
- 4.12 Em a) estrutura de bandas da configuração de adsorção F. Em b) densidade total de estados(linha preta) e densidade de estados projetada sobre os átomos de Au(linha vermelha) e de Si(linha azul). p. 56
- 4.13 Em a) estrutura de bandas da configuração de adsorção G. Em b) densidade total de estados(linha preta) e densidade de estados projetada sobre os átomos de Au(linha vermelha) e de Si(linha azul). p. 56
- 4.14 Em a) estrutura de bandas da configuração de adsorção H. Em b) densidade total de estados(linha preta) e densidade de estados projetada sobre os átomos de Au(linha vermelha) e de Si(linha azul). p. 57
- 4.15 Em a) estrutura de bandas da configuração de adsorção I. Em b) densidade total de estados(linha preta) e densidade de estados projetada sobre os átomos de Au(linha vermelha) e de Si(linha azul). p. 57

- 4.16 Em a) estrutura de bandas e em b) densidade de estados da configuração de adsorção h sob o efeito da interação *spin*-órbita, em c) estrutura de bandas e em d) densidade de estados da configuração de adsorção H sob o efeito da interação *spin*-órbita. As densidades de estados em b) e d) trazem a densidade de estados total(linha preta) e a densidade de estados projetada sobre os átomos de Au(linha vermelha) e sobre os átomos de Si(linha azul). p. 58
- 5.1 Em a) geometria otimizada da fronteira de grão GB1(5-7) apresentando as dimensões da célula e a distância entre as linhas de defeito e em b) o mesmo para a fronteira de grão GB2(5-7). p. 60
- 5.2 Em a) estrutura de bandas e em b) densidade de estados da fronteira de grão GB1(5-7) em siliceno sem SO, em c) estrutura de bandas e em d) densidade de estados da fronteira de grão GB1(5-7) em siliceno com SO. A densidade de estados apresentada em b e d) representa a densidade total de estados dos átomos(linha preta). . . . p. 61
- 5.3 Em a) estrutura de bandas e em b) densidade de estados da fronteira de grão GB2(5-7) em siliceno sem SO, em c) estrutura de bandas e em d) densidade de estados da fronteira de grão GB2(5-7) em siliceno com SO. A densidade de estados apresentada em b e d) representa a densidade total de estados(linha preta) p. 62
- 5.4 Densidade total de carga nas fronteiras de grão GB1(5-7) em a) e GB2(5-7) em b). p. 62
- 5.5 Em a) sítios de adsorção em siliceno com fronteira de grão GB1(5-7) em b) sítios de adsorção em siliceno com fronteira de grão GB2(5-7). p. 63
- 5.6 Em a) detalhes da geometria otimizada da configuração de adsorção J, em b) detalhes da geometria otimizada da configuração de adsorção K e em c) detalhes da geometria otimizada da configuração de adsorção L, em d) detalhes da geometria otimizada da configuração de adsorção M. p. 64
- 5.7 Em a) detalhes da geometria otimizada da configuração de adsorção N, em b) detalhes da geometria otimizada da configuração de adsorção O e em c) detalhes da geometria otimizada da configuração de adsorção P, em d) detalhes da geometria otimizada da configuração de adsorção Q. p. 65
- 5.8 Em a) estrutura de bandas da configuração de adsorção J. Em b) densidade total de estados(linha preta) e densidade de estados projetada sobre os átomos de Au(linha vermelha) e de Si(linha azul). p. 66
- 5.9 Em a) estrutura de bandas da configuração de adsorção K. Em b) densidade total de estados(linha preta) e densidade de estados projetada sobre os átomos de Au(linha vermelha) e de Si(linha azul). p. 67

- 5.10 Em a) estrutura de bandas da configuração de adsorção L. Em b) densidade total de estados(linha preta) e densidade de estados projetada sobre os átomos de Au(linha vermelha) e de Si(linha azul). p. 67
- 5.11 Em a) estrutura de bandas da configuração de adsorção O. Em b) densidade total de estados(linha preta) e densidade de estados projetada sobre os átomos de Au(linha vermelha) e de Si(linha azul). p. 68
- 5.12 Em a) estrutura de bandas da configuração de adsorção P. Em b) densidade total de estados(linha preta) e densidade de estados projetada sobre os átomos de Au(linha vermelha) e de Si(linha azul). p. 68
- 5.13 Em a) estrutura de bandas da configuração de adsorção Q. Em b) densidade total de estados(linha preta) e densidade de estados projetada sobre os átomos de Au(linha vermelha) e de Si(linha azul). p. 69
- 5.14 Em a) detalhes da geometria otimizada da configuração de adsorção R, em b) detalhes da geometria otimizada da configuração de adsorção S e em c) detalhes da geometria otimizada da configuração de adsorção T, em d) detalhes da geometria otimizada da configuração de adsorção U. p. 70
- 5.15 Em a) estrutura de bandas da configuração de adsorção R. Em b) densidade total de estados(linha preta) e densidade de estados projetada sobre os átomos de Au(linha vermelha) e de Si(linha azul). p. 71
- 5.16 Em a) estrutura de bandas da configuração de adsorção S. Em b) densidade total de estados(linha preta) e densidade de estados projetada sobre os átomos de Au(linha vermelha) e de Si(linha azul). p. 72
- 5.17 Em a) estrutura de bandas da configuração de adsorção T. Em b) densidade total de estados(linha preta) e densidade de estados projetada sobre os átomos de Au(linha vermelha) e de Si(linha azul). p. 72
- 5.18 Em a) estrutura de bandas da configuração de adsorção U. Em b) densidade total de estados(linha preta) e densidade de estados projetada sobre os átomos de Au(linha vermelha) e de Si(linha azul). p. 73
- 5.19 Em a) estrutura de bandas e em b) densidade de estados da configuração O de adsorção de Au em siliceno com fronteira de grão GB1(5-7) na presença da interação *spin*-órbita, em c) estrutura de bandas e em d) densidade de estados da configuração R de adsorção de Au em siliceno com fronteira de grão GB2(5-7) na presença da interação *spin*-órbita. p. 73

- 6.1 Em a) detalhes da geometria otimizada da configuração de adsorção V1, em b) detalhes da geometria otimizada da configuração de adsorção V2, em c) detalhes da geometria otimizada da configuração de adsorção V3 e em d) detalhes da geometria otimizada da configuração de adsorção V4. p. 76
- 6.2 Em a) estrutura de bandas da configuração de adsorção V1. Em b) densidade total de estados(linha preta) e densidade de estados projetada sobre os átomos de Au(linha vermelha) e de Si(linha azul). p. 77
- 6.3 Em a) estrutura de bandas da configuração de adsorção V2. Em b) densidade total de estados(linha preta) e densidade de estados projetada sobre os átomos de Au(linha vermelha) e de Si(linha azul). p. 78
- 6.4 Em a) estrutura de bandas da configuração de adsorção V3. Em b) densidade total de estados(linha preta) e densidade de estados projetada sobre os átomos de Au(linha vermelha) e de Si(linha azul). p. 78
- 6.5 Em a) estrutura de bandas da configuração de adsorção V4. Em b) densidade total de estados(linha preta) e densidade de estados projetada sobre os átomos de Au(linha vermelha) e de Si(linha azul). p. 79
- 6.6 Em a) detalhes da geometria otimizada da configuração de adsorção W1, em b) detalhes da geometria otimizada da configuração de adsorção W2 e em c) detalhes da geometria otimizada da configuração de adsorção W3. p. 80
- 6.7 Em a) estrutura de bandas da configuração de adsorção W1. Em b) densidade total de estados(linha preta) e densidade de estados projetada sobre os átomos de Au(linha vermelha) e de Si(linha azul). p. 81
- 6.8 Em a) estrutura de bandas da configuração de adsorção W2. Em b) densidade total de estados(linha preta) e densidade de estados projetada sobre os átomos de Au(linha vermelha) e de Si(linha azul). p. 82
- 6.9 Em a) estrutura de bandas da configuração de adsorção W3. Em b) densidade total de estados(linha preta) e densidade de estados projetada sobre os átomos de Au(linha vermelha) e de Si(linha azul). p. 82
- 6.10 Em a) e c) estruturas de bandas, em b) e d) densidades de estados das configurações de adsorção V1 e W3 sob o efeito da interação *spin*-órbita. As densidades apresentadas representam a densidade total de estados(linha preta) e a densidade de estados projetada sobre os átomos de Au(linha vermelha) e sobre os átomos de Si(linha azul). p. 83
- 6.11 Em a) detalhes da geometria otimizada da configuração de adsorção X1 e em b) detalhes da geometria otimizada da configuração de adsorção X2. p. 84

- 6.12 Em a) estrutura de bandas da configuração de adsorção X1. Em b) densidade total de estados(linha preta) e densidade de estados projetada sobre os átomos de Au(linha vermelha) e de Si(linha azul). p. 85
- 6.13 Em a) estrutura de bandas da configuração de adsorção X2. Em b) densidade total de estados(linha preta) e densidade de estados projetada sobre os átomos de Au(linha vermelha) e de Si(linha azul). p. 86
- 6.14 Em a) detalhes da geometria otimizada da configuração de adsorção Z1 e em b) detalhes da geometria otimizada da configuração de adsorção Z2. p. 87
- 6.15 Em a) estrutura de bandas da configuração de adsorção Z1. Em b) densidade total de estados(linha preta) e densidade de estados projetada sobre os átomos de Au(linha vermelha) e de Si(linha azul). p. 88
- 6.16 Em a) estrutura de bandas da configuração de adsorção Z2. Em b) densidade total de estados(linha preta) e densidade de estados projetada sobre os átomos de Au(linha vermelha) e de Si(linha azul). p. 89
- 6.17 Em a) e c) estruturas de bandas, em b) e d) densidades de estados das configurações de adsorção X1 e Z2 sob o efeito da interação *spin*-órbita. As densidades apresentadas representam a densidade total de estados(linha preta) e a densidade de estados projetada sobre os átomos de Au(linha vermelha) e sobre os átomos de Si(linha azul). p. 89

1 Introdução

Silício [8, 9], do latim *Silex* ou em uma tradução livre "pedra dura", é o segundo elemento em maior abundância na crosta terrestre e embora não seja encontrado de forma isolada(somente formando compostos como por exemplo o quartzo da figura 1.1 b) compõe cerca de 28% de toda ela. As suas aplicações são as mais diversas como pode ser visto na figura 1.1, desde a produção de ligas metálicas até a aplicação em dispositivos eletrônicos como transistores e diodos passando pela construção de células fotovoltaicas, materiais cerâmicos para a construção civil até os modernos isolantes térmicos e acústicos como os aerogéis de dióxido de silício. O silício é o elemento químico de número atômico 14 com massa atômica 28 que à temperatura ambiente se encontra no estado sólido. Pertencente ao grupo 14 da tabela periódica(ao qual também pertencem C, Ge, Sn e Pb), apresenta valência $3s^2 3p^2$ e é o elemento mais estudado na história da eletrônica compondo a base de toda a nossa tecnologia desde a invenção do transistor [10].

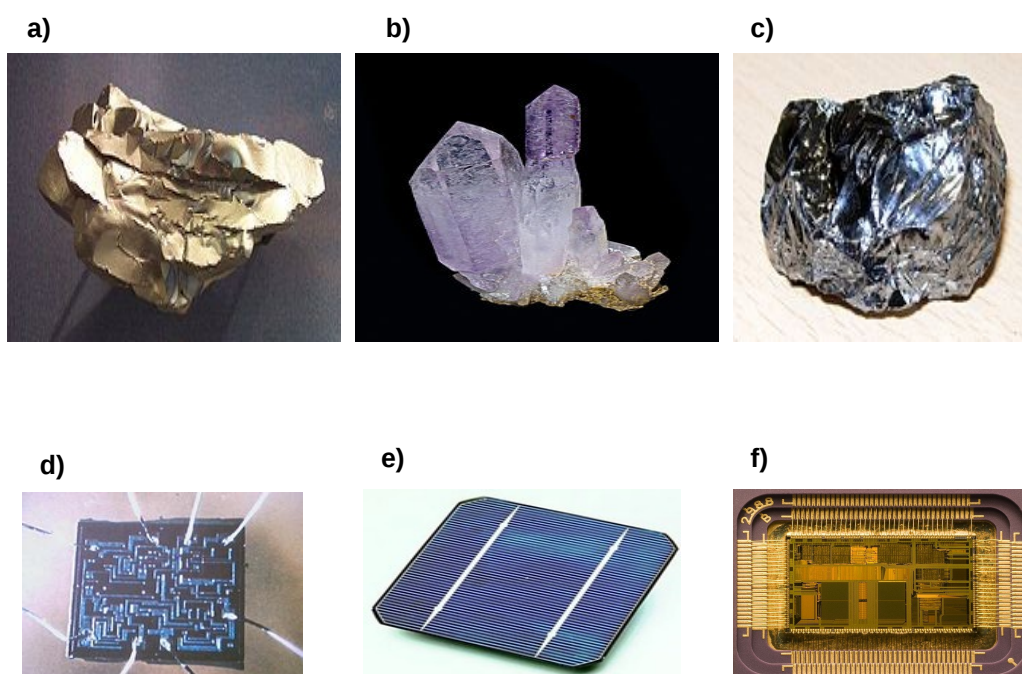


Figura 1.1: Imagens retiradas da referência [10]. As figuras a) e c) são amostras de silício policristalino com 99% de pureza, a figura b) é uma pedra de Ametista, um tipo de quartzo formado por dióxido de silício, as figuras d) e f) são circuitos integrados à base de silício e a figura e) uma célula fotovoltaica a base de silício.

O silício permanece como a base da eletrônica moderna e é de extrema importância explorar ao máximo o seu potencial. Em plena era da informação as pesquisas em nanoeletrônica estão direcionando seus esforços para o desenvolvimento, estudo e aplicação de novos materiais que possam atuar como nanodispositivos eficientes e além disso exercer múltiplas funções agregando suas propriedades eletrônicas, mecânicas, ópticas e magnéticas. Um dos materiais mais promissores para aplicações físicas e químicas é o grafeno. O grafeno é uma forma alotrópica do carbono constituída por uma monocamada atômica do grafite formando uma rede cristalina cujo arranjo é do tipo favo de mel [16] em uma configuração planar. O grafeno apresenta em sua estrutura de bandas os chamados cones de Dirac próximo ao nível de Fermi. Um cone [19] de Dirac é uma estrutura caracterizada pelo cruzamento das bandas de valência e condução no nível de Fermi do sistema apresentando uma dispersão linear em forma de cone. Isso leva a uma alta mobilidade eletrônica.

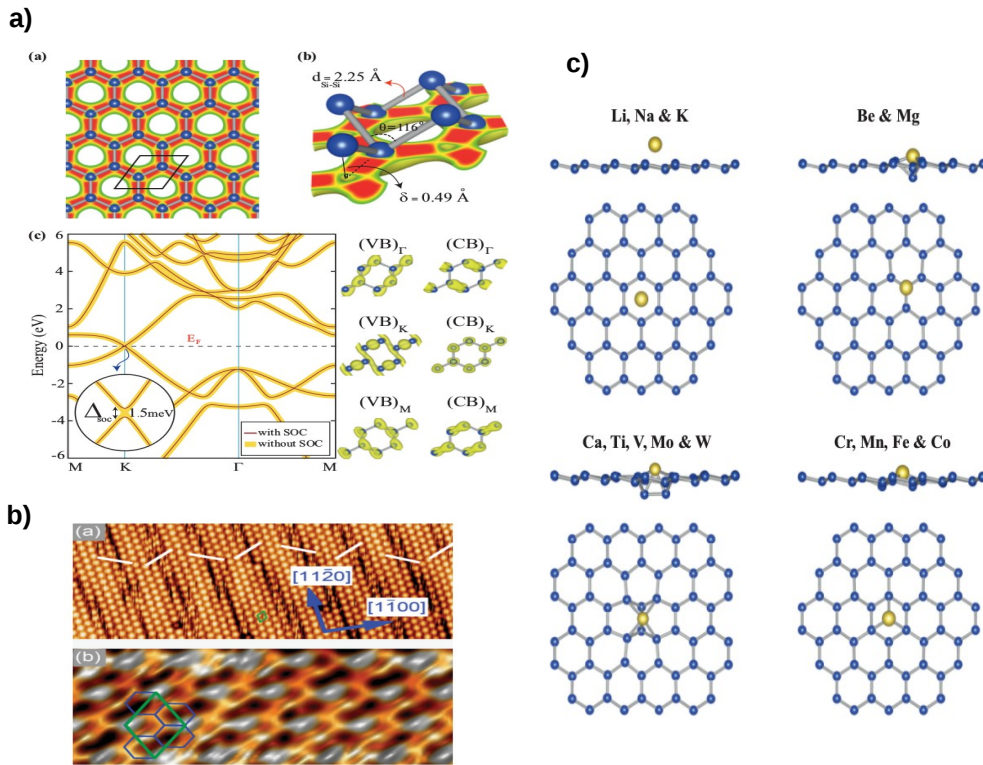


Figura 1.2: As figuras a) e c) foram retiradas das referências [26,27] e a figura b) retirada da referência [30]). Trabalhos teóricos e experimentais respectivamente que discutem a estabilidade e a adsorção de átomos em siliceno.

O silício vem sendo alvo de diversos estudos como os apresentados na figura 1.2 que estão investigando a estabilidade e as propriedades físicas de planos semelhantes ao grafeno [11–13] que vem sendo chamados na literatura de siliceno [14, 15]. Diferente do que ocorre no grafeno, no siliceno observa-se que os átomos das duas subredes que compõem o sistema formam uma configuração do tipo treliça [17]. O siliceno [18] se comporta de forma semelhante ao grafeno no que se refere à estrutura eletrônica de bandas inclusive apresentando uma dispersão linear semelhante em torno dos pontos K nos chamados cones de Dirac.

Esse sistema apresenta um acoplamento *spin*-órbita intrínseco muitas vezes maior que o observado no grafeno o que provoca a abertura de um pequeno *gap* de energia (da ordem de 2 meV) nesse material mas que ainda é muito pequeno para viabilizar seu uso na eletrônica e além disso há uma inversão da paridade das bandas próximo ao nível de Fermi caracterizando-o como um isolante [20–22] topológico. Trabalhos experimentais [30], tem observado pedaços de siliceno epitaxialmente depositados em substratos de Ag e $ZrBr_2$ o que reforça a ideia de que sua síntese, assim como ocorreu com o grafeno, possa ocorrer.

De forma generalizada os cristais nunca se apresentam livres da presença de imperfeições o que é de suma importância para as propriedades físicas desses cristais como por exemplo a mobilidade eletrônica e a resistência mecânica. A formação de defeitos pode estar ligada a diversos fatores como por exemplo o grau de solubilização dos componentes em uma estrutura cristalina, os processos de solidificação, de crescimento, perturbações locais na energia do sistema durante situações transientes onde existe certa mobilidade atômica, a adição de átomos entre outros. De forma geral os defeitos em estruturas cristalinas podem ser agrupados em dois grandes grupos: defeitos intrínsecos como por exemplo os defeitos estruturais onde os átomos de uma rede se reorganizam dando origem a regiões com diferentes estruturas cristalinas e defeitos extrínsecos que são aqueles devidos ao meio ambiente e às condições de processamento ou em outras palavras são aqueles aderidos ao sistema como impurezas dopantes e adsorções. Podem ser classificados quanto às mudanças que causam na geometria dos cristais e quanto à dimensão em que atuam.

Defeitos estruturais podem ser considerados erros no arranjo periódico e regular espacial dos átomos em um sólido cristalino e são de extrema importância mesmo quando presentes em baixa concentração. Podem corresponder a ausência de um átomo em uma posição que a princípio deveria estar ocupada no cristal, podem vir da presença de um átomo em uma posição que não pertence à estrutura cristalina [23] como por exemplo o espaço vazio entre dois sítios da rede, podem compreender regiões de um mesmo material com diferentes estruturas cristalinas como por exemplo acontece em defeitos do tipo Stone-Wales [24, 25] (formados por pares de pentágonos e heptágonos em uma rede hexagonal) ou conter regiões de diferentes orientações com a mesma estrutura cristalina como por exemplo acontece nos defeitos do tipo fronteira de grão.

Uma fronteira de grão compreende a interface entre duas ou mais estruturas cristalinas em um material policristalino como pode ser visto na figura 1.3. Elas foram observadas pela primeira vez na superfície de grafite em 2002 por um grupo [30] experimental utilizando microscopia de tunelamento. Eles observaram que a conexão entre dois grãos de diferentes orientações produzia uma série de defeitos na fronteira entre eles, formados por uma repetição de pares de pentágonos e heptágonos ao longo de uma linha. Esses defeitos também já foram observados em grafeno e silício. Trabalhos recentes tem mostrado [32] que as fronteiras de grão em grafeno são regiões mais favoráveis à incorporação de impurezas do que no grafeno perfeito.

Essas impurezas atuam modificando as propriedades estruturais e eletrônicas das fronteiras. Existem evidências recentes de que defeitos estruturais em siliceno apresentam energia de formação bem menor do que em grafeno [31] e isso nos motiva a investigar o comportamento deles em siliceno.

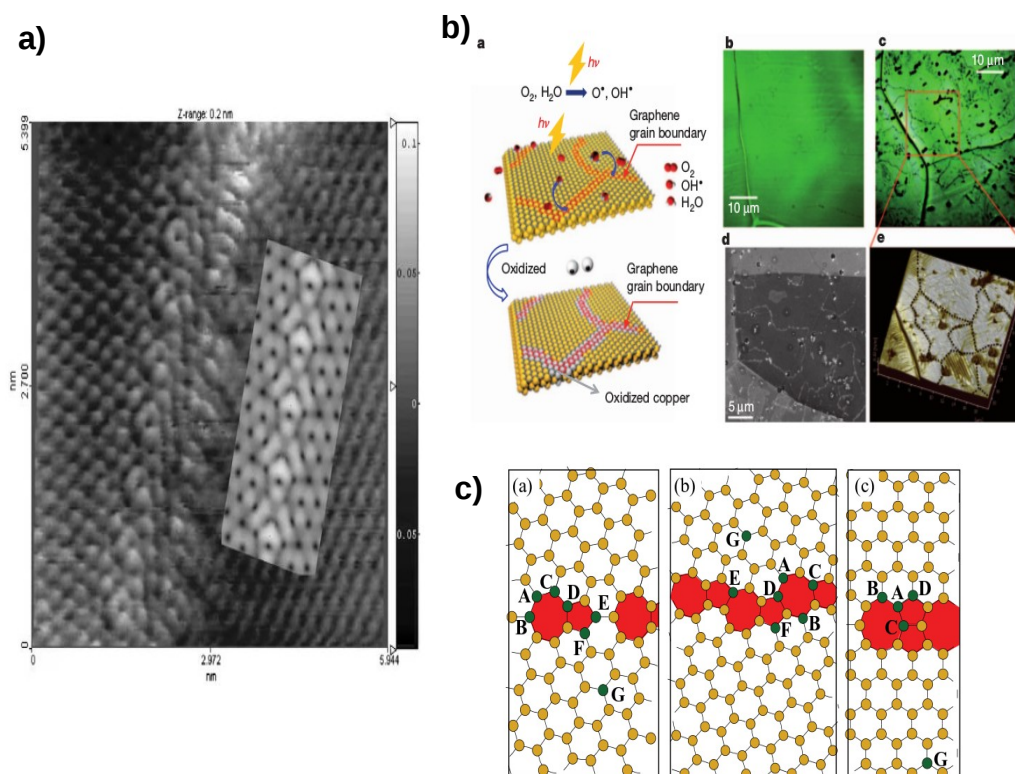


Figura 1.3: A imagem a) foi retirada da referência [30] e traz a comparação das imagens de STM experimental e teórica de fronteiras de grão em superfície de grafite obtidas por Simonis e colaboradores em 2002. A imagem b) foi retirada da referência [62] e traz um trabalho experimental de observação de fronteiras de grão em superfície de grafeno. A imagem c) foi retirada da referência [32] e traz um estudo teórico sobre a incorporação de B e N a fronteiras de grão do tipo GB1(5-7), GB2(5-7) e GB(5-8).

A adsorção [33] é um processo de adesão de átomos e/ou moléculas à superfície de sólidos que depende de vários fatores entre os quais temperatura, pressão e área da superfície na qual se quer adsorver. É possível encontrar na literatura diversos trabalhos que discutem a adsorção de Au em grafeno como os apresentados na figura 1.4 e mostram sua promissora aplicação como adsorvente, o que nos motiva a investigar as propriedades dessa adsorção em siliceno. A adsorção de metais em siliceno perfeito já vem sendo discutida [27] na literatura e mostra que nessas estruturas os átomos adsorventes tendem a se acomodar de acordo com o seu raio atômico e a sua valência. Átomos adsorventes com raio atômico muito inferior ao do Si tendem a se acomodar no centro dos hexágonos da rede ficando distantes do plano do siliceno. Quando o raio atômico é ligeiramente menor, eles tendem a ficar sobre os átomos da rede, quando é muito maior tendem a se fixar sobre a ligação entre os átomos de Si e quando seus raios são ligeiramente maiores e eles possuem valência igual ou inferior a dois, tendem a se acomodar no centro dos hexágonos da rede ficando próximos ao plano do siliceno.

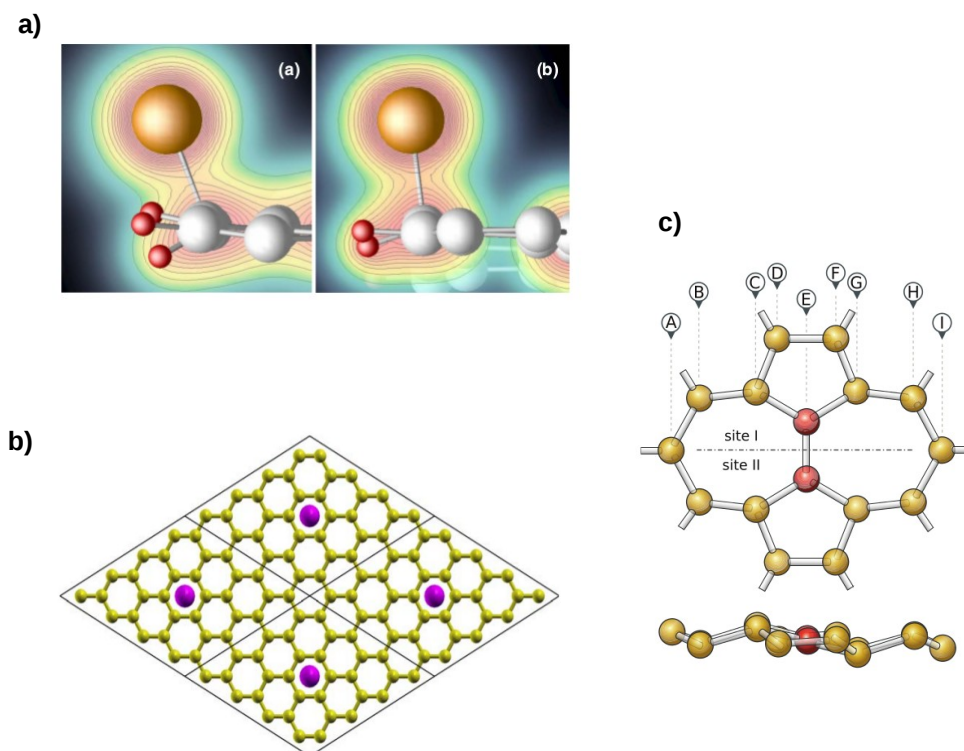


Figura 1.4: A imagem a) foi retirada da referência [34], a imagem b) foi retirada da referência [33] e a imagem c) foi retirada da referência [26]. Trabalhos teóricos que discutem a adsorção de Au em nanofitas de grafeno, folhas de grafeno e a adsorção de B e N em siliceno com defeitos Stone-Wales respectivamente.

Motivados pelos fatos acima descritos, no presente trabalho nos propomos a investigar por meio de simulação computacional os efeitos da adsorção de Au nas propriedades estruturais e eletrônicas de siliceno com defeitos do tipo Stone-Wales e de fronteiras de grão. Nossos cálculos foram realizados utilizando a Teoria do Funcional da Densidade, como implementada no código computacional *Openmx* e também investigamos o efeito da interação *spin*-órbita nesses sistemas. No capítulo 2 iremos discutir toda a metodologia empregada no presente trabalho. Desde o tratamento quântico [35] de sistemas de muitos corpos com a adoção da aproximação de Born-Oppenheimer [36] para o movimento nuclear, passando pela descrição da Teoria do Funcional da Densidade [37] no formalismo de Kohn-Sham [38], pela inclusão do efeito da interação *spin*-órbita [39] até a implementação do método pelo código computacional *Openmx* [40]. No capítulo 3 iremos apresentar nossos resultados em siliceno e siliceno com defeito Stone-Wales mostrando que a nossa descrição destes sistemas está em comum acordo com os dados da literatura. O capítulo 4 apresenta uma discussão sobre as propriedades energéticas, estruturais e eletrônicas da adsorção de átomos de Au em siliceno e siliceno com defeito Stone-Wales em baixa concentração. No capítulo 5 uma expansão desses estudos para a adsorção de átomos de Au em defeitos extensos do tipo fronteira de grão e no capítulo 6 expandimos nossos estudos ao aumento da concentração de átomos de Au adsorventes. Enfim no capítulo 7 trataremos de forma conjunta as conclusões do presente trabalho.

2 Metodologia

2.1 Introdução

Sob o ponto de vista da mecânica quântica, para potenciais coulombianos independentes do tempo, um sistema físico poderá ser caracterizado quando conhecermos os seus autovalores de energia e as suas autofunções associadas que satisfaçam uma equação de autovalores. Essa tarefa se resume a encontrar as soluções da equação fundamental [35] da mecânica quântica conhecida [41] como equação de Schrödinger.

$$H|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle, \quad (2.1)$$

onde H representa o operador Hamiltoniano de um sistema coulombiano, E são os autovalores de energia do sistema e $|\Psi\rangle$ são os autoestados associados.

Podemos então definir H para um sistema coulombiano e não-relativístico¹ composto por M núcleos e N elétrons dado por:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_i} \sum_{i=1}^N \vec{\nabla}_i^2 - \frac{\hbar^2}{2m_A} \sum_{A=1}^M \vec{\nabla}_A^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_A \sum_i \frac{Z_A e}{r_{iA}} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{e^2}{2r_{ij}} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_A \sum_{B \neq A} \frac{Z_A Z_B}{2R_{AB}}, \quad (2.2)$$

onde os termos do lado direito da igualdade indicam, respectivamente, o operador energia cinética devido aos N elétrons, o operador energia cinética devido aos M núcleos, o potencial de interação entre os N elétrons e os M núcleos do sistema, o potencial sentido por cada elétron devido à existência dos demais elétrons e o potencial sentido por cada núcleo devido à existência dos demais núcleos.

Os índices i e A referem-se a elétrons e núcleos, respectivamente; m_i representa a massa do elétron i e m_A a massa do núcleo A ; Z_A e Z_B indicam as cargas dos núcleos A e B , e a carga eletrônica elementar; r_{ij} indica a distância entre os elétrons i e j ; R_{AB} a distância entre os núcleos A e B e r_{iA} a distância entre o elétron i e o núcleo A .

Os sistemas físicos, em geral, são compostos por muitos átomos e consequentemente muitos elétrons e núcleos. Isso caracteriza um problema de muitos corpos que notadamente não é solúvel de forma analítica. Como a solução analítica exata da equação de Schrödinger não pode ser obtida torna-se necessário analisar os problemas multieletrônicos com a utilização de algumas aproximações, as quais serão discutidas nas próximas seções. Na próxima seção vamos introduzir uma aproximação para o movimento nuclear, conhecida como aproximação de Born-Oppenheimer.

¹O efeito da interação *spin*-órbita será introduzido diretamente no pseudopotencial como será discutido posteriormente na seção 2.5

2.2 Aproximação de Born-Oppenheimer

O problema de encontrar os estados eletrônicos em moléculas e sólidos é muito mais complicado do que em átomos, porque o potencial sentido pelos elétrons não é mais aproximadamente simétrico e esférico. Pode-se imaginar que os núcleos de uma molécula ou de um sólido assumam pontos de equilíbrio, tais que a energia potencial seja mínima e sobre os quais eles oscilem lentamente, enquanto os elétrons se movem rapidamente em torno de um potencial gerado pelos núcleos e pelos demais elétrons. Essa ideia simples para o movimento dos elétrons em uma molécula ou sólido só funciona porque os núcleos são muito mais massivos do que os elétrons com a razão da massa m_i de um elétron para a massa m_A de um núcleo tipicamente entre 10^{-4} e 10^{-5} .

Como consequência disso, o movimento dos núcleos é muito mais lento do que o dos elétrons inclusive se considerarmos posições fora do equilíbrio atômico. Do referencial dos elétrons, os núcleos estão praticamente fixos. Como visto anteriormente, o Hamiltoniano é dado por:

$$H = T_i + T_A + V_{ii} + V_{iA} + V_{AA}, \quad (2.3)$$

onde T_i é a energia cinética eletrônica, T_A é a energia cinética nuclear, V_{ii} é a interação repulsiva elétron-elétron, V_{iA} é a interação atrativa elétron-núcleo e V_{AA} é a interação repulsiva núcleo-núcleo. A questão é que a energia cinética nuclear é proporcional a $\frac{1}{m_A}$, que representa um fator muito pequeno neste Hamiltoniano e então podemos calcular os autoestados e autovalores de energia para o movimento adotando $T_A \approx 0$. Assim: a aproximação de Born-Oppenheimer [36, 42] é caracterizada por desacoplar os movimentos nuclear e eletrônico possibilitando tratar os problemas separadamente.

$$H_i |\Psi_i\rangle = E_i |\Psi_i\rangle, \quad (2.4)$$

$$H_A |\Psi_A\rangle = E_A |\Psi_A\rangle, \quad (2.5)$$

onde $H_i = T_i + V_{ii} + V_{iA}$ representa o Hamiltoniano eletrônico e $H_A = V_{AA} + T_A + E_i$ representa o Hamiltoniano nuclear. Assim, para uma dada configuração nuclear a energia total será:

$$E_{tot} = E_i + V_{AA}, \quad (2.6)$$

onde podemos observar que agora a energia total do sistema se reduz à contribuição eletrônica somada a uma constante V_{AA} devida à existência dos núcleos. Como a energia eletrônica depende das posições nucleares isso nos possibilita calcular as forças sobre cada núcleo.

Dessa forma, temos agora um problema de N elétrons sob o potencial de M núcleos fixos o que pode ser estudado via Teoria do Funcional da Densidade como veremos na próxima seção.

2.3 Teoria do Funcional da Densidade

2.3.1 Introdução

A Teoria do Funcional da Densidade [37, 43–45](do inglês *Density Functional Theory*), é uma teoria que oferece uma solução viável para problemas que envolvem muitos elétrons. Ela utiliza o fato de que sistemas coulombianos diferem somente pelo potencial externo V_{ext} ao qual estão sujeitos e que normalmente é devido aos núcleos. A DFT fornece uma maneira para mapear sistematicamente problemas de N corpos em problemas de uma única partícula utilizando um potencial efetivo e a densidade eletrônica total do sistema. Em mecânica quântica normalmente a função de onda total Ψ do sistema, dependente das coordenadas espaciais e de *spin* dos N elétrons, é o objeto fundamental de estudo. No entanto, existe outra maneira de se encarar o problema, por exemplo considerando a densidade eletrônica total como objeto principal. Tudo é feito colocando a densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$ como uma variável chave para a determinação de outras observáveis físicas de um sistema qualquer.

2.3.2 DFT de Kohn-Sham

Consideremos um potencial externo local e independente do *spin* eletrônico. Adotando a aproximação de Born-Oppenheimer, podemos escrever o Hamiltoniano não-relativístico² e independente do tempo como:

$$H = T_i + V_{ext} + V_{ii}, \quad (2.7)$$

onde T_i é o operador energia cinética dos elétrons, V_{ext} é o potencial externo e V_{ii} é o potencial de interação elétron-elétron. Vamos supor que exista um sistema sujeito a um potencial externo como o descrito. Podemos definir \mathbf{A} o conjunto formado por todos os potenciais externos que satisfaçam o problema de autovalores:

$$H |\Psi\rangle = E |\Psi\rangle, \quad (2.8)$$

e podemos então escrever para o estado fundamental:

$$H |\Psi_0\rangle = E_{fun} |\Psi_0\rangle, \quad (2.9)$$

onde E_{fun} é a energia do estado fundamental $|\Psi_0\rangle$. Seja \mathbf{B} , o conjunto de todas as funções de onda que satisfaçam a equação de Schrödinger para os potenciais contidos em \mathbf{A} , assim podemos definir \mathbf{C} , um subconjunto de \mathbf{B} que represente o conjunto de todas as funções de onda do estado fundamental do sistema, e assim definimos um mapa³:

²O efeito da interação *spin*-órbita será introduzido diretamente no pseudopotencial como será discutido posteriormente na seção 2.5

³Um mapa leva os elementos de um conjunto nos elementos de outro

$$\mathbf{M}_1 : \mathbf{A} \longrightarrow \mathbf{C}, \quad (2.10)$$

onde a cada elemento de \mathbf{A} corresponda algum elemento de \mathbf{C} em uma correspondência injetora. Podemos escrever a densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$ através do operador $\hat{\rho}$:

$$\rho(\mathbf{r}) = \langle \Psi | \hat{\rho} | \Psi \rangle, \quad (2.11)$$

tal que exista um conjunto \mathbf{D} , o conjunto de todas as densidades eletrônicas, do qual podemos separar um subconjunto \mathbf{E} , devido às densidades eletrônicas do estado fundamental $\langle \Psi_0 | \hat{\rho} | \Psi_0 \rangle$. Assim podemos escrever um segundo mapa:

$$\mathbf{M}_2 : \mathbf{C} \longrightarrow \mathbf{E}, \quad (2.12)$$

de forma que a cada função de onda do estado fundamental esteja associado uma densidade eletrônica de forma injetora. Podemos demonstrar que existe um mapa \mathbf{M}_1^{-1} , tal que:

$$\mathbf{M}_1^{-1} : \mathbf{C} \longrightarrow \mathbf{A}, \quad (2.13)$$

ou seja, podemos demonstrar por redução ao absurdo que para cada função de onda do estado fundamental está vinculado um único potencial externo, também de forma injetora.

