

Dominike Pacine de Andrade Deus

**Estudo teórico das propriedades estruturais,
eletrônicas e magnéticas de superfícies
semicondutoras dopadas: (i) metais de
transição sobre o InAs(110) e (001) e (ii) boro
sobre o Si(111)**

Brasil

2017, Janeiro

Dominike Pacine de Andrade Deus

Estudo teórico das propriedades estruturais, eletrônicas e magnéticas de superfícies semicondutoras dopadas: (i) metais de transição sobre o InAs(110) e (001) e (ii) boro sobre o Si(111)

Tese apresentada para seminário de defesa de Doutorado para fim de obtenção de título de doutor em Física com área de concentração Física da Matéria condensada

Universidade Federal de Uberlândia – UFU

Instituto de Física - INFIS

Programa de Pós-Graduação em Física

Orientador: Dr. Roberto Hiroki Miwa

Brasil

2017, Janeiro

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da UFU, MG, Brasil.

- D486e
2017
- Deus, Dominike Pacine de Andrade, 1986-
Estudo teórico das propriedades estruturais, eletrônicas e magnéticas de superfícies semicondutoras dopadas: (i) metais de transição sobre o InAs(110) e (001) e (ii) boro sobre o Si(111) / Dominike Pacine de Andrade Deus. - 2017.
204 f. : il.
- Orientador: Roberto Hiroki Miwa.
Tese (doutorado) - Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Física.
Inclui bibliografia.
1. Física - Teses. 2. Metais de transição - Teses. 3. Funcionais de densidade - Teses. 4. Semicondutores - Teses. I. Miwa, Roberto Hiroki. II. Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Física. III. Título.



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



DOMINIQUE PACINE DE ANDRADE

Tese apresentada à coordenação do
Programa de Pós-graduação em física,
do Instituto de Física da Universidade
Federal de Uberlândia, para obtenção do
título de Doutor em Física.

Uberlândia, 23 de Fevereiro de 2017.

BANCA EXAMINADORA

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

Prof. Dr. Adamo Ferreira Gomes do Monte
Universidade Federal de Uberlândia - UFU

Prof. Dr. Tomé Mauro Schmidt
Universidade Federal de Uberlândia - UFU

Prof. Dr. José Eduardo Padilha de Sousa
Universidade Federal do Paraná- UFPR

Prof. Dr. Mário Sérgio de Carvalho Mazzoni
Universidade Federal de Minas Gerais - UFMG

*Este trabalho é dedicado à minha mãe,
solteira, empregada doméstica e corajosa. A mulher mais forte
que conheci.*

Agradecimentos

O primeiro agradecimento é direcionado à Margarida Maria de Andrade, minha querida mãe, pelo apoio incondicional desde o meu nascimento. Obrigado por priorizar minha educação escolar e por ensinar os princípios como moral, ética, caráter e honestidade para o bom convívio social. Em seguida, agradeço às minhas tias Marta e Bernadet, pelo carinho e amizade.

Agradeço a todos os educadores que me ensinaram os conteúdos curriculares de forma tão eficaz, desde a pré-escola até o doutorado. Porém, agradeço de forma especial ao professor Dr. Roberto Hiroki Miwa pela orientação, paciência e amizade. É importante salientar que sua trajetória profissional, como educador e pesquisador, sempre me motivou a seguir carreira acadêmica. Sinceramente, obrigado por compartilhar seus conhecimentos através das disciplinas ministradas nos cursos de graduação e pós-graduação em Física, durante a iniciação científica, mestrado e doutorado. Muito obrigado.

Agradeço aos meus amigos do Instituto de Física pela companhia e amizade. Agradeço a Erika Nascimento Lima pela amizade e discussões acerca dos conceitos relacionados a área de Física.

Agradeço especialmente a Flávia Braga Ramos pela amizade, carinho, companhia, paciência e pelas discussões sobre os problemas da área de Física e ferramentas computacionais, desde a graduação até o curso de doutorado.

Agradeço aos órgãos de fomento para pesquisa e desenvolvimento: à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG). Ao Centro Nacional de Processamento de Alto Desempenho em São Paulo (CENAPAD) pelo suporte computacional.

“EBENÉZER! - Até aqui nos ajudou o Senhor!”
(Bíblia Sagrada, I Samuel 7, 12)

Resumo

Utilizando cálculos de primeiro princípios, nós encontramos propriedades estruturais, eletrônicas e magnéticas dos metais de transição (MTs) Co, Fe e Mn depositados em InAs(110) e InAs(001), uma superfície semicondutora III-V. Em relação às propriedades estruturais, obtidas através de relaxação iônica e imagens STM (do inglês, *scanning tunneling microscopy*) teóricas, nós verificamos que os MTs se posicionaram mais próximos aos arsênios quando comparado com as distâncias interatômicas MTs-In. Utilizando NEB (do inglês *Nudged Elastic Band*, nós verificamos que os MTs substituem a posição de um cátion da primeira camada da superfície InAs(110). Verificamos ainda que a formação de trilhas de MTs é mais estável na direção $[1\bar{1}0]$. Por outro lado, os MTs causaram grande deformação no topo das reconstruções InAs(001)- $\beta 2(2 \times 4)$ (rica em arsênios) e InAs(001)- $\zeta(4 \times 2)$ (rica em In). Através da comparação de energia de adsorção, foi verificado que o cobalto é o elemento que possui maior adesão em InAs(110) e InAs(001), enquanto a incorporação de MTs sobre o substrato se mostrou um processo exotérmico. Através da aproximação de *Bader* para o cálculo de carga eletrônica, nós encontramos que os MTs atuam como átomos aceitadores de elétrons e, conseqüentemente, foi constatado a redução dos momentos magnéticos de *spin* dos íons magnéticos. O acoplamento magnético entre os MTs (a partir de dois íons magnético por supercélula) em InAs(110) é sempre antiferromagnético (AF) via *superexchange*, cuja interação foi mediada pelos orbitais p do ânions da rede. Contudo o acoplamento magnético entre os MTs nas reconstruções $\beta 2(2 \times 4)$ e $\zeta(4 \times 2)$ se mostrou dependente da posição final dos MTs sobre o substrato, por exemplo, os íons magnéticos apresentaram acoplamento ferromagnético em $\text{Co}_2/\text{InAs}(001)\text{-}\beta 2(2 \times 4)$. Por fim, foi verificado que a energia de anisotropia magnética se mostrou sensível à concentração e à posição dos íons magnéticos na rede semicondutora. Sendo assim, baseados nestes resultados, nós concluímos que as propriedades estruturais, eletrônicas e magnéticas dos sistemas MTs/InAs são expressivamente anisotrópicas.

A reconstrução superficial do B/Si(1 1 1)- $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ R30° tem sido utilizada recentemente como uma plataforma de montagem supramolecular. Porém, o nosso entendimento dos defeitos nativos desse sistema δ -dopado e de suas correspondentes assinaturas via microscopia de tunelamento com varredura é incompleto. Neste trabalho, portanto, estudamos esse sistema fazendo uso de cálculos de energia total *ab initio* e da técnica de Microscopia de Tunelamento. Descobrimos que, embora perturbações à geometria de equilíbrio da superfície sejam geralmente fracas, as perturbações causadas às estruturas eletrônicas podem ser um tanto quanto fortes devido à presença de ligações pendentes compostas de orbitais Si-3 p_z . Além disso, propomos uma possível estrutura para um defeito anteriormente identificado que aparece em imagens STM a corrente constante e tensão de polarização positiva como um arranjo na forma de um triângulo equilátero de átomos adsorvidos de Si com intensidade atenuada.

Palavras-chave: teoria do funcional de densidade, semicondutores, superfície, metal de transição, delta dopante.