Suponhamos que dois potenciais externos distintos V e V' , pertencentes ao conjunto \mathbf{A} , levem ao mesmo estado quântico $|\Psi\rangle$. É conhecido que potenciais que diferem por constantes são equivalentes e para os estados fundamentais podemos escrever:

$$H |\Psi_0\rangle = E_{fun} |\Psi_0\rangle \implies (T_i + V_{ii} + V) |\Psi_0\rangle = E_{fun} |\Psi_0\rangle, \quad (2.14)$$

$$H' |\Psi'_0\rangle = E'_{fun} |\Psi'_0\rangle \implies (T_i + V_{ii} + V') |\Psi'_0\rangle = E'_{fun} |\Psi'_0\rangle. \quad (2.15)$$

Assumindo $|\Psi_0\rangle = |\Psi'_0\rangle$ e subtraindo as equações 2.14 e 2.15:

$$(V - V') |\Psi_0\rangle = (E_{fun} - E'_{fun}) |\Psi_0\rangle, \quad (2.16)$$

$$(V - V') = (E_{fun} - E'_{fun}) = \text{constante}, \quad (2.17)$$

$$\implies V = V' + \text{constante}. \quad (2.18)$$

Como V e V' são equivalentes, podemos concluir que para cada estado $|\Psi_0\rangle$, existirá um potencial V distinto confirmando a existência do mapa \mathbf{M}_1^{-1} . Podemos ainda demonstrar que existe um mapa \mathbf{M}_2^{-1} , tal que:

$$\mathbf{M}_2^{-1} : \mathbf{E} \longrightarrow \mathbf{C}, \quad (2.19)$$

ou seja, para cada densidade eletrônica do estado fundamental deve existir uma única função de onda do estado fundamental.

Supondo que o estado fundamental seja não degenerado, podemos escrever $E_{fun} = \langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle$ de forma que, $E_{fun} < E$, para qualquer outro estado $|\Psi'_0\rangle \neq |\Psi_0\rangle$, de forma que:

$$E_{fun} = \langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle < \langle \Psi'_0 | H | \Psi'_0 \rangle. \quad (2.20)$$

Dado que $H = T_i + V_{ii} + V$ e $H' = T_i + V_{ii} + V'$, temos que, $H = H' - V' + V$ e assim podemos escrever:

$$\langle \Psi'_0 | H | \Psi'_0 \rangle = \langle \Psi'_0 | H' - V' + V | \Psi'_0 \rangle = \langle \Psi'_0 | H' | \Psi'_0 \rangle + \langle \Psi'_0 | V - V' | \Psi'_0 \rangle, \quad (2.21)$$

$$\langle \Psi'_0 | H | \Psi'_0 \rangle = E'_{fun} + \int \rho'(\mathbf{r})(V(\mathbf{r}) - V'(\mathbf{r}))d^3r. \quad (2.22)$$

Substituindo temos:

$$E_{fun} < E'_{fun} + \int \rho'(\mathbf{r})(V(\mathbf{r}) - V'(\mathbf{r}))d^3r. \quad (2.23)$$

De forma análoga podemos escrever para o estado $|\Psi_0\rangle$:

$$E'_{fun} < E_{fun} + \int \rho(\mathbf{r})(V'(\mathbf{r}) - V(\mathbf{r}))d^3r. \quad (2.24)$$

Agora, suponhamos que $|\Psi_0\rangle = |\Psi'_0\rangle$, o que implica em, $\rho(\mathbf{r}) = \rho'(\mathbf{r})$. Podemos então somar as equações 2.23 e 2.24 e obter:

$$E_{fun} + E'_{fun} < E'_{fun} + E_{fun}, \quad (2.25)$$

o que obviamente configura um absurdo.

Para evitar o absurdo, devemos fazer $\rho(\mathbf{r}) \neq \rho'(\mathbf{r})$, o que implica que $|\Psi\rangle \neq |\Psi'\rangle$ e portanto podemos definir o mapa, \mathbf{M}_2^{-1} , e desta forma podemos escrever:

$$\rho(\mathbf{r}) \leftrightarrow \Psi(\mathbf{r}); \quad \Psi(\mathbf{r}) \leftrightarrow V(\mathbf{r}); \quad \implies \rho(\mathbf{r}) \leftrightarrow V(\mathbf{r}), \quad (2.26)$$

onde agora a densidade eletrônica define unicamente o potencial externo e vice-versa. Dessa análise, podemos enunciar os dois teoremas da Teoria do Funcional da Densidade, denotados teoremas de Hohenberg-Kohn [46].

Primeiro teorema de Hohenberg-Kohn:

"O valor esperado de qualquer observável O é funcional exclusivo da densidade eletrônica."

$$O[\rho] = \langle \Psi[\rho] | \hat{O} | \Psi[\rho] \rangle, \quad (2.27)$$

e assim, podemos escrever o funcional energia da seguinte forma:

$$E[\rho] = \langle \Psi[\rho] | T_i + V_{ii} + V_{ext} | \Psi[\rho] \rangle. \quad (2.28)$$

Segundo teorema de Hohenberg-Kohn:

" $E_0[\rho_0] < E[\rho]$ para qualquer $\rho(\mathbf{r}) \neq \rho_0(\mathbf{r})$, onde a densidade eletrônica exata do estado fundamental ρ_0 , minimiza a energia do estado fundamental e imprime um caráter variacional à Teoria do Funcional da Densidade."

Para um estado qualquer podemos escrever de forma geral:

$$E[\rho] = \langle \Psi[\rho] | T_i + V_{ii} | \Psi[\rho] \rangle + \langle \Psi[\rho] | V_{ext} | \Psi[\rho] \rangle, \quad (2.29)$$

$$E[\rho] = F^{HK}[\rho] + \int \rho(\mathbf{r}) V_{ext}(\mathbf{r}) d^3r, \quad (2.30)$$

onde F^{HK} é o funcional universal de Hohenberg-Kohn, independente do potencial externo.

Entretanto, os teoremas de Hohenberg-Kohn não oferecem um guia prático para a construção dos funcionais em questão. Para resolver o problema, vamos considerar um sistema auxiliar composto de N partículas não-interagentes descritas pelo Hamiltoniano:

$$H_s = T_s + V_s. \quad (2.31)$$

O funcional energia para esse sistema é:

$$E_s[\rho] = T_s[\rho] + \int V_s(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (2.32)$$

Pelos teoremas de Hohenberg-Kohn, existe um único funcional $T_s[\rho]$ que minimiza $E_s[\rho]$, tal que:

$$T_s[\rho] = \langle \phi_{min} | \hat{T} | \phi_{min} \rangle, \quad (2.33)$$

onde ϕ_{min} é a função de onda que produz ρ e minimiza T , tal que $\delta E[\rho] = 0$. Mantendo a restrição de que $N = \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$, Kohn e Sham propuseram que para qualquer sistema interagente, existe um potencial efetivo $V_s(\mathbf{r})$, tal que a densidade exata do estado fundamental $\rho(\mathbf{r})$ do sistema interagente seja igual a densidade de um sistema auxiliar não-interagente,

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho_s(\mathbf{r}). \quad (2.34)$$

Podemos escrever a equação de Schrödinger de partícula única⁴ para o sistema não-interagente, onde $\hat{H} = \sum_{i=1}^N h_s$, como:

$$h_s \phi_i = \epsilon_i \phi_i, \quad (2.35)$$

$$\left(-\frac{\nabla_i^2}{2} + V_s \right) \phi_i = \epsilon_i \phi_i. \quad (2.36)$$

⁴Em unidades atômicas.

Com $\rho(\mathbf{r}) = \sum_i |\phi_i(\mathbf{r})|^2$. Pelos teoremas de Hohenberg-Kohn $V_s \leftrightarrow \rho(\mathbf{r})$ e então podemos definir o funcional energia cinética para o sistema não-interagente:

$$T_s[\rho] = \sum_i \int \phi_i^*(\mathbf{r}) \left(-\frac{\nabla_i^2}{2} \right) \phi_i(\mathbf{r}) d^3r. \quad (2.37)$$

Imaginemos agora a existência de um sistema interagente particular, com potencial externo $V_0(\mathbf{r})$ e densidade do estado fundamental $\rho_0(\mathbf{r})$. A idéia proposta por Kohn e Sham pode ser resumida da seguinte maneira:

Sistema interagente: $V_0(\mathbf{r}) \longrightarrow \rho_0(\mathbf{r})$.

Sistema não-interagente: $V_{s0}(\mathbf{r}) \longrightarrow \rho_0(\mathbf{r})$.

É possível agora reescrever o funcional energia total para o sistema interagente:

$$E_{V0}[\rho] = F^{HK}[\rho] + \int \rho(r) V_0(\mathbf{r}) d^3r, \quad (2.38)$$

onde $F^{HK}[\rho] = T[\rho] + V_{ii}[\rho]$, denota o funcional universal do sistema interagente. Assim, podemos definir o chamado funcional de troca-correlação, dado por:

$$E_{XC}[\rho] = F^{HK}[\rho] - E_H[\rho] - T_s[\rho], \quad (2.39)$$

$$E_{XC} = T[\rho] - T_s[\rho] + V_{ii}[\rho] - E_H[\rho]. \quad (2.40)$$

onde $T_s[\rho]$ é a energia cinética do sistema não-interagente e $E_H = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3r d^3r'$ é a energia de Hartree. Sabemos que a diferença $V_{ii} - E_H$ é pequena assim como a diferença $T - T_s$ e portanto a contribuição na energia total do sistema, devido à troca de partículas(suas posições) e à correlação entre elas, é pequena comparada com a energia total. Podemos então reescrever a energia total:

$$E_{V0}[\rho] = T_s[\rho] + E_H[\rho] + \int \rho(\mathbf{r}) V_0(\mathbf{r}) d^3r + E_{XC}[\rho], \quad (2.41)$$

e de forma análoga podemos escrever o potencial de troca-correlação:

$$V_{s0}(\mathbf{r}) = \int \frac{\rho(\mathbf{r}) d^3r}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} + V_0(\mathbf{r}) + V_{XC}(\mathbf{r}), \quad (2.42)$$

e desta maneira podemos reescrever a equação de Schrödinger de partícula única para a configuração interagente, que fica dada por:

$$\left(-\frac{\nabla_i^2}{2} + V_{s0}(\mathbf{r}) \right) \phi_i = \varepsilon_i \phi_i, \quad (2.43)$$

comumente denotada equação de Kohn-Sham [38]. Agora, o problema se resume a resolver as equações de Kohn-Sham de partículas únicas e obter os autovalores e autovetores de Kohn-Sham.

No que diz respeito aos autovetores das equações de Kohn-Sham se estabelece o vínculo:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^N |\phi_i|^2, \quad (2.44)$$

tal que a densidade eletrônica usada no próximo passo do ciclo auto-consistente é calculada a partir dos autovetores de Kohn-Sham do ciclo anterior. O processo se interrompe quando via método variacional a densidade produzida pelos autovetores minimiza a energia total do sistema dentro de uma certa tolerância pré-estabelecida, como ilustrado na figura 2.1.

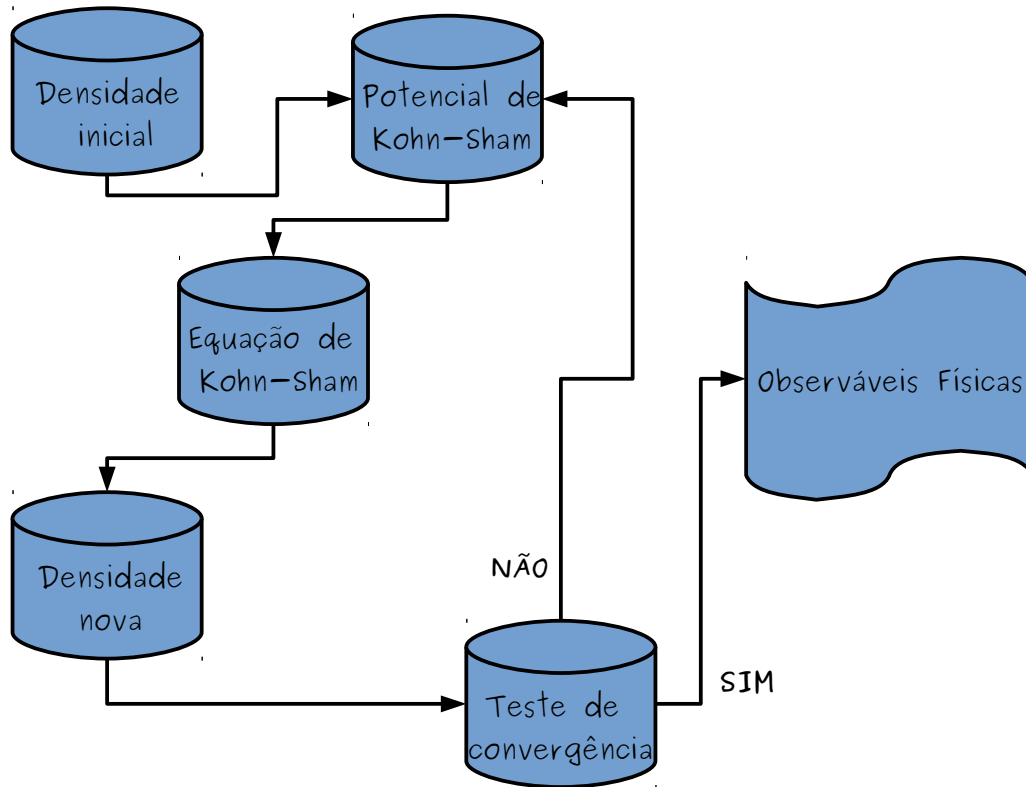


Figura 2.1: Representação esquemática do ciclo auto-consistente da Teoria do Funcional da Densidade.

Para encontrar as soluções das equações de Kohn-Sham é necessário resolver o problema do termo de troca-correlação que será discutido a partir de agora.

2.4 Aproximações para os termos de troca-correlação

2.4.1 LDA

Consideremos um sistema não-homogêneo composto por pequenos volumes d^3r contendo um gás de elétrons homogêneo de densidade $\rho(\mathbf{r})$ em cada ponto \mathbf{r} . Vamos supor que a energia de troca-correlação é igual a soma das energias de troca-correlação de cada um desses pequenos volumes infinitesimais, e assim podemos escrever [47]:

$$E_{XC}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{XC}(\rho(\mathbf{r})) d^3r, \quad (2.45)$$

onde $\varepsilon_{XC}(\rho(\mathbf{r}))$ é a energia de troca-correlação por elétron do gás homogêneo. Podemos escrever [48] o termo de troca-correlação por elétron como um termo separável da seguinte forma:

$$E_{XC}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) (\varepsilon_X(\rho(\mathbf{r})) + \varepsilon_C(\rho(\mathbf{r}))) d^3r, \quad (2.46)$$

onde o termo de troca possui uma expressão exata dada pelo termo de Thomas-Fermi [49]. O termo de correlação é bastante complexo e não pode ser calculado de forma exata, porém existem cálculos [50, 51] computacionais para esse termo.

2.4.2 GGA

Para sistemas onde a densidade eletrônica varia bruscamente [52] a LDA não se mostra uma boa aproximação. Em sistemas reais a densidade é não-homogênea e pode variar bruscamente e para refinar a LDA podemos expressar o funcional $E_{XC}[\rho]$ em uma expansão de ρ :

$$E_{XC}[\rho] = \int f(\rho(\mathbf{r}), \nabla \rho(\mathbf{r})) d^3r. \quad (2.47)$$

Este é comumente chamado funcional de troca-correlação da aproximação do gradiente generalizado GGA [53]. Existem várias outras propostas para o funcional de troca-correlação.

2.5 Pseudopotenciais

Consideremos que os estados eletrônicos em sólidos possam ser divididos em dois tipos: os estados de caroço, que são estados mais internos e fortemente ligados ao núcleo, e os estados de valência, que são estados mais externos e fracamente ligados ao núcleo e em geral responsáveis pelas ligações químicas. Em aproximação, vamos considerar somente os estados de valência em cálculos de propriedades eletrônicas de moléculas e sólidos. No entanto, não podemos desprezar a ortogonalidade entre os estados de caroço e os estados de valência.

A ideia inicial de pseudopotenciais é de Phillips e Kleinman [54], onde eles propuseram escrever os estados de valência $|\Psi^v\rangle$ da seguinte maneira:

$$|\Psi^v\rangle = |\phi^v\rangle - \sum_c |\Psi^c\rangle \langle \Psi^c | |\phi^v\rangle, \quad (2.48)$$

onde o primeiro termo representa a parte suave dos estados de valência, podendo ser escrita como uma expansão em poucas ondas planas.

O segundo termo representa a contribuição dos estados de caroço para a eletrônica dos estados de valência. Supondo que $|\Psi^v\rangle$ e $|\Psi^c\rangle$ sejam autofunções do Hamiltoniano, podemos escrever:

$$H|\Psi^v\rangle = E^v|\Psi^v\rangle, \quad (2.49)$$

$$H|\Psi^c\rangle = E^c|\Psi^c\rangle, \quad (2.50)$$

$$H\left(|\phi^v\rangle - \sum_c |\Psi^c\rangle \langle \Psi^c | |\phi^v\rangle\right) = E^v\left(|\phi^v\rangle - \sum_c |\Psi^c\rangle \langle \Psi^c | |\phi^v\rangle\right), \quad (2.51)$$

$$\left(H + \sum_c (E^v - E^c) |\Psi^c\rangle \langle \Psi^c | \right) |\phi^v\rangle = E^v |\phi^v\rangle, \quad (2.52)$$

$$H' |\phi^v\rangle = E^v |\phi^v\rangle. \quad (2.53)$$

Mas $H = -\frac{\nabla^2}{2} + V$, o que implica:

$$H' = -\frac{\nabla^2}{2} + V + \sum_c (E^v - E^c) |\Psi^c\rangle \langle \Psi^c|. \quad (2.54)$$

Podemos definir⁵ o pseudopotencial [55] como:

$$V^{PS} = V + \sum_c (E^v - E^c) |\Psi^c\rangle \langle \Psi^c| \implies H' = -\frac{\nabla^2}{2} + V^{PS}. \quad (2.55)$$

Podemos notar que, $\langle \Psi^v | \sum_c (E^v - E^c) |\Psi^c\rangle \langle \Psi^c | |\Psi^v\rangle = \sum_c (E^v - E^c) |\langle \Psi^v | |\Psi^c\rangle|^2 > 0$, dado que os estados de valência tem energia superior aos estados de caroço e a norma é sempre positiva. Portanto, o potencial repulsivo cancela parcialmente o potencial atrativo e resulta em um pseudopotencial fraco.

Para a obtenção de pseudopotenciais *ab-initio*, devemos escolher uma configuração atômica de referência, na qual vamos supor uma blindagem eletrônica com simetria esférica, tal que tenhamos de solucionar as equações de Kohn-Sham radiais.

A técnica para obter os pseudopotenciais, consiste em primeiramente substituir a parte oscilatória da função de onda radial na região dos estados de caroço por uma função $F(r)$ analítica e sujeita a condições de contorno que descrevam o sistema. A função $F(r)$ deve ter a seguinte forma:

$$F(r) = r R_l^{PS}(r), \quad (2.56)$$

onde R_l^{PS} na formulação de Troullier-Martins é da forma $R_l^{PS} = r^l f(r)$, $f(r)$ é uma função exponencial $e^{p(r)}$ com $p(r)$ sendo um polinômio. A região de caroço é delimitada por um raio de corte r_c , até o qual a função de onda real é substituída por uma pseudo-função de onda suave. Determinar as funções $F(r)$, se delimita a determinar a forma do polinômio $p(r)$. Em princípio não há restrições quanto a forma de $p(r)$, que pode ser escrito na forma geral:

$$p(r) = \sum_m C_m r^m. \quad (2.57)$$

⁵em unidades atômicas

Algumas condições de contorno são essenciais para a determinação das funções R_l^{PS} :

Os autovalores da pseudo-função de onda e da função de onda real devem ser iguais na configuração de referência.

A pseudo-função e a função de onda real ambas normalizadas devem coincidir para $r < r_c$.

As derivadas das funções de onda real e da pseudo-função devem coincidir em $r = r_c$.

A carga total na esfera de raio r_c deve ser igual para a pseudo-função e para a função de onda real.

$$\int_0^{r_c} |R_l^{PS}(r)|^2 r^2 dr = \int_0^{r_c} |R_l(r)|^2 r^2 dr. \quad (2.58)$$

Com as condições de contorno dadas, podemos construir os chamados pseudopotenciais de norma conservada através da inversão da equação radial de Kohn-Sham. Pseudopotenciais devem ser utilizados em diferentes ambientes químicos, e por esse motivo sua blindagem eletrônica de valência deve ser retirada, já que depende do ambiente químico em que o pseudopotencial se encontra.

$$V_{ion}^{PS}(r) = V^{PS}(r) - V_H^{PS} - V_{XC}^{PS}. \quad (2.59)$$

O pseudopotencial iônico fica definido pela subtração do pseudopotencial total dos potenciais de Hartree e de troca-correlação, referentes aos elétrons de valência. Na aproximação dos pseudopotenciais, a energia total é obtida via pseudo-densidade eletrônica associada aos estados de valência e ao pseudopotencial, e portanto o cálculo das interações entre os elétrons de valência e os de caroço fica contido ao pseudopotencial. A energia devida somente à densidade de carga dos estados de caroço é subtraída da energia total, já que essa é constante na ideia de caroço rígido. Para a utilização de pseudopotenciais em cálculos auto-consistentes, devemos utilizar o pseudopotencial iônico total, sobrepondo as soluções para cada l:

$$V_{ion}^{PS} = V_L^{PS} + \sum_l |\phi_m^j\rangle V_{SL} \langle \phi_m^j|. \quad (2.60)$$

O termo local para grandes distâncias r , deve ser do tipo $-\frac{Z_c}{r}$, já que o potencial sentido agora deve ser somente o devido à região de caroço. Para os sistemas físicos que iremos tratar no presente trabalho, o efeito da interação *spin*-órbita é relevante.

2.5.1 Interação *Spin*-Órbita

A interação *spin*-órbita (SO [39]), também conhecida como efeito ou acoplamento *spin*-órbita, caracteriza qualquer interação que tenha origem no movimento de partículas com *spin*. O efeito mais conhecido relacionado a esta interação, é a mudança nos níveis de energia atômica de elétrons devido à interação eletromagnética entre o *spin* do elétron e o campo magnético gerado pelo movimento orbital do elétron em torno do núcleo. Incluindo a interação *spin*-órbita, estaremos permitindo que os *spins* dos elétrons do sistema assumam qualquer configuração. Dessa forma, temos que fazer com que a Teoria do Funcional da Densidade assumam carácter não-colinear.

Consideremos um autoestado geral de um elétron, dado da seguinte forma:

$$|\Psi_i\rangle = |\phi_i^\sigma\rangle |\sigma\rangle + |\phi_i^{\sigma'}\rangle |\sigma'\rangle, \quad (2.61)$$

onde $|\sigma\rangle$ e $|\sigma'\rangle$ representam os spinores associados às matrizes de Pauli, $|\phi_i^\sigma\rangle$ e $|\phi_i^{\sigma'}\rangle$ representam as funções de onda espaciais. Podemos agora reescrever o operador densidade eletrônica da seguinte forma:

$$\hat{\rho} = \sum_i f_i |\Psi_i\rangle \langle \Psi_i|, \quad (2.62)$$

onde f_i é a função de Fermi. Substituindo o autoestado na expressão para o operador densidade eletrônica temos que:

$$\hat{\rho} = \sum_i f_i \left[\left(|\phi_i^\sigma\rangle |\sigma\rangle + |\phi_i^{\sigma'}\rangle |\sigma'\rangle \right) \left(\langle \phi_i^\sigma| \langle \sigma| + \langle \phi_i^{\sigma'}| \langle \sigma'| \right) \right], \quad (2.63)$$

$$\hat{\rho} = \sum_i f_i \left[|\phi_i^\sigma\rangle \langle \phi_i^\sigma| |\sigma\rangle \langle \sigma| + |\phi_i^\sigma\rangle \langle \phi_i^{\sigma'}| |\sigma\rangle \langle \sigma'| + |\phi_i^{\sigma'}\rangle \langle \phi_i^\sigma| |\sigma'\rangle \langle \sigma| + |\phi_i^{\sigma'}\rangle \langle \phi_i^{\sigma'}| |\sigma'\rangle \langle \sigma'| \right], \quad (2.64)$$

e então o operador densidade eletrônica pode ser escrito da seguinte forma:

$$\hat{\rho} = \hat{\rho}_{\sigma\sigma} + \hat{\rho}_{\sigma\sigma'} + \hat{\rho}_{\sigma'\sigma} + \hat{\rho}_{\sigma'\sigma'}. \quad (2.65)$$

Podemos agora escrever o operador densidade eletrônica em sua forma matricial:

$$\rho = \langle \sigma | \hat{\rho} | \sigma' \rangle, \quad (2.66)$$

$$\rho = \sum_i f_i \langle \sigma | |\Psi_i\rangle \langle \Psi_i| | \sigma' \rangle, \quad (2.67)$$

$$\rho_{\sigma\sigma'} = \sum_i f_i \phi_i^\sigma \phi_i^{\sigma'*}, \quad (2.68)$$

e assim, obtemos a densidade eletrônica não-colinear [56, 57], que será utilizada na Teoria do Funcional da Densidade. No código *Openmx* o acoplamento *spin*-órbita é incluído diretamente no cálculo do pseudopotencial, utilizando os autovetores solução da equação de Dirac radial como geradores do pseudopotencial. Para $j = l + 1/2$ e $m = m + 1/2$, temos o seguinte autoestado da equação de Dirac:

$$|\phi_m^j\rangle = \sqrt{\frac{l+m+1}{2l+1}} |Y_l^m\rangle |\alpha\rangle + \sqrt{\frac{l-m}{2l+1}} |Y_l^{m+1}\rangle |\beta\rangle. \quad (2.69)$$

Para $j' = l - 1/2$ e $m' = m - 1/2$, temos o outro autoestado da equação de Dirac:

$$|\phi_{m'}^{j'}\rangle = \sqrt{\frac{l-m+1}{2l+1}} |Y_l^{m-l}\rangle |\alpha\rangle - \sqrt{\frac{l+m}{2l+1}} |Y_l^m\rangle |\beta\rangle, \quad (2.70)$$

α e β representam as configurações de *spin up* e *spin down* respectivamente. Assim, podemos reescrever o pseudopotencial da seguinte forma:

$$V_{ion}^{PS} = V_L^{PS} + \sum_{lm} \left[|\phi_m^j\rangle V_{SL}^{l+1/2} \langle \phi_m^j| + |\phi_{m'}^{j'}\rangle V_{SL}^{l-1/2} \langle \phi_{m'}^{j'}| \right], \quad (2.71)$$

$$V_{ion}^{PS} = V_L^{PS} + V_{PS}^{l+1/2} + V_{PS}^{l-1/2}, \quad (2.72)$$

onde o pseudopotencial iônico pode ser escrito como um pseudopotencial local acrescido das contribuições semi-locais para $l + 1/2$ e $l - 1/2$. Na próxima seção vamos falar um pouco sobre o código *Openmx*.

2.6 *Openmx*

Openmx [40] do inglês *Open source package for material explorer*, é um conjunto de pacotes para simulação de materiais em nanoescala, baseados na implementação da Teoria do Funcional da Densidade. Utiliza pseudopotenciais de norma conservada e funções atômicas de base localizada. A princípio expandimos os orbitais de Kohn-Sham para um potencial confinado, como uma combinação linear de orbitais atômicos primitivos, que descrevam os elétrons de valência da seguinte maneira:

$$\Psi_\mu(\mathbf{r}) = \sum_{i\alpha} c_{\mu,i\alpha} \Phi_{i\alpha}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i), \quad (2.73)$$

$$\Phi_{i\alpha}(\mathbf{r}) = Y_{lm}(\theta, \phi) R_{nlm}(r), \quad (2.74)$$

onde $Y_{lm}(\theta, \phi)$ representam os harmônicos esféricos e $R(r)_{nlm}$ são as funções de onda radiais. A ideia é utilizar o método variacional para otimizar a base composta de orbitais primitivos, através da adoção de um raio de corte para a determinação da energia total, que é minimizada baseada em um critério de força estabelecido. O potencial de confinamento para a obtenção da base primitiva é do tipo:

$$V_{conf} = -\frac{Z}{r}, \quad (2.75)$$

para regiões anteriores a carga de valência,

$$V_{conf} = \sum_{n=0}^3 b_n r^n, \quad (2.76)$$

para regiões entre o raio de corte e a carga de valência,

$$V_{conf} = h, \quad (2.77)$$

onde h é um potencial constante para regiões além do raio de corte. Depois de otimizar a base primitiva reescrevemos os orbitais de Kohn-Sham como uma combinação linear da forma:

$$\Phi_{i\alpha}(\mathbf{r}) = \sum_q a_{i\alpha q} Y_{lm}(\theta, \phi) R_{nlm}(r), \quad (2.78)$$

$$\Psi_{\mu}(\mathbf{r}) = \sum_{i\alpha} \sum_q c_{\mu,i\alpha} a_{i\alpha q} Y_{lm}(\theta, \phi) R_{nlm}(r). \quad (2.79)$$

Agora os orbitais primitivos incluem estados excitados da equação atômica de Kohn-Sham para um potencial confinado. A eficiência do método, é obtida sistematicamente e controlada por dois parâmetros: raio de corte e número de orbitais utilizados por átomo. A nomenclatura para designar a base utilizada no cálculo, segue o seguinte padrão: $E_q R_c O_a m n O_a m n \dots$, onde E_q representa o elemento químico, R_c representa o raio de corte, O_a representa a função atômica, m o número de orbitais primitivos utilizados e n representa o número de funções atômicas utilizadas. Por exemplo, no presente trabalho vamos utilizar a base Si7.0-s3p3d2f1 para descrever os átomos de Si e Au9.0-s2p2d2f1 para a descrição dos átomos de Au, isso significa que para o Si utilizaremos, raio de corte 7.0 u.a com 3 funções s cada uma com 3 orbitais primitivos, 3 funções p cada uma com 3 orbitais primitivos, 2 funções d cada uma com 2 orbitais primitivos e uma função f com um orbital primitivo. Quando os valores de m e n são iguais, omitimos um deles. Testes realizados na literatura da base utilizada [58] pelo código *Openmx* e apresentados na figura 2.2, mostram que no geral o raio de corte tem influência direta no cálculo da energia total do sistema, enquanto o número de orbitais utilizados influe diretamente no cálculo do parâmetro de rede do sistema.

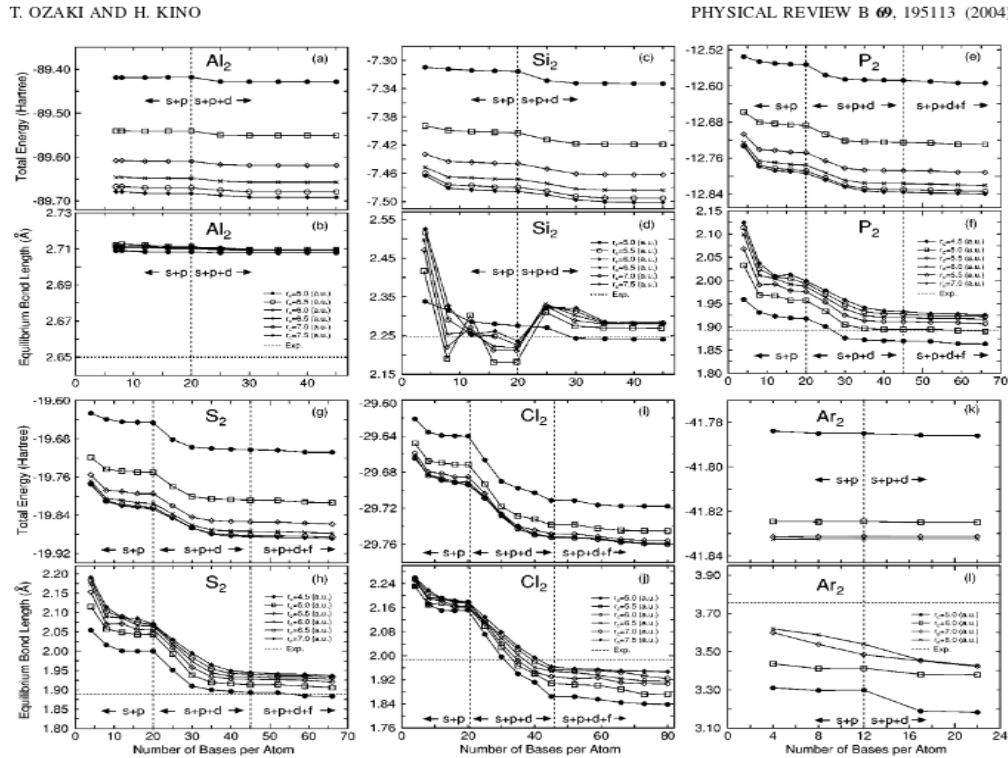


Figura 2.2: Figura retirada da referência [58] trazendo os resultados de testes executados com o código *Openmx* para a escolha da base. Em c) e d) podemos observar os resultados obtidos para dímeros de silício.

No próximo capítulo começaremos a discutir os resultados do presente trabalho.

3 *Siliceno e siliceno com defeito Stone-Wales*

3.1 Introdução

Devido às interessantes propriedades físicas do grafeno [16] muitos cientistas tem se interessado em obter e investigar outras estruturas bidimensionais com rede hexagonal e em monocamadas, como por exemplo o siliceno [18] e o germaneno [59]. O siliceno possui uma estrutura similar a do grafeno, na qual os átomos de C, na rede hexagonal, são substituídos por átomos de Si. Cálculos teóricos recentes mostram que o siliceno possui três configurações possíveis [17]: planar, *high buckled* e *low buckled*. Essa nomenclatura está relacionada à estrutura vista perpendicularmente à folha.

No presente trabalho, vamos tratar apenas da configuração mais estável energeticamente, que é a configuração *low buckled*, como observado por Cahangirov e colaboradores [17] em um trabalho teórico sobre a estabilidade de estruturas semelhantes ao grafeno. Existem evidências experimentais [18] de siliceno com a formação de pedaços epitaxialmente aderidos a substratos de Ag e $ZrBr_2$ nos quais as distâncias de ligação Si-Si observadas estão entre 2,24 e 2,26 Å e o ângulo interno aos hexágonos entre 115,2° e 117,8°. Imagens STM(*Scanning Tunneling Microscopy*) indicam a formação de uma estrutura não-planar para o siliceno sobre a prata [18].

O siliceno na configuração *low buckled* apresenta em sua estrutura de bandas um cone de Dirac similar ao observado na estrutura de bandas do grafeno. Cálculos mostram que a distância entre os átomos de Si nessa configuração está entre 2,25 Å [27] e 2,28 Å [26], a distância entre os átomos de Si na direção perpendicular ao plano está entre 0,49 Å e 0,52 Å e o ângulo interno aos hexágonos em torno de 116,0°. Quanto às propriedades eletrônicas observa-se que o siliceno possui um acoplamento *spin*-órbita intrínseco significativo que produz a abertura de um pequeno *gap* de 1,5 meV.

Um outro sistema que será tratado no presente trabalho é a introdução de defeitos do tipo Stone-Wales em folhas de siliceno. O defeito Stone-Wales, que iremos a partir de agora denotar por SW, é caracterizado pela rotação por um ângulo de 90°, de uma ligação química de um dímero da rede. No caso da rede hexagonal essa rotação deforma a região, dando origem a dois pentágonos e dois heptágonos em torno do dímero rotacionado podendo modificar o comportamento das propriedades eletrônicas e estruturais do sistema. De fato, observa-se que a distância de ligação Si-Si do dímero rotacionado diminui em cerca de 10% [26], enquanto o ângulo interno aos hexágonos(vizinhos aos defeitos) sofre um ligeiro aumento(em torno de 0,012%). A presença desse defeito produz a abertura de um *gap* em torno de 20,0 meV na estrutura eletrônica desse sistema.

3.2 Otimização de parâmetros

Todos os resultados que serão apresentados no presente trabalho foram obtidos via aplicação da Teoria do Funcional da Densidade, dentro da aproximação do gradiente generalizado, implementada no código computacional *Openmx*. Para todos os cálculos realizados utilizamos pseudopotenciais de norma conservada de Troullier-Martins [60], na forma fatorada de Kleinman- Bylander [61]. Para todos os estudos realizados no presente trabalho adotamos os seguintes critérios: para os cálculos envolvendo átomos de Si, utilizamos uma base do tipo Si7.0-s3p3d2f1, e para os cálculos envolvendo átomos de Au, utilizamos uma base do tipo Au9.0-s2p2d2f1, que são bases recomendadas pelos desenvolvedores do código *Openmx* e descrevem bem as propriedades físicas de sistemas que envolvam essas espécies atômicas quando comparados a cálculos com ondas planas. Todos os cálculos de propriedades estruturais foram realizados utilizando uma temperatura eletrônica de 300 K. Deixamos toda a estrutura relaxar completamente utilizando um critério de força pré-estabelecido, que para nossos cálculos foi de 10^{-3} eV/Å. Para os cálculos de propriedades eletrônicas e cálculos envolvendo o acoplamento *spin*-órbita, utilizamos temperatura eletrônica de 0 K mantendo as posições atômicas fixas. Utilizamos uma energia de corte de 300 Ry [31] para a malha da densidade de carga. A tabela 3.1 traz os resultados de um teste de convergência realizado para a escolha da quantidade de pontos K, que iremos utilizar para a integração na zona de Brillouin.

Tabela 3.1: Teste de convergência das propriedades estruturais e eletrônicas de uma célula unitária retangular de siliceno com 4 átomos. $\bar{\theta}_{hex}$, \bar{d}_{hex} , \bar{d}_z , *Gap* e ΔE_T , representam o ângulo interno aos hexágonos, a distância de ligação Si-Si, a distância de ligação Si-Si na direção perpendicular à folha (z), o *gap* de energia entre as bandas de valência e condução e a diferença na energia total do sistema comparada com um Kgrid 40X40X1, respectivamente.

Kgrid	$\bar{\theta}_{hex}(^\circ)$	$\bar{d}_{hex}(\text{\AA})$	$\bar{d}_z(\text{\AA})$	Gap(meV)	Ponto de Dirac (meV)	$\Delta E_T (meV)$
1X1X1	115,0	2,28	0,52	20,0	150,0	18,42
3X3X1	115,0	2,28	0,52	10,0	45,0	6,10
5X5X1	115,0	2,28	0,52	9,0	43,0	5,80
15X15X1	115,0	2,28	0,52	6,0	35,0	1,52
18X18X1	115,0	2,28	0,52	10,0	6,5	0,53
21X21X1	115,0	2,28	0,52	1,0	4,5	0,22
24X24X1	115,0	2,28	0,52	0,8	5,8	0,19
27X27X1	115,0	2,28	0,52	0,4	0,4	0,09
30X30X1	115,0	2,28	0,52	0,1	0,5	0,05
40X40X1	115,0	2,28	0,52	0,0	0,0	0,00
literatura [26, 27]	116,3	2,25-2,28	0,49-0,52	0,0	0,0	—

Podemos notar que as propriedades estruturais do sistema estão convergidas com a utilização de um único ponto K, enquanto as propriedades eletrônicas necessitam de um número de pontos K maior. Observa-se que a partir de um Kgrid de 27X27X1 há uma convergência da ordem de 1,0 meV para o ponto de Dirac e o *gap*. Nota-se que a variação na energia total do sistema é tanto menor quanto maior for o número de pontos K utilizados.

O objetivo deste teste é minimizar o custo computacional dos cálculos e mostrar que a presente metodologia reproduz os resultados reportados na literatura [26, 27].

As figuras 3.1 e 3.2 trazem as geometrias otimizadas e a estrutura eletrônica de uma célula unitária retangular de siliceno com 4 átomos, respectivamente:

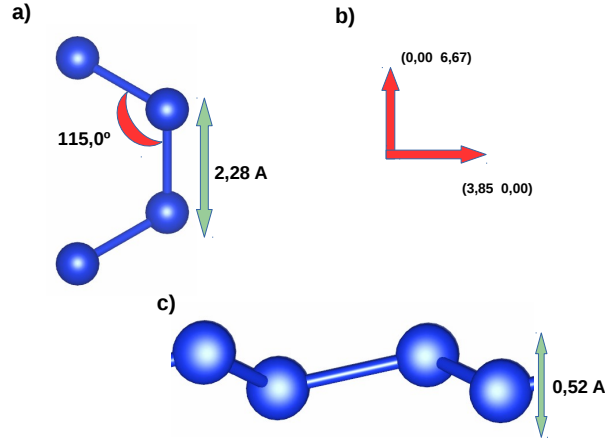


Figura 3.1: Em a) célula unitária retangular de siliceno com 4 átomos, ângulo entre os vetores de rede e distância de ligação entre os átomos de silício no plano do siliceno, em b) vetores de rede da célula unitária retangular de siliceno e em c) visão lateral da célula unitária mostrando a distância de ligação entre os átomos de silício na direção perpendicular ao plano do siliceno.

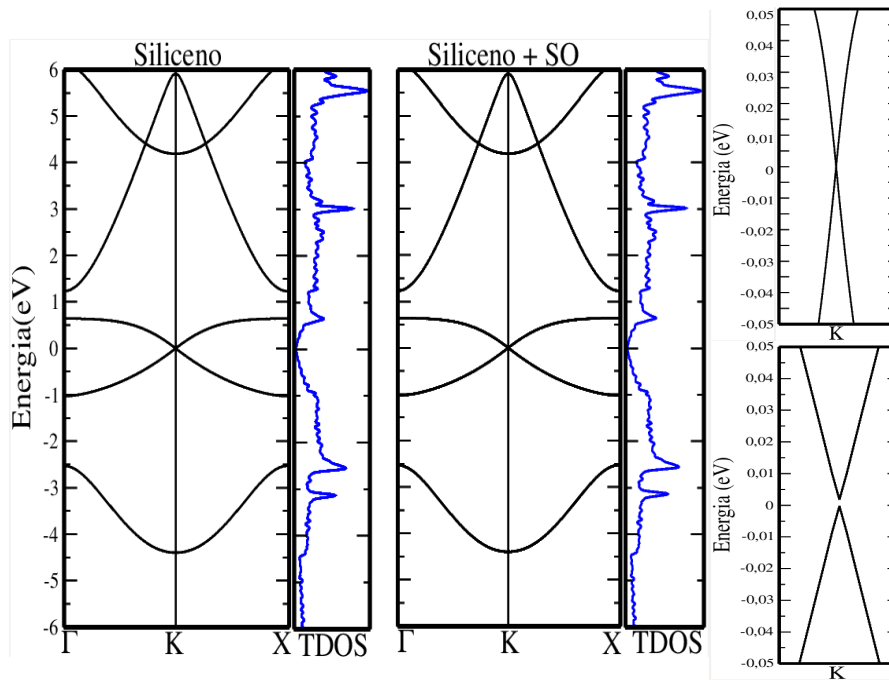


Figura 3.2: Estrutura de bandas e densidade de estados de uma célula unitária de siliceno com 4 átomos sem e com o efeito da interação SO. Ao lado detalhes da região em torno do nível de Fermi mostrando a abertura de um *gap* de energia de 1,5 meV na configuração com SO.

Os resultados apresentados estão em total acordo com os resultados encontrados na literatura [27], nos quais é evidenciada a existência do cone de Dirac no siliceno e a abertura de um pequeno *gap* de energia na presença da interação *spin*-órbita.

Na próxima seção vamos passar a trabalhar com uma supercélula de siliceno com 112 átomos.

3.3 Propriedades estruturais

Nossos cálculos para estudar a adsorção de Au em siliceno foram realizados utilizando uma célula retangular de siliceno 7X4 com 112 átomos de Si e uma distância de vácuo na direção z de 26 Å. Para a otimização estrutural utilizamos um Kgrid de 1X1X1, que apesar de resultar em um único ponto K ainda descreve bem as propriedades estruturais do sistema, como foi comprovado no teste anteriormente realizado para uma célula bem menor. Utilizamos as seguintes dimensões para essa célula: 23,12 Å X 24,48 Å, com distância de ligação Si-Si de 2,28 Å, distância média Si-Si na direção z de 0,52 Å e ângulo interno aos hexágonos de 115,0° obtidos no cálculo da célula com 4 átomos. A figura 3.3 traz uma representação da estrutura otimizada da supercélula de siliceno 7X4 com 112 átomos em visão lateral e frontal juntamente com a célula unitária retangular e os respectivos vetores de rede.

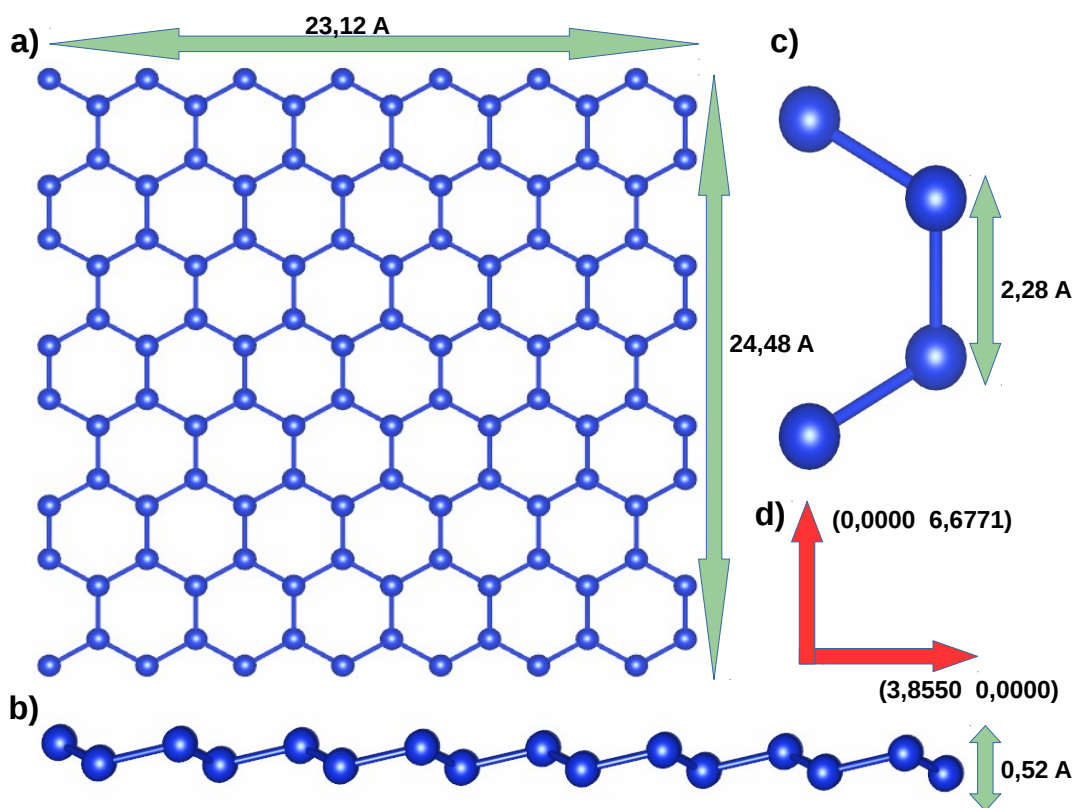


Figura 3.3: Em a) geometria otimizada da célula de siliceno 7X4 com 112 átomos em visão frontal, em b) geometria otimizada da célula de siliceno 7X4 com 112 átomos em visão lateral, em c) célula unitária retangular com 4 átomos e em d) vetores de rede da célula unitária retangular de siliceno.

Os resultados apresentados estão bem próximos dos observados por Sahin [26] e colaboradores. Utilizando uma célula de siliceno com dimensões próximas à que utilizamos, eles obtiveram distância de ligação Si-Si de 2,28 Å e ângulo interno aos hexágonos de 116,3°.

No próximo sistema que vamos analisar, rotacionamos um dímero Si-Si na supercélula de 112 átomos de forma a criar na região da rotação um defeito do tipo SW, no qual observamos a formação de dois pentágonos e dois heptágonos que estarão cercados pelos hexágonos da rede hexagonal usual. Pelas condições de contorno impostas nesse sistema, os defeitos SW estarão separados entre si por uma distância de 15 Å.

A figura 3.4 traz o esquema da estrutura otimizada desse sistema e um esquema mostrando alguns sítios de interesse na região de defeito que serão estudados no próximo capítulo.

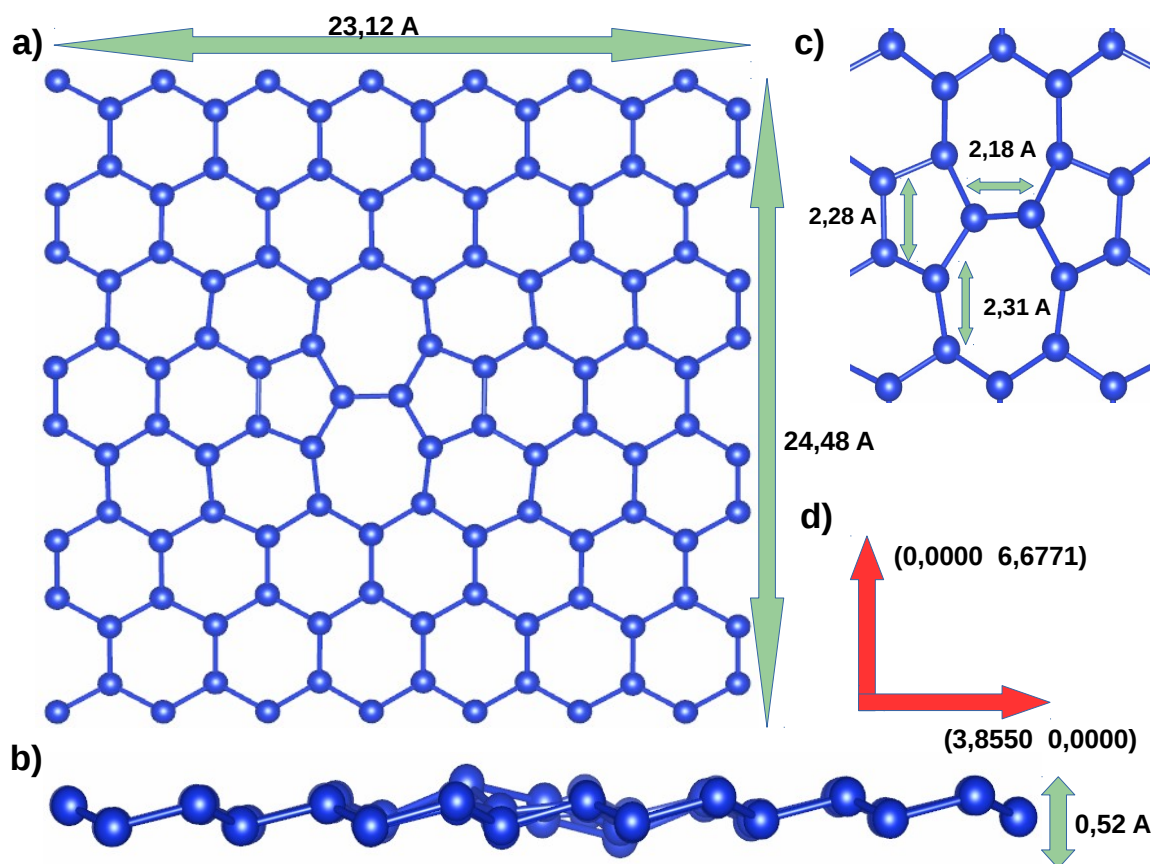


Figura 3.4: Em a) geometria otimizada da célula de siliceno com defeito SW em visão frontal, em b) geometria otimizada da célula de siliceno com defeito SW em visão lateral, em c) detalhes da região de defeito com algumas distâncias médias de ligação e em d) vetores de rede da célula retangular de siliceno.

Nossos resultados apontam para um comprimento de ligação Si-Si no dímero rotacionado de 2,18 Å, resultado este também próximo ao observado por Sahin que foi de 2,19 Å. Na região do defeito eles observaram um comprimento¹ de ligação Si-Si de 2,26 Å para os pentágonos e de 2,31 Å para os heptágonos, com ângulos internos de 120,1° e 117,7°, respectivamente. Nossos cálculos levam a valores médios de ligação Si-Si nos pentágonos e heptágonos de $2,28 \pm 0,02$ Å e $2,31 \pm 0,03$ Å, respectivamente, com ângulos internos de 123,8° e 118,0°, respectivamente.

¹A nomenclatura \pm será utilizada ao longo de todo o texto para indicar a faixa de variação dos valores.

Agora, iremos analisar a estabilidade desses sistemas baseados nas energias de formação dos defeitos SW e nas energias de coesão do sistema. A energia de formação pode ser definida como a diferença de energias entre os sistemas com(E_{sil}^{SW}) e sem defeito(E_{sil}), ou seja, expressa a quantidade de energia demandada para gerar um dado defeito em uma estrutura inicialmente livre de defeitos. Assim quanto menor esta for, menor será a dificuldade de formação do defeito em uma dada estrutura.

Já no que diz respeito à energia de coesão, ela pode ser definida como a razão entre a energia total(E_{tot}) do sistema e o número total de átomos componentes, subtraindo-se deste valor a energia de um átomo isolado(E_{si}). Ela está intimamente ligada à estabilidade energética de uma dada estrutura. Matematicamente podemos escrever:

$$E_{for} = E_{sil}^{SW} - E_{sil}, \quad (3.1)$$

$$E_c = \frac{E_{tot}}{n} - E_{si}. \quad (3.2)$$

As tabelas 3.2 e 3.3 apresentam a comparação de algumas propriedades energéticas para a célula de siliceno e siliceno com defeito SW com 112 átomos para duas bases distintas. O objetivo é justificar a adoção da base sugerida pelos desenvolvedores do *Openmx*.

Tabela 3.2: Energias de formação e coesão para a base s3p3d2f1.

Base s3p3d2f1	$E_{For}(eV)$	$E_c(eV)$
112 Si	-	-3,983
112 Si-SW	2,037	-3,963

Tabela 3.3: Energias de formação e coesão para a base s2p2.

Base s2p2	$E_{For}(eV)$	$E_c(eV)$
112 Si	-	-3,054
112 Si-SW	2,013	-3,023

Cálculos encontrados na literatura para uma célula de tamanho similar à utilizada no presente trabalho mostram que as energias de formação do defeito SW em siliceno assumem valores em torno de 2,090 eV [31] e as energias de coesão desse sistema estão em torno de -3,980 eV [26] para a configuração de siliceno perfeito e -3,960 eV [26] para a configuração de siliceno com defeito SW.

Podemos notar que utilizando uma base [58], que incluía mais orbitais atômicos na descrição do problema há uma concordância dos nossos valores, tanto da energia de coesão do sistema quanto da energia de formação do defeito SW em relação aos da literatura. Portanto, utilizar uma base mais extensa, apesar de tornar o cálculo mais caro, leva a uma melhor descrição das propriedades físicas do sistema. Na próxima seção vamos tratar das propriedades eletrônicas desses sistemas.

3.4 Propriedades eletrônicas

As figuras 3.5 e 3.6 trazem as estruturas de bandas e densidades de estados para as configurações de siliceno e siliceno com defeito SW na presença e na ausência da interação *spin*-órbita.

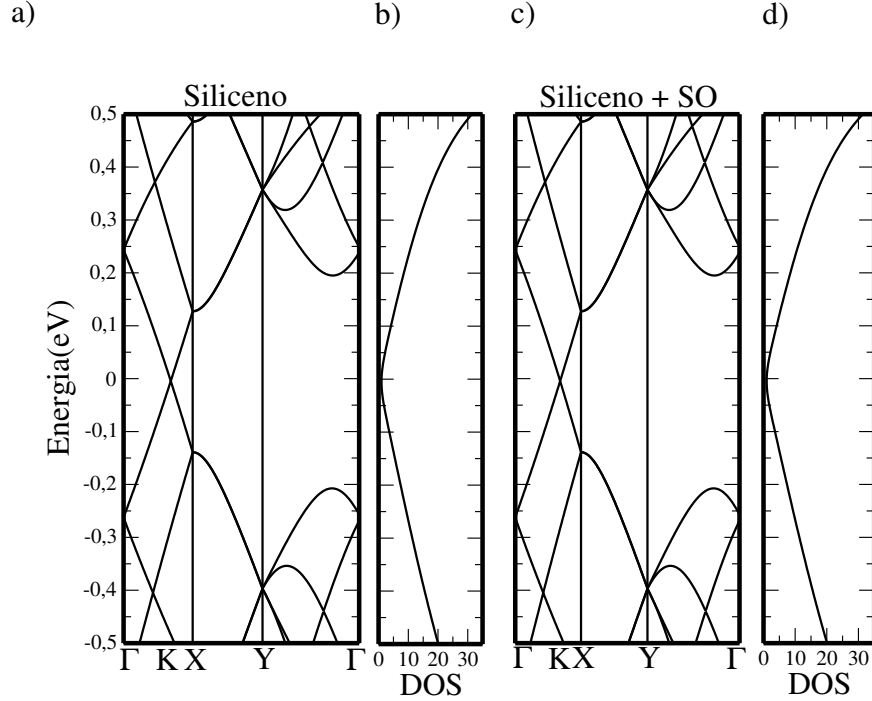


Figura 3.5: Em a) estrutura de bandas e em b) densidade de estados siliceno sem SO, em c) estrutura de bandas e em d) densidade de estados siliceno com SO. Foram utilizados Kgrid de 25X25X1 e temperatura eletrônica de 0 K.

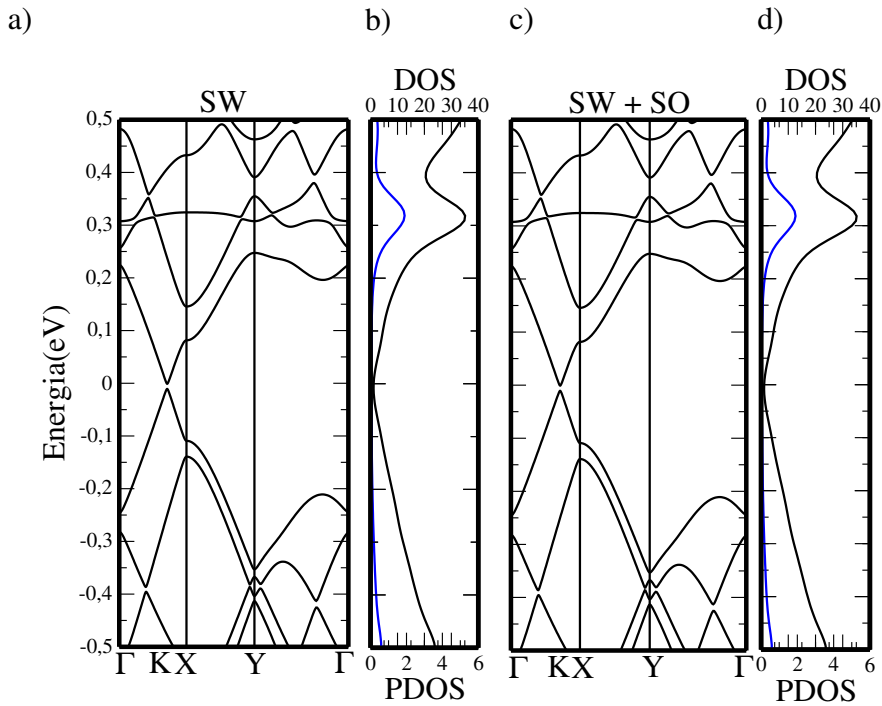


Figura 3.6: Em a) estrutura de bandas e em b) DOS(linha preta) e PDOS(linha azul) do siliceno com defeito SW sem interação SO, em c) estrutura de bandas e em d) DOS e PDOS do siliceno com defeito SW e com interação SO.

No siliceno observamos que ocorre a formação do cone de Dirac em torno do nível de Fermi, com uma dispersão linear onde ocorre o cruzamento das bandas de valência e condução, caracterizando-o como um semiconductor de *gap* zero, assim como o grafeno. Na presença da interação *spin*-órbita ocorre a abertura de um *gap* de energia de 1,5 meV, como é evidenciado em outro trabalho realizado por Sahin e colaboradores. Na configuração com defeito SW(figura 3.6), ocorre a quebra de degenerescência de níveis nas bandas de valência e condução e a abertura de um *gap* em torno de 20,0 meV, que está de acordo com a referência [26]. O *gap* se mantém inalterado na presença da interação *spin*-órbita. No cálculo da densidade de estados, observa-se que o defeito SW introduz um nível pouco disperso na banda de condução, devido aos átomos de Si do dímero SW, como pode ser visto na densidade de estados projetada(linha azul) nas figuras 3.6) b e d).

A figura 3.7 traz a representação da densidade total de cargas para as configurações de siliceno e siliceno com defeito SW. Na configuração sem defeito observamos que as cargas do sistema se encontram distribuídas de forma mais uniforme, como podemos notar na figura 3.7 a), com a densidade de linhas de carga(isolinhas) se mantendo praticamente fixa por unidade de área. Pode-se visualizar também, que na região do defeito SW temos uma reorganização das cargas eletrônicas do sistema que passam a se concentrar em torno do dímero rotacionado, onde a densidade de linhas de carga passa a ser maior por unidade de área(figura 3.7 b)).

a) Siliceno

b) SW

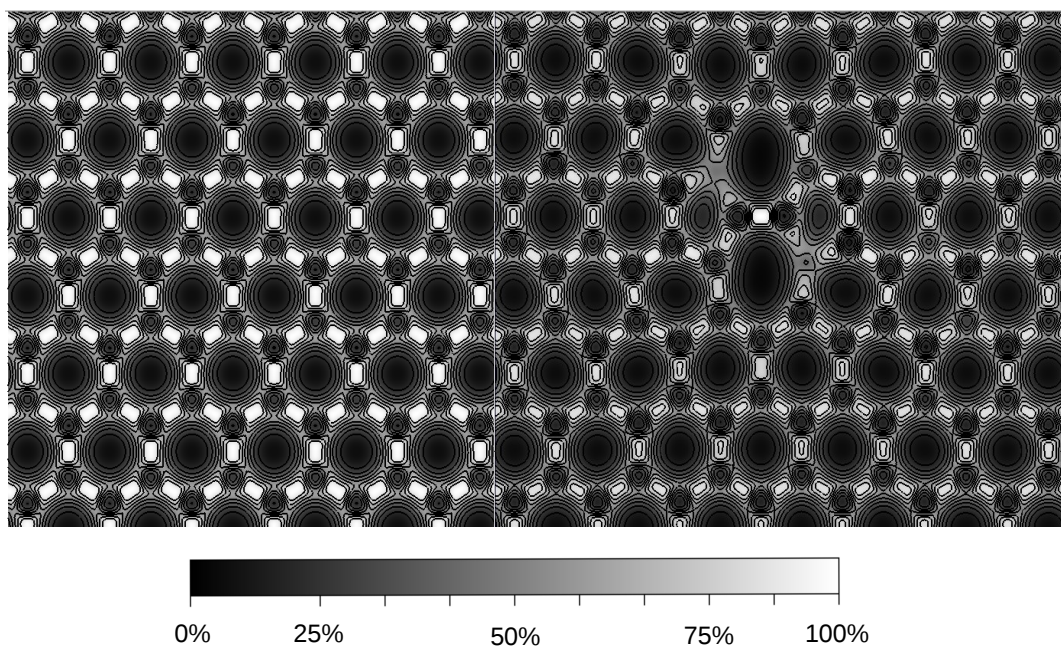


Figura 3.7: Em a) densidade total de carga do siliceno pristino e em b) do siliceno com defeito SW.

No próximo capítulo vamos discutir a adsorção de Au em siliceno e siliceno com defeito SW.

4 *Adsorção de Au em siliceno e siliceno com defeito Stone-Wales*

4.1 Introdução

A adsorção é um processo de adesão de átomos e/ou moléculas à superfície de sólidos. É comum encontrar na literatura trabalhos que estudam o efeito da adsorção de moléculas inorgânicas, metais alcalinos, terras-raras, metais de transição [27, 34], entre outros em superfícies, tendo como objetivo investigar as mudanças nas propriedades físicas desses sistemas. Normalmente as distâncias típicas do átomo adsorvido à superfície são de algumas unidades [28] de Å. De forma geral, os processos de adsorção geram menor tensão mecânica nos materiais e não tendem a formar defeitos substitucionais [29]. No presente capítulo, vamos investigar a adsorção de átomos de Au em siliceno e siliceno com defeito SW. Adotamos uma distância inicial de adsorção de 3,0 Å entre o átomo de Au e a superfície de siliceno para todas as configurações estudadas. Para as adsorções em siliceno, escolhemos três sítios não equivalentes para análise, e no caso das adsorções em siliceno com defeito SW escolhemos nove sítios para a análise. Estes sítios estão apresentados na figura 4.1.

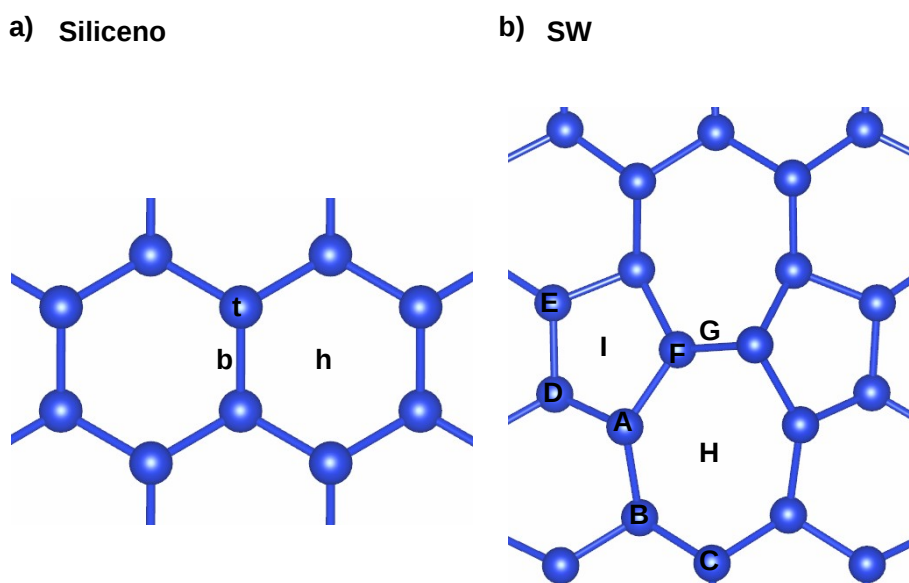


Figura 4.1: Em a) sítios de adsorção em siliceno, em b) sítios de adsorção em siliceno com defeito SW.

4.2 Adsorção de Au em siliceno

4.2.1 Estabilidade energética

No caso das configurações sem átomos adsorventes, a estabilidade energética podia ser analisada com base nas energias de formação dos defeitos e aqui não faremos muito diferente. Na análise energética, vamos tomar mão de uma grandeza que quantifique o quanto é favorável ou desfavorável a adsorção de um átomo em um dado sítio da rede, que vamos denotar energia de adsorção(E_{ads})¹.

$$E_{ads} = E_M + E_{Sil} - E_{M-Sil}, \quad (4.1)$$

onde E_M é a energia do adsorvente isolado, E_{Sil} é a energia da supercélula de siliceno(ou siliceno com defeito SW) e E_{M-Sil} é a energia total da supercélula de siliceno(ou siliceno com defeito SW) contendo o átomo adsorvente. Todas as configurações foram totalmente relaxadas. Do modo como a definimos, a energia de adsorção será positiva quando o sistema siliceno + Au for mais estável em relação aos sistemas Au e siliceno infinitamente isolados. Na tabela 4.1 apresentamos as energias de adsorção de Au em siliceno para as configurações t, b e h:

Tabela 4.1: Energia de adsorção, em eV, de Au em siliceno para as configurações t, b e h.

	$E_{ads}(eV)$
t	2,032
b	2,017
h	2,499

A configuração mais favorável energeticamente para a adsorção de Au em siliceno é a adsorção do Au em um sítio centrado em um hexágono da rede(tipo h). Apesar do siliceno ser uma estrutura do tipo grafeno, notamos que a adsorção de Au em sua superfície é diferente [33] quando comparada com dados da literatura para o grafeno. No grafeno perfeito, o átomo de Au prefere ficar sobre um átomo de C(sítio t) com distância média de ligação Au-C no grafeno de 2,55 Å [34], enquanto no siliceno, o sítio t é o menos favorável energeticamente à presença dele com distância de ligação Si-Si de 2,32 Å . Nota-se também que o Au não permanece no sítio b e migra para o topo do átomo de Si.

4.2.2 Propriedades estruturais

Nas configurações t e b observa-se que a distância de ligação Au-Si é igual a 2,32 Å , e que essas configurações de adsorção são praticamente equivalentes, visto que após a otimização das posições atômicas o Au tende a ficar sobre um átomo de Si. Na configuração h, observam-se que as distâncias de ligação Au-Si variam entre 2,56 e 3,00 Å . No que diz respeito às distâncias de ligação Si-Si,

¹Ao longo de todo o texto a energia de adsorção é dada pela equação 4.1

obtivemos distância de ligação de 2,28 Å . As distâncias médias² de ligação entre os átomos de Si na direção z, que vamos denotar por \bar{d}_z , não se alteraram em relação às configurações de siliceno e siliceno com defeito SW prístinos, permanecendo em 0,52 Å . A figura 4.2 e a tabela 4.2 trazem as representações das estruturas otimizadas das configurações de adsorção t, b e h e algumas propriedades estruturais, respectivamente:

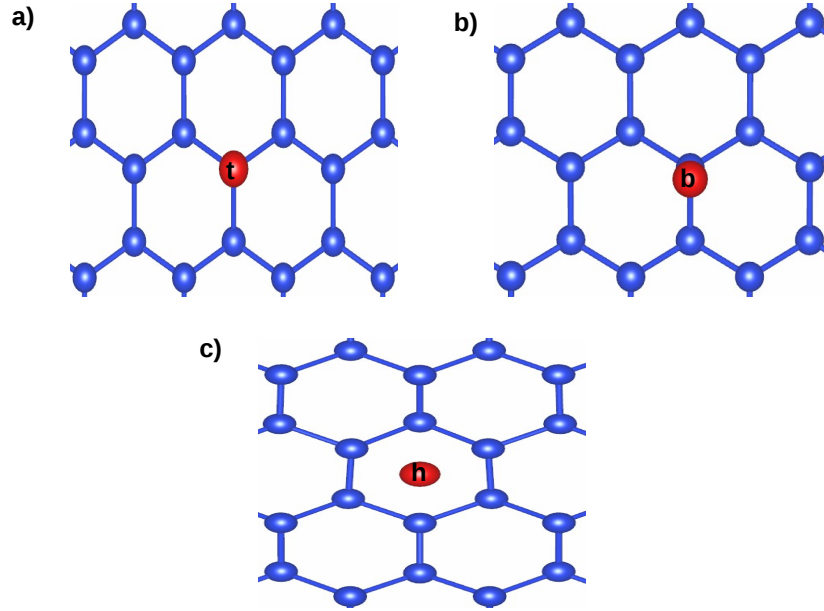


Figura 4.2: Em a) detalhes da geometria otimizada da configuração de adsorção t, em b) detalhes da geometria otimizada da configuração de adsorção b e em c) detalhes da geometria otimizada da configuração de adsorção h.

Tabela 4.2: Propriedades estruturais das configurações t, b e h em siliceno. \bar{d}_{hex} , $\bar{\theta}_{hex}$, \bar{d}_z e \bar{d}_{Au-Si} representam a distância média de ligação Si-Si nos hexágonos, o ângulo interno ao hexágono onde o Au foi adsorvido, a distância média na direção z entre os átomos de Si e a distância média de ligação Au-Si respectivamente.

	$\bar{d}_{hex}(\text{\AA})$	$\bar{\theta}_{hex}(^\circ)$	$\bar{d}_z(\text{\AA})$	$\bar{d}_{Au-Si}(\text{\AA})$
t	2,28	110,7	0,52	2,32
b	2,28	111,2	0,52	2,32
h	2,28	109,7	0,52	2,56-3,00

4.2.3 Propriedades eletrônicas

As figuras 4.3 e 4.4 trazem as estruturas de bandas e densidades de estados eletrônicos das configurações de adsorção t e h, respectivamente. Foram utilizados um Kgrid 25X25X1 e uma temperatura eletrônica 0 K. Em t observamos um pico na densidade de estados projetada sobre o átomo de Au no nível de Fermi. Em t ocorre a destruição do cone de Dirac. Na configuração h, observa-se um deslocamento para baixo do ponto de Dirac com a abertura de um minigap, mantendo-se a estrutura do cone de Dirac em -0,15 eV.