Abstract

Based on first principles calculations, we have studied the structural, electronic, and magnetic properties of transition metals (MTs) Co, Fe, and Mn adsorbed on the III-V semiconductor surfaces, namely, InAs (110) and InAs (001). As regards the structural properties, obtained through ionic relaxation and theoretical scanning tunneling microscopy (STM) images, we found that MTs were positioned closer to the arsenic, while the MTs-In interatomic distances are larger. Using NEB (Nudged Elastic Band), we have verified that MTs replace the topmost cation of the InAs (110) surface. We also verified the energetic preference to the formation MTs chains along the direction $[1\bar{1}0]$. On the other hand, MTs induce large structural deformation on the InAs(001)- $\beta 2(2 \times 4)$ (As-rich), and InAs(001)- $\zeta(4 \times 2)$ (In-rich) surfaces. By comparing adsorption energies, we verified the energetic preference of cobalt adatoms, compared with the other MTs, on the InAs(110) and InAs(001) surface, while MTs incorporation on the substrate express an exothermic process. Using Bader's approach for charge transfer calculations, we find that the MTs act as acceptor dopants and, consequently, the reduction of the magnetic moments of spin of magnetic ions was observed. The magnetic coupling between the MTs (two, three or four magnetic ions per supercell) on InAs (110) is always antiferromagnetic (AF) via superexchange, whose interaction is mediated by the p orbitals of the substrate anions. However, the magnetic coupling between the MTs in the $\beta 2(2 \times 4)$ and $\zeta(4 \times 2)$ reconstructions has been shown to be dependent on the location of the MTs on the substrate, for example, the magnetic ions have a ferromagnetic coupling in $\text{Co}_2/\text{InAs}(001)\text{-}\beta 2(2 \times 4)$. Finally, the magnetic anisotropy energy is sensitive to the concentration and position of the magnetic ions in the semiconductor substrate. Therefore, based on these results, we conclude that the structural, electronic and magnetic properties of the MTs/InAs systems are expressively anisotropic.

The B/Si(111)- $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ$ surface reconstruction has recently been used as a platform for supramolecular assembly. However, our understanding of the native defects in this delta-doped system and their corresponding STM signatures is incomplete. So we have studied this system using ab initio total energy calculations and scanning tunneling microscopy. We find that although perturbations to the equilibrium geometry of the surface are in general weak, the perturbations to the electronic structure can be quite strong due to the presence of dangling bonds composed of Si-3p_z orbitals. Additionally, we propose a possible structure for a previously unidentified defect that appears in positive bias constant-current STM images as an equilateral triangular arrangement of Si adatoms with attenuated intensity.

Keywords: Density functional theory. Semiconductors. surface. Transition metal. δ -

dopant.

Lista de ilustrações

- Figura 1 – Imagem retirada o artigo (MATSUI et al., 2007). **Parte 1:** As figuras (a)-(b) mostram a DOS obtida experimentalmente para um átomo Fe depositado em InAs(110). Na figura (a)-(b) os pontos vermelhos e pretos indicam estados do Fe e da superfície InAs(110) na ausência do íon magnético, respectivamente. As cores verde e azul indicam a DOS obtida nas regiões A e B do átomo de Fe, respectivamente. As figuras (c)-(g) mostram mapas dI/dV de estados vazios e preenchidos de um único Fe em InAs(110). **Parte 2:** As figuras (a)-(b) e (c)-(j), mostram a DOS e mapas dI/dV de um arranjo de quatro íons magnéticos, respectivamente. As figuras (k)-(p) mostram mapas dI/dV de um arranjo de cinco íons magnéticos. 3
- Figura 2 – Imagem publicada na referência 2. Em (a) imagens STM da Mn em InAs(110). Os números indicam em qual camada encontra-se o MT. (b) O espectro dI/dV (condutância) na região indicada na imagem STM e na imagem do espectro de condutância inserido na figura. 4
- Figura 3 – (a)-(d) Imagens STM obtidas através da aplicação de diferença de potencial negativa ($-0,6 < V < 0$). (E) Gráfico de energia \times coordenadas de reação indicando a barreira de energia para ocorrer o processo de troca Mn-In. 5
- Figura 4 – (a1) Vista lateral e parâmetros estruturais da superfície InAs(110) isolada. (a2) Vista lateral de toda a Superfície InAs(110)-(2x2). As esferas de cor azul (branca) representam os cátions In (ânions As).(b) Estrutura de bandas com estados dos orbitais atômicos projetados (conforme a legenda) dos ânions As e (c) cátions In da camada mais alta da superfície InAs(110) isolada. 11
- Figura 5 – (a) Vista superior da supercélula InAs(110)-(2 \times 2) como os possíveis sítios de adsorção (nomeados com as letras *a* até *h*) de MT. Modelos estruturais convergidos dos MT de transição (b) Co, (c) Fe e (d) Mn em InAs(110). As distâncias interatômicas (em Å) estão indicadas nas figuras. A esfera de cor azul (branca) representa o cátion In (ânion As). 12

- Figura 6 – (a1) Estrutura de bandas do sistema Mn/InAs(110) e modelo estrutural (imagem interna) com os íons cujas projeções de orbitais foram investigadas. Mesma estrutura de banda com a projeção dos orbitais p dos átomos (a2) As₁ e As₂ e (a3) In₁ e In₂ e orbitais d do (a4) Mn. Linhas cheias indicam elétrons com *spin up* e linhas pontilhadas elétrons de *spin down*. As bolas indicam as projeções dos orbitais, os quais estão indicados na legenda de cada figura. 14
- Figura 7 – (a1) Estrutura de bandas do sistema Fe/InAs(110) e modelo estrutural (imagem interna) com os íons cujas projeções de orbitais foram investigadas. Mesma estrutura de banda com a projeção dos orbitais p dos átomos (a2) As₁ e As₂ e (a3) In₁ e In₂ e orbitais d do (a4) Fe. Linhas cheias indicam elétrons com *spin up* e linhas pontilhadas elétrons de *spin down*. As bolas indicam as projeções dos orbitais, os quais estão indicados na legenda de cada figura. 15
- Figura 8 – (a1) Estrutura de bandas do sistema Co/InAs(110) e modelo estrutural (imagem interna) com os íons cujas projeções de orbitais foram investigadas. Mesma estrutura de banda com a projeção dos orbitais p dos átomos (a2) As₁ e As₂ e (a3) In₁ e In₂ e orbitais d do (a4) Co. Linhas cheias indicam elétrons com *spin up* e linhas pontilhadas elétrons de *spin down*. As bolas indicam as projeções dos orbitais, os quais estão indicados na legenda de cada figura. 16
- Figura 9 – Energia total em função de coordenadas de reação dos sistemas (a1) Co_{In}, (b1) Fe_{In} e (c1) Mn_{In} em InAs(110). O valor E_b inserido nos gráficos 9-(a1), 9-(b1) e 9-(c1) indicam a diferença entre a energia do sistema com o MT adsorvido (configuração metaestável) e MT_{In}, o íon magnético ocupando a posição do cátion In. As estruturas eletrônicas de Co_{In}, Fe_{In} e Mn_{In} são representadas pela PDOS 9-(a2), 9-(b2) e 9-(c2), respectivamente. A área hachurada indica a DOS, enquanto as linha preta, vermelha e verde indicam a PDOS do MT, os três arsênios vizinhos ao MT e do In adsorvido, respectivamente. A parte da DOS e PDOS positiva (negativa) destes gráficos indicam estados de *spin – up* (*spin – down*). 20
- Figura 10 – Imagens STM dos sistemas (a1)-(a4) Co_{In}/InAs(110) e (b1)-(b4) Co_{ads}/InAs(110). Esta figura ainda mostra o modelo estrutural da superfície InAs(110) com os (a5) Co_{In} e (b5) Co_{ads} e indica a variação na carga ΔQ dos íons na região que se posiciona o MT. As densidades eletrônicas estão em unidades de e/bohr^3 23