²Todas as vezes que nos referirmos a médias estaremos nos referindo ao entorno da região de adsorção

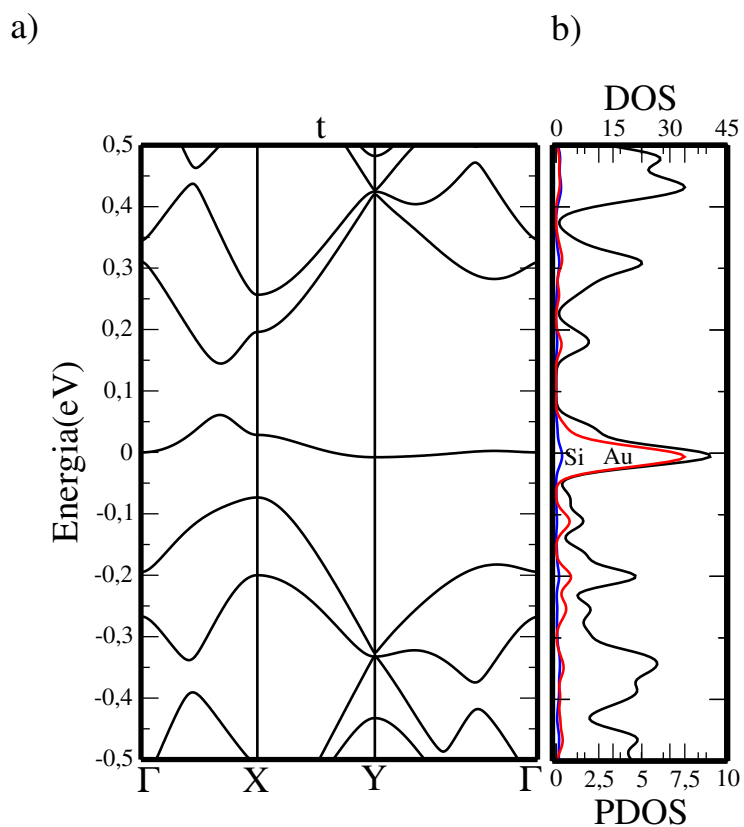


Figura 4.3: Em a) estrutura de bandas da configuração de adsorção t. Em b) densidade total de estados(linha preta) e densidade de estados projetada sobre os átomos de Au(linha vermelha) e de Si(linha azul).

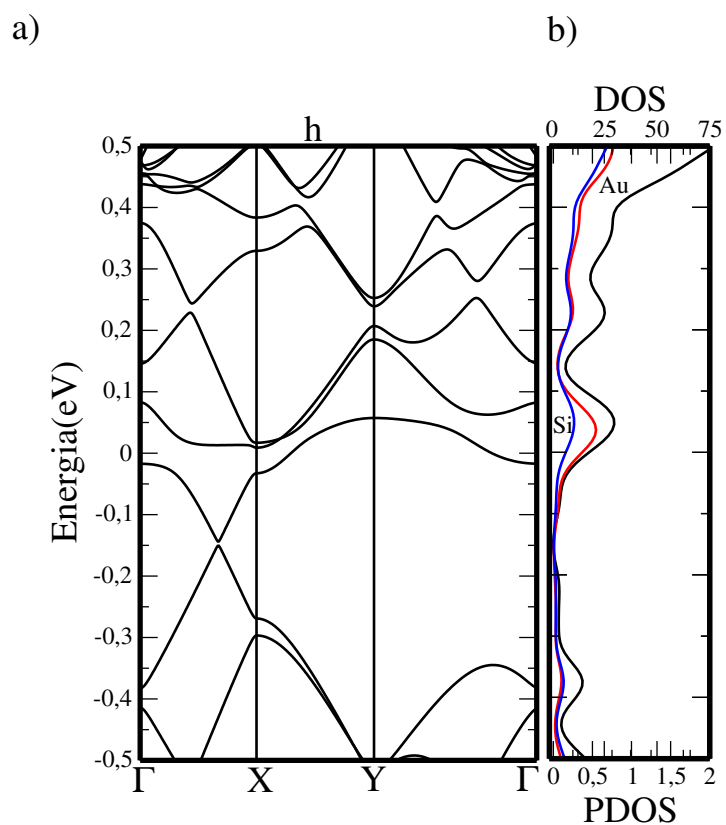


Figura 4.4: Em a) estrutura de bandas da configuração de adsorção h. Em b) densidade total de estados(linha preta) e densidade de estados projetada sobre os átomos de Au(linha vermelha) e de Si(linha azul).

4.3 Adsorção de Au em siliceno-SW

4.3.1 Estabilidade energética

A tabela 4.3 mostra as energias de adsorção do Au em siliceno com defeito SW para as nove configurações propostas e mostradas na figura 4.1 b).

Tabela 4.3: Energia de adsorção, em eV, de Au em siliceno para as configurações A, B, C, D, E, F, G, H e I.

	$E_{ads}(eV)$
A	2,485
B	3,330
C	2,154
D	2,930
E	2,073
F	2,528
G	2,452
H	3,338
I	2,487

Observa-se que para as configurações C e E, onde o Au foi adsorvido nos sítios sobre os átomos de Si e ali permaneceram após o relaxamento do sistema, são os menos favoráveis à adsorção. Logo em seguida aparecem os sítios G e A, que após o relaxamento do sistema se acomodaram em sítios sobre as ligações Si-Si. O sítio I, inicialmente centrado em um pentágono do defeito SW, permaneceu ali após o relaxamento do sistema. A configuração F torna-se energeticamente mais estável que as configurações A, C, E, G e I, pois o Au se desloca para a região do heptágono. A adsorção no sítio D, inicialmente era uma adsorção em um sítio do tipo t mas com o relaxamento do sistema o sítio D passou a ser um sítio centrado em um hexágono da rede. Por fim, os sítios B e H são os mais favoráveis à adsorção de Au em siliceno com defeito SW. Suas energias de adsorção são muito próximas e estas configurações são praticamente a mesma.

4.3.2 Propriedades estruturais

Nas configurações A e C, as estruturas otimizadas apresentaram distâncias de ligação Au-Si de 2,46 Å e 2,31 Å, respectivamente. Na configuração B, a distância de ligação Au-Si variou entre 2,45 e 4,09 Å. No que diz respeito à distância de ligação Si-Si no dímero rotacionado, na configuração A ela aumenta para 2,23 Å; na configuração B para 2,28 Å e na configuração C permanece em 2,18 Å. A figura 4.5 apresenta as estruturas relaxadas da adsorção de Au em siliceno com defeito SW nas configurações A, B e C. Podemos observar que somente na configuração C o átomo de Au permaneceu no sítio em que inicialmente foi adsorvido. Na configuração A, o átomo de Au tendeu a se acomodar em um sítio sobre uma ligação Si-Si e na configuração B, ele passou a ocupar um sítio centrado em um heptágono do defeito SW.

Tabela 4.4: Propriedades estruturais das configurações A, B e C em siliceno com defeito SW. \bar{d}_{pen} , \bar{d}_{hex} , \bar{d}_{hep} , $\bar{\theta}_{pen}$, $\bar{\theta}_{hex}$, $\bar{\theta}_{hep}$, \bar{d}_z e \bar{d}_{Au-Si} representam a distância média de ligação Si-Si nos pentágonos, hexágonos e heptágonos, o ângulo interno aos pentágonos, hexágonos e heptágonos, a distância média na direção z entre os átomos de Si e a distância média de ligação Au-Si, respectivamente.

	$\bar{d}_{pen}(\text{\AA})$	$\bar{d}_{hex}(\text{\AA})$	$\bar{d}_{hep}(\text{\AA})$	$\bar{\theta}_{pen}(^\circ)$	$\bar{\theta}_{hex}(^\circ)$	$\bar{\theta}_{hep}(^\circ)$	$\bar{d}_z(\text{\AA})$	$\bar{d}_{Au-Si}(\text{\AA})$
SW	$2,28 \pm 0,02$	$2,26 \pm 0,02$	$2,30 \pm 0,02$	123,8	116,0	118,0	$0,52 \pm 0,00$	-
A	$2,30 \pm 0,02$	$2,26 \pm 0,02$	$2,30 \pm 0,02$	117,0	117,4	117,6	$0,52 \pm 0,00$	2,46
B	$2,32 \pm 0,02$	$2,27 \pm 0,01$	$2,32 \pm 0,02$	103,0	113,0	124,4	$0,52 \pm 0,03$	2,56-3,00
C	$2,28 \pm 0,02$	$2,28 \pm 0,02$	$2,30 \pm 0,02$	123,7	114,8	119,8	$0,52 \pm 0,00$	2,31

A tabela 4.4 apresenta outras propriedades estruturais dessas configurações de adsorção.

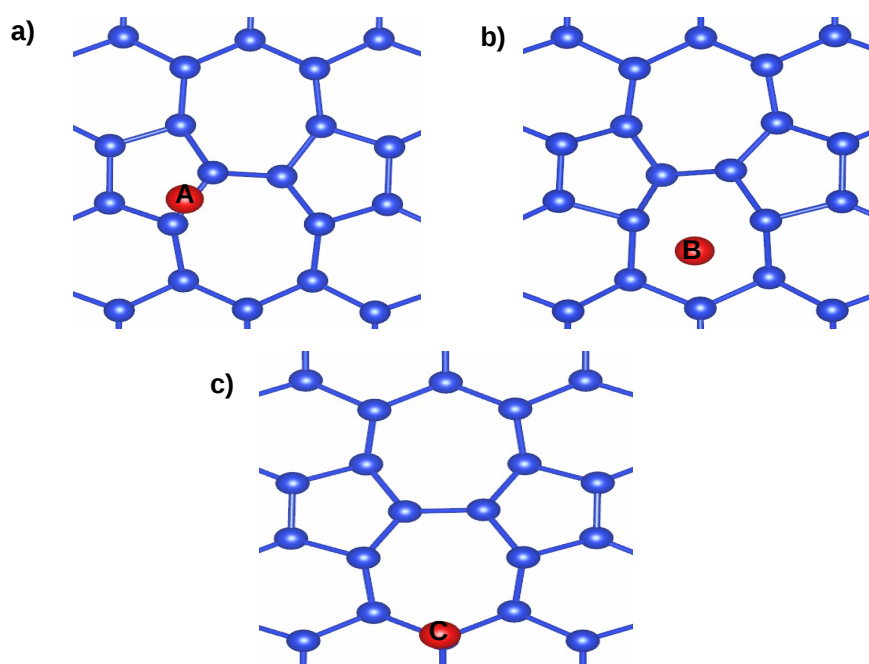


Figura 4.5: Em a) detalhes da geometria otimizada da configuração de adsorção A, em b) detalhes da geometria otimizada da configuração de adsorção B e em c) detalhes da geometria otimizada da configuração de adsorção C.

Nas configurações E e F as distâncias de ligação Au-Si ficaram dadas, respectivamente, por 2,32 Å e 2,54 Å. Na configuração D, as distâncias de ligação Au-Si variaram entre 2,45 e 3,40 Å. No que diz respeito às distâncias de ligação Si-Si no dímero SW, em todas as três configurações observamos um aumento no comprimento dessa ligação; na configuração D ela sofre um aumento para 2,23 Å; na configuração E um aumento para 2,20 Å e na configuração F para 2,26 Å. A figura 4.6 apresenta as posições atômicas relaxadas dessas três configurações de adsorção de Au em siliceno com defeito SW. Podemos observar que, somente na configuração D, o átomo de Au não permaneceu no sítio em que inicialmente foi adsorvido, tendo ao final do processo de relaxamento atômico assumido uma posição em um sítio centrado em um hexágono da rede. A tabela 4.5 apresenta outras propriedades estruturais dessas configurações de adsorção.

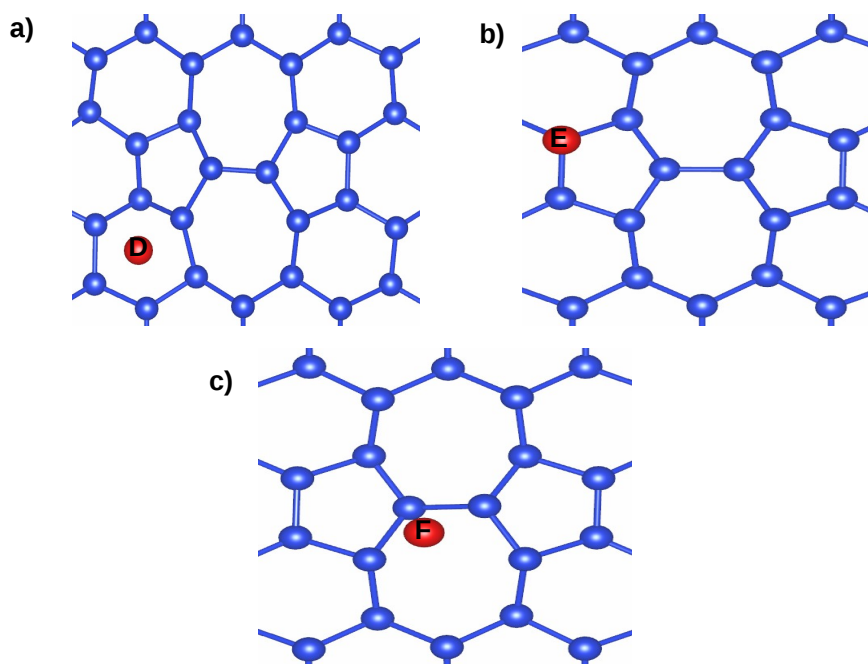


Figura 4.6: Em a) detalhes da geometria otimizada da configuração de adsorção D, em b) detalhes da geometria otimizada da configuração de adsorção E e em c) detalhes da geometria otimizada da configuração de adsorção F.

Tabela 4.5: Propriedades estruturais das configurações D, E e F em siliceno com defeito SW. \bar{d}_{pen} , \bar{d}_{hex} , \bar{d}_{hep} , $\bar{\theta}_{pen}$, $\bar{\theta}_{hex}$, $\bar{\theta}_{hep}$, \bar{d}_z e \bar{d}_{Au-Si} representam a distância média de ligação Si-Si nos pentágonos, hexágonos e heptágonos, o ângulo interno aos pentágonos, hexágonos e heptágonos, a distância média na direção z entre os átomos de Si e a distância média de ligação Au-Si, respectivamente.

	$\bar{d}_{pen}(\text{\AA})$	$\bar{d}_{hex}(\text{\AA})$	$\bar{d}_{hep}(\text{\AA})$	$\bar{\theta}_{pen}(^\circ)$	$\bar{\theta}_{hex}(^\circ)$	$\bar{\theta}_{hep}(^\circ)$	$\bar{d}_z(\text{\AA})$	$\bar{d}_{Au-Si}(\text{\AA})$
SW	$2,28 \pm 0,02$	$2,26 \pm 0,02$	$2,30 \pm 0,02$	123,8	116,0	118,0	$0,52 \pm 0,00$	-
D	$2,32 \pm 0,02$	$2,29 \pm 0,01$	$2,30 \pm 0,02$	112,6	118,5	117,2	$0,52 \pm 0,03$	2,45-3,40
E	$2,30 \pm 0,02$	$2,27 \pm 0,01$	$2,30 \pm 0,02$	124,6	115,1	121,2	$0,52 \pm 0,00$	2,32
F	$2,30 \pm 0,02$	$2,26 \pm 0,02$	$2,31 \pm 0,03$	123,7	114,7	120,4	$0,52 \pm 0,01$	2,54

Na configuração G a distância de ligação Au-Si é de $2,48 \text{ \AA}$, na configuração H a distância de ligação Au-Si variou entre $2,45$ e $4,10 \text{ \AA}$ e na configuração I entre $2,50$ e $3,41 \text{ \AA}$. A distância de ligação Si-Si no dímero do defeito SW na configuração G é de $2,27 \text{ \AA}$, na configuração H de $2,28 \text{ \AA}$ e de $2,20 \text{ \AA}$ na configuração I. A figura 4.7 apresenta as posições atômicas relaxadas dessas configurações de adsorção. Podemos observar que em todas elas, os átomos de Au se acomodaram nos sítios em que inicialmente foram adsorvidos. É interessante notar que nas configurações B e H, temos o reestabelecimento do comprimento de ligação no dímero SW de $2,18$ para $2,28 \text{ \AA}$, enquanto na configuração I, observa-se a menor variação desse comprimento de ligação. As configurações B e H, também são as únicas que apresentam aumento simultâneo dos comprimentos médios de ligação Si-Si nos pentágonos, hexágonos e heptágonos. A tabela 4.6 apresenta outras propriedades estruturais dessas três configurações de adsorção de Au em siliceno com defeito SW.

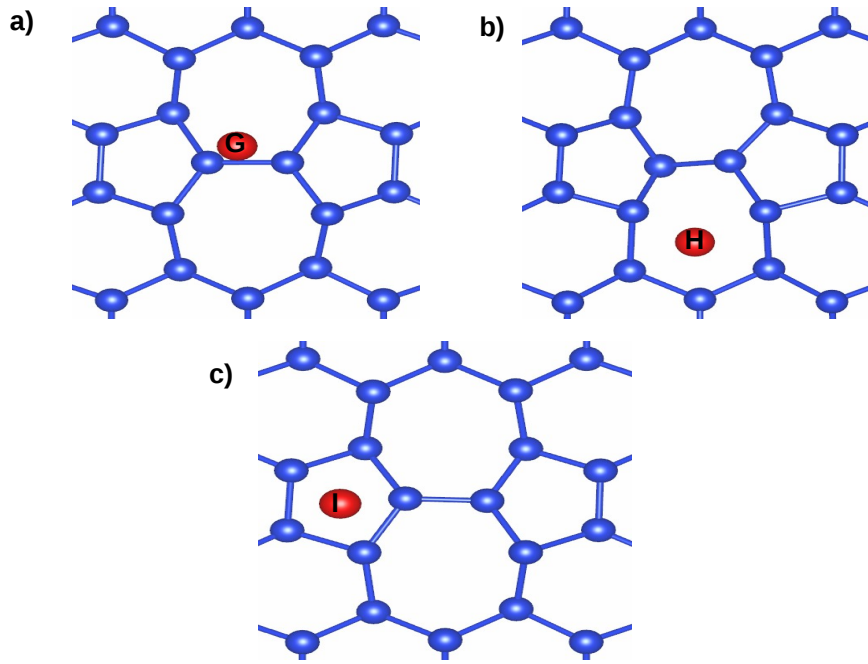


Figura 4.7: Em a) detalhes da geometria otimizada da configuração de adsorção G, em b) detalhes da geometria otimizada da configuração de adsorção H e em c) detalhes da geometria otimizada da configuração de adsorção I.

Tabela 4.6: Propriedades estruturais das configurações D, E e F em siliceno com defeito SW. \bar{d}_{pen} , \bar{d}_{hex} , \bar{d}_{hep} , $\bar{\theta}_{pen}$, $\bar{\theta}_{hex}$, $\bar{\theta}_{hep}$, \bar{d}_z e \bar{d}_{Au-Si} representam a distância média de ligação Si-Si nos pentágonos, hexágonos e heptágonos, o ângulo interno aos pentágonos, hexágonos e heptágonos, a distância média na direção z entre os átomos de Si e a distância média de ligação Au-Si, respectivamente.

	$\bar{d}_{pen}(\text{\AA})$	$\bar{d}_{hex}(\text{\AA})$	$\bar{d}_{hep}(\text{\AA})$	$\bar{\theta}_{pen}(^{\circ})$	$\bar{\theta}_{hex}(^{\circ})$	$\bar{\theta}_{hep}(^{\circ})$	$\bar{d}_z(\text{\AA})$	$\bar{d}_{Au-Si}(\text{\AA})$
SW	$2,28 \pm 0,02$	$2,26 \pm 0,02$	$2,30 \pm 0,02$	123,8	116,0	118,0	$0,52 \pm 0,00$	-
G	$2,30 \pm 0,02$	$2,27 \pm 0,01$	$2,33 \pm 0,01$	125,6	114,6	118,0	$0,52 \pm 0,01$	2,48
H	$2,33 \pm 0,01$	$2,28 \pm 0,02$	$2,32 \pm 0,02$	102,7	112,8	124,4	$0,52 \pm 0,03$	2,45-4,10
I	$2,32 \pm 0,02$	$2,27 \pm 0,01$	$2,30 \pm 0,02$	120,1	115,0	119,0	$0,52 \pm 0,02$	2,50-3,41

4.3.3 Propriedades eletrônicas

As figuras 4.10 à 4.17 trazem as estruturas de bandas e densidades de estados para as configurações de adsorção de Au em siliceno com defeito SW. Foram utilizados um Kgrid 25X25X1, uma distância de vácuo de 26 Å e uma temperatura eletrônica de 0 K.

Em todas as configurações, há um pico na densidade de estados projetada sobre os átomos de Au próxima ao nível de Fermi do sistema. As configurações B e H são equivalentes e nelas além da contribuição majoritária do átomo de Au próximo ao nível de Fermi, também observamos uma grande contribuição devida ao átomo de Au na banda de condução em torno de 0,4 eV, assim como também ocorre na configuração F. Em linhas gerais há uma destruição da estrutura do cone de Dirac, de tal forma que a introdução do átomo de Au causa a repulsão das bandas que davam origem à estrutura do cone de Dirac. Em F e G, observamos que a estrutura do cone de Dirac é deslocada de -0,15 eV em relação ao nível de Fermi.

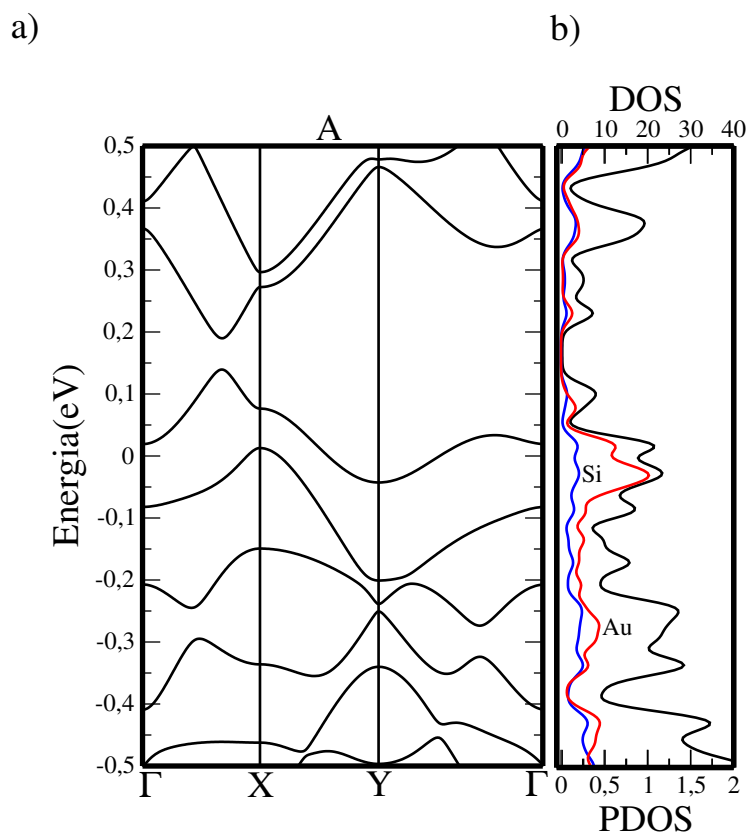


Figura 4.8: Em a) estrutura de bandas da configuração de adsorção A. Em b) densidade total de estados(linha preta) e densidade de estados projetada sobre os átomos de Au(linha vermelha) e de Si(linha azul).

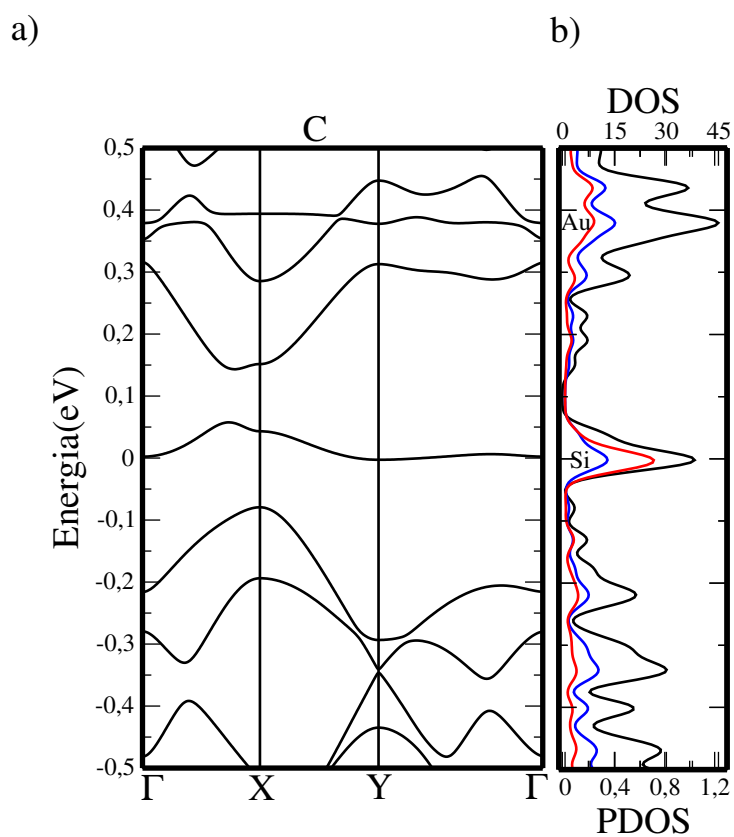


Figura 4.9: Em a) estrutura de bandas da configuração de adsorção C. Em b) densidade total de estados(linha preta) e densidade de estados projetada sobre os átomos de Au(linha vermelha) e de Si(linha azul).

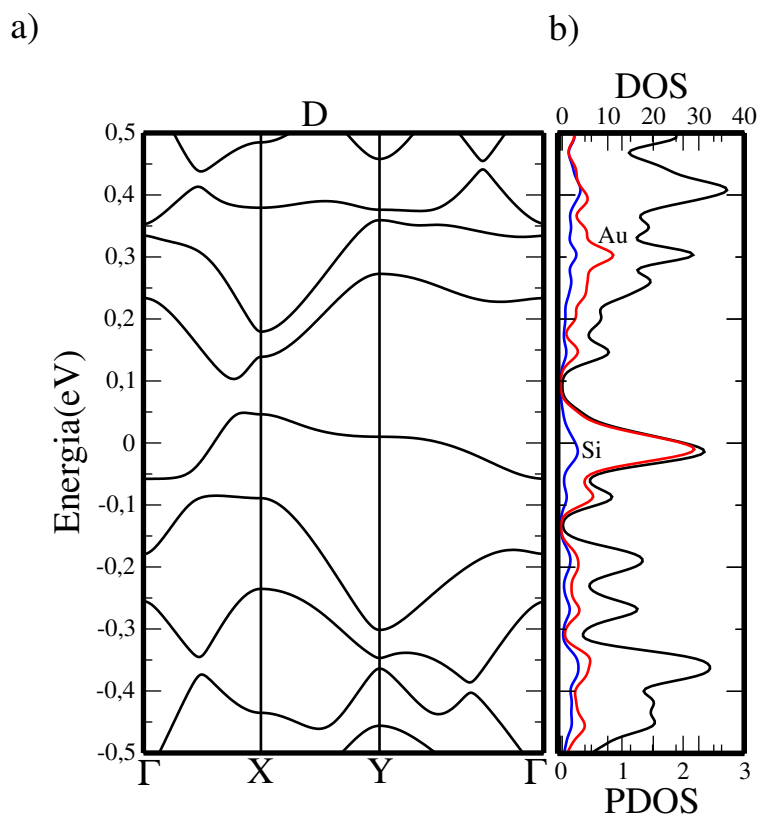


Figura 4.10: Em a) estrutura de bandas da configuração de adsorção D. Em b) densidade total de estados(linha preta) e densidade de estados projetada sobre os átomos de Au(linha vermelha) e de Si(linha azul).

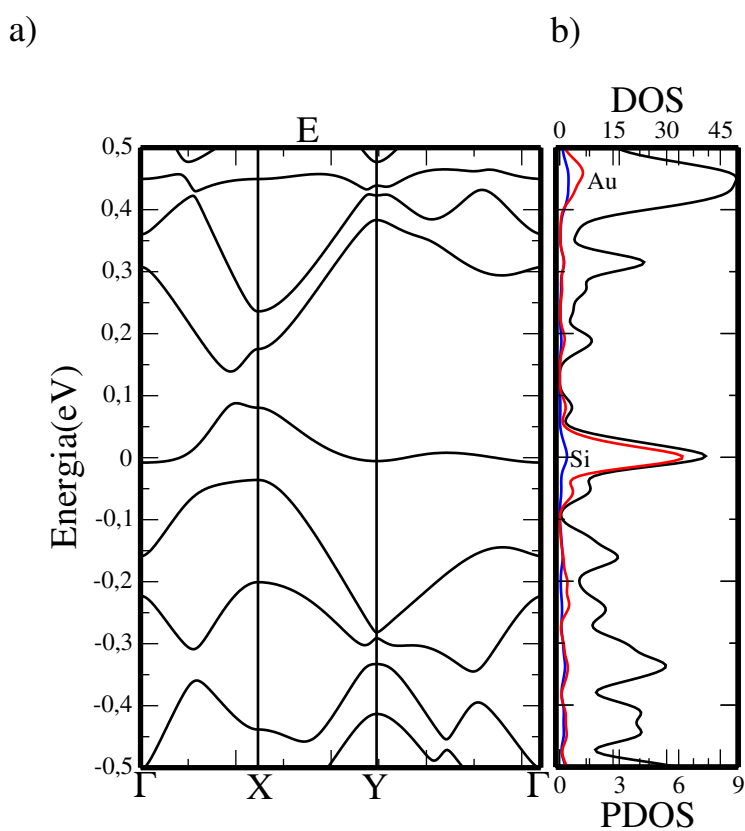


Figura 4.11: Em a) estrutura de bandas da configuração de adsorção E. Em b) densidade total de estados(linha preta) e densidade de estados projetada sobre os átomos de Au(linha vermelha) e de Si(linha azul).

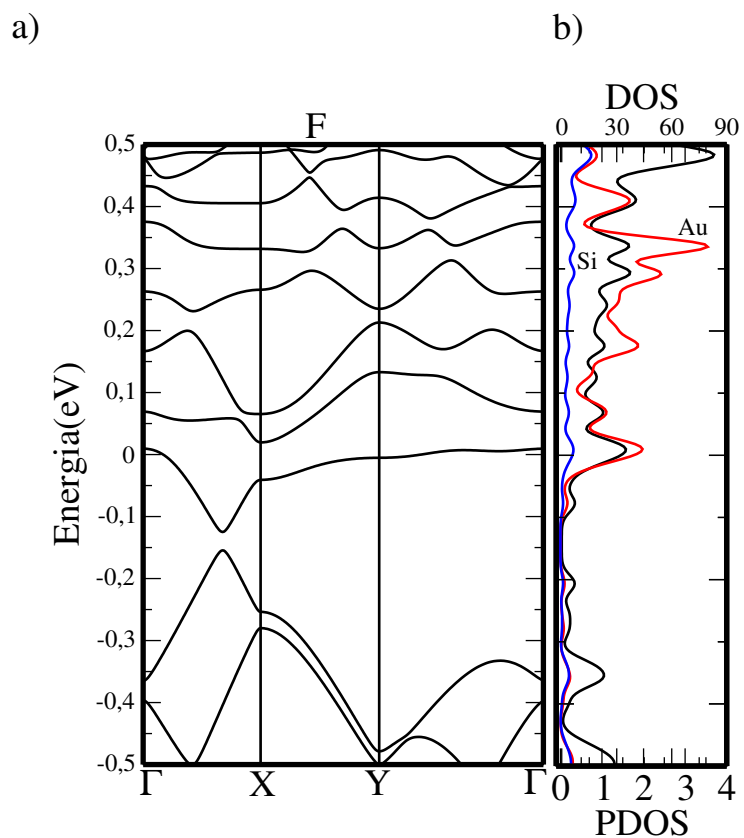


Figura 4.12: Em a) estrutura de bandas da configuração de adsorção F. Em b) densidade total de estados(linha preta) e densidade de estados projetada sobre os átomos de Au(linha vermelha) e de Si(linha azul).

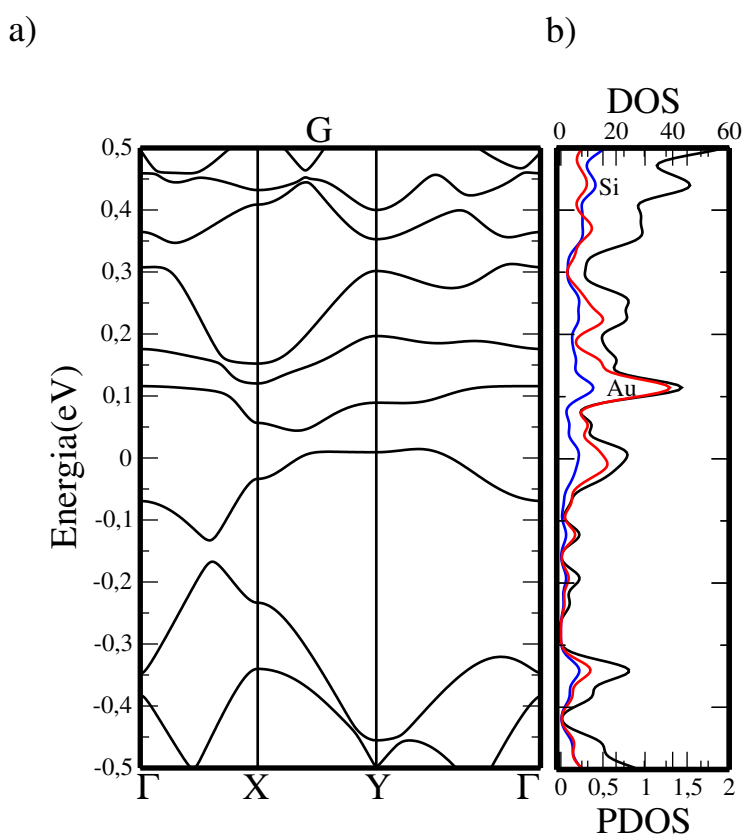


Figura 4.13: Em a) estrutura de bandas da configuração de adsorção G. Em b) densidade total de estados(linha preta) e densidade de estados projetada sobre os átomos de Au(linha vermelha) e de Si(linha azul).

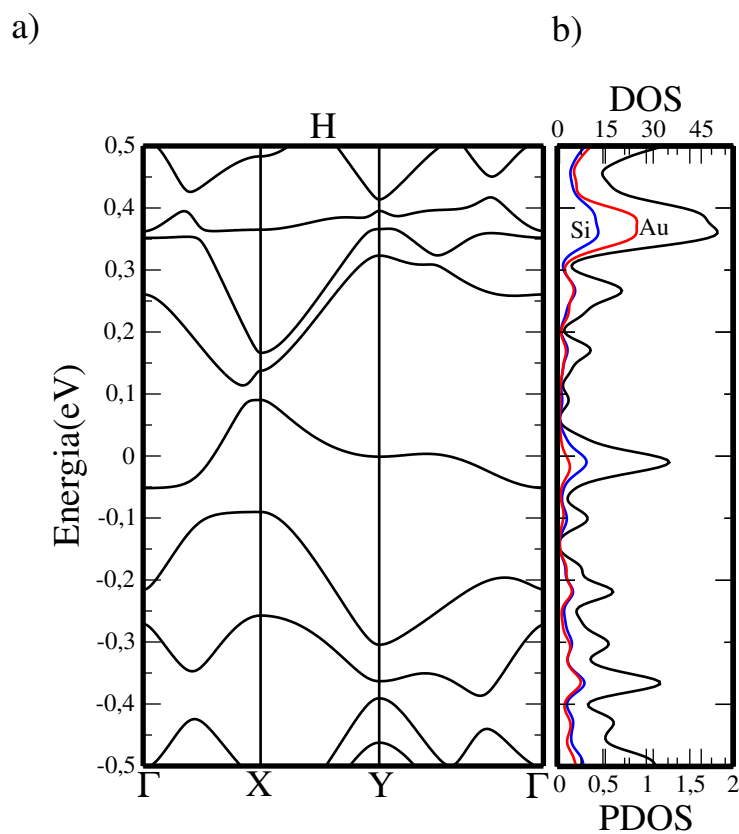


Figura 4.14: Em a) estrutura de bandas da configuração de adsorção H. Em b) densidade total de estados(linha preta) e densidade de estados projetada sobre os átomos de Au(linha vermelha) e de Si(linha azul).

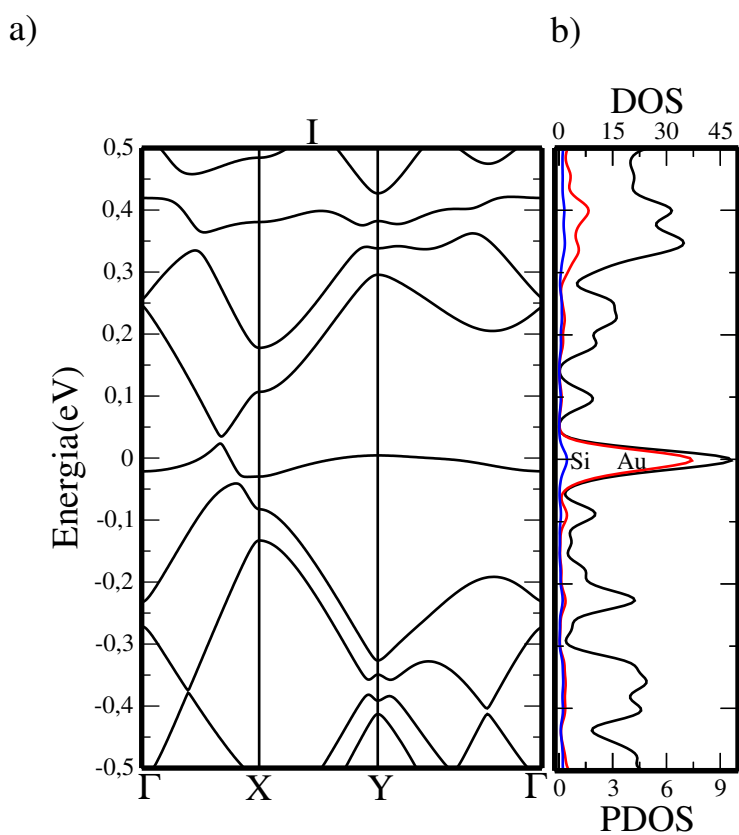


Figura 4.15: Em a) estrutura de bandas da configuração de adsorção I. Em b) densidade total de estados(linha preta) e densidade de estados projetada sobre os átomos de Au(linha vermelha) e de Si(linha azul).

A figura 4.16 traz o efeito gerado pela interação *spin*-órbita nas propriedades eletrônicas das configurações mais estáveis de adsorção de Au em siliceno e siliceno com defeito SW, respectivamente.

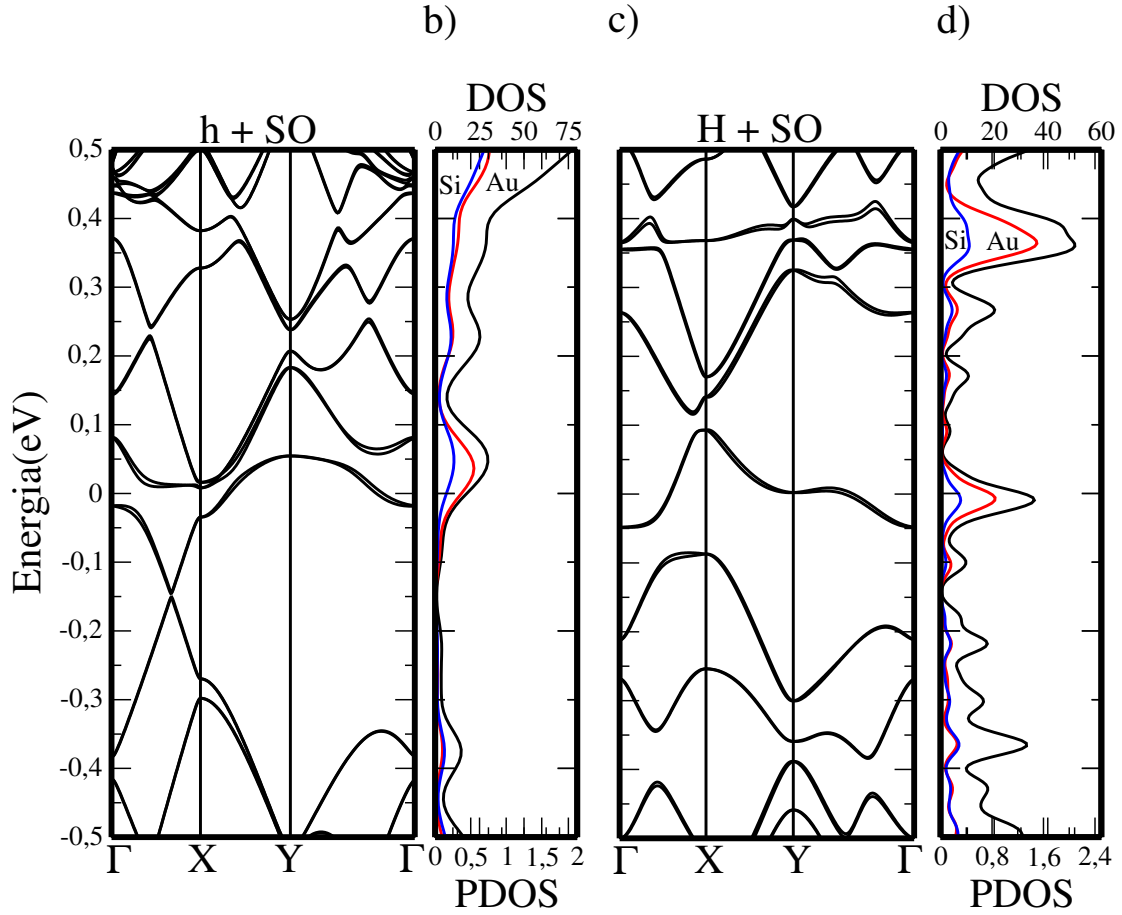


Figura 4.16: Em a) estrutura de bandas e em b) densidade de estados da configuração de adsorção h sob o efeito da interação *spin*-órbita, em c) estrutura de bandas e em d) densidade de estados da configuração de adsorção H sob o efeito da interação *spin*-órbita. As densidades de estados em b) e d) trazem a densidade de estados total (linha preta) e a densidade de estados projetada sobre os átomos de Au (linha vermelha) e sobre os átomos de Si (linha azul).

Na configuração h em siliceno observa-se a ligeira quebra de degenerescência de algumas bandas no entorno do nível de Fermi. Na configuração H em siliceno com defeito SW, observa-se que a interação *spin*-órbita atua principalmente quebrando a degenerescência do nível introduzido pelo defeito SW, na banda de condução e não atua de forma expressiva nas bandas no entorno do nível de Fermi. O efeito do acoplamento *spin*-órbita, é tão pequeno, da ordem de meV, que não chega a alterar as densidades de estados eletrônicos. Em ambas as configurações de adsorção não se observa o aparecimento de magnetização.

No próximo capítulo vamos estender nossos estudos da adsorção de Au em siliceno às fronteiras de grão.

5 *Adsorção de Au em defeitos extensos em siliceno*

5.1 Introdução

No presente capítulo, vamos investigar as propriedades estruturais, energéticas e eletrônicas de defeitos extensos em siliceno, e da adsorção de Au nessas estruturas. Defeitos extensos são defeitos que causam alterações na rede cristalina ao longo de linhas. São imperfeições originadas por deformações plásticas reversíveis ou permanentes, ou por aglomerados de lacunas, interstícios ou substitucionais, ou durante os processos de crescimento. As formas mais comuns observadas de defeitos extensos são as discordâncias, os defeitos Stone-Wales em alta concentração e as fronteiras de grão.

As fronteiras de grão são defeitos interfaciais [62] que ocorrem em materiais policristalinos nos quais cada cristal constituinte cresce de uma dada forma [63]. Na interface de separação entre as diferentes regiões cristalinas [64] se formam as chamadas fronteiras de grão que nada mais são do que imperfeições causadas pelo encontro de diferentes regiões cristalinas. A origem desse tipo de defeito é normalmente durante os processos de solidificação e crescimento e a forma dos grãos acaba determinada pelo crescimento individual dos cristais. Geralmente as fronteiras de grão são regiões mais reativas dos cristais e tendem a segregar impurezas em torno de si.

Nos capítulos anteriores discutimos as implicações nas propriedades físicas de siliceno quando da introdução de um defeito SW isolado (composto por dois pentágonos e dois heptágonos) no sistema que naquela ocasião, podia ser considerado um defeito pontual. No presente capítulo, vamos nos limitar a estudar os defeitos do tipo fronteira de grão GB1(5-7) e GB2(5-7), nomeados de acordo com a referência [32], que são caracterizados por um arranjo de pentágonos e heptágonos ao longo de uma linha. No defeito GB1(5-7), temos ao longo de uma linha a repetição das estruturas: pentágono-hexágono-heptágono, enquanto no defeito GB2(5-7), observamos ao longo de uma linha a repetição das estruturas: pentágono-heptágono-pentágono, como mostrado na figura 5.1. Na próxima seção vamos apresentar alguns parâmetros estruturais dessas duas fronteiras de grão.

5.2 Propriedades estruturais das fronteiras de grão GB1(5-7) e GB2(5-7)

No presente trabalho, vamos investigar as propriedades físicas de duas células de siliceno com defeitos do tipo fronteira de grão GB1(5-7) e GB2(5-7). Para a fronteira GB1(5-7), escolhemos uma célula unitária com dimensões de $10,12 \text{ \AA} \times 38,07 \text{ \AA}$, na qual observamos distâncias¹ médias² de ligação Si-Si nos pentágonos de $2,26 \pm 0,02 \text{ \AA}$, nos hexágonos de $2,29 \pm 0,01 \text{ \AA}$ e nos heptágonos de $2,30 \pm 0,02 \text{ \AA}$, com distância média de ligação Si-Si na direção z(perpendicular à folha) de $0,52 \text{ \AA}$. Assim como já havia sido observado para o siliceno e siliceno com defeito SW. Para a fronteira de grão GB2(5-7), escolhemos uma célula unitária com dimensões de $14,01 \text{ \AA} \times 44,62 \text{ \AA}$ na qual observamos distâncias médias de ligação Si-Si nos pentágonos de $2,28 \pm 0,02 \text{ \AA}$, nos hexágonos de $2,29 \pm 0,01 \text{ \AA}$ e nos heptágonos de $2,28 \pm 0,02 \text{ \AA}$, com distância média de ligação Si-Si na direção z de $0,52 \pm 0,00 \text{ \AA}$. A figura e a tabela 5.1 trazem as representações das geometrias otimizadas das fronteiras de grão GB1(5-7) e GB2(5-7) e algumas propriedades estruturais adicionais, respectivamente.

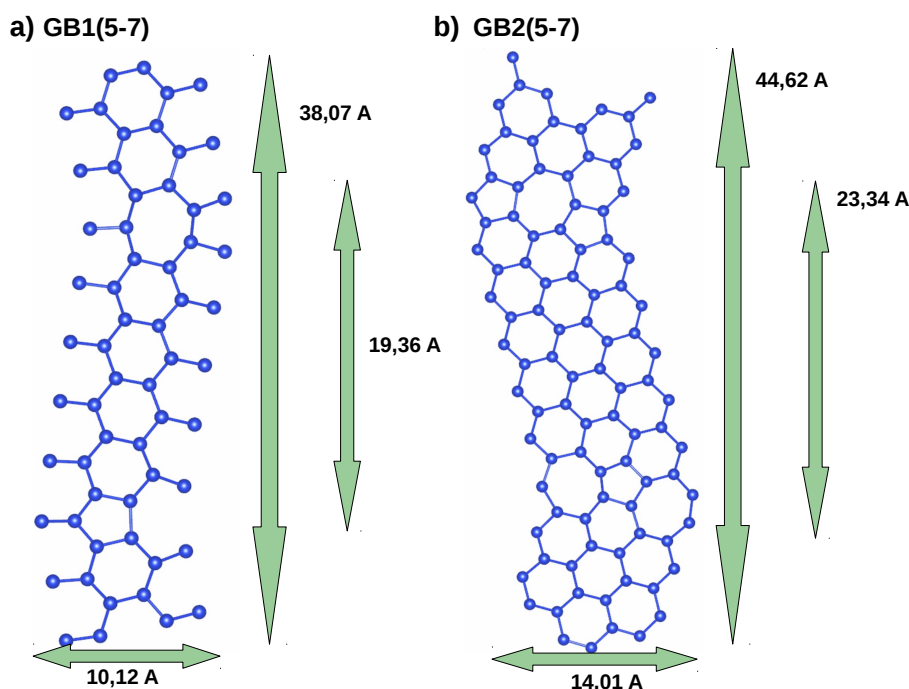


Figura 5.1: Em a) geometria otimizada da fronteira de grão GB1(5-7) apresentando as dimensões da célula e a distância entre as linhas de defeito e em b) o mesmo para a fronteira de grão GB2(5-7).

Tabela 5.1: Propriedades estruturais das fronteiras de grão GB1(5-7) e GB2(5-7) em siliceno. \bar{d}_{pen} , \bar{d}_{hex} , \bar{d}_{hep} , $\bar{\theta}_{pen}$, $\bar{\theta}_{hex}$, $\bar{\theta}_{hep}$, \bar{d}_z e d_{def} representam a distância média de ligação Si-Si nos pentágonos, hexágonos e heptágonos, o ângulo interno aos pentágonos, hexágonos e heptágonos, a distância média na direção z entre os átomos de Si e a distância entre as linhas de defeito respectivamente.

	$\bar{d}_{pen}(\text{\AA})$	$\bar{d}_{hex}(\text{\AA})$	$\bar{d}_{hep}(\text{\AA})$	$\bar{d}_z(\text{\AA})$	$\bar{\theta}_{pen}(^{\circ})$	$\bar{\theta}_{hex}(^{\circ})$	$\bar{\theta}_{hep}(^{\circ})$	$d_{def}(\text{\AA})$
GB1(5-7)	$2,26 \pm 0,02$	$2,29 \pm 0,01$	$2,30 \pm 0,02$	$0,52 \pm 0,00$	105,4	119,0	117,3	19,36
GB2(5-7)	$2,28 \pm 0,02$	$2,29 \pm 0,01$	$2,28 \pm 0,02$	$0,52 \pm 0,00$	101,8	113,0	115,4	23,34

¹ A nomenclatura \pm será utilizada ao longo de todo o texto para indicar a faixa de variação dos valores.

² Todas as vezes que nos referirmos a médias estaremos nos referindo ao entorno da região de adsorção.

5.3 Propriedades eletrônicas GB1(5-7) e GB2(5-7)

As figuras 5.2 e 5.3 trazem as estruturas de bandas e densidades de estados para as fronteiras de grão GB1(5-7) e GB2(5-7) em siliceno na presença e na ausência da interação *spin*-órbita. A direção Γ -X é a direção paralela ao defeito. Foram utilizados um Kgrid 50X25X1, uma distância de vácuo de 26Å e uma temperatura eletrônica de 0 K.

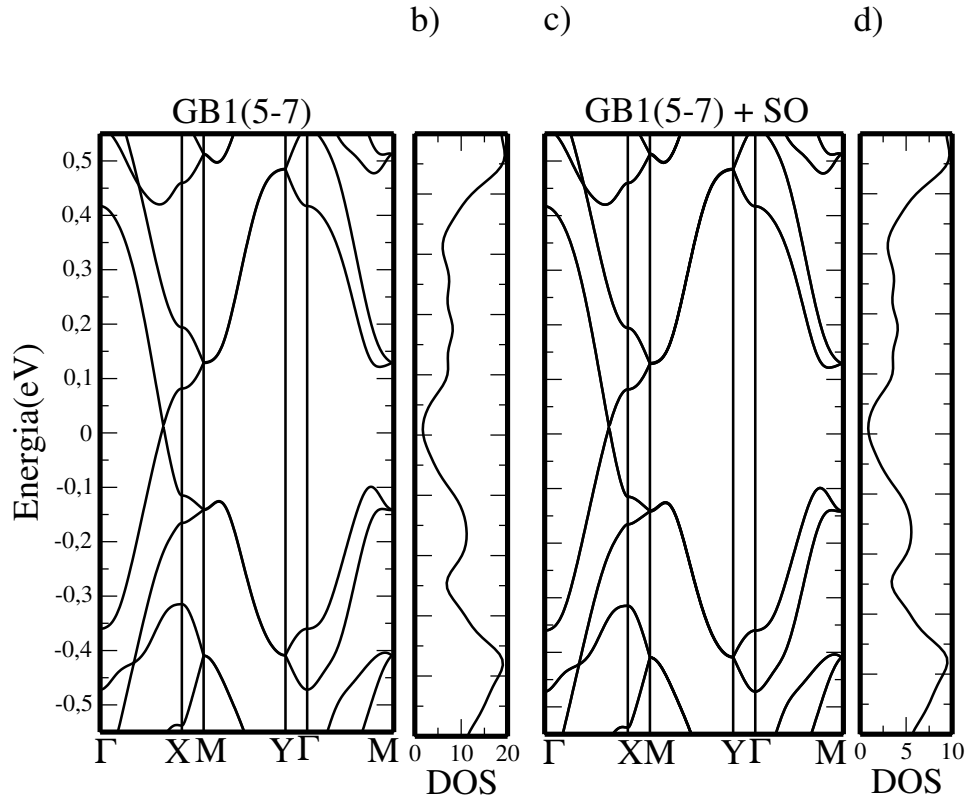


Figura 5.2: Em a) estrutura de bandas e em b) densidade de estados da fronteira de grão GB1(5-7) em siliceno sem SO, em c) estrutura de bandas e em d) densidade de estados da fronteira de grão GB1(5-7) em siliceno com SO. A densidade de estados apresentada em b e d) representa a densidade total de estados dos átomos(linha preta).

Nas fronteiras de grão GB1(5-7) e GB2(5-7) em siliceno, observamos o cruzamento das bandas de valência e condução no nível de Fermi. A estrutura de bandas segue uma relação de dispersão linear próxima ao nível de Fermi do tipo cone de Dirac. Quando acrescentamos a interação *spin*-órbita não se nota nenhuma mudança na estrutura de bandas do sistema. Não ocorrem quebras de degenerescência ou abertura de *gap* ao contrário do que havíamos observado em siliceno com defeito SW e siliceno perfeito, respectivamente.

A figura 5.4 apresenta a densidade total de carga das fronteiras de grão em siliceno. Assim como podia ser observado em siliceno com defeito SW, nota-se que a região das fronteiras de grão é uma região mais reativa do material, provocada pela maior distribuição das cargas na região do defeito. Nos pentágonos e heptágonos observamos uma maior densidade de linhas de carga(isolinhas) por área quando comparadas com as linhas de carga nos hexágonos, como observado para o defeito SW.

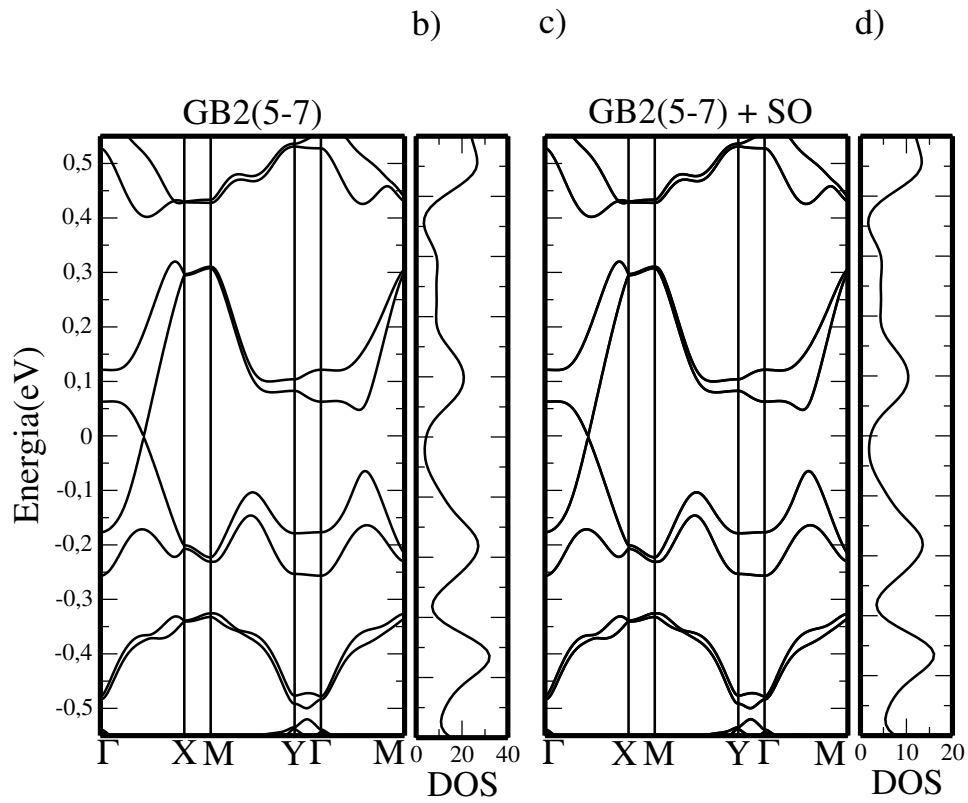
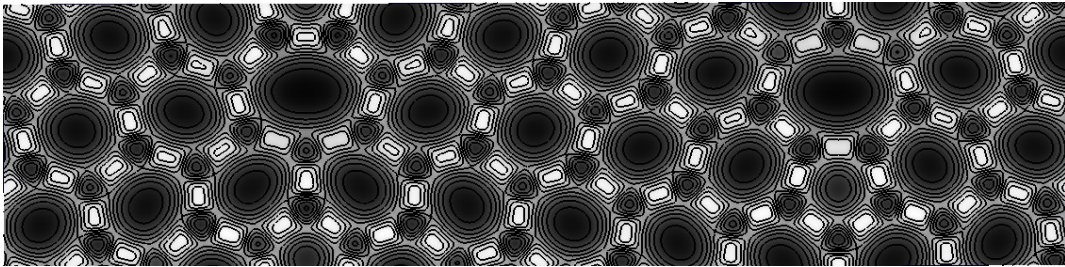


Figura 5.3: Em a) estrutura de bandas e em b) densidade de estados da fronteira de grão GB2(5-7) em siliceno sem SO, em c) estrutura de bandas e em d) densidade de estados da fronteira de grão GB2(5-7) em siliceno com SO. A densidade de estados apresentada em b e d) representa a densidade total de estados (linha preta) .

a) GB1(5-7)



b) GB2(5-7)

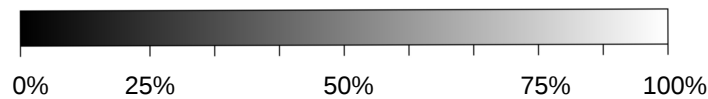
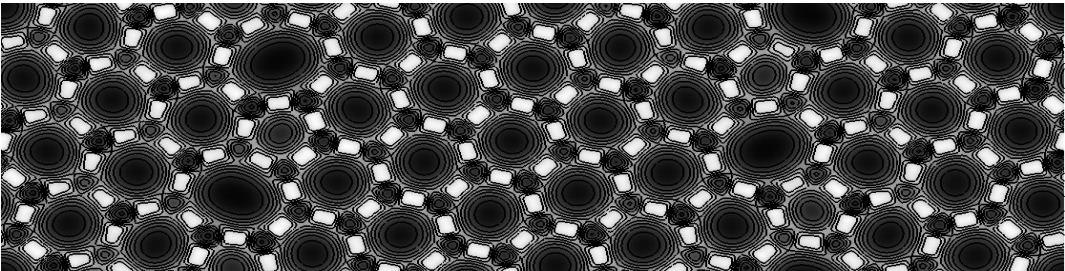


Figura 5.4: Densidade total de carga nas fronteiras de grão GB1(5-7) em a) e GB2(5-7) em b).

A figura 5.5 traz a representação esquemática dos oito sítios escolhidos para adsorção de Au na fronteira de grão GB1(5-7) e os quatro escolhidos na fronteira de grão GB2(5-7). Apresenta as geometrias otimizadas na região dos defeitos. Na fronteira de grão GB1(5-7) escolhemos cinco sítios que varrem a periferia da região do defeito e três sítios centrados em regiões com geometria estrutural diferentes: pentágonos, hexágonos e heptágonos. Na fronteira de grão GB2(5-7) escolhemos três sítios centrados nessas estruturas e um sítio na fronteira entre elas.

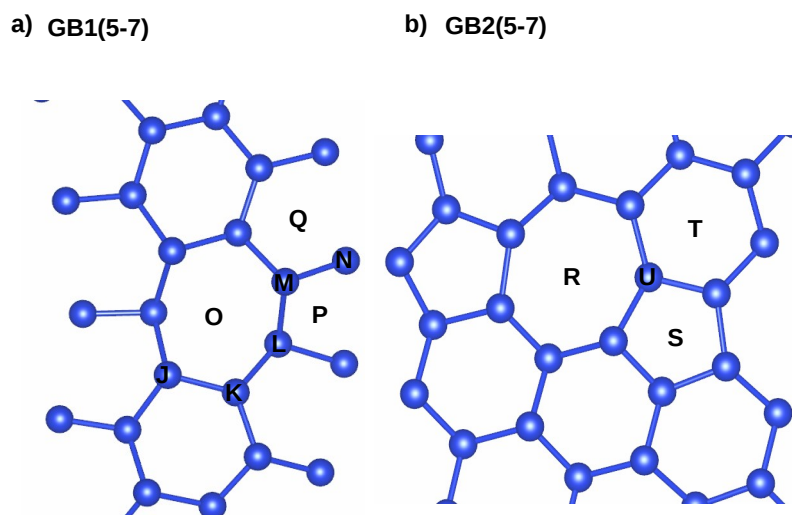


Figura 5.5: Em a) sítios de adsorção em siliceno com fronteira de grão GB1(5-7) em b) sítios de adsorção em siliceno com fronteira de grão GB2(5-7).

5.4 Au adsorvido em GB1(5-7)

5.4.1 Estabilidade energética

Na tabela 5.2 apresentamos as energias de adsorção de Au em siliceno com fronteira de grão GB1(5-7).

Tabela 5.2: Energia de adsorção, em eV, de Au em siliceno com fronteira de grão GB1(5-7) para as configurações J, K, L, M, N, O, P e Q.

	$E_{ads}(eV)$
J	2,232
K	2,621
L	2,939
M	2,897
N	2,812
O	3,596
P	2,496
Q	3,369

Assim como já havia sido observado para a adsorção de Au em siliceno com defeito SW, observamos que a configuração mais favorável energeticamente na fronteira de grão GB1(5-7) é a configuração O, centrada em um heptágono do defeito. Em contrapartida os sítios menos favoráveis à adsorção são os sítios do tipo t, na periferia da região de defeito.

5.4.2 Propriedades estruturais

Na configuração J, observamos distâncias³ médias⁴ de ligação Si-Si de $2,26 \pm 0,02$ Å nos pentágonos, $2,29 \pm 0,01$ Å nos hexágonos e de $2,31 \pm 0,03$ Å nos heptágonos. A distância de ligação Au-Si é de 2,47 Å. Na configuração K, observamos distâncias médias de ligação de $2,27 \pm 0,01$ Å, $2,29 \pm 0,01$ Å, $2,32 \pm 0,02$ Å para os pentágonos, hexágonos e heptágonos, respectivamente. Nessa configuração, a distância de ligação Au-Si variou de 2,51 a 2,87 Å. Na configuração L, observamos comprimentos de ligação Si-Si de $2,28 \pm 0,02$ Å para os pentágonos, de $2,29 \pm 0,01$ Å para os hexágonos e de $2,32 \pm 0,02$ Å para os heptágonos, o que na configuração M só se altera nos heptágonos, onde a distância média de ligação observada é de $2,31 \pm 0,03$ Å. Nas configurações L e M as distâncias de ligação Au-Si variam de 2,46 Å a 2,47 Å. A figura 5.6 apresenta as posições atômicas relaxadas das configurações J, K, L e M. Podemos observar que somente na configuração J o átomo de Au permanece no sítio em que foi inicialmente adsorvido. Na configuração K, o átomo de Au passa a ocupar um sítio do tipo h, centrado em um hexágono da rede. As configurações L e M são equivalentes. A tabela 5.3 traz algumas propriedades estruturais dessas configurações de adsorção.

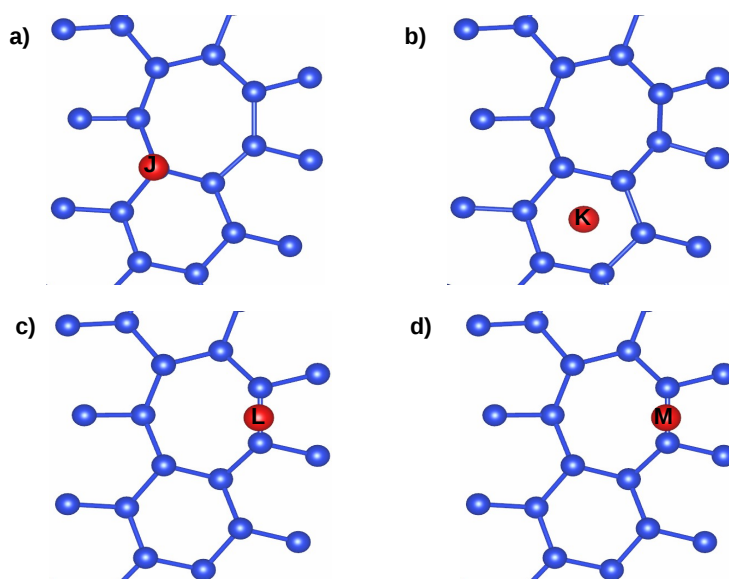


Figura 5.6: Em a) detalhes da geometria otimizada da configuração de adsorção J, em b) detalhes da geometria otimizada da configuração de adsorção K e em c) detalhes da geometria otimizada da configuração de adsorção L, em d) detalhes da geometria otimizada da configuração de adsorção M.

³A nomenclatura \pm será utilizada ao longo de todo o texto para indicar a faixa de variação dos valores.

⁴Todas as vezes que nos referirmos a médias estaremos nos referindo ao entorno da região de adsorção.

Tabela 5.3: Propriedades estruturais das configurações J, K, L e M em fronteira de grão GB1(5-7). \bar{d}_{pen} , \bar{d}_{hex} , \bar{d}_{hep} , $\bar{\theta}_{pen}$, $\bar{\theta}_{hex}$, $\bar{\theta}_{hep}$, \bar{d}_z e \bar{d}_{Au-Si} representam a distância média de ligação Si-Si nos pentágonos, hexágonos e heptágonos, o ângulo interno aos pentágonos, hexágonos e heptágonos, a distância média na direção z entre os átomos de Si e a distância média de ligação Au-Si respectivamente.

	$\bar{d}_{pen}(\text{\AA})$	$\bar{d}_{hex}(\text{\AA})$	$\bar{d}_{hep}(\text{\AA})$	$\bar{d}_z(\text{\AA})$	$\bar{\theta}_{pen}(^{\circ})$	$\bar{\theta}_{hex}(^{\circ})$	$\bar{\theta}_{hep}(^{\circ})$	$\bar{d}_{Au-Si}(\text{\AA})$
GB1(5-7)	$2,26 \pm 0,02$	$2,29 \pm 0,01$	$2,30 \pm 0,02$	$0,52 \pm 0,00$	105,4	119,0	117,3	-
J	$2,26 \pm 0,02$	$2,29 \pm 0,01$	$2,31 \pm 0,03$	$0,52 \pm 0,01$	104,4	111,7	112,8	2,47
K	$2,27 \pm 0,01$	$2,29 \pm 0,01$	$2,32 \pm 0,02$	$0,52 \pm 0,03$	100,4	120,7	117,7	2,51-2,87
L	$2,28 \pm 0,02$	$2,29 \pm 0,01$	$2,32 \pm 0,02$	$0,52 \pm 0,01$	104,1	107,4	117,8	2,46-2,47
M	$2,28 \pm 0,02$	$2,29 \pm 0,01$	$2,31 \pm 0,03$	$0,52 \pm 0,01$	104,9	110,4	118,5	2,46-2,47

Na configuração N, observamos distâncias médias de ligação Si-Si de $2,29 \pm 0,01 \text{ \AA}$ nos pentágonos e hexágonos, e de $2,31 \pm 0,03 \text{ \AA}$ nos heptágonos. A distância de ligação Au-Si variou entre $2,46$ e $2,47 \text{ \AA}$. Na configuração O, observamos distâncias médias de ligação de $2,30 \pm 0,02 \text{ \AA}$ nos pentágonos e hexágonos, e de $2,32 \pm 0,02 \text{ \AA}$ nos heptágonos. Nessa configuração observamos que a distância de ligação Au-Si variou entre $2,60$ e $3,49 \text{ \AA}$. Na configuração P, observa-se uma distância de ligação Si-Si de $2,29 \pm 0,01 \text{ \AA}$ para os pentágonos e hexágonos, e de $2,30 \pm 0,02 \text{ \AA}$ para os heptágonos, o que na configuração Q se altera para $2,27 \pm 0,01 \text{ \AA}$ nos pentágonos, $2,30 \pm 0,02 \text{ \AA}$ nos hexágonos e $2,32 \pm 0,02 \text{ \AA}$ nos heptágonos. Nas configurações P e Q, as distâncias de ligação Au-Si variou entre $2,55$ e $2,82 \text{ \AA}$ e $2,55$ e $2,92 \text{ \AA}$, respectivamente. A figura 5.7 apresenta as posições atômicas relaxadas das configurações N, O, P e Q. Podemos observar que somente na configuração N o átomo de Au não permaneceu no sítio em que foi inicialmente adsorvido, e esta configuração é equivalente às configurações L e M. A tabela 5.4 traz algumas propriedades estruturais dessas configurações de adsorção.

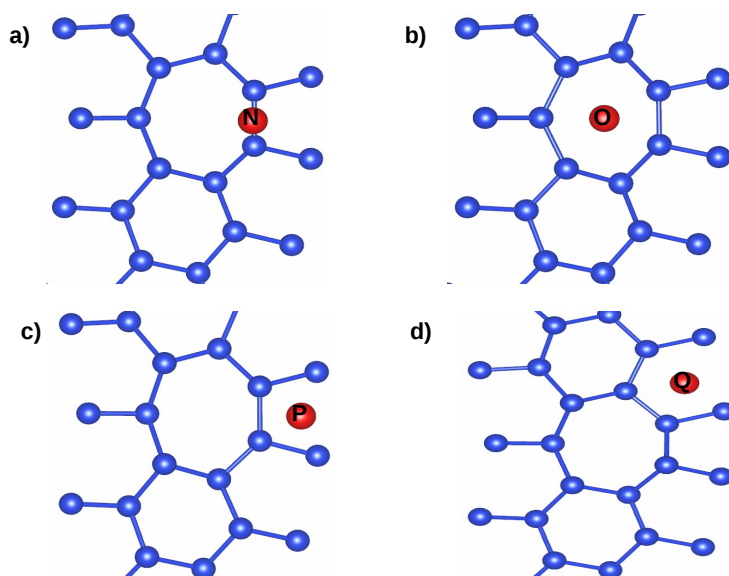


Figura 5.7: Em a) detalhes da geometria otimizada da configuração de adsorção N, em b) detalhes da geometria otimizada da configuração de adsorção O e em c) detalhes da geometria otimizada da configuração de adsorção P, em d) detalhes da geometria otimizada da configuração de adsorção Q.

Tabela 5.4: Propriedades estruturais das configurações N, O, P e Q em fronteira de grão GB1(5-7). \bar{d}_{pen} , \bar{d}_{hex} , \bar{d}_{hep} , $\bar{\theta}_{pen}$, $\bar{\theta}_{hex}$, $\bar{\theta}_{hep}$, \bar{d}_z e \bar{d}_{Au-Si} representam a distância média de ligação Si-Si nos pentágonos, hexágonos e heptágonos, o ângulo interno aos pentágonos, hexágonos e heptágonos, a distância média na direção z entre os átomos de Si e a distância média de ligação Au-Si respectivamente.

	$\bar{d}_{pen}(\text{\AA})$	$\bar{d}_{hex}(\text{\AA})$	$\bar{d}_{hep}(\text{\AA})$	$\bar{d}_z(\text{\AA})$	$\bar{\theta}_{pen}(^{\circ})$	$\bar{\theta}_{hex}(^{\circ})$	$\bar{\theta}_{hep}(^{\circ})$	$\bar{d}_{Au-Si}(\text{\AA})$
GB1(5-7)	$2,26 \pm 0,02$	$2,29 \pm 0,01$	$2,30 \pm 0,02$	$0,52 \pm 0,00$	105,4	119,0	117,3	-
N	$2,29 \pm 0,01$	$2,29 \pm 0,01$	$2,31 \pm 0,03$	$0,52 \pm 0,01$	104,6	109,0	118,0	2,46-2,47
O	$2,30 \pm 0,02$	$2,30 \pm 0,02$	$2,32 \pm 0,02$	$0,52 \pm 0,03$	102,3	107,8	125,5	2,60-3,49
P	$2,29 \pm 0,01$	$2,29 \pm 0,01$	$2,30 \pm 0,02$	$0,52 \pm 0,02$	104,3	112,5	115,0	2,55-2,82
Q	$2,27 \pm 0,01$	$2,30 \pm 0,02$	$2,32 \pm 0,02$	$0,52 \pm 0,03$	108,0	111,3	116,3	2,55-2,92

5.4.3 Propriedades eletrônicas

As figuras 5.8 à 5.13 trazem as estruturas de bandas e densidades de estados para a fronteira de grão GB1(5-7) na presença de átomos de Au adsorventes. Foram utilizados um Kgrid 50X25X1, uma distância de vácuo de 26\AA e uma temperatura eletrônica de 0 K. Na configuração P, observamos um deslocamento do ponto de Dirac de -0,18 eV em relação ao nível de Fermi com a abertura de um minigap. As configurações J, K, O, P e Q tem comportamento metálico. Em J e P observamos um pico na densidade de estados do Au no nível de Fermi do sistema. Em K e O os estados do Au apresentam um pico na banda de valência. As configurações L, M e N são configurações semicondutoras com *gap* em torno de 0,30 eV com uma grande contribuição dos estados do Au na banda de valência nas proximidades do nível de Fermi.