Figura 11 – Imagens STM dos sistemas (a1)-(a4) $\text{Fe}_{In}/\text{InAs}(110)$ e (b1)-(b4) $\text{Fe}_{ads}/\text{InAs}(110)$. Esta figura ainda mostra o modelo estrutural da superfície $\text{InAs}(110)$ com os (a5) Fe_{In} e (b5) Fe_{ads} e indica a variação na carga ΔQ dos íons na região que se posiciona o MT. As densidades eletrônicas estão em unidades de e/bohr^3	24
Figura 12 – Imagens STM dos sistemas (a1)-(a4) $\text{Mn}_{In}/\text{InAs}(110)$ e (b1)-(b4) $\text{Mn}_{ads}/\text{InAs}(110)$. Esta figura ainda mostra o modelo estrutural da superfície $\text{InAs}(110)$ com os (a5) Mn_{In} e (b5) Mn_{ads} e indica a variação na carga ΔQ dos íons na região que se posiciona o MT. As densidades eletrônicas estão em unidades de e/bohr^3	25
Figura 13 – (a) Vista superior da superfície $\text{InAs}(001)-\beta 2(2 \times 4)$. Estrutura de bandas do sistema $\text{InAs}(001)-\beta 2(2 \times 4)$ com orbitais projetados dos átomos (b1) As_1 , As_2 , As_3 e As_4 da primeira camada, (b2) In_1 , In_2 , In_3 , In_4 , In_5 e In_6 da segunda camada e (b3) As_5 e As_6 da terceira camada. A figura (b4) mostra a estrutura de bandas dos ânions abaixo da terceira camada. (c) Zona de Brillouin utilizada para obter as estruturas de bandas.	28
Figura 14 – (a) Possíveis sítios de adsorção dos MT. (b1) Vista de topo, (b2)/(b3) vista de frente de $\text{Fe}/\text{InAs}(001)-\beta 2(2 \times 4)$, (c1) Vista de topo, (c2)/(c3) vista de frente de $\text{Mn}/\text{InAs}(001)-\beta 2(2 \times 4)$, e (d1) Vista de topo, (d2)/(d3) vista de frente de $\text{Co}/\text{InAs}(001)-\beta 2(2 \times 4)$. A unidade das distâncias apresentadas na figura é Å.	30
Figura 15 – (a1) Estrutura de bandas do sistema $\text{Co}/\text{InAs}(001)-\beta 2(2 \times 4)$ e orbitais projetados de (a2) As_1 , (a3) As_2 , (a4) As_3 , (a5) As_4 e (a6) Co. Legenda mostrando qual orbital está projetado nas bandas (a2) até (a6).	32
Figura 16 – (a1) DOS do sistema $\text{Co}/\text{InAs}(001)-\beta 2(2 \times 4)$. PDOS dos (b) estados do orbital d do Co e (c) orbital p dos In_5 e In_6 (ver íons nomeados na figura 14-(a)).	33
Figura 17 – (a1) Estrutura de bandas do sistema $\text{Mn}/\text{InAs}(001)-\beta 2(2 \times 4)$ e orbitais projetados de (a2) As_1 , (a3) As_2 , (a4) As_3 , (a5) As_4 e (a6) Mn. Legenda mostrando qual orbital está projetado nas bandas (a2) até (a6).	34
Figura 18 – (a1) DOS do sistema $\text{Mn}/\text{InAs}(001)-\beta 2(2 \times 4)$. PDOS dos (b) estados do orbital d do Mn e (c) orbital p dos In_5 e In_6 (ver íons nomeados na figura 14-(a)).	34
Figura 19 – (a1) Estrutura de bandas do sistema $\text{Fe}/\text{InAs}(001)-\beta 2(2 \times 4)$ e orbitais projetados de (a2) As_1 , (a3) As_2 , (a4) As_3 , (a5) As_4 e (a6) Fe. Legenda mostrando qual orbital está projetado nas bandas (a2) até (a6).	35
Figura 20 – (a1) DOS do sistema $\text{Fe}/\text{InAs}(001)-\beta 2(2 \times 4)$. PDOS dos (b) estados do orbital d do Fe e (c) orbital p dos In_5 e In_6 (ver íons nomeados na figura 14-(a)).	36

Figura 21 – Imagens STM obtidas no intervalo $-1eV < E_F < +1eV$ para (a1)-(a4) Co, (b1)-(b4) Fe e (c1)-(c4) Mn acompanhadas com os respectivos dos modelos estruturais. As densidades eletrônicas estão em unidades de e/bohr^3	38
Figura 22 – (a) Valores de parâmetros estruturais da superfície InAs(001)- $\zeta(4 \times 2)$ pura comparados com valores teóricos (MIWA; MIOTTO; FERRAZ, 2003) disponibilizados entre parênteses.	40
Figura 23 – Vista (superior e frontal) de estruturas otimizadas dos sistemas (a) Co/InAs(001)- $\zeta(4 \times 2)$, (b) Fe/InAs(001)- $\zeta(4 \times 2)$ e (c) Mn/InAs(001)- $\zeta(4 \times 2)$	43
Figura 24 – (a) Estrutura de bandas do sistema Co/InAs(001)- $\zeta(4 \times 2)$. As linhas cheias (pontilhadas) indicam os estados de <i>spin</i> – <i>up</i> (<i>spin</i> – <i>down</i>). As figuras (b1) até (b6) indicam as estruturas de bandas com orbitais atômicos projetados (de acordo com a legenda) dos íons indicados na figura 23-(a).	44
Figura 25 – (a) Estrutura de bandas do sistema Fe/InAs(001)- $\zeta(4 \times 2)$. As linhas cheias (pontilhadas) indicam os estados de <i>spin</i> – <i>up</i> (<i>spin</i> – <i>down</i>). As figuras (b1) até (b7) indicam as estruturas de bandas com orbitais atômicos projetados (de acordo com a legenda) dos íons indicados na figura 23-(b).	45
Figura 26 – (a) Estrutura de bandas do sistema c. As linhas cheias (pontilhadas) indicam os estados de <i>spin</i> – <i>up</i> (<i>spin</i> – <i>down</i>). As figuras (b1) até (b8) indicam as estruturas de bandas com orbitais atômicos projetados (de acordo com a legenda) dos íons indicados na figura 23-(c).	46
Figura 27 – (a) Vista frontal das estruturas otimizadas com os valores de variações de carga dos átomos vizinhos ao MT no sistema (a) Co/InAs(001)- $\zeta(4 \times 2)$, (b) Fe/InAs(001)- $\zeta(4 \times 2)$ e (c) Mn/InAs(001)- $\zeta(4 \times 2)$. Os valores de variação de carga foram obtidos através do cálculo da carga de Bader.	47
Figura 28 – Imagens STM de (a1)-(a4) Co, (b1)-(b4) Fe e (c1)-(c4) Mn depositado em InAs(001)- $\zeta(4 \times 2)$. Os átomos estão marcados com um círculo para serem identificados nas imagens STM. O círculo preenchido indica a posição do MT em cada caso. As imagens foram obtidas dentro do intervalo de energia $-1,0eV < E < +1,0eV$. As densidades eletrônicas estão em unidades de e/bohr^3	48
Figura 29 – Modelos estruturais dos metais de transição (a) Co, (b) Fe e (c) Mn adsorvidos em InAs(001)- $\beta 2(2 \times 4)$ resultando nas estruturas Co ₂ /InAs(001)- $\beta 2(2 \times 4)$, Fe ₂ /InAs(001)- $\beta 2(2 \times 4)$ e Mn ₂ /InAs(001)- $\beta 2(2 \times 4)$, respectivamente.	52