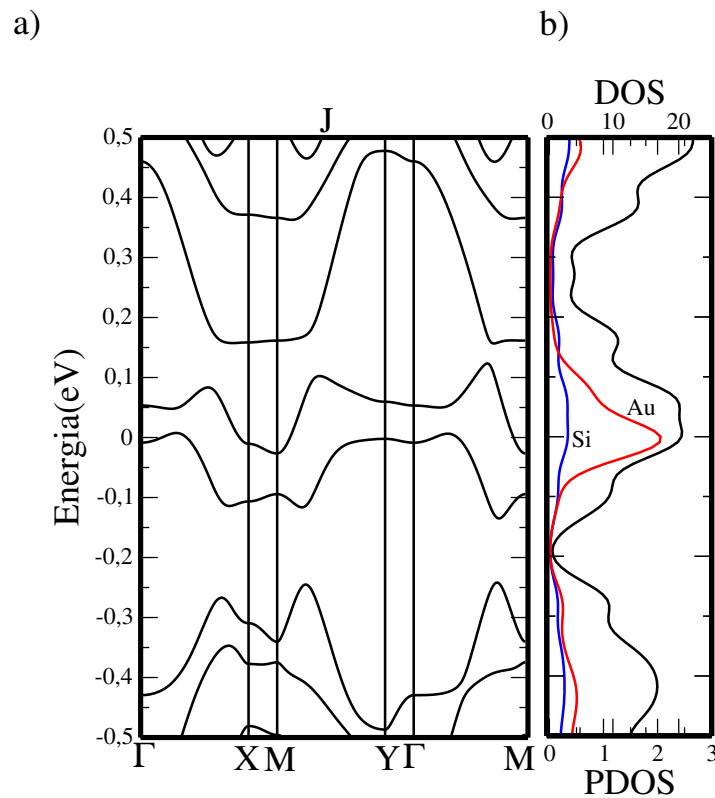


Figura 5.8: Em a) estrutura de bandas da configuração de adsorção J. Em b) densidade total de estados (linha preta) e densidade de estados projetada sobre os átomos de Au (linha vermelha) e de Si (linha azul).

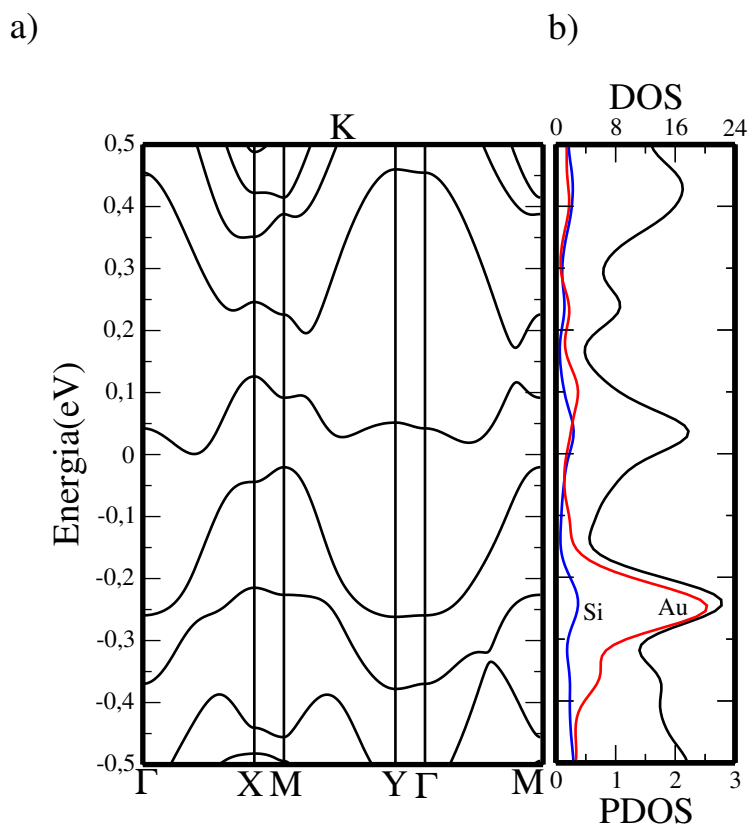


Figura 5.9: Em a) estrutura de bandas da configuração de adsorção K. Em b) densidade total de estados(linha preta) e densidade de estados projetada sobre os átomos de Au(linha vermelha) e de Si(linha azul).

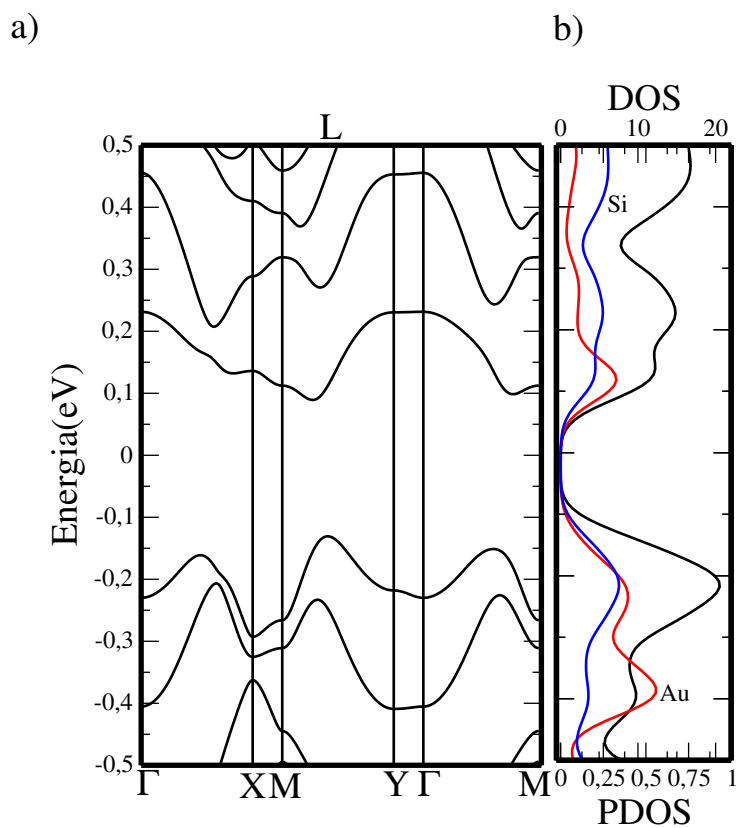


Figura 5.10: Em a) estrutura de bandas da configuração de adsorção L. Em b) densidade total de estados(linha preta) e densidade de estados projetada sobre os átomos de Au(linha vermelha) e de Si(linha azul).

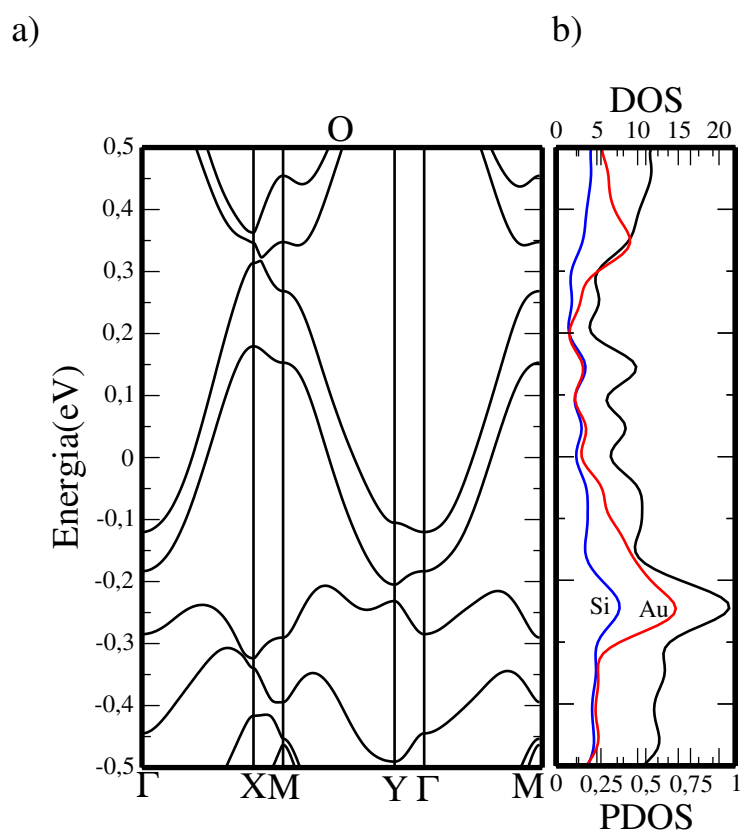


Figura 5.11: Em a) estrutura de bandas da configuração de adsorção O. Em b) densidade total de estados(linha preta) e densidade de estados projetada sobre os átomos de Au(linha vermelha) e de Si(linha azul).

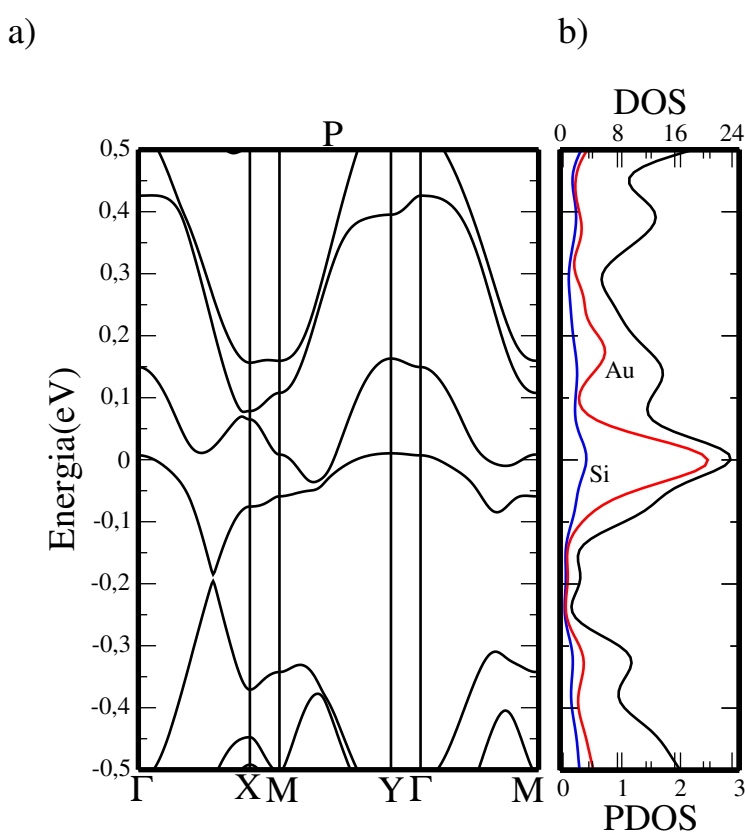


Figura 5.12: Em a) estrutura de bandas da configuração de adsorção P. Em b) densidade total de estados(linha preta) e densidade de estados projetada sobre os átomos de Au(linha vermelha) e de Si(linha azul).

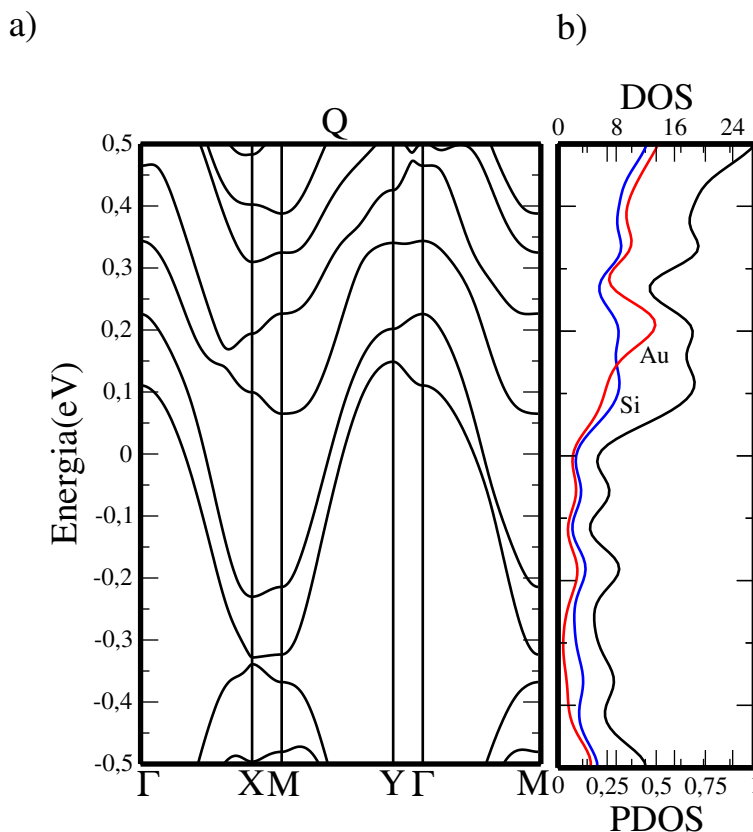


Figura 5.13: Em a) estrutura de bandas da configuração de adsorção Q. Em b) densidade total de estados (linha preta) e densidade de estados projetada sobre os átomos de Au (linha vermelha) e de Si (linha azul).

5.5 Au adsorvido em GB2(5-7)

5.5.1 Estabilidade energética

A tabela 5.5 traz as energias de adsorção para as configurações da fronteira de grão GB2(5-7).

Tabela 5.5: Energia de adsorção, em eV, de Au em siliceno com fronteira de grão GB2(5-7) para as configurações R, S, T e U.

	$E_{ads}(eV)$
R	3,716
S	2,551
T	3,497
U	2,734

Assim como havia acontecido para a adsorção de Au em siliceno SW e na fronteira de grão GB1(5-7), observamos que a configuração mais estável para a adsorção de Au em siliceno com fronteira de grão do tipo GB2(5-7) é a configuração com o sítio de adsorção centrado em um heptágono, que aqui é representada pela configuração R, seguida pelas configurações T e U, que ao final do processo de relaxamento das posições atômicas ficaram centradas em hexágonos e pentágonos, respectivamente. Em contrapartida, o sítio menos favorável à adsorção é o sítio, que após o relaxamento das posições atômicas, passou a ser um sítio do tipo t, aqui representado pela configuração S.

5.5.2 Propriedades estruturais

Na configuração R, observamos distâncias⁵ médias⁶ de ligação Si-Si de $2,30 \pm 0,02$ Å nos pentágonos, de $2,29 \pm 0,01$ Å nos hexágonos e de $2,33 \pm 0,01$ Å nos heptágonos com distância de ligação Au-Si variando de 2,46 a 3,91 Å. Na configuração S, temos distâncias médias de ligação de $2,29 \pm 0,01$ Å nos pentágonos e hexágonos e de $2,30 \pm 0,02$ Å nos heptágonos, com distância de ligação Au-Si de 2,41 Å. Na configuração T, observa-se distâncias de ligação Si-Si de $2,29 \pm 0,01$ Å para os pentágonos, de $2,33 \pm 0,01$ Å para os hexágonos e de $2,30 \pm 0,02$ Å para os heptágonos, o que na configuração U só se altera nos pentágonos e nos hexágonos onde a distância média de ligação observada é de $2,28 \pm 0,02$ Å e $2,31 \pm 0,03$ Å, respectivamente. Nas configurações T e U, as distâncias de ligação Au-Si variaram de 2,57 a 2,87 Å e 2,51 a 3,40 Å, respectivamente. A figura 5.15 apresenta as posições atômicas relaxadas das configurações R, S, T e U. Podemos notar que nas configurações R e T os átomos de Au permaneceram nos sítios em que foram inicialmente adsorvidos. Nas configurações S e U observamos uma inversão dos sítios de adsorção ao final do processo de relaxamento das posições atômicas. A configuração S que inicialmente estava centrada em um pentágono do defeito passou a ser uma configuração do tipo t, e a configuração U que inicialmente era do tipo t passou a estar centrada em um pentágono do defeito. A tabela 5.6 traz algumas propriedades estruturais dessas configurações.

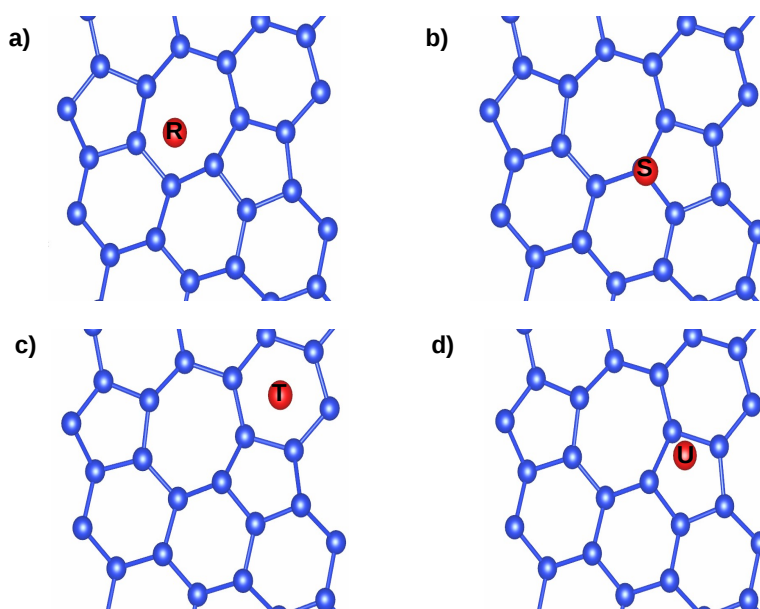


Figura 5.14: Em a) detalhes da geometria otimizada da configuração de adsorção R, em b) detalhes da geometria otimizada da configuração de adsorção S e em c) detalhes da geometria otimizada da configuração de adsorção T, em d) detalhes da geometria otimizada da configuração de adsorção U.

⁵A nomenclatura \pm será utilizada ao longo de todo o texto para indicar a faixa de variação dos valores.

⁶Todas as vezes que nos referirmos a médias estaremos nos referindo ao entorno da região de adsorção.

Tabela 5.6: Propriedades estruturais das configurações R, S, T e U em fronteira de grão GB2(5-7). \bar{d}_{pen} , \bar{d}_{hex} , \bar{d}_{hep} , $\bar{\theta}_{pen}$, $\bar{\theta}_{hex}$, $\bar{\theta}_{hep}$, \bar{d}_z e \bar{d}_{Au-Si} representam a distância média de ligação Si-Si nos pentágonos, hexágonos e heptágonos, o ângulo interno aos pentágonos, hexágonos e heptágonos, a distância média na direção z entre os átomos de Si e a distância média de ligação Au-Si respectivamente.

	$\bar{d}_{pen}(\text{\AA})$	$\bar{d}_{hex}(\text{\AA})$	$\bar{d}_{hep}(\text{\AA})$	$\bar{\theta}_{pen}(^{\circ})$	$\bar{\theta}_{hex}(^{\circ})$	$\bar{\theta}_{hep}(^{\circ})$	$\bar{d}_z(\text{\AA})$	$\bar{d}_{Au-Si}(\text{\AA})$
GB2(5-7)	$2,28 \pm 0,02$	$2,29 \pm 0,01$	$2,28 \pm 0,02$	101,8	113,0	115,4	$0,52 \pm 0,00$	-
R	$2,30 \pm 0,02$	$2,29 \pm 0,01$	$2,33 \pm 0,01$	102,0	113,3	111,8	$0,52 \pm 0,03$	2,46-3,91
S	$2,29 \pm 0,01$	$2,29 \pm 0,01$	$2,30 \pm 0,02$	100,7	112,9	115,8	$0,52 \pm 0,01$	2,41
T	$2,29 \pm 0,01$	$2,33 \pm 0,01$	$2,30 \pm 0,02$	97,2	118,4	114,2	$0,52 \pm 0,03$	2,57-2,87
U	$2,28 \pm 0,02$	$2,31 \pm 0,03$	$2,30 \pm 0,02$	101,7	111,4	115,4	$0,52 \pm 0,02$	2,51-3,40

5.5.3 Propriedades eletrônicas

As figuras 5.15 à 5.18 trazem as estruturas de bandas e densidades de estados para a fronteira de grão GB2(5-7) na presença de átomos de Au adsorventes. Todas as configurações de adsorção são metálicas. As configurações S, T e U apresentam um deslocamento para baixo relativo ao nível de Fermi da estrutura do tipo cone de Dirac que agora apresenta um minigap no ponto de Dirac. Na configuração R, o cone de Dirac é totalmente extinto e observamos um pico dos estados do Au na banda de valência nas configurações R e S e há um pico na banda de condução na densidade de estados do Au nas configurações T e U. Em 5.19 as estruturas de bandas e densidades de estados das configurações mais estáveis de adsorção de Au nas fronteiras de grão GB1(5-7) e GB2(5-7) na presença da interação *spin*-órbita. Observamos que novamente o efeito gerado pelo SO é muito pequeno.

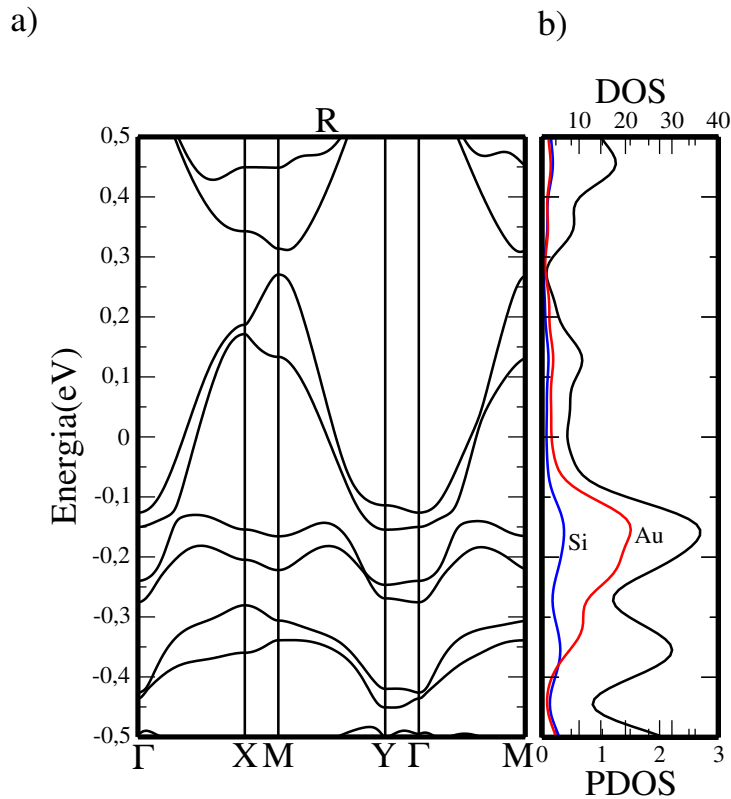


Figura 5.15: Em a) estrutura de bandas da configuração de adsorção R. Em b) densidade total de estados (linha preta) e densidade de estados projetada sobre os átomos de Au (linha vermelha) e de Si (linha azul).

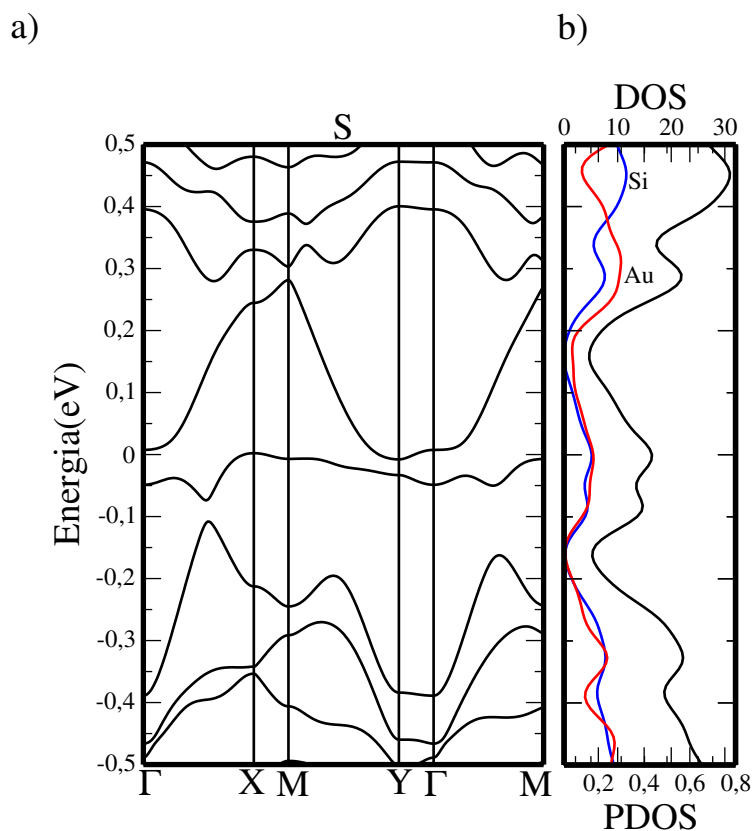


Figura 5.16: Em a) estrutura de bandas da configuração de adsorção S. Em b) densidade total de estados(linha preta) e densidade de estados projetada sobre os átomos de Au(linha vermelha) e de Si(linha azul).

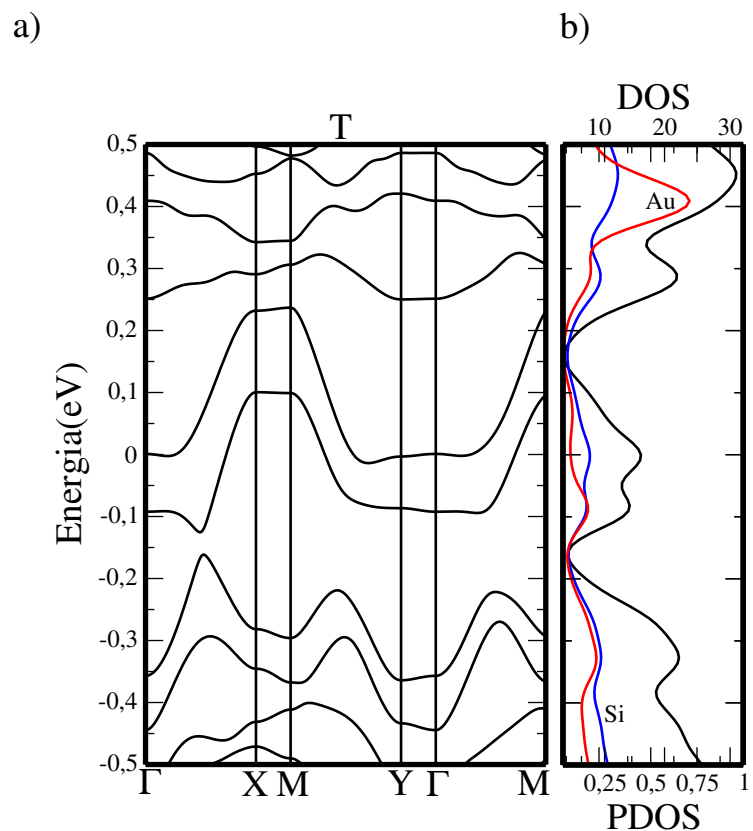


Figura 5.17: Em a) estrutura de bandas da configuração de adsorção T. Em b) densidade total de estados(linha preta) e densidade de estados projetada sobre os átomos de Au(linha vermelha) e de Si(linha azul).

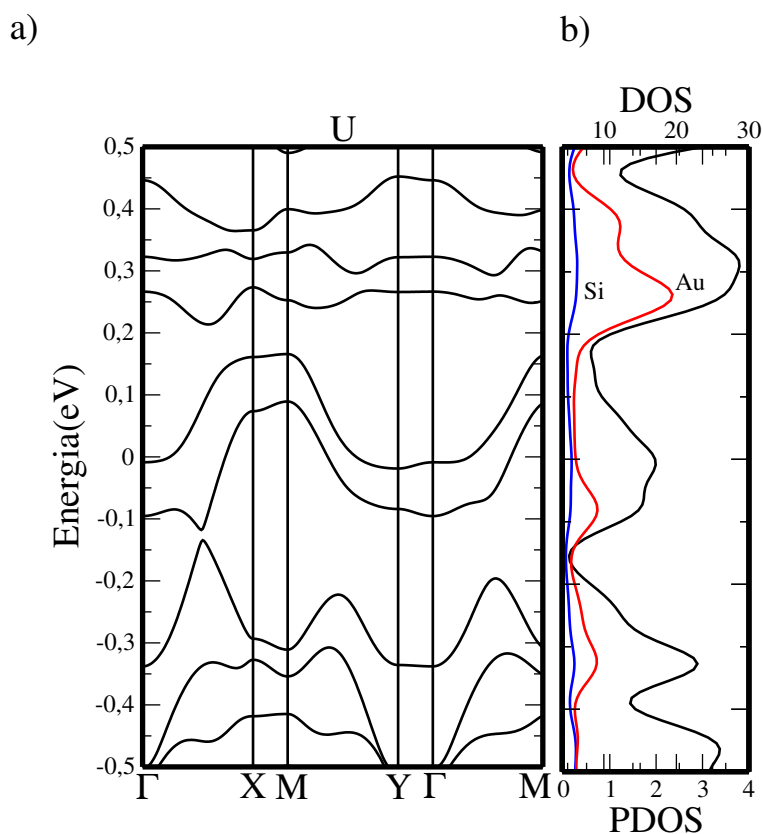


Figura 5.18: Em a) estrutura de bandas da configuração de adsorção U. Em b) densidade total de estados (linha preta) e densidade de estados projetada sobre os átomos de Au (linha vermelha) e de Si (linha azul).

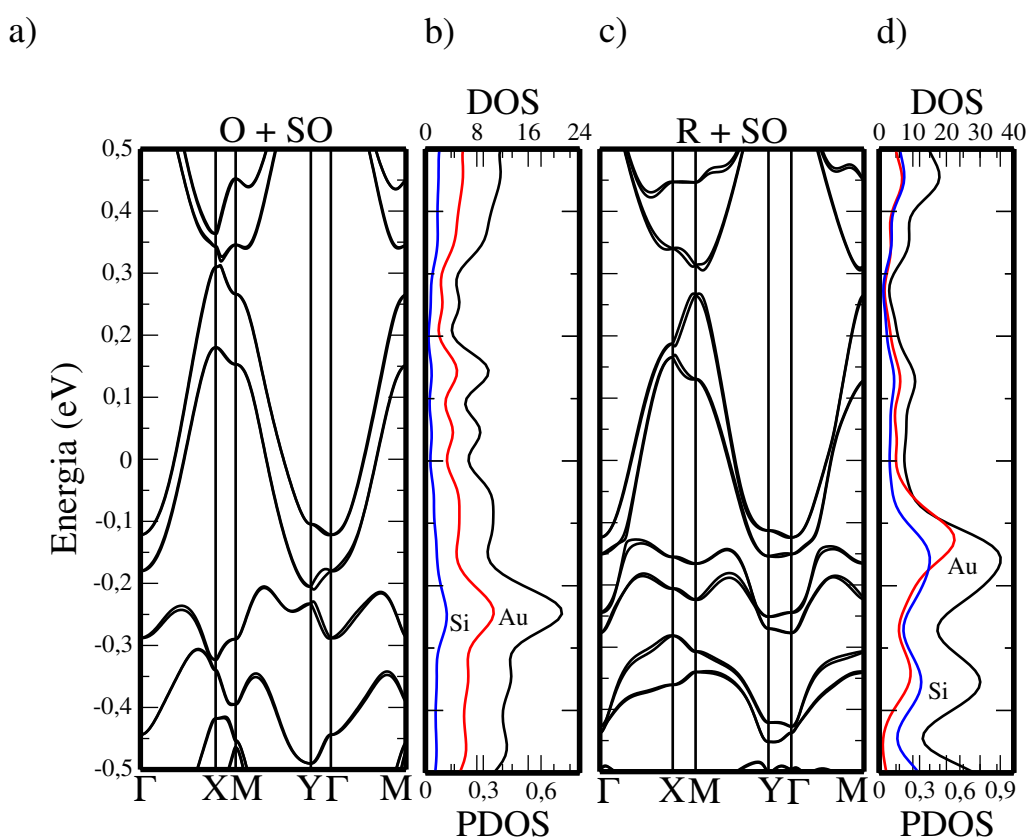


Figura 5.19: Em a) estrutura de bandas e em b) densidade de estados da configuração O de adsorção de Au em siliceno com fronteira de grão GB1(5-7) na presença da interação *spin*-órbita, em c) estrutura de bandas e em d) densidade de estados da configuração R de adsorção de Au em siliceno com fronteira de grão GB2(5-7) na presença da interação *spin*-órbita.

6 *Efeito do aumento da concentração de Au adsorvido nas fronteiras de grão em siliceno*

6.1 Introdução

Nos capítulos até aqui nos limitamos ao estudo das propriedades físicas da adsorção de átomos de Au sobre a superfície de siliceno e siliceno com defeitos estruturais em baixa concentração por unidade de área. No presente capítulo, vamos estender nossas investigações ao estudo do efeito do aumento da concentração de adsorventes. Vamos adsorver primeiramente dois átomos de Au por linha de defeito e em seguida três o que corresponde a um aumento na concentração de átomos de Au por unidade de área.

Como já observamos anteriormente, a adsorção de Au em siliceno com defeitos estruturais se apresenta mais favorável em sítios centrados nos heptágonos, hexágonos e pentágonos da região de defeito e portanto vamos adsorver os pares e trios de átomos de Au somente nessas regiões. Para a fronteira de grão GB1(5-7) escolhemos quatro configurações de adsorção para um par de átomos de Au. A configuração V1, onde adsorvemos um átomo de Au no centro de um pentágono e outro no centro de um hexágono; a configuração V2 com um átomo de Au centrado em um hexágono e outro centrado em um heptágono; a configuração V3 com um átomo de Au centrado em um pentágono e um átomo de Au centrado em um heptágono, e a configuração V4 com os dois átomos de Au centrados em um heptágono da região de defeito.

Para a fronteira de grão GB2(5-7) escolhemos três configurações de adsorção para um par de átomos de Au. A configuração W1 com um átomo de Au centrado em um pentágono e um átomo de Au centrado em um heptágono, a configuração W2 com um átomo de Au centrado em cada pentágono da região de defeito e a configuração W3 com os dois átomos de Au centrados no heptágono. Para a adsorção do trio de átomos de Au, tanto na fronteira de grão GB1(5-7) quanto na fronteira de grão GB2(5-7) escolhemos duas configurações de adsorção. As configurações X2 e Z2 com os três átomos de Au centrados em um heptágono da região de defeito e as configurações X1 e Z1 com um átomo de Au centrado em um pentágono, um centrado em um hexágono e o terceiro centrado em um heptágono da região de defeito (no caso da fronteira de grão GB1(5-7)) e na fronteira de grão GB2(5-7) um átomo centrado em cada pentágono e o terceiro em um heptágono da região de defeito.

6.2 Adsorção de 2 átomos de Au na fronteira de grão GB1(5-7)

6.2.1 Estabilidade energética

No caso das configurações de adsorção com um único átomo de Au, a estabilidade energética podia ser analisada com base nas energias de adsorção dadas pela equação:

$$E_{ads} = E_M + E_{Sil} - E_{M-Sil}, \quad (6.1)$$

onde E_M se referia à energia do adsorvente isolado, E_{Sil} era a energia da célula de siliceno, siliceno com defeito SW ou das fronteiras de grão e E_{M-Sil} era a energia total do sistema com um átomo de Au adsorvente, tudo para as configurações totalmente relaxadas. Do modo como a definimos, a energia de adsorção quando positiva indica que a configuração de adsorção é mais estável em relação ao átomo de Au e o sistema isolados. Para o caso que iremos tratar agora onde teremos a adsorção de mais de um átomo de Au por linha de defeito, podemos reescrever a energia de adsorção por átomo da seguinte forma:

$$E_{ads} = \frac{E^{GB} + NE_{Au} - E_{NAu}^{GB}}{N}, \quad (6.2)$$

onde N indica a quantidade de átomos adsorventes no sistema, E^{GB} é a energia total da fronteira de grão e E_{NAu}^{GB} é a energia total da fronteira de grão na presença dos N átomos de Au adsorventes.

A tabela 6.1 apresenta as configurações e as energias de adsorção para um par de átomos de Au por linha de defeito (N = 4) na fronteira de grão GB1(5-7).