- Figura 30 – Estrutura de bandas para os sistemas (a) $\text{Co}_2/\text{InAs}(001)\text{-}\beta 2(2 \times 4)$, (b) $\text{Fe}_2/\text{InAs}(001)\text{-}\beta 2(2 \times 4)$ e (c) $\text{Mn}_2/\text{InAs}(001)\text{-}\beta 2(2 \times 4)$. Linhas cheias (pontilhadas) representam bandas de *spin-up* (*spin-down*) 53
- Figura 31 – (a) PDOS dos orbitais d do dímero de Co e orbitais p dos (b) arsênios e (c) índios da rede que interagem diretamente com os MT. A parte positiva (negativa) da PDOS indica estados eletrônicos de *spin-up* (*spin-down*). A área hachurada indica a DOS do sistema $\text{Co}_2/\text{InAs}(001)\text{-}\beta 2(2 \times 4)$ 54
- Figura 32 – (a) PDOS dos orbitais d do dímero de Fe e orbitais p dos (b) arsênios e (c) índios da rede que interagem diretamente com os MT. A parte positiva (negativa) da PDOS indica estados eletrônicos de *spin-up* (*spin-down*). A área hachurada indica a DOS do sistema $\text{Fe}_2/\text{InAs}(001)\text{-}\beta 2(2 \times 4)$. . . 55
- Figura 33 – (a) PDOS dos orbitais d da trilha de Mn e orbitais p dos (b) arsênios e (c) índios da rede que interagem diretamente com os MT. A parte positiva (negativa) da PDOS indica estados eletrônicos de *spin-up* (*spin-down*). A área hachurada indica a DOS do sistema $\text{Mn}_2/\text{InAs}(001)\text{-}\beta 2(2 \times 4)$. . . 56
- Figura 34 – Estruturas e imagens STM dos sistemas (a) $\text{Co}_2/\text{InAs}(001)\text{-}\beta 2(2 \times 4)$, (b) $\text{Fe}_2/\text{InAs}(001)\text{-}\beta 2(2 \times 4)$ e (c) $\text{Mn}_2/\text{InAs}(001)\text{-}\beta 2(2 \times 4)$. As imagens foram obtidas no intervalo de energia $-1\text{eV} < E_F < +1\text{eV}$. As densidades eletrônicas estão em unidades de e/bohr^3 57
- Figura 35 – As figuras acima mostram os modelos estruturais dos metais de transição depositados em $\text{InAs}(001)\text{-}\zeta(4 \times 2)$. Em (a1)-(a2), (b1)-(b2) e (c1)-(c2) apresentam as vista de topo e de frente dos sistemas $\text{Co}_2/\text{InAs}(001)\text{-}\zeta(4 \times 2)$, $\text{Fe}_2/\text{InAs}(001)\text{-}\zeta(4 \times 2)$ e $\text{Mn}_2/\text{InAs}(001)\text{-}\zeta(4 \times 2)$, respectivamente. 60
- Figura 36 – (a) Estrutura de bandas do sistema $\text{Co}_2/\text{InAs}(001)\text{-}\zeta(4 \times 2)$. As linhas cheias (pontilhadas) representam a dispersão dos estados de *spin-up* (*spin-down*). (b) Densidade projetada de estados do orbital d do Fe_1 (linha cheia) e Fe_2 (linha pontilhada). (c) Densidade projetada de estados do orbital p dos arsênios As_5 , $\text{As}_{5'}$ e $\text{As}_{5''}$. (d) Densidade projetada de estados do orbital p dos In_4 , $\text{In}_{4'}$, In_6 e $\text{In}_{6'}$. A área hachurada de (b) até (c) indica a densidade de estados dos orbitais de todos os íons da rede. A figura contém a parte do modelo estrutural do sistema $\text{Co}_2/\text{InAs}(001)\text{-}\zeta(4 \times 2)$ nomeando os íons investigados nesta DOS/PDOS. 61

- Figura 37 – (a) Estrutura de bandas do sistema $\text{Fe}_2/\text{InAs}(001)\text{-}\zeta(4 \times 2)$. As linhas cheias (pontilhadas) representam a dispersão dos estados de *spin* – *up* (*spin* – *down*). (b) Densidade projetada de estados do orbital d do Fe_1 (linha cheia) e Fe_2 (linha pontilhada). (c) Densidade projetada de estados do orbital p dos arsênios $\text{As}_{3'}$, $\text{As}_{3''}$, As_5 e $\text{As}_{5'}$. (d) Densidade projetada de estados do orbital p dos $\text{In}_{2'}$, $\text{In}_{4'}$, $\text{In}_{4''}$ e In_6 . A área hachurada de (b) até (c) indica a densidade de estados dos orbitais de todos os íons da rede. A figura contém a parte do modelo estrutural do sistema $\text{Fe}_2/\text{InAs}(001)\text{-}\zeta(4 \times 2)$ nomeando os íons investigados nesta DOS/PDOS. 62
- Figura 38 – (a) Estrutura de bandas do sistema $\text{Mn}_2/\text{InAs}(001)\text{-}\zeta(4 \times 2)$. As linhas cheias (pontilhadas) representam a dispersão dos estados de *spin* – *up* (*spin* – *down*). (b) Densidade projetada de estados do orbital d do Mn_1 (linha cheia) e Mn_2 (linha pontilhada). (c) Densidade projetada de estados do orbital p dos arsênios As_5 , $\text{As}_{5'}$, As_7 e As_8 . (d) Densidade projetada de estados do orbital p do In_6 , o único cátion que interage com os metais de transição. A área hachurada de (b) até (c) indica a densidade de estados dos orbitais de todos os íons da rede. A figura contém a parte do modelo estrutural do sistema $\text{Mn}_2/\text{InAs}(001)\text{-}\zeta(4 \times 2)$ nomeando os íons investigados nesta DOS/PDOS. 63
- Figura 39 – Modelos estruturais dos sistemas (a) $\text{Co}_1/\text{InAs}(001)\text{-}\zeta(4 \times 2)$, (b) $\text{Fe}_1/\text{InAs}(001)\text{-}\zeta(4 \times 2)$ e (c) $\text{Mn}_1/\text{InAs}(001)\text{-}\zeta(4 \times 2)$ com os valores das variações de carga nos íons na presença dos metais de transição. 64
- Figura 40 – Imagens STM de (a) Co, (b) Fe e (c) Mn depositados em $\text{InAs}(001)\text{-}\zeta(4 \times 2)$, respectivamente. A densidade de estados vista nestas imagens correspondem à projeção de uma densidade local que intercepta um plano posicionado a $1,6\text{\AA}$ acima do átomo mais alto da superfície. Os traços indicam a localização dos íons nas imagens STM. As imagens foram obtidas no intervalo de energia de $-1\text{eV} < E_F < +1\text{eV}$. As densidades eletrônicas estão em unidades de e/bohr^3 66
- Figura 41 – Modelo estrutural do sistema (a) $n\text{Co}[\bar{1}\bar{1}0]/\text{InAs}(110)$, (b) $n\text{Fe}[\bar{1}\bar{1}0]/\text{InAs}(110)$ e (c) $n\text{Mn}[\bar{1}\bar{1}0]/\text{InAs}(110)$ 68
- Figura 42 – PDOS dos orbitais atômicos dos íons (a) As_1 , (b) As_2 , (c) As_3 , (d) As_4 , (e) As_5 , (f) As_6 , (g) Co_1 e (h) Co_2 . De (a) até (f), as linhas preta e vermelha indicam a PDOS dos ânions da rede na presença e ausência do MTs, respectivamente. Em (g) e (h), as linhas preta e vermelha indicam a PDOS dos MTs depositados na rede semicondutora e isolados, respectivamente. Na figura (i), DOS do sistema $2\text{Co}[\bar{1}\bar{1}0]/\text{InAs}(110)$. As cores azul e vermelha indicam, respectivamente, densidade de *spin* – *up* e *spin* – *down*. Os átomos foram nomeados na figura 41-(a1). 73

Figura 43 – PDOS dos orbitais atômicos dos íons (a) As₁, (b) As₂, (c) As₃, (d) As₄, (e) As₅, (f) As₆, (g) Co₁, (h) Co₂ e (i) Co₃. De (a) até (f), as linhas preta e vermelha indicam a PDOS dos ânions da rede na presença e ausência do MTs, respectivamente. De (g) até (i), as linhas preta e vermelha indicam a PDOS dos MTs depositados na rede semicondutora e isolados, respectivamente. Na figura (j), DOS do sistema 3Co[1 $\bar{1}$ 0]/ InAs(110). As cores azul e vermelha indicam, respectivamente, densidade de *spin-up* e *spin-down*. Os átomos foram nomeados na figura 41-(a4). 75