Tabela 6.1: Energia de adsorção de Au em siliceno com fronteira de grão GB1(5-7) para as configurações V1, V2, V3 e V4.

	hexágono	pentágono	heptágono	$E_{ads}(eV)$
V1	■	■		3,088
V2	■		■	3,009
V3		■	■	2,858
V4			■ ■	2,952

A configuração mais favorável à adsorção de um par de átomos de Au é a configuração V1, onde os átomos foram inicialmente adsorvidos centrados em um hexágono e em um pentágono da linha de defeito, respectivamente. Em contrapartida, a configuração V4, na qual os átomos de Au foram inicialmente adsorvidos centrados em um heptágono da linha de defeito, é uma das menos estáveis, e esse é um comportamento oposto ao que foi observado por nós até então, já que, para um único átomo de Au, o sítio mais favorável à adsorção em todas as situações estudadas foi o centrado em um heptágono.

6.2.2 Propriedades estruturais

Na configuração V1, observamos distâncias¹ médias² de ligação Si-Si de $2,34 \pm 0,04$ Å nos pentágonos, de $2,31 \pm 0,03$ Å nos hexágonos e de $2,31 \pm 0,05$ Å nos heptágonos, e com distância de ligação Au-Si variando de 2,55 a 3,59 Å nos pentágonos e 2,54 a 3,15 Å nos hexágonos. Na configuração V2, distâncias médias de ligação de $2,33 \pm 0,03$ Å nos pentágonos, de $2,31 \pm 0,04$ Å nos hexágonos e de $2,34 \pm 0,02$ Å nos heptágonos, com distância de ligação Au-Si variando de 2,49 a 3,23 Å nos hexágonos e de 2,56 a 3,74 Å nos heptágonos. Na configuração V3, observam-se distâncias de ligação Si-Si de $2,33 \pm 0,04$ Å para os pentágonos, de $2,30 \pm 0,04$ Å para os hexágonos e de $2,32 \pm 0,03$ Å para os heptágonos. Na configuração V3, as distâncias de ligação Au-Si variaram de 2,55 a 2,89 Å nos pentágonos e de 2,56 a 4,02 Å nos heptágonos, respectivamente. Na configuração V4, observa-se distâncias de ligação Si-Si de $2,31 \pm 0,05$ Å para os pentágonos, de $2,29 \pm 0,02$ Å para os hexágonos e de $2,33 \pm 0,02$ Å para os heptágonos. Na configuração V4, as distâncias de ligação Au-Si variaram de 2,48 a 3,47 Å nos heptágonos. No que diz respeito às distâncias de ligação Si-Si na direção perpendicular ao plano, observamos que diferente do que ocorria para a adsorção de um único átomo de Au, agora existe uma grande variação nesse comprimento de ligação entre 0,38 e 0,87 Å. A figura 6.1 apresenta as posições atômicas relaxadas das configurações de adsorção V1, V2, V3 e V4. Podemos notar que, em todas as configurações os átomos de Au permaneceram nos sítios em que foram inicialmente adsorvidos. A tabela 6.2 traz algumas propriedades estruturais dessas configurações.

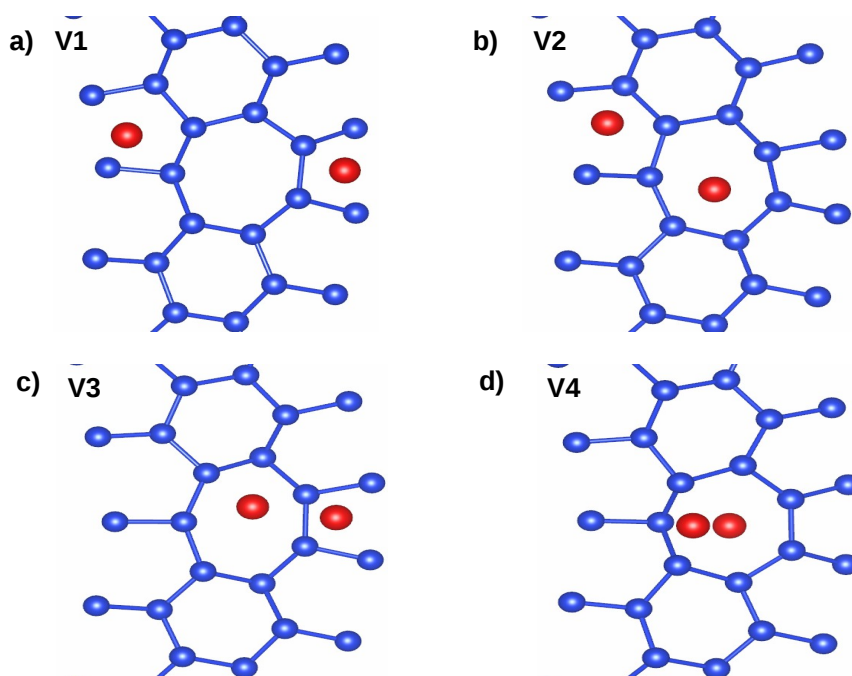


Figura 6.1: Em a) detalhes da geometria otimizada da configuração de adsorção V1, em b) detalhes da geometria otimizada da configuração de adsorção V2, em c) detalhes da geometria otimizada da configuração de adsorção V3 e em d) detalhes da geometria otimizada da configuração de adsorção V4.

¹ A nomenclatura \pm será utilizada ao longo de todo o texto para indicar a faixa de variação dos valores.

² Todas as vezes que nos referirmos a médias estaremos nos referindo ao entorno da região de adsorção.

Tabela 6.2: Propriedades estruturais das configurações V1, V2, V3 e V4 em fronteira de grão GB1(5-7). \bar{d}_{pen} , \bar{d}_{hex} , \bar{d}_{hep} , $d_{Au-Si(pen)}$, $d_{Au-Si(hex)}$, $d_{Au-Si(hep)}$ e \bar{d}_{Au-Au} representam a distância média de ligação Si-Si nos pentágonos, hexágonos e heptágonos, as distâncias de ligação Au-Si nos pentágonos, hexágonos e heptágonos, distância média de ligação Au-Au respectivamente.

	$\bar{d}_{pen}(\text{\AA})$	$\bar{d}_{hex}(\text{\AA})$	$\bar{d}_{hep}(\text{\AA})$	$d_{Au-Si(pen)}(\text{\AA})$	$d_{Au-Si(hex)}(\text{\AA})$	$d_{Au-Si(hep)}(\text{\AA})$	$\bar{d}_{Au-Au}(\text{\AA})$
GB1(5-7)	$2,26 \pm 0,02$	$2,29 \pm 0,01$	$2,30 \pm 0,02$	-	-	-	-
V1	$2,34 \pm 0,04$	$2,31 \pm 0,03$	$2,31 \pm 0,05$	2,55-3,59	2,54-3,15	-	2,77
V2	$2,33 \pm 0,03$	$2,31 \pm 0,04$	$2,34 \pm 0,02$	-	2,49-3,23	2,56-3,74	4,76
V3	$2,33 \pm 0,04$	$2,30 \pm 0,04$	$2,32 \pm 0,03$	2,55-2,89	-	2,56-4,02	2,96
V4	$2,31 \pm 0,05$	$2,29 \pm 0,02$	$2,33 \pm 0,02$	-	-	2,48-3,47	2,68

6.2.3 Propriedades eletrônicas

As figuras 6.2 à 6.5 trazem as estruturas de bandas e densidades de estados para a fronteira de grão GB1(5-7) na presença de dois átomos de Au adsorventes. Foram utilizados um Kgrid 50X25X1, uma distância de vácuo de 26\AA e uma temperatura eletrônica de 0 K. Todas as configurações de adsorção apresentam característica semicondutora e *gap* direto de energia. As configurações V1 e V2 apresentam *gap* em torno de 0,2 eV na direção $\Gamma - X$ que é a direção paralela à linha de defeito, assim como ocorre em V4 com um *gap* de 80,0 meV. Na configuração V3 observamos *gap* de 50,0 meV na direção $M - Y$.

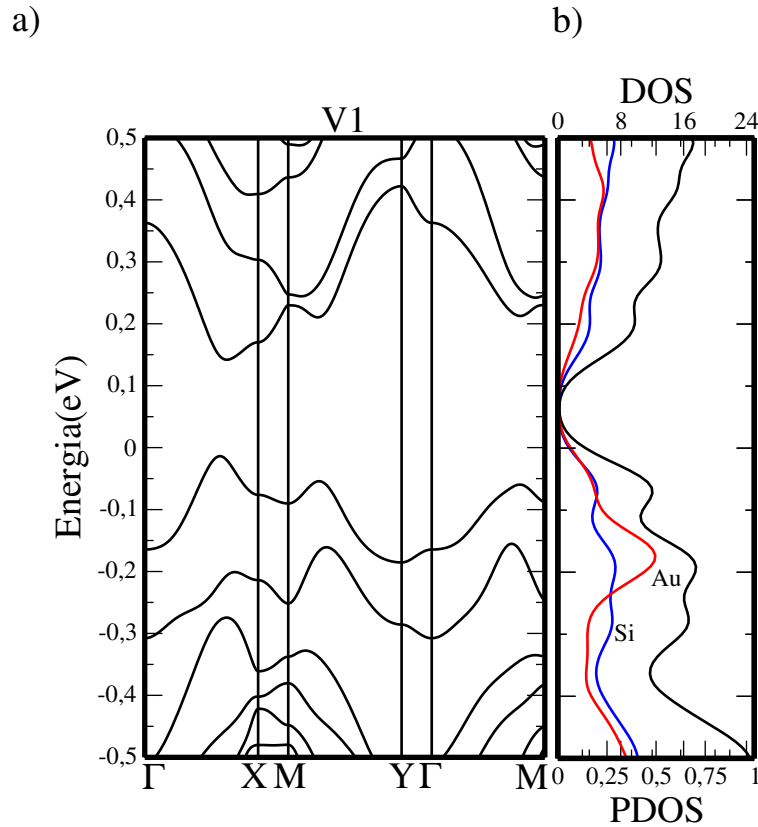


Figura 6.2: Em a) estrutura de bandas da configuração de adsorção V1. Em b) densidade total de estados(linha preta) e densidade de estados projetada sobre os átomos de Au(linha vermelha) e de Si(linha azul).

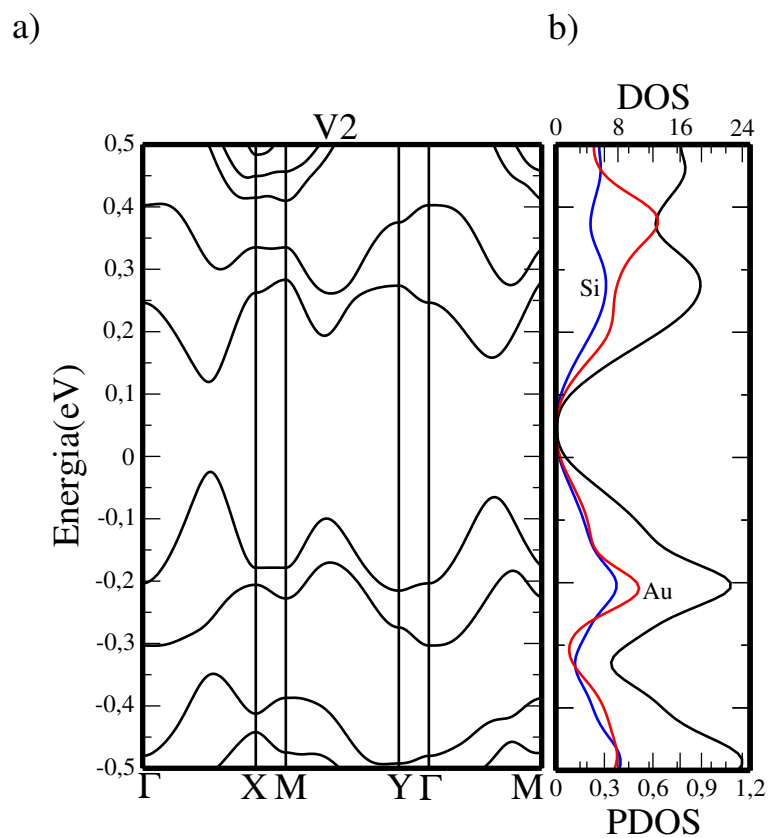


Figura 6.3: Em a) estrutura de bandas da configuração de adsorção V2. Em b) densidade total de estados(linha preta) e densidade de estados projetada sobre os átomos de Au(linha vermelha) e de Si(linha azul).

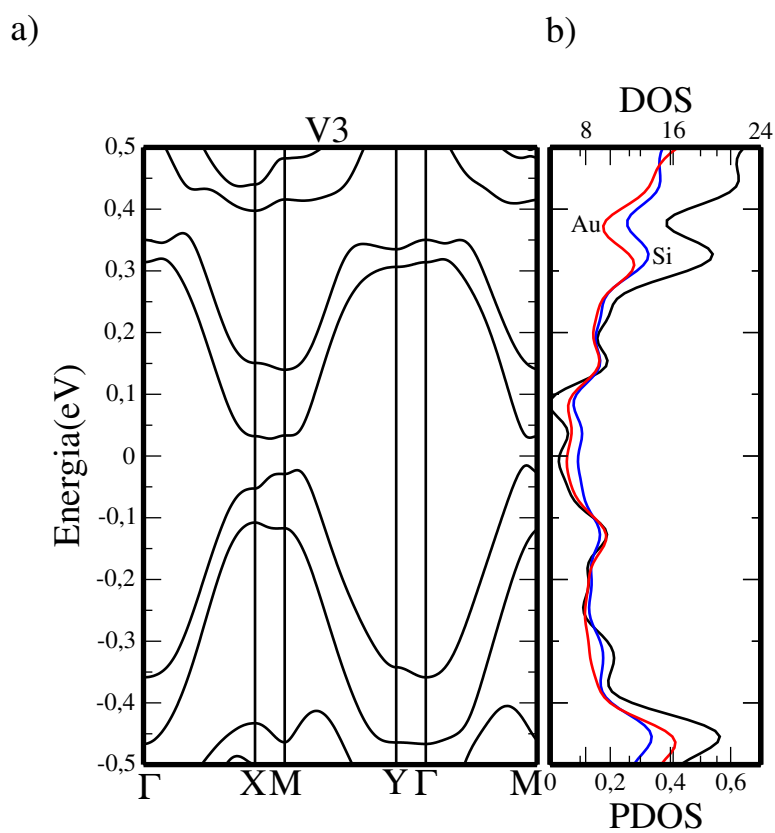


Figura 6.4: Em a) estrutura de bandas da configuração de adsorção V3. Em b) densidade total de estados(linha preta) e densidade de estados projetada sobre os átomos de Au(linha vermelha) e de Si(linha azul).

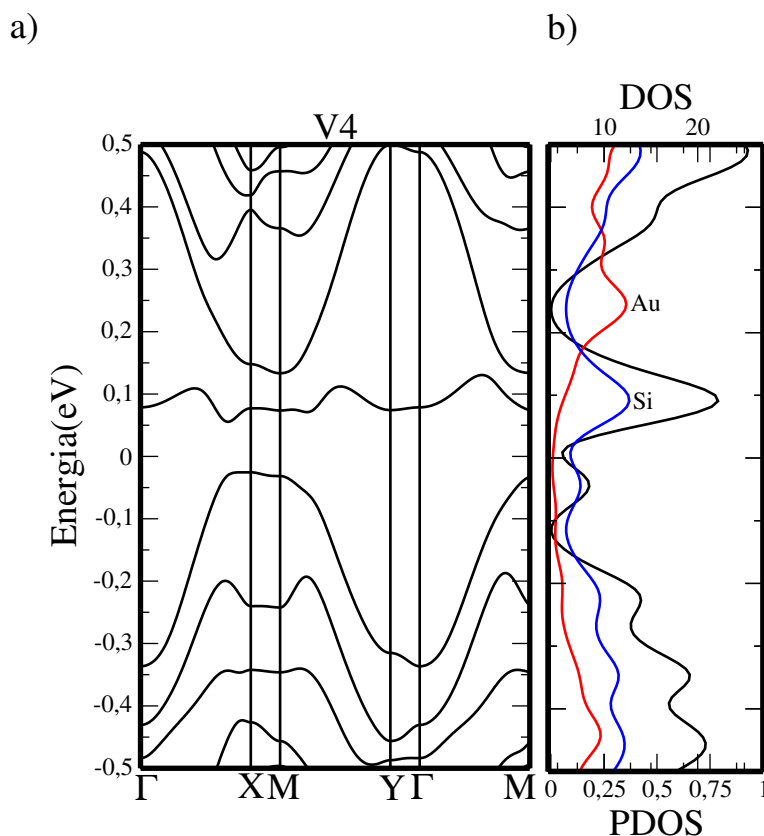


Figura 6.5: Em a) estrutura de bandas da configuração de adsorção V4. Em b) densidade total de estados (linha preta) e densidade de estados projetada sobre os átomos de Au (linha vermelha) e de Si (linha azul).

6.3 Adsorção de 2 átomos de Au na fronteira de grão GB2(5-7)

6.3.1 Estabilidade energética

Na tabela 6.3 apresentamos as configurações e as energias de adsorção para um par de átomos de Au por linha de defeito na fronteira de grão GB2(5-7).

Tabela 6.3: Energia de adsorção de Au em siliceno com fronteira de grão GB2(5-7) para as configurações W1, W2 e W3. Foram utilizados Kgrid 1X1X1, distância de vácuo de 26 Å e temperatura eletrônica 300K.

	pentágono	heptágono	pentágono	$E_{ads}(eV)$
W1	■	■		2,949
W2	■		■	2,783
W3		■ ■		2,952

Observa-se que a configuração mais favorável à adsorção de um par de átomos de Au é a configuração W3, onde os átomos de Au foram inicialmente adsorvidos centrados em um heptágono da linha de defeito. Em contrapartida, a configuração W2 na qual os átomos de Au foram inicialmente adsorvidos centrados nos pentágonos da linha de defeito, é a configuração menos favorável à adsorção do par de átomos de Au, e esse é um comportamento parecido com o que foi observado por nós até então, onde a adsorção nos pentágonos em todas as situações estudadas foi a menos favorável dentre os sítios centrados nos pentágonos, hexágonos e heptágonos.

6.3.2 Propriedades estruturais

Na configuração W1, observamos distâncias³ médias⁴ de ligação Si-Si de $2,34 \pm 0,04$ Å nos pentágonos, de $2,32 \pm 0,02$ Å nos hexágonos e de $2,35 \pm 0,05$ Å nos heptágonos, e com distância de ligação Au-Si variando de 2,54 a 2,93 Å nos pentágonos e 2,45 a 4,17 Å nos heptágonos. Na configuração W2, as distâncias médias de ligação de $2,32 \pm 0,02$ Å nos pentágonos, de $2,29 \pm 0,02$ Å nos hexágonos e de $2,29 \pm 0,03$ Å nos heptágonos, com distância de ligação Au-Si variando de 2,53 a 2,82 Å nos pentágonos. Na configuração W3, observam-se distâncias de ligação Si-Si de $2,31 \pm 0,04$ Å para os pentágonos, de $2,30 \pm 0,03$ Å para os hexágonos e de $2,32 \pm 0,03$ Å para os heptágonos. Na configuração W3, as distâncias de ligação Au-Si variaram de 2,50 a 4,02 Å nos heptágonos. Quanto às distâncias de ligação Si-Si na direção perpendicular ao plano, observamos que diferente do que ocorria para a adsorção de um único átomo de Au, agora esse comprimento de ligação sofre grandes variações, entre 0,36 e 0,96 Å.

A figura 6.6, apresenta as posições atômicas relaxadas das configurações de adsorção W1, W2 e W3. Podemos notar que em todas as configurações, os átomos de Au permaneceram nos sítios em que foram inicialmente adsorvidos. A tabela 6.4 traz algumas propriedades estruturais dessas configurações.

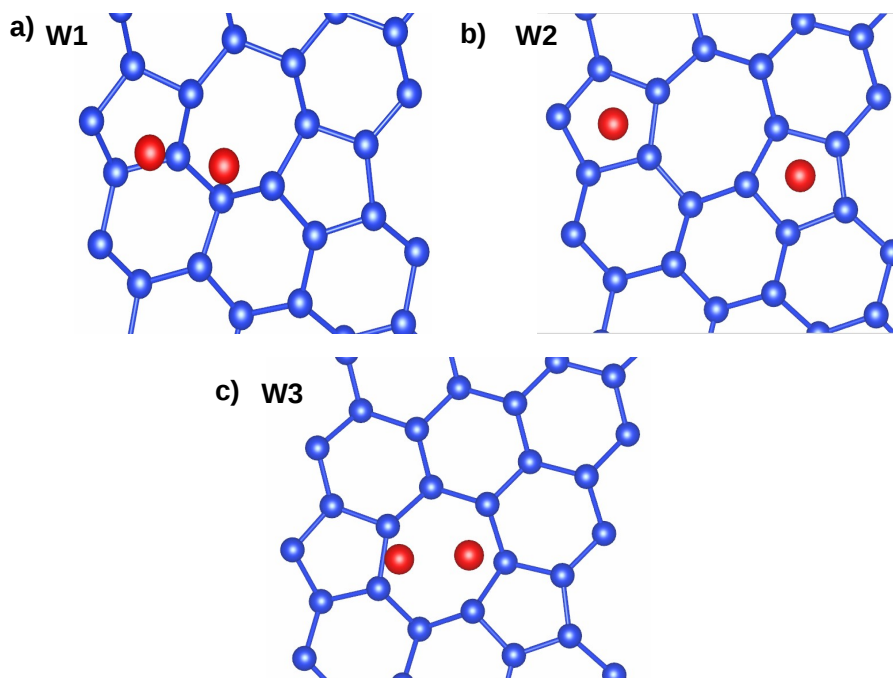


Figura 6.6: Em a) detalhes da geometria otimizada da configuração de adsorção W1, em b) detalhes da geometria otimizada da configuração de adsorção W2 e em c) detalhes da geometria otimizada da configuração de adsorção W3.

³A nomenclatura \pm será utilizada ao longo de todo o texto para indicar a faixa de variação dos valores.

⁴Todas as vezes que nos referirmos a médias estaremos nos referindo ao entorno da região de adsorção.

Tabela 6.4: Propriedades estruturais das configurações W1, W2 e W3 em fronteira de grão GB2(5-7). \bar{d}_{pen} , \bar{d}_{hex} , \bar{d}_{hep} , $d_{Au-Si(pen)}$, $d_{Au-Si(hex)}$, $d_{Au-Si(hep)}$ e \bar{d}_{Au-Au} representam a distância média de ligação Si-Si nos pentágonos, hexágonos e heptágonos, as distâncias de ligação Au-Si nos pentágonos, hexágonos e heptágonos, distância média de ligação Au-Au respectivamente.

	$\bar{d}_{pen}(\text{\AA})$	$\bar{d}_{hex}(\text{\AA})$	$\bar{d}_{hep}(\text{\AA})$	$d_{Au-Si(pen)}(\text{\AA})$	$d_{Au-Si(hep)}(\text{\AA})$	$\bar{d}_{Au-Au}(\text{\AA})$
GB2(5-7)	$2,28 \pm 0,02$	$2,29 \pm 0,01$	$2,28 \pm 0,02$	-	-	-
W1	$2,34 \pm 0,04$	$2,32 \pm 0,02$	$2,35 \pm 0,05$	2,54-2,93	2,45-4,17	2,82
W2	$2,32 \pm 0,02$	$2,29 \pm 0,02$	$2,29 \pm 0,03$	2,53-2,82	-	7,20
W3	$2,31 \pm 0,04$	$2,30 \pm 0,03$	$2,32 \pm 0,03$	-	2,50-4,02	2,74

6.3.3 Propriedades eletrônicas

As figuras 6.7 à 6.9 trazem as estruturas de bandas e densidades de estados para as configurações W1, W2 e W3 de adsorção de Au na fronteira de grão GB2(5-7), na presença de dois átomos de Au adsorventes. Foram utilizados um Kgrid 50X25X1, uma distância de vácuo de 26 \AA e uma temperatura eletrônica de 0 K. A configuração W1 apresenta comportamento semimetálico com um estado cruzando o nível de Fermi. A configuração W2 apresenta comportamento metálico e W3 apresenta característica semicondutora com a abertura de um *gap* direto de 20,0 meV na direção paralela à linha de defeito. Nas configurações W1 e W3 observamos a permanência de uma estrutura do tipo cone de Dirac enquanto na configuração W2 essa estrutura é totalmente suprimida por estados do Au no nível de Fermi.

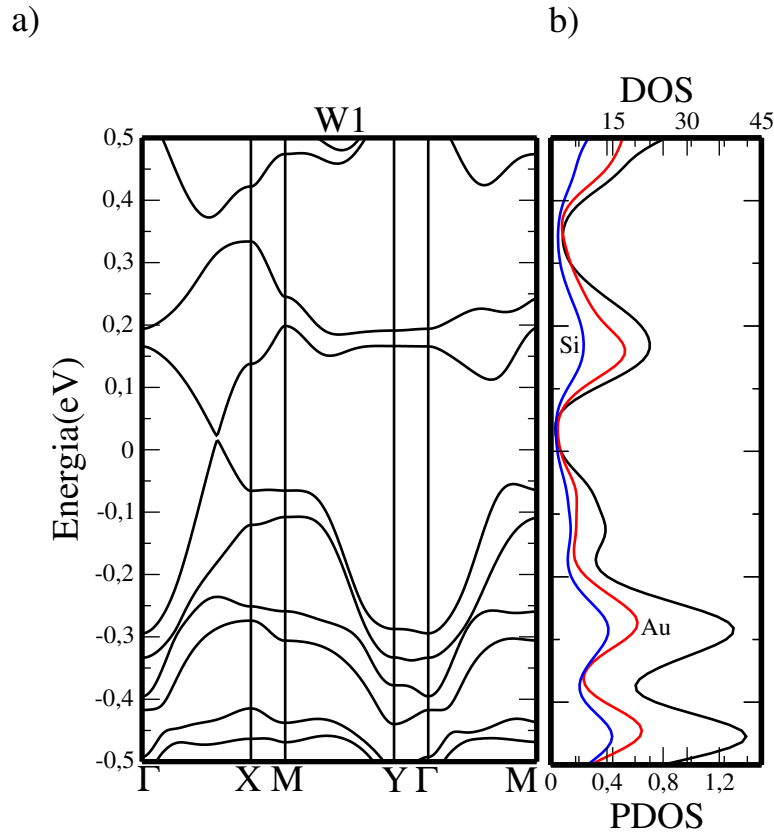


Figura 6.7: Em a) estrutura de bandas da configuração de adsorção W1. Em b) densidade total de estados(linha preta) e densidade de estados projetada sobre os átomos de Au(linha vermelha) e de Si(linha azul).

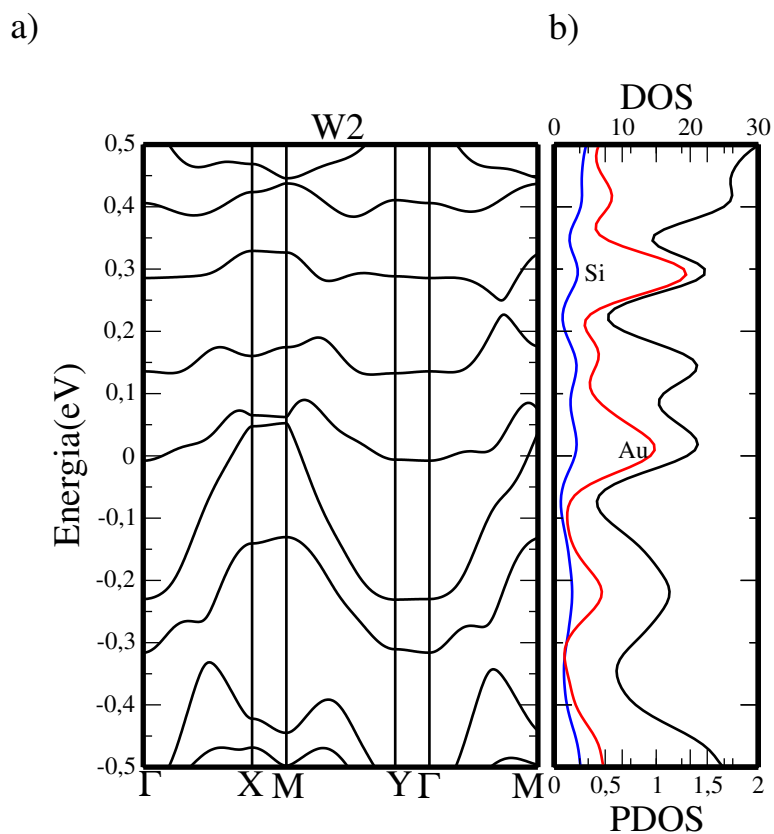


Figura 6.8: Em a) estrutura de bandas da configuração de adsorção W2. Em b) densidade total de estados(linha preta) e densidade de estados projetada sobre os átomos de Au(linha vermelha) e de Si(linha azul).

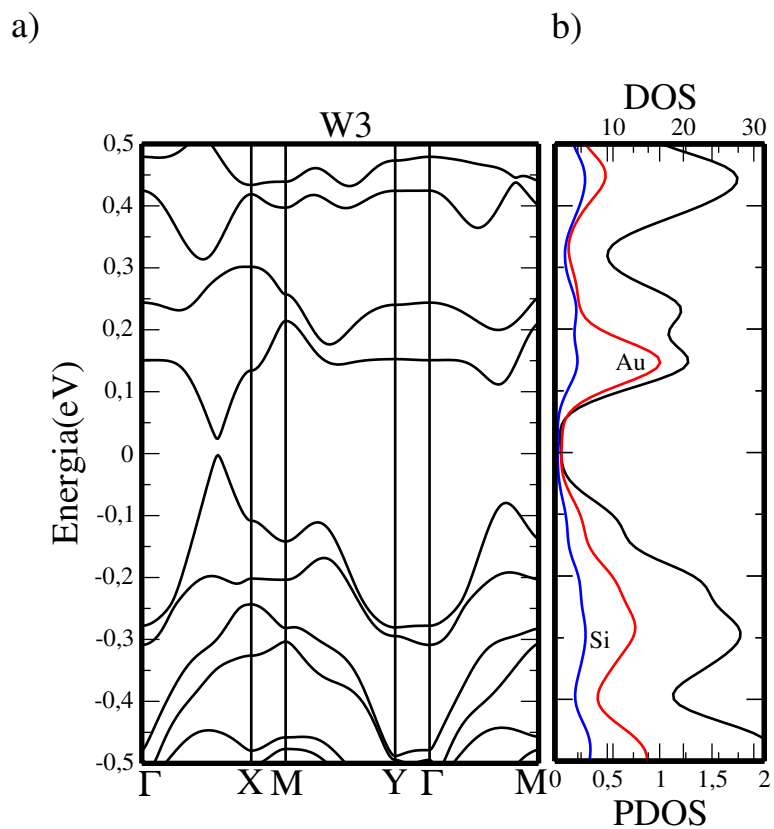


Figura 6.9: Em a) estrutura de bandas da configuração de adsorção W3. Em b) densidade total de estados(linha preta) e densidade de estados projetada sobre os átomos de Au(linha vermelha) e de Si(linha azul).

A figura 6.10 apresenta o efeito do acoplamento *spin*-órbita nas propriedades eletrônicas das configurações de adsorção mais estáveis para um par de átomos de Au nas fronteiras GB1(5-7) e GB2(5-7) em siliceno.

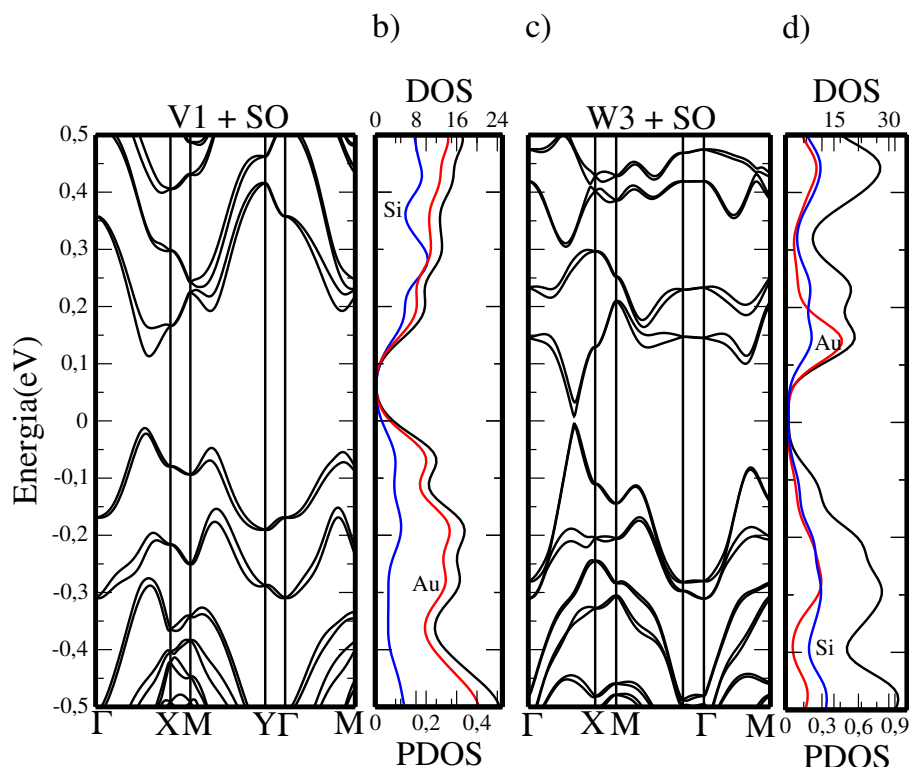


Figura 6.10: Em a) e c) estruturas de bandas, em b) e d) densidades de estados das configurações de adsorção V1 e W3 sob o efeito da interação *spin*-órbita. As densidades apresentadas representam a densidade total de estados (linha preta) e a densidade de estados projetada sobre os átomos de Au (linha vermelha) e sobre os átomos de Si (linha azul).

Tanto na configuração V1 em GB1 como na configuração W3 em GB2, observamos que o efeito do acoplamento *spin*-órbita gerado pela presença de um par de átomos de Au por linha de defeito é consideravelmente maior que os observados para as adsorções de um único átomo de Au por linha de defeito. Agora é possível observar claramente a separação dos níveis eletrônicos do sistema. Na configuração V1 essa separação dos níveis eletrônicos não provoca modificações no *gap* de energia do sistema que permanece inalterado em contrapartida na configuração W3 observa-se uma ligeira redução do *gap* de energia do sistema.

6.4 Adsorção de 3 átomos de Au na fronteira de grão GB1(5-7)

6.4.1 Estabilidade energética

A tabela 6.5 traz as configurações e as energias de adsorção por átomo para um trio de átomos de Au por linha de defeito na fronteira de grão GB1(5-7). Observa-se que a configuração mais favorável à adsorção de um trio de átomos de Au é a configuração X1 onde os átomos de Au foram inicialmente adsorvidos centrados nos pentágonos, hexágonos e heptágonos da linha de defeito, respectivamente.

Tabela 6.5: Energia de adsorção de Au em siliceno com fronteira de grão GB1(5-7) para as configurações X1 e X2. Foram utilizados Kgrid 1X1X1, distância de vácuo de 26 Å e temperatura eletrônica 300K.

	hexágono	heptágono	pentágono	$E_{ads}(eV)$
X1	■	■	■	3,021
X2		■ ■ ■		2,969

Em contrapartida a configuração X2 na qual os átomos de Au foram inicialmente adsorvidos centrados no heptágono da linha de defeito é a configuração menos favorável à adsorção do trio de átomos de Au assim como foi observado por nós para a adsorção de um par de átomos de Au na fronteira de grão GB1(5-7).

6.4.2 Propriedades estruturais

Na configuração X1 observamos distâncias médias de ligação Si-Si de $2,32 \pm 0,03$ Å nos pentágonos, $2,34 \pm 0,04$ Å nos hexágonos e de $2,34 \pm 0,04$ Å nos heptágonos com distância de ligação Au-Si variando de 2,57 a 3,79 Å nos pentágonos, 2,53 a 3,91 Å nos hexágonos e 2,54 a 3,56 Å nos heptágonos. Na configuração X2 distâncias médias de ligação de $2,27 \pm 0,01$ Å nos pentágonos, $2,27 \pm 0,04$ Å nos hexágonos e $2,35 \pm 0,05$ Å nos heptágonos com distância de ligação Au-Si variando de 2,49 a 3,64 Å nos heptágonos. No que diz respeito às distâncias de ligação Si-Si na direção perpendicular ao plano, observamos que assim como ocorre para a adsorção do par de átomos de Au, aqui esse comprimento de ligação sofre consideráveis variações entre 0,49 e 1,12 Å. A figura 6.10 e a tabela 6.6 apresentam as posições atômicas relaxadas das configurações de adsorção X1 e X2.