Figura 44 – PDOS dos orbitais atômicos dos íons (a) As₁, (b) As₂, (c) As₃, (d) As₄, (e) As₅, (f) As₆, (g) Co₁, (h) Co₂, (i) Co₃ e (j) Co₄. De (a) até (f), as linhas preta e vermelha indicam a PDOS dos ânions da rede na presença e ausência do MTs, respectivamente. De (g) até (j), as linhas pretas e vermelha indicam a PDOS dos MTs depositados na rede semicondutora e isolados, respectivamente. Na figura (l), DOS do sistema 3Co[1 $\bar{1}$ 0]/ InAs(110). As cores azul e vermelha indicam, respectivamente, densidade de *spin-up* e *spin-down*. Os átomos foram nomeados na figura 41-(a7) 76

Figura 45 – Imagens STM dos sistemas (a) 2Co/InAs(110)-6 \times 2, (b) 3Co/InAs(110)-6 \times 2 e 4Co/InAs(110)-6 \times 2, referentes aos estados dentro do intervalo de energia [-1,0,+1,0]eV. A densidade de estados vista nestas imagens correspondem à projeção de uma densidade que intercepta um plano posicionado a 1,6Å acima do átomo mais alto da superfície. Nas figuras (a1), (b1) e (c1) os valores entre parênteses indicam os momentos magnéticos de spin dos íons nomeados na imagem. Os pontos brancos indicam a posição dos MTs. As densidades eletrônicas estão em unidades de e/bohr^3 78

Figura 46 – As áreas hachuradas nas figura (a1) e (a2) indicam a DOS do sistema 2Fe[1 $\bar{1}$ 0]/InAs(110)-6 \times 2. A área azul indica estados de *spin-up* e a área vermelha indica *spin-down*. As linhas nas figuras (a1) e (a2) indicam a PDOS dos orbitais p dos íons As₂, As₃ e As₄ e Fe₁ e Fe₂, respectivamente. A posição destes átomos na rede estão apresentadas na figura 41-(b1). 80

Figura 47 – PDOS do orbital d dos íons magnéticos (a1) Fe₁, Fe₂ e Fe₃. PDOS do orbital p dos íons (a2) As₂, As₃, As₄ e (a3) As₁ e As₅. Na figura (a4) a PDOS do sistema 3Fe[1 $\bar{1}$ 0]/InAs(110)-6 \times 2, onde as cores azul e vermelha indicam estados eletrônicos de *spin-up* e *spin-down*, respectivamente. A posição dos átomos na rede pode ser verificada na figura 41-(b4). . . . 81

Figura 48 – A figura (a1) mostra a PDOS do orbital p dos íons As₇, As₁, As₂, As₃, As₄ e As₅. Em (a2), PDOS do orbital d dos íons magnéticos Fe₁, Fe₂, Fe₃ e Fe₄. A figura (a3) apresenta DOS do sistema 4Fe[110]/InAs(110)-6×2, onde as cores azul e vermelha indicam estados eletrônicos de *spin-up* e *spin-down*, respectivamente. A posição dos átomos na rede pode ser verificada na figura 41-(b7). 82

Figura 49 – Imagens STM dos sistemas (a) 2Fe/InAs(110)-6×2, (b) 3Fe/InAs(110)-6×2 e 4Fe/InAs(110)-6×2, referentes aos estados dentro do intervalo de energia [-1,0,+1,0]eV. A densidade de estados vista nestas imagens correspondem à projeção de uma densidade que intercepta um plano posicionado a 1,6Å acima do átomo mais alto da superfície. Nas figuras (a1), (b1) e (c1) os valores entre parênteses indicam os momentos magnéticos de spin dos íons nomeados na imagem. Os pontos brancos indicam a posição dos MTs. As densidades eletrônicas estão em unidades de e/bohr^3 84

Figura 50 – PDOS dos orbitais atômicos dos íons (a) As₁, (b) As₂, (c) As₃, (d) As₄, (e) As₅, (f) As₆, (g) Mn₁, e (h) Mn₂. De (a) até (f), as linhas preta e vermelha indicam a PDOS dos ânions da rede na presença e ausência do MTs, respectivamente. Em (g) e (h), as linhas preta e vermelha indicam a PDOS dos MTs depositados na rede semicondutora e isolados, respectivamente. A figura (i) apresenta a DOS do sistema 2Mn[110]/InAs(110). As cores azul e vermelha indicam, respectivamente, densidade de *spin-up* e *spin-down*. Os átomos foram nomeados na figura 41-(c1). 86

Figura 51 – PDOS dos orbitais atômicos dos íons (a) As₁, (b) As₂, (c) As₃, (d) As₄, (e) As₅, (f) As₆, (g) Mn₁, (h) Mn₂ e (i) Mn₃. De (a) até (f), as linhas preta e vermelha indicam a PDOS dos ânions da rede na presença e ausência do MTs, respectivamente. De (g) e (i), as linhas preta e vermelha indicam a PDOS dos MTs depositados na rede semicondutora e isolados, respectivamente. A figura (j) apresenta a DOS do sistema 3Mn[110]/InAs(110). As cores azul e vermelha indicam, respectivamente, densidade de *spin-up* e *spin-down*. Os átomos foram nomeados na figura 41-(c4). 87

- Figura 52 – PDOS dos orbitais atômicos dos íons (a) As₁, (b) As₂, (c) As₃, (d) As₄, (e) As₅, (f) As₆, (g) Mn₁, (h) Mn₂, (i) Mn₃ e (j) Mn₄. De (a) até (f), as linhas preta e vermelha indicam a PDOS dos ânions da rede na presença e ausência dos MTs, respectivamente. De (g) e (j), as linhas preta e vermelha indica a PDOS dos MTs depositados na rede semicondutora e isolados, respectivamente. A figura (l) apresenta a DOS do sistema 4Mn[1 $\bar{1}$ 0]/InAs(110). As cores azul e vermelha indicam, respectivamente, densidade de *spin – up* e *spin – down*. Os átomos foram nomeados na figura 41-(c7). A posição dos átomos na rede pode ser verificada na figura 41-(c1). 88
- Figura 53 – Imagens STM dos sistemas (a) 2Mn/InAs(110)-6 \times 2, (b) 3Mn/InAs(110)-6 \times 2 e 4Mn/InAs(110)-6 \times 2, referentes aos estados dentro do intervalo de energia [-1,0,+1,0]eV. A densidade de estados vista nestas imagens correspondem à projeção de uma densidade que intercepta um plano posicionado a 1,6Å acima do átomo mais alto da superfície. Nas figuras (a1), (b1) e (c1) os valores entre parênteses indicam os momentos magnéticos de spin dos íons nomeados na imagem. Os pontos brancos indicam a posição dos MTs. As densidades eletrônicas estão em unidades de e/bohr^3 90
- Figura 54 – Modelos estruturais de MTs[1 $\bar{1}$ 0]/InAs(110). Vista frontal dos sistemas (a1) Co[1 $\bar{1}$ 0], (a2) Fe[1 $\bar{1}$ 0] e (a3) Mn[1 $\bar{1}$ 0]. Vista superior dos sistemas (b1) Co[1 $\bar{1}$ 0], (b2) Fe[1 $\bar{1}$ 0] e (b3) Mn[1 $\bar{1}$ 0]. Vista frontal dos sistemas (a1) Co_{In}[1 $\bar{1}$ 0], (a2) Fe_{In}[1 $\bar{1}$ 0] e (a3) Mn_{In}[1 $\bar{1}$ 0]. Vista superior dos sistemas (b1) Co_{In}[1 $\bar{1}$ 0], (b2) Fe_{In}[1 $\bar{1}$ 0] e (b3) Mn_{In}[1 $\bar{1}$ 0]. A unidade das distâncias interatômicas indicadas na figura é Å. 93
- Figura 55 – Parâmetros estruturais convergidos dos sistemas (a) Co[1 $\bar{1}$ 0]/InAs(110), (b) Fe[1 $\bar{1}$ 0]/InAs(110) e (c) Mn[1 $\bar{1}$ 0]/InAs(110). Os valores referentes a estes parâmetros estão apresentados na tabela 21. 94
- Figura 56 – Estrutura de bandas do sistema Co[1 $\bar{1}$ 0]/InAs(110)-2 \times 2 considerando um arranjo (a1) antiferromagnético (*spin – up*), (a2) antiferromagnético (*spin – down*), (b1) ferromagnético (*spin – up*) e (b2) ferromagnético (*spin – down*). As linhas pretas indicam cálculo sem inclusão do termo GGA+U, enquanto linhas vermelhas indicam a estrutura de bandas obtida incluindo o termo U. 96

Figura 57 – PDOS dos orbitais (a1) p_x do As ₁ , (a2) p_y do As ₁ e (a3) p_z do As ₁ . Ainda a PDOS dos orbitais (b1) p_x do As ₂ , (b2) p_y do As ₂ e (b3) p_z do As ₂ . As figuras (c1), (c2), (c3) e (c4) mostram a PDOS dos orbitais d_{xy} , d_{yz} , d_{z^2} , d_{xz} e $d_{x^2-y^2}$ do Co ₁ , enquanto as figuras (d1), (d2), (d3) e (d4) mostram a PDOS dos orbitais d_{xy} , d_{yz} , d_{z^2} , d_{xz} e $d_{x^2-y^2}$ do Co ₂ (linhas vermelhas indicam a PDOS dos íons a superfície na ausência dos MTs e linhas pretas a PDOS do mesmo íon sob influência dos íons magnéticos). A figura (e) apresenta a DOS do sistema Co[1 $\bar{1}$ 0]/InAs(110)-2×2 e DOS da superfície pura, ou seja, sem os MTs.	97
Figura 58 – Estrutura de bandas com estados dos orbitais p_x , p_y e p_z projetados dos íons (a1) As ₁ (<i>spin</i> – <i>up</i>), (a2) As ₁ (<i>spin</i> – <i>down</i>), (b1) As ₂ (<i>spin</i> – <i>up</i>) e (b2) As ₂ (<i>spin</i> – <i>down</i>).	98
Figura 59 – Estrutura de bandas e projeção dos orbitais d_{xy} (figura 59-(a1) e 59-(a2)), d_{yz} (figura 59-(b1) e 59-(b2)), d_{z^2} (figura 59-(c1) e 59-(c2)), d_{xz} (figura 59-(d1) e 59-(d2)) e $d_{x^2-y^2}$ (figura 59-(e1) e 59-(e2)) do íon Co ₂	99
Figura 60 – Imagens STM da trilha infinita de Co em superfície semicondutora InAs(110). As imagens foram obtidas considerando o intervalo de energia $-2.0\text{eV} < E_F < +2.0\text{eV}$. Os íons que reproduzem os brilhos foram nomeados nas imagens. As densidades eletrônicas estão em unidades de e/bohr^3	100
Figura 61 – Estrutura de bandas da configuração antiferromagnética do sistema Fe[1 $\bar{1}$ 0]/InAs(110) para estados de (a1) <i>spin</i> – <i>up</i> e (a2) <i>spin</i> – <i>down</i> . Linhas vermelhas indicam dispersões após inclusão do termo GGA+U. (b1) DOS do sistema Fe[1 $\bar{1}$ 0]/InAs(110) e da superfície InAs(110) isolada. (b2) PDOS de orbitais p dos íons As ₁ e As ₂ e orbitais d dos MTs Fe ₁ e Fe ₂ , sem inclusão do termo GGA+U. (b3) DOS do sistema Fe[1 $\bar{1}$ 0]/InAs(110) e da superfície InAs(110) isolada considerando o termo GGA+U.	101
Figura 62 – Estrutura de bandas com estados dos orbitais p_x , p_y e p_z projetados dos íons (a1) As ₁ (<i>spin</i> – <i>up</i>), (a2) As ₁ (<i>spin</i> – <i>down</i>), (b1) As ₂ (<i>spin</i> – <i>up</i>) e (b2) As ₂ (<i>spin</i> – <i>down</i>).	102
Figura 63 – Estrutura de bandas e projeção dos orbitais d_{xy} (figura 63-(a1) e 63-(a2)), d_{yz} (figura 63-(b1) e 63-(b2)), d_{z^2} (figura 63-(c1) e 63-(c2)), d_{xz} (figura 63-(d1) e 63-(d2)) e $d_{x^2-y^2}$ (figura 63-(e1) e 63-(e2)) do íon Fe ₁	103
Figura 64 – Imagens STM da trilha infinita de Fe em superfície semicondutora InAs(110). As imagens foram obtidas considerando o intervalo de energia $-2.0\text{eV} < E_F < +2.0\text{eV}$. Os íons que reproduzem os brilhos foram nomeados nas imagens. As densidades eletrônicas estão em unidades de e/bohr^3	104

Figura 65 – Estrutura de bandas da configuração antiferromagnética do sistema Mn[1 $\bar{1}$ 0]/InAs(110) para estados de (a1) <i>spin – up</i> e (a2) <i>spin – down</i> . Linhas vermelhas indicam dispersões após inclusão do termo GGA+U. (b1) DOS do sistema Mn[1 $\bar{1}$ 0]/InAs(110) e da superfície InAs(110) isolada. (b2) PDOS de orbitais p dos íons As ₁ e As ₂ e orbitais d dos MTs Mn ₁ e Mn ₂ , sem inclusão do termo GGA+U. (b3) DOS do sistema Mn[1 $\bar{1}$ 0]/InAs(110) e da superfície InAs(110) isolada considerando o termo GGA+U.	105
Figura 66 – Estrutura de bandas do sistema Mn[1 $\bar{1}$ 0]/InAs(110) com estados dos orbitais p_x , p_y e p_z projetados dos íons (a1) As ₁ (<i>spin – up</i>), (a2) As ₁ (<i>spin – down</i>), (b1) As ₂ (<i>spin – up</i>) e (b2) As ₂ (<i>spin – down</i>).	106
Figura 67 – Estrutura de bandas e projeção dos orbitais d_{xy} (figura 67-(a1) e 67-(a2)), d_{yz} (figura 67-(b1) e 67-(b2)), d_{z^2} (figura 67-(c1) e 67-(c2)), d_{xz} (figura 67-(d1) e 67-(d2)) e $d_{x^2-y^2}$ (figura 67-(e1) e 67-(e2)) do íon Mn ₁ do sistema Mn[1 $\bar{1}$ 0]/InAs(110).	107
Figura 68 – Imagens STM da trilha infinita de Mn em superfície semicondutora InAs(110). As imagens foram obtidas considerando o intervalo de energia $-2.0\text{eV} < E_F < +2.0\text{eV}$. Os íons que reproduzem os brilhos foram nomeados nas imagens. As densidades eletrônicas estão em unidades de e/bohr^3	108
Figura 69 – Vistas laterais de dois modelos de superfície de SiB com simetria $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R30^\circ$: (a) B(S ₅)/SiB e (b) B(T ₄)/SiB. A diferença de energia total está definida no do texto e incluída na figura em unidades de $\text{eV}/(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ em relação à energia total do B(S ₅)/SiB.	111
Figura 70 – (a) Imagem STM de uma superfície reconstruída que contém: (T) um caso único de defeito constituído de três átomos adsorvidos de Si, escuros e arranjados na forma de um triângulo equilátero, átomos adsorvidos de Si com átomos de B no sítio S ₅ e (DB) três átomos adsorvidos de Si não-passivados. Detalhes da imagem: $V_{\text{polarização}} = 1,6 \text{ V}$ e $I_t = 50 \text{ pA}$. Os perfis de linhas codificadas por cores são mostrados em (b). (c) Imagens, de dimensões $2,8 \text{ nm} \times 2,8 \text{ nm}$, ilustrando as assinaturas via STM do defeito T, a vacância do átomo adsorvido Si (V), descrita detalhadamente em outro trabalho (SPADAFORA et al., 2014), e o defeito de ligação pendente (DB) a tensões de 1 e 2 V. A taxa de ocorrência (veja a seguir) dos três defeitos (T, V e DB), é estimada como sendo $\approx 0,2\%$, $< 0,1\%$ e $\approx 0,5\%$	113
Figura 71 – Estrutura de banda eletrônica e densidade de estados projetada (PDOS) do B(S ₅)/SiB (a) e B(T ₄)/SiB (b).	114