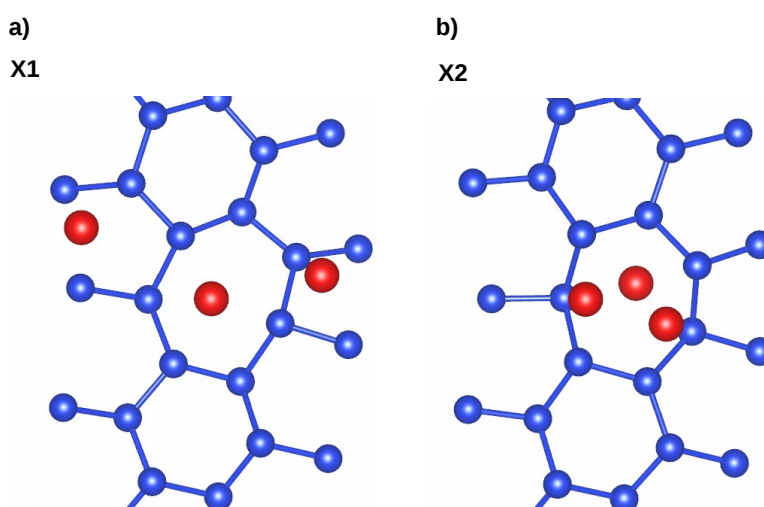


Figura 6.11: Em a) detalhes da geometria otimizada da configuração de adsorção X1 e em b) detalhes da geometria otimizada da configuração de adsorção X2.

Tabela 6.6: Propriedades estruturais das configurações X1 e X2 em fronteira de grão GB1(5-7). \bar{d}_{pen} , \bar{d}_{hex} , \bar{d}_{hep} , $d_{Au-Si(pen)}$, $d_{Au-Si(hex)}$, $d_{Au-Si(hep)}$ e \bar{d}_{Au-Au} representam a distância média de ligação Si-Si nos pentágonos, hexágonos e heptágonos, as distâncias de ligação Au-Si nos pentágonos, hexágonos e heptágonos, distância média de ligação Au-Au respectivamente.

	$\bar{d}_{pen}(\text{\AA})$	$\bar{d}_{hex}(\text{\AA})$	$\bar{d}_{hep}(\text{\AA})$	$d_{Au-Si(pen)}(\text{\AA})$	$d_{Au-Si(hex)}(\text{\AA})$	$d_{Au-Si(hep)}(\text{\AA})$	$\bar{d}_{Au-Au}(\text{\AA})$
GB1(5-7)	$2,26 \pm 0,02$	$2,29 \pm 0,01$	$2,30 \pm 0,02$	-	-	-	-
X1	$2,32 \pm 0,03$	$2,34 \pm 0,04$	$2,34 \pm 0,04$	2,57-3,79	2,53-3,91	2,54-3,56	3,79-4,69
X2	$2,27 \pm 0,01$	$2,27 \pm 0,04$	$2,35 \pm 0,05$	-	-	2,49-3,64	2,75-3,73

6.4.3 Propriedades eletrônicas

As figuras 6.11 e 6.12 trazem as estruturas de bandas e densidades de estados para as configurações X1 e X2 de adsorção de Au na fronteira de grão GB1(5-7) na presença de três átomos de Au adsorventes. Foram utilizados um Kgrid 50X25X1, uma distância de vácuo de 26Å e uma temperatura eletrônica de 0 K.

A configuração X2, apresenta comportamento semimetálico com um estado cruzando o nível de Fermi e a permanência de uma estrutura do tipo cone de Dirac que é deslocada para a banda de valência, com a abertura de um minigap em -0,15 eV. A configuração X1, apresenta comportamento metálico com a completa extinção da estrutura do tipo cone de Dirac.

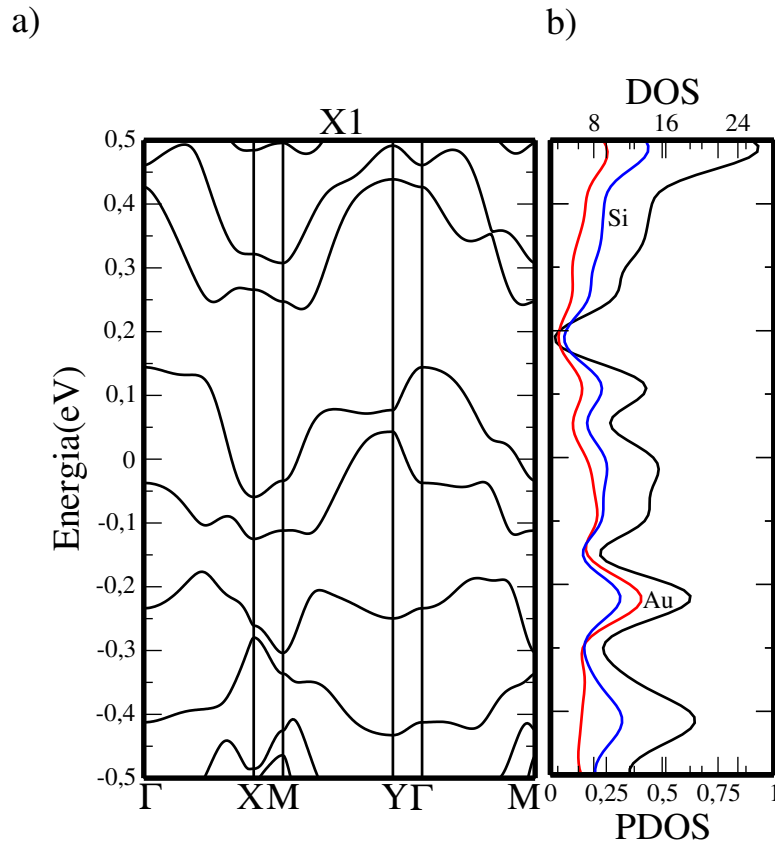


Figura 6.12: Em a) estrutura de bandas da configuração de adsorção X1. Em b) densidade total de estados(linha preta) e densidade de estados projetada sobre os átomos de Au(linha vermelha) e de Si(linha azul).

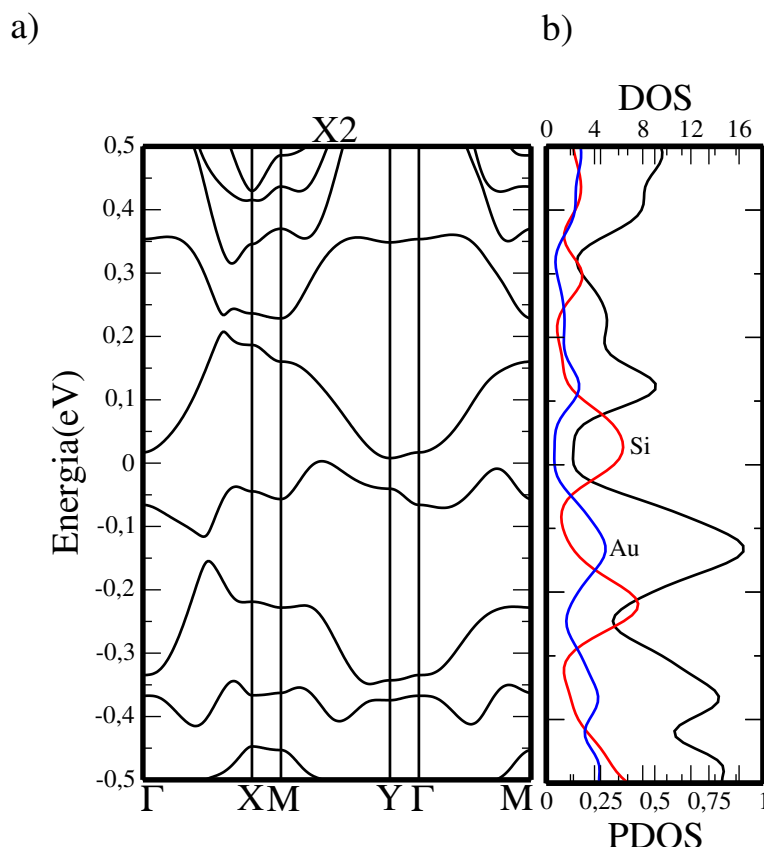


Figura 6.13: Em a) estrutura de bandas da configuração de adsorção X2. Em b) densidade total de estados (linha preta) e densidade de estados projetada sobre os átomos de Au (linha vermelha) e de Si (linha azul).

6.5 Adsorção de 3 átomos de Au na fronteira de grão GB2(5-7)

6.5.1 Estabilidade energética

Na tabela 6.7 apresentamos as configurações e as energias de adsorção para um trio de átomos de Au por linha de defeito na fronteira de grão GB2(5-7).

Tabela 6.7: Energia de adsorção de Au em siliceno com fronteira de grão GB2(5-7) para as configurações Z1 e Z2. Foram utilizados Kgrid 1X1X1, distância de vácuo de 26 Å e temperatura eletrônica 300K.

	pentágono	heptágono	pentágono	$E_{ads}(eV)$
Z1	■	■	■	2,928
Z2		■ ■ ■		2,963

Observa-se que a configuração mais favorável à adsorção de um trio de átomos de Au é a configuração Z2 onde os átomos de Au foram inicialmente adsorvidos centrados em um heptágono da linha de defeito. Em contrapartida a configuração W1 na qual os átomos de Au foram inicialmente adsorvidos centrados no pentágonos, hexágonos e heptágonos da linha de defeito é a configuração menos favorável à adsorção do trio de átomos de Au diferente do que ocorre para a fronteira de grão GB1(5-7) onde essa configuração é a mais favorável.

6.5.2 Propriedades estruturais

Na configuração Z1 observamos distâncias⁵ médias⁶ de ligação Si-Si de $2,34 \pm 0,03$ Å nos pentágonos, $2,32 \pm 0,04$ Å nos hexágonos e de $2,34 \pm 0,02$ Å nos heptágonos com distância de ligação Au-Si variando de 2,61 a 3,14 Å nos pentágonos, 2,63 a 4,05 Å nos heptágonos. Na configuração Z2 distâncias médias de ligação de $2,32 \pm 0,05$ Å nos pentágonos, $2,30 \pm 0,02$ Å nos hexágonos e $2,33 \pm 0,04$ Å nos heptágonos com distância de ligação Au-Si variando de 2,46 a 5,05 Å nos heptágonos. Quanto às distâncias de ligação Si-Si na direção perpendicular ao plano, observamos que assim como na fronteira de grão GB1(5-7), esse comprimento de ligação sofre consideráveis variações entre 0,36 e 1,12 Å.

A figura 6.13 apresenta as posições atômicas relaxadas das configurações de adsorção Z1 e Z2 e a tabela 6.8 traz algumas propriedades estruturais dessas configurações.

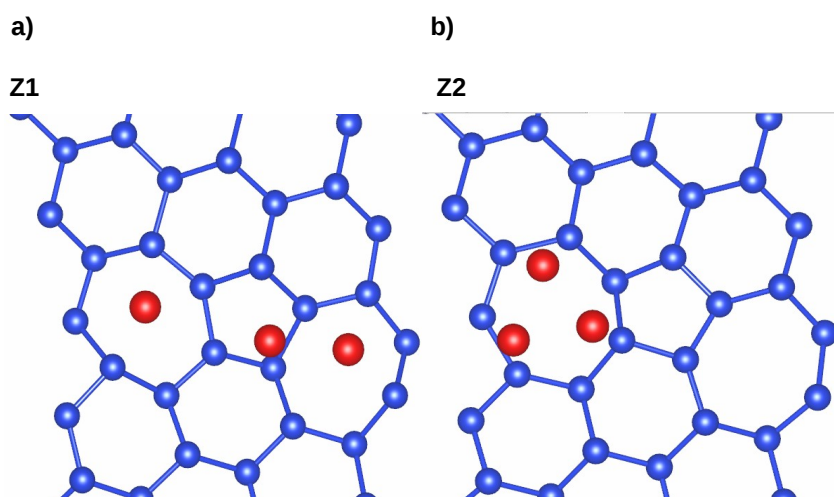


Figura 6.14: Em a) detalhes da geometria otimizada da configuração de adsorção Z1 e em b) detalhes da geometria otimizada da configuração de adsorção Z2.

Tabela 6.8: Propriedades estruturais das configurações Z1 e Z2 em fronteira de grão GB2(5-7). \bar{d}_{pen} , \bar{d}_{hex} , \bar{d}_{hep} , $d_{Au-Si(pen)}$, $d_{Au-Si(hex)}$, $d_{Au-Si(hep)}$ e \bar{d}_{Au-Au} representam a distância média de ligação Si-Si nos pentágonos, hexágonos e heptágonos, as distâncias de ligação Au-Si nos pentágonos, hexágonos e heptágonos, distância média de ligação Au-Au respectivamente.

	$\bar{d}_{pen}(\text{Å})$	$\bar{d}_{hex}(\text{Å})$	$\bar{d}_{hep}(\text{Å})$	$d_{Au-Si(pen)}(\text{Å})$	$d_{Au-Si(hep)}(\text{Å})$	$\bar{d}_{Au-Au}(\text{Å})$
GB2(5-7)	$2,28 \pm 0,02$	$2,29 \pm 0,01$	$2,28 \pm 0,02$	-	-	-
Z1	$2,34 \pm 0,03$	$2,32 \pm 0,04$	$2,34 \pm 0,02$	2,61-3,14	2,63-4,05	2,79-2,86
Z2	$2,32 \pm 0,05$	$2,30 \pm 0,02$	$2,33 \pm 0,04$	-	2,46-5,05	2,77-2,80

⁵A nomenclatura \pm será utilizada ao longo de todo o texto para indicar a faixa de variação dos valores.

⁶Todas as vezes que nos referirmos a médias estaremos nos referindo ao entorno da região de adsorção.

6.5.3 Propriedades eletrônicas

As figuras 6.14 e 6.15 trazem as estruturas de bandas e densidades de estados para as configurações Z1 e Z2 de adsorção de Au na fronteira de grão GB2(5-7) na presença de três átomos de Au adsorventes. Foram utilizados um Kgrid 50X25X1, uma distância de vácuo de 26Å e uma temperatura eletrônica de 0 K. As configurações de adsorção Z1 e Z2, apresentam comportamento metálico com a completa extinção da estrutura do tipo de Dirac. Na configuração Z1, observamos o aparecimento de um nível praticamente linear e bem localizado de estados eletrônicos dos átomos de Au em 0,15 eV. Em Z2, nota-se uma competição dos estados eletrônicos dos átomos de Au e Si na banda de valência possivelmente devida a maior hibridização dos estados desses dois metais nessa configuração.

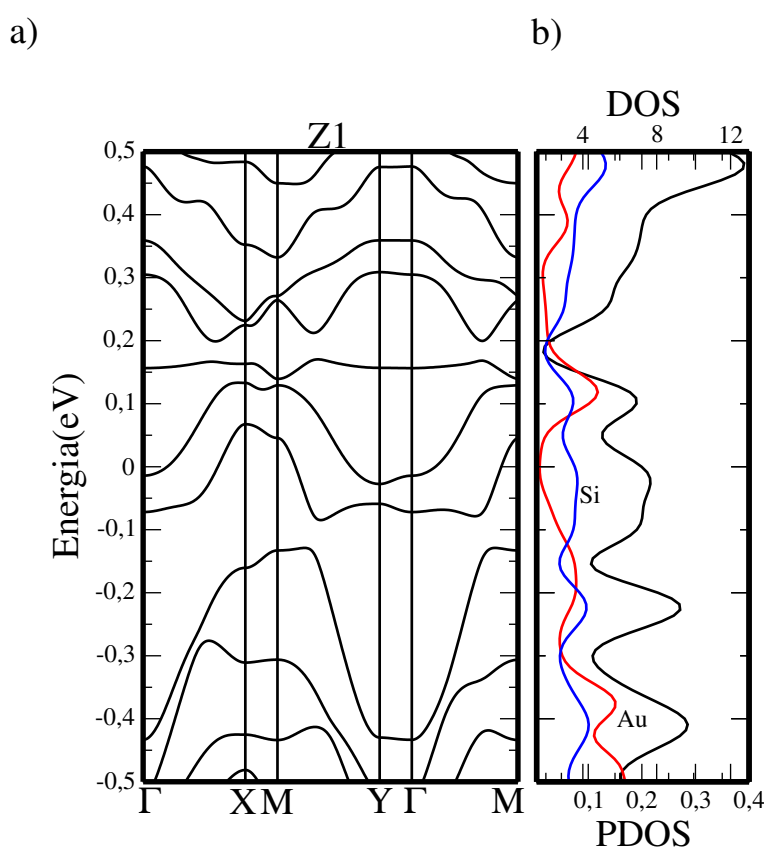


Figura 6.15: Em a) estrutura de bandas da configuração de adsorção Z1. Em b) densidade total de estados (linha preta) e densidade de estados projetada sobre os átomos de Au (linha vermelha) e de Si (linha azul).

A figura 6.17 apresenta o efeito do acoplamento *spin*-órbita para um trio de átomos de Au nas fronteiras GB1(5-7) e GB2(5-7) em siliceno. Tanto na configuração X1 em GB1 como na configuração Z2 em GB2, observamos que o efeito do acoplamento *spin*-órbita gerado pela presença de um trio de átomos de Au por linha de defeito é consideravelmente maior que os observados para as adsorções de um único átomo de Au por linha de defeito mas menor que o efeito gerado pela presença de um par de átomos de Au por linha de defeito no sistema. Na configuração X1 essa separação dos níveis eletrônicos é significativamente maior que na configuração Z2.

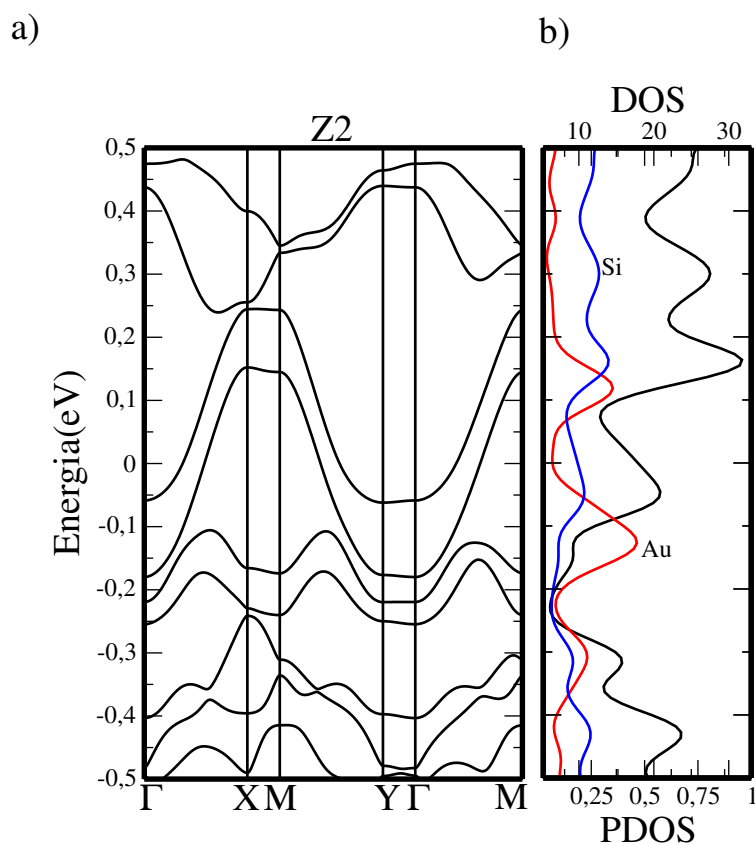


Figura 6.16: Em a) estrutura de bandas da configuração de adsorção Z2. Em b) densidade total de estados (linha preta) e densidade de estados projetada sobre os átomos de Au (linha vermelha) e de Si (linha azul).

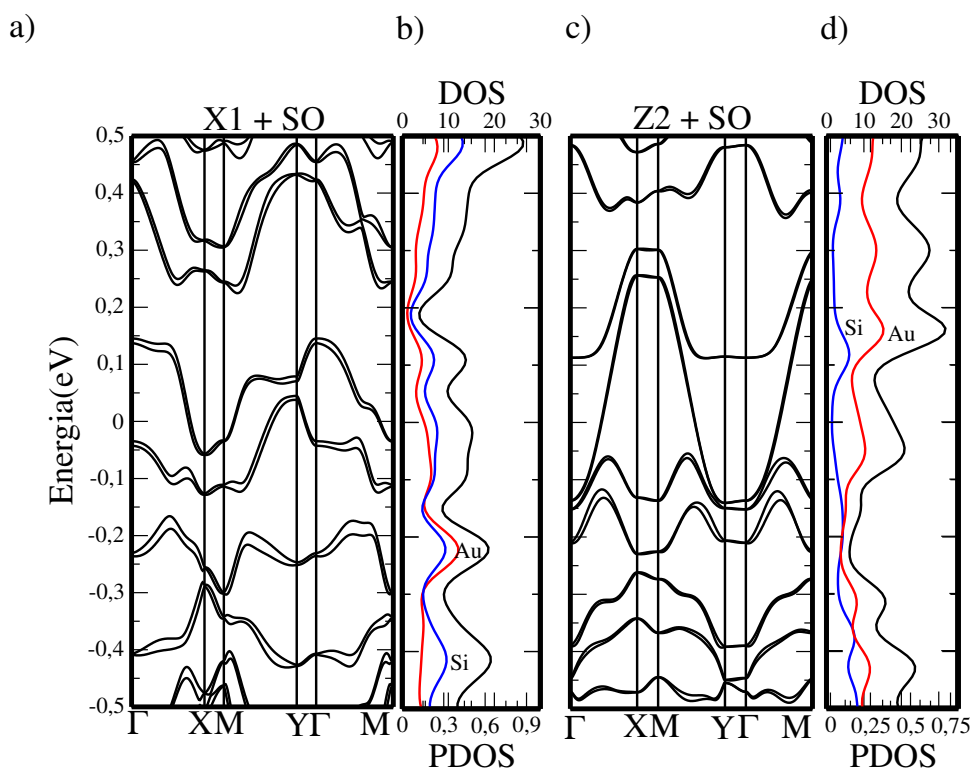


Figura 6.17: Em a) e c) estruturas de bandas, em b) e d) densidades de estados das configurações de adsorção X1 e Z2 sob o efeito da interação *spin*-órbita. As densidades apresentadas representam a densidade total de estados (linha preta) e a densidade de estados projetada sobre os átomos de Au (linha vermelha) e sobre os átomos de Si (linha azul).

6.6 Análise geral da adsorção de Au em siliceno

A tabela 6.9 traz a comparação entre as configurações de adsorção mais favoráveis dentre todas as testadas no presente trabalho:

Tabela 6.9: Comparação entre as adsorções de átomos de Au nos defeitos estudados no presente trabalho.

Defeito em siliceno	Configuração + favorável à adsorção	$E_{ads}(eV)$	Comparação
SW	H	3,338	-
GB1(5-7)	O	3,596	+ favorável que SW
GB2(5-7)	R	3,716	+ favorável que SW
GB1(5-7)	V1	3,088	- favorável que O
GB2(5-7)	W3	2,952	- favorável que R
GB1(5-7)	X1	3,021	- favorável que O
GB2(5-7)	Z2	2,963	- favorável que R

Na adsorção de um único átomo de Au por região de defeito, observamos a preferência pela acomodação dele nos sítios centrados em heptágonos da região de defeito, como acontece nas configurações H, O e R. Quando aumentamos a concentração de Au adsorvido no sistema (dois ou três átomos por região de defeito), observamos, que na fronteira de grão GB1(5-7) as configurações mais favoráveis à adsorção, passam a ter os átomos de Au acomodados em sítios centrados nas três estruturas distintas da região de defeito (pentágonos, hexágonos e heptágonos), como acontece nas configurações V1 e X1; enquanto na fronteira de grão GB2(5-7), as configurações mais favoráveis à adsorção dos átomos de Au permanecem sendo aquelas nos sítios centrados nos heptágonos como nas configurações W3 e Z2.

O cálculo da energia de adsorção por átomo na região de defeito, mostra que o aumento da concentração de átomos de Au adsorvidos no sistema, torna estas adsorções menos favoráveis do que aquelas onde se introduz um único átomo de Au na região de defeito. Na fronteira de grão GB1(5-7), essa diferença de estabilidade energética fica da ordem de 0,50 eV, e na fronteira de grão GB2(5-7), em torno de 0,70 eV. Em ambas, observamos que com o aumento da concentração de átomos de Au adsorvidos, a energia de adsorção parece estar convergindo para um valor em torno de 3,00 eV.

Comparando a energia de adsorção da configuração O com as configurações V1 e X1, observamos que não devem se formar linhas de átomos de Au na fronteira de grão GB1(5-7), na fronteira de grão GB2(5-7), comparando a energia de adsorção da configuração R com as configurações W3 e Z2, observamos que também não devem se formar aglomerados de átomos de Au. Ao que tudo indica, em regiões extensas de siliceno com fronteiras de grão, será observada a formação de "ilhas" de átomos de Au, com um único átomo de Au centrado em cada heptágono da região de fronteira.

No próximo capítulo traremos de forma conjunta as conclusões do presente trabalho.

7 Conclusões

Nesta dissertação investigamos as propriedades energéticas, estruturais e eletrônicas da adsorção de átomos de Au em superfícies de siliceno, siliceno com defeito SW e fronteiras de grão. Nossas principais conclusões foram:

1. O sítio mais favorável à adsorção de Au em siliceno pristino é o centrado em um hexágono da rede, diferente do que ocorre no grafeno onde o sítio mais favorável à adsorção do Au é aquele sobre um átomo de C da rede.
2. A distância de ligação Au-Si, na configuração onde o átomo de Au fica sobre o átomo de Si, no siliceno é maior que a distância de ligação Au-C no grafeno.
3. As fronteiras de grão estudadas em siliceno também apresentam uma relação de dispersão linear do tipo cone de Dirac.
4. O efeito do acoplamento *spin*-órbita em siliceno com defeito SW e nas fronteiras de grão investigadas é praticamente nulo para baixas concentrações de átomos de Au adsorventes e aumenta com o aumento da concentração de adsorventes no sistema.
5. Nossos resultados de estabilidade energética para a adsorção de Au em siliceno, siliceno com defeito SW e com fronteiras de grão sugerem uma relação com o número de ligações entre o átomo de Au e os átomos de Si, sendo mais favorável energeticamente nos sítios com maior número de ligações.
6. Nas configurações mais estáveis de adsorção, as distâncias de ligação Au-Si são as maiores observadas quando comparadas com as demais configurações e as distâncias de ligação Si-Si nos pentágonos, hexágonos, heptágonos e na direção perpendicular ao plano sofrem as maiores variações.
7. A adsorção de Au em siliceno e siliceno com defeitos estruturais produz configurações metálicas, semimetálicas e semicondutoras dependendo do sítio de adsorção e da concentração de átomos adsorvidos.
8. Nas fronteiras de grão em siliceno os átomos de Au adsorvidos tendem a formar "ilhas" centradas nos heptágonos da região das fronteiras de grão.

Referências Bibliográficas

- [1] Hannes C. Schniepp, Je-Luen Li, Michael J. McAllister, Hiroaki Sai, Margarita Herrera-Alonso, Douglas H. Adamson, Robert K. Prud'homme, Roberto Car, Dudley A. Saville, and Ilhan A. Aksay, *The Journal of Physical Chemistry Letters* B. 110, 8535-8539, (2006).
- [2] Xin Lu, Zhongfang Chen, and Paul v. R. Schleyer, *J. AM. CHEM. SOC.* 9 VOL. 127, NO. 1, 2005
- [3] Simon M. Sze, Kwok K. Ng, *Physics of Semiconductor Devices*, 0470068302, 9780470068304, John Wiley Sons, 2006.
- [4] E. Durgun, S. Dag, V. M. K. Bagci, O. Gülseren, T. Yildirim, and S. Ciraci, *Phys. Rev. B* 67, 2014.
- [5] Kwanpyo Kim, Zonghoon Lee, William Regan, C. Kisielowski, M. F. Crommie, and A. Zettl, *American Chemical Society Nano*, vol. 5, 2142-2146, (2011).
- [6] Cheng-Cheng Liu, Hua Jiang, and Yugui Yao, *Phys. Rev. B.* 84, 195430 (2011).
- [7] Ayako Hashimoto, Kazu Suenaga, Alexandre Gloter, Koki Urita, and Sumio Iijima, *Nature* vol. 430, 19 august 2004.
- [8] Campbell, J. C.; Yu, L.C.; Cheung, K. P., et al. Large Random Telegraphy Noise in Sub-Threshold Operation of Nano-Scale nmosfets. *IEEE International Conference on IC Design and Technology Proceedings*, pp. 17–20, jul. 2009.
- [9] Fujiwara, A.; Inokawa, H.; Yamazaki, K., et al. Single Electron Tunneling Transistor with Tunable Barriers using Silicon Nanowire Metal-Oxide Semiconductor Field-Effect Transistor. *Applied Physics Letters*. vol. 88, no 5, pp. 053121, 2006.
- [10] Stephen D. Butz. *Science of Earth. Systems* 2002.
- [11] Messina, G.; Santangelo, S. *Carbon: The Future Material for Advanced Technology Applications*. Itália: SpringerLink, 2005, vol. 100, pp. 26-28.
- [12] Gein, A. K.; Novoselov, K. S. The rise of graphene. *Nature Materials*. vol. 6, no 3, pp. 183-191, 2007.
- [13] Novoselov, K. S.; Gein, A.K.; Morosov, S. V., et al. Two Dimensional Gas of Massless Dirac Fermions in Graphene. *Nature*. vol. 438, no 10, pp. 197-200, 2005.
- [14] Okamoto. H., Sugiyama. Y., Nakano. H., *An European Journal*. vol. 17, no. 36, pp. 9864-9887, 2011.
- [15] Houssa. M., Scalise. E., Sankaran. K., Pourtois. G., Afanas'Ev. V. V., Stesmans. A., *App. Phys. Lett.* vol. 98, pp.223107, 2011.
- [16] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov, *Science* 306, 666 (2004).
- [17] Cahangirov, S.; Topsakal, M.; Akturk, E.; Sahin, H.; Ciraci, S. Two- and One-Dimensional Honeycomb Structures of Silicon and Germanium. *Physical Review Letters*. vol. 102, no. 23, pp. 236804-236807, 2009.

- [18] P. Vogt, P. De Padova, C. Quaresima, J. Avila, E. Frantzeskakis, M. C. Asensio, A. Resta, B. Ealet, and G. Le Lay, *Phys. Rev. Lett.* 108, 155501 (2012).
- [19] I. Pletikoscic, M. Kralj, P. Pervan, R. Brako, J. Coraux, A. T. N. Diaye, C. Busse, and T. Michely, *Phys. Rev. Lett.* 102, 056808 (2009).
- [20] M. Z. Hasan, and C. L. Kane, *Reviews of Modern Physics*, vol. 82, (2010).
- [21] Liang Fu, C. L. Kane, and E. J. Mele, *Phys. Rev. Lett.* 98, 106803 (2007).
- [22] Liang Fu, and C. L. Kane, *Phys. Rev. B.* 76, 045302 (2007).
- [23] Kittel, C. *Introduction to Solid State Physics*; John Wiley Sons: New York, 2005.
- [24] Jeong, B. W.; Ihm, J.; Lee, G.-D. Stability of Dislocation Defect with Two Pentagon-Heptagon Pairs in Graphene. *Phys. Rev. B* 2008, 78, 165403.
- [25] Lusk, M. T.; Wu, D. T.; Car, L. D. Graphene Nanoengineering and the Inverse Stone Thrower Wales Defect. *Phys. Rev. B* 2010, 81, 155444.
- [26] H. Sahin, J. Sivek, S. Li, B. Partoens, and F. M. Peeters, *Phys. Rev. B* 88, 045434 (2013).
- [27] H. Sahin, F. M. Peeters, *Phys. Rev. B.* 87, 085423 (2013).
- [28] Ruthven, D. M., *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*, John Wiley Sons: New York (1984).
- [29] Ruthven, D. M., *Encyclopedia of Separation Technology – Volume 1*, John Wiley Sons: New York (1997).
- [30] P. Simonis, C. Goffaux, P. A. Thiry, L. P. Biro, Ph. Lambin, V. Meunier, *Surface Science*, 511, 319-322, 2002.
- [31] J. Gao, J. Zhang, H. Liu, Q. Zhang, and J. Zhao, *Nanoscale*, 2013, 5, 9785.
- [32] W. H. Brito, R. Kagimura, and R. H. Miwa, *Phys. Rev. B.* 85., 035404 (2012).
- [33] K. T. Chan, J. B. Neaton, and M. L. Cohen, *Phys. Rev. B.* 77, 235430 (2008).
- [34] W. H. Brito, and R. H. Miwa, *Phys. Rev. B.* 82, 045417 (2010).
- [35] Napolitano, Jim. Sakuray, J. J. *Modern Quantum Mechanics*. 2nd edition
- [36] M. Born and J.R. Oppenheimer, *Ann. Phys. (Leipzig)* 84, 457 (1927).
- [37] March, N. H. (1992). *Electron Density Theory of Atoms and Molecules*. Academic Press. p.24. ISBN 0-12470525-1.
- [38] Kohn, W.; Sham, L. J. (1965). "Self-consistent equations including exchange and correlation effects". *Physical Review* 140 (4A): A1133-A1138.
- [39] G. Theurich, and N. A. Hill, *Phys. Rev. B.* 64, 073106 (2001).
- [40] T. Ozaki, and H.Kino, *Phys. Rev. B.* 69, 195113 (2004).
- [41] Cohen-Tannoudji, C.; Diu, B.; Laloe, F. *Quantum Mechanics*, 1^a edição. Wiley, Vol. 2, p. 1442-1446, 1977.
- [42] M. Baer, *Beyond Born-Oppenheimer: Electronic non-Adiabatic Coupling Terms and Conical Intersections*, 2006 (Wiley and Sons, Inc., Hoboken, N.J.), Chapter 2.

- [43] Weizsacker, C. F. V. (1935). "Zur Theorie der Kernmassen". *Zeitschrift fur Physik* 96 (7-8): 431-58.
- [44] Grayce, Cristopher; Robert Harris (1994). "Magnetic-field density-functional theory". *Physical Review A* 50 (4): 3089-3095.
- [45] Grimme, Stefan (2004). "Accurate description of van der Waals complexes by density functional theory including empirical corrections". *Journal of Computacional Chemistry* 25 (12): 1463-1473.
- [46] Hohenberg, Pierre; Walter Kohn (1964). "Inhomogeneous electron gas". *Physical Review* 136 (3B): B864–B871.
- [47] Richard M. Martin, *Electronic Structure- Basic Theory and Practical Methods* (2004).
- [48] J. D. M. Vianna, A. Fazzio e S. Canuto, *Teoria Quântica de moléculas e Sólidos - Simulação Computacional* (2004).
- [49] Thomas, L. H. (1927). "The calculation of atomic fields". *Proc. Cambridge Phil. Soc.* 23 (5): 542–548.
- [50] R. W. Godby, M. Schlüter, and L. J. Sham, *Phys. Rev. B* 37, 10159, 1988.
- [51] Michael J. G. Peach, Trygve Helgaker, Pawe Thomas W. Keal, Ola B. Lutn, David J. Tozer and Nicholas C. Hand, *Chem. Phys.* 2006, 8, 558–562.
- [52] Klaus Capelle, *A Bird's - Eye View of Density - Functional Theory* (2006).
- [53] Levy, Mel (1979). "Universal variational functionals of electron densities, first-order density matrices, and natural spin-orbitals and solution of the v-representability problem". *Proceedings of the National Academy of Science (United States National Academy of Sciences)* 76 (12): 6062-6065.
- [54] J. C. Phillips e L. Kleinman, *Phys. Rev.* 116, 287 (1959).
- [55] Schwerdtfeger, P. (August 2011), "The Pseudopotential Approximation in Electronic Structure Theory", *ChemPhysChem*.
- [56] U. Von. Barth., and L. Hedin, *J. Phys. C. Solid State. Phys.* 5, 1629 (1972).
- [57] J. Kubler, K-H. Hock, T. Sticht, and A. R. Williams, *J. Phys. F. Met Phys.* 18, 469 (1988).
- [58] T. Ozaki, *Phys. Rev. B.* 67, 155108 (2003).
- [59] K. Takeda, and K. Shiraishi, *Phys. Rev. B.* 50, 14917 (1994).
- [60] Troullier N. and Martins J. L. 1991. *Phys. Rev. B.* 43, 1993.
- [61] Bylander D. M., Kleinman L., and Lee S. 1990. *Phys. Rev. B.* 48, 13115.
- [62] D. L. Duong, G. H. Han, S. M. Lee, F. Gunes, E. S. Kim, S. T. Kim, H. Kim, Q. H. Ta, K. Pyoso, S. J. Yoon, S. J. Chae, Y. W. Jo, M. H. Park, S. H. Chae, S. C. Lim, J. Y. Choi, and Y. H. Lee. *Nature* vol. 490. 235, 11562 (2012).
- [63] Meyer, J. C.; Kisielowski, C.; Erni, R.; Rossell, M. D.; Crommie, M. F.; Zettl, A. Direct Imaging of Lattice Atoms and Topological Defects in Graphene Membranes. *Nano Lett.* 2008, 8, 3582–3586.
- [64] Yazyev, O. V.; Louie, S. G. Topological Defects in Graphene: Dislocations and Grain Boundaries. *Phys. Rev. B* 2010, 81, 195420.