Figura 72 – Imagens simuladas de STM e a distribuição da densidade de carga parcial (no corte transversal indicada por linhas pontilhadas) das superfícies de B(S ₅)/SiB (a) e B(T ₄)/SiB (b). Consideramos um intervalo de energia de $E_F \pm 1,0$ eV (estado vazio). As densidades eletrônicas estão em unidades de e/bohr^3	115
Figura 73 – (a)-(g) Modelos estruturais dos defeitos estequiométricos B(<i>i</i>)/SiB, isto é, temos o mesmo número de átomos substitucionais B(<i>i</i>) e átomos adsorvidos Si(T ₄). (h)-(j) Modelos estruturais de defeitos não-estequiométricos, considerando-se um excesso de átomos B(<i>i</i>). Em (h2) e (i2) apresentamos a vista superior dos modelos estruturais (h1) e (i1). Os números indicam a diferença de energia total $\Delta E[\text{B}(i)]$ em eV (ver texto).	117
Figura 74 – Estrutura de banda eletrônica e densidades de estados projetadas (PDOS) do B(B ₁)/SiB [(a1)-(a2)], e a estrutura de banda eletrônica do B(C)/SiB (b), B(B ₂)/SiB (c), B(T ₅)/SiB (d), B(A)/SiB (e), B(T' ₄)/SiB (f), e B(B ₁)/SiB (g). Os modelos estruturais estão apresentados na figura 73.	119
Figura 75 – Imagens STM simuladas e distribuição da densidade de carga parcial (no corte transversal indicada pelas linhas pontilhadas) do B(B ₁)/SiB (a) e (b), B(C)/SiB (c) e (d), e B(T' ₄)/SiB (e) e (f), para tensão de polarização de $E_F + 0,5$ eV (coluna esquerda) e $E_F + 1,0$ eV (coluna direita). A densidade eletrônica se encontra em unidades de e/bohr^3	120
Figura 76 – Imagens STM simuladas e distribuição da densidade de carga parcial (no corte transversal indicada pelas linhas pontilhadas) do B(S ₅ -A)/SiB (a) e (b) e do B(S ₅ -B ₂)/SiB (c) e (d), para tensão de polarização de $E_F + 0,5$ eV (coluna esquerda) e $E_F + 1,0$ eV (coluna direita). A densidade eletrônica se encontra em unidades de e/bohr^3	121
Figura 77 – Imagens STM simuladas dos estados ocupados ($E_F + 1,0$ eV) das impurezas de C e O no SiB. (a1) B(S ₅)-C(A), (a2) B(S ₅)-C(B ₂), (b1) B(S ₅)-O(A), e (b2) B(S ₅)-O(B ₂). A posição dos átomos externos é indicada pelo sinal (×), e a densidade eletrônica se encontra em unidades de e/bohr^3	123
Figura 78 – Ciclo da autoconsistência na Teoria do Funcional de Densidade.	136

Figura 79 – Esquema mostrando as coordenadas da reação de um estado inicial (meta estável) até o estado final (estável). Os estados intermediários (estados de transição) estão sob a ação de uma força elástica (paralela à banda), que conecta as imagens, e uma força devido ao gradiente do potencial (perpendicular à banda), que depende das coordenadas dos íons. Imagem retirada da referência (SHEPPARD; TERRELL; HENKELMAN, 2008).	145
Figura 80 – Imagem ilustrando a diferença na barreira de energia utilizando o NEB e o CI-NEB.	146
Figura 81 – Imagem retirada do livro Solid State Physics, cujos autores são Ashcroft e Mermin (ASHCROFT; MERMIN, 1976). Representações de interações via (a) troca-direta, (b) <i>superexchange</i> e (c) troca-indireta.	153

Lista de tabelas

Tabela 1 – Valores (em Å) referentes às posições indicadas na figura 4-(a).	10
Tabela 2 – A primeira coluna apresenta as energias de quimissorção dos MT/InAs(2×2) em unidades de eV por número de metais de transição na supercélula (eV/MT). Energia de formação dos MT/InAs(2×2) em eV por área de InAs(1×1) (meV/Å ²).	13
Tabela 3 – Valores de magnetização (M) dos sistemas MT/InAs(110) e momento magnético de spin (μ_S) dos MT e ânions vizinhos ao íons magnéticos.	18
Tabela 4 – Distâncias de ligação (em Å) entre átomos As e In (indicados na figura 13) da superfície semicondutora. A segunda coluna mostra resultados teóricos utilizando uma base de ondas planas e a terceira mostra resultados experimentais.	27
Tabela 5 – Tabela mostrando os valores de energia de adsorção e formação de MT em InAs(001)- $\beta 2(2 \times 4)$	31
Tabela 6 – Valores da variação de carga (ΔQ) nos As (primeira camada), In (segunda camada) e MT na superfície InAs(001)- $\beta 2(2 \times 4)$. A unidade de ΔQ é elétrons.	37
Tabela 7 – Magnetização (M) do sistema Mn/InAs(001)- $\beta 2(2 \times 4)$ e momento magnético de spin (μ_S) do Mn e ânions vizinhos ao íon magnético. Nesta tabela não mostramos os valores dos outros dois sistemas pois os mesmos possuem M igual a zero.	39
Tabela 8 – Tabela mostrando os valores de energia de adsorção e formação de MT em InAs(001)- $\zeta(4 \times 2)$. Os valores entre parênteses na segunda e terceira colunas indicam as energias para o sistema InAs(001)- $\beta 2(2 \times 4)$ e MT/InAs(110), respectivamente.	42
Tabela 9 – Magnetização (M) dos sistemas MT/InAs(001)- $\zeta(4 \times 2)$ e momento magnético de spin (μ_S) do MT e ânions vizinhos ao íon magnético. Nesta tabela não mostramos os valores dos outros dois sistemas pois os mesmos possuem M igual a zero. Os íons citados na tabela estão dispostos na figura 23.	49
Tabela 10 – Nesta tabela se encontram os valores de energia de adsorção ($E_{adsorção}$) e formação ($E_{formação}$) na segunda e terceira coluna, respectivamente. Na quarta e quinta coluna estão dispostos os valores de Energia de acoplamento (E_{AF-FM}) e energia de Anisotropia Magnética (MAE) $E_{(E_z-E_x)}$	51

Tabela 11 – Nesta tabela estão dispostos os valores de energia de adsorção ($E_{adsorção}$) e formação ($E_{formação}$) na segunda e terceira coluna, respectivamente. Na quarta e quinta coluna estão dispostos os valores de Energia de acoplamento (E_{AF-FM}) e energia de Anisotropia Magnética (MAE) $E_{(E_z-E_x)}$	59
Tabela 12 – Valores (em Å) referentes ao <i>dimer buckling</i> dos átomos indicados na figura 41-(a1), 41-(a4) e 41-(a6) na presença da trilha metálica. Entre parênteses a distância de ligação entre os mesmo átomos.	69
Tabela 13 – Tabela mostrando a alteração entre a separação entre os átomos As na direção $[1\bar{1}0]$ com a presença do átomo Co_1 e Co_2	69
Tabela 14 – Valores (em Å) referentes ao <i>dimer buckling</i> ($\Delta_{1,\perp}$) dos átomos indicados na figura 41-(b1), 41-(b4) e 41-(b6) na presença da trilha metálica. Entre parênteses a distância de ligação entre os mesmo átomos. Esta tabela também mostra a alteração entre a separação d entre os átomos As na direção $[1\bar{1}0]$ com a presença do átomo Co_1 e Co_2	70
Tabela 15 – Valores (em Å) referentes ao <i>dimer buckling</i> dos átomos indicados na figura 41-(c1), 41-(c4) e 41-(c6) na presença da trilha metálica. Entre parênteses a distância de ligação entre os mesmo átomos.	71
Tabela 16 – Tabela mostrando a alteração entre a separação entre os átomos As na direção $[1\bar{1}0]$ com a presença do átomo Mn_1 e Mn_2	71
Tabela 17 – Valores de energia de adsorção (em eV/átomo), energia de formação (em meV/Å ²) e energia do acoplamento (em meV) das trilhas metálicas de Co, Fe e Mn em InAs(110)-6×2. Os valores entre parênteses da terceira coluna indicam a direção do momento orbital de spin dos elétrons de cada átomo.	72
Tabela 18 – Valores da variação de carga (ΔQ) nos MTs quando depositados em InAs(110). Os valores de ΔQ na superfície foram normalizados pelo número de átomos de presentes na trilha metálica.	77
Tabela 19 – Valores da variação de carga (ΔQ) nos MTs quando depositados em InAs(110). Os valores de ΔQ na superfície foram normalizados pelo número de átomos de presentes na trilha metálica.	83
Tabela 20 – Valores da variação de carga (ΔQ) nos MTs quando depositados em InAs(110). Os valores de ΔQ na superfície foram normalizados pelo número de átomos de presentes na trilha metálica.	89

Tabela 21 – Parâmetros estruturais dos sistemas Co[1 $\bar{1}$ 0]/InAs(110), Fe[1 $\bar{1}$ 0]/InAs(110) e Mn[1 $\bar{1}$ 0]/InAs(110). Abaixo dos valores encontrados neste trabalho para a trilha de Fe em InAs estão dispostos resultados teóricos (utilizando a Teoria do Funcional de Densidade) realizados por Sacharow e colaboradores no cálculo de uma única camada de Fe em InAs(110) (SACHAROW et al., 2008).	95
Tabela 22 – Taxa de ocorrência calculada (f_i em %), e a concentração (c_i em 10^{12}cm^{-2}) dos três defeitos nativos mais prováveis na superfície SiB, para temperaturas de equilíbrio de 1200, 800 e 600°C.	118

Lista de abreviaturas e siglas

DFT	Density Functional Theory
LSDA	<i>local spin-density approximation</i>
DMSs	do inglês <i>Dilute magnetic semiconductors</i>
FMSs	do inglês <i>Ferromagnetic semiconductor</i>
MBE	do inglês <i>molecular beam epitaxy</i>
VASP	Vienna Ab initio simulation package
NEB	Nudged Elastic Band
PDOS	Projected Density Of States
DOS	Density Of States
STM	scanning tunneling microscope
MAE	Magnetic anisotropy energy

Sumário

	Introdução	1
1	ADSORÇÃO DE CO, FE E MN EM SUPERFÍCIE INAS(110) E INAS(001)	9
1.1	Detalhes computacionais	9
1.2	Adsorção de um único metal de transição (MT) em superfície semicondutora InAs(110)	9
1.2.1	Propriedades da superfície InAs(110) pura	9
1.2.2	Estabilidade estrutural e energética de único MT em InAs(110)	11
1.2.3	Propriedades eletrônicas de único MT em InAs(110)	13
1.2.4	Propriedades magnéticas de único MT em InAs(110)	16
1.2.5	Manipulação do MT adsorvido em InAs(110)- Nudged Elastic-Band method (NEB) e transferência de carga entre MTs e íons da rede	19
1.3	Adsorção de um único metal de transição (MT) em superfície semicondutora InAs(001)-$\beta 2(2 \times 4)$	27
1.3.1	Propriedades da superfície InAs(001)- $\beta 2(2 \times 4)$, rica em As, na ausência de MTs	27
1.3.2	Propriedade estrutural e energética de MT/InAs(001)- $\beta 2(2 \times 4)$	29
1.3.3	Propriedades eletrônicas de único MT em InAs(001)- $\beta 2(2 \times 4)$	31
1.3.4	Propriedades magnéticas de único MT em InAs(001)- $\beta 2(2 \times 4)$	38
1.4	Adsorção de um único metal de transição (MT) em superfície semicondutora InAs (001)-$\zeta(4 \times 2)$	39
1.4.1	Propriedade da superfície rica em In: InAs(001)- $\zeta(4 \times 2)$ pura	39
1.4.2	Propriedade estrutural e energética de MT/InAs(001)- $\zeta(4 \times 2)$	41
1.4.3	Propriedades eletrônicas de único MT em InAs(001)- $\zeta(4 \times 2)$	43
1.4.4	Propriedades magnéticas de único MT em InAs(001)- $\zeta(4 \times 2)$	49
1.5	Aumento na concentração de MTs adsorvidos em superfície InAs(001)-$\beta 2(2 \times 4)$	51
1.5.1	Propriedades estruturais, eletrônicas e magnéticas de MT ₂ /InAs(001)- $\beta 2(2 \times 4)$	51
1.6	Aumento na concentração de MT adsorvido em superfície InAs(001)-$\zeta(4 \times 2)$	59
1.6.1	Propriedades estruturais, eletrônicas e magnéticas de MT ₂ /InAs(001)- $\zeta(4 \times 2)$	59
1.7	Aumento na concentração e formação de trilhas finitas de metais de transição na direção $[1\bar{1}0]$ sobre InAs(110)-6×2	67
1.7.1	Propriedade estrutural e energética	67

1.7.2	Propriedade eletrônicas e magnéticas de trilhas finitas de Co em InAs(110)- 6×2	72
1.7.3	Propriedade eletrônicas e magnéticas de trilhas finitas de Fe em InAs(110)- 6×2	79
1.7.4	Propriedade eletrônicas e magnéticas de trilhas finitas de Mn em InAs(110)- 6×2	85
1.7.5	Magnetização líquida induzida em InAs(110) em trilhas finitas de MT em InAs(110)	91
1.8	Formação de trilhas infinitas de metais de transição na direção $[1\bar{1}0]$ sobre InAs(110)-2×2	93
1.8.1	Propriedades Estruturais e energéticas das trilhas finitas de MTs em InAs(110)	93
1.8.2	Propriedades eletrônicas e magnéticas de Co $[1\bar{1}0]$ /InAs(110)- 2×2	96
1.8.3	Propriedades eletrônicas e magnéticas de Fe $[1\bar{1}0]$ /InAs(110)- 2×2	101
1.8.4	Propriedades eletrônicas e magnéticas de Mn $[1\bar{1}0]$ /InAs(110)- 2×2	105
1.8.5	Magnetização líquida induzida em InAs(110) em trilhas infinitas de MT em InAs(110)	107
1.9	Conclusões referentes a este capítulo	109
2	DEFEITOS DE SUPERFÍCIE E PRÓXIMOS À SUPERFÍCIE EM Si(111) δ-DOPADO	111
2.1	Detalhes Computacionais	111
2.2	Detalhes Experimentais	112
2.3	Resultados e Discussões	112
2.4	A reconstrução superficial $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R30^\circ$	112
2.5	Energias totais de defeitos estequiométricos	114
2.6	Cálculo da estrutura eletrônica de defeitos estequiométricos	116
2.7	Cálculo de imagens STM de defeitos estequiométricos	117
2.8	Defeitos não-estequiométricos	119
2.9	Conclusões referentes à este capítulo	123

APÊNDICES 125

APÊNDICE A – FUNDAMENTOS TEÓRICOS E METODOLOGIA ADMITIDOS NOS CÁLCULOS 127

A.1	A aproximação de Born-Oppenheimer	127
A.2	Método Variacional	128
A.3	Teoria do Funcional da Densidade	129
A.4	Os teoremas de Hohenberg-Kohn	130
A.5	As equações de Kohn-Sham	133
A.6	Aproximações para o Funcional $E_{xc}[n]$	135

APÊNDICE B – EXPANSÃO DOS ORBITAIS DE KOHN-SHAM EM ORBITAIS ATÔMICOS NUMÉRICOS (NAO'S) E APROXIMAÇÃO DO PSEUDOPOTENCIAL . . .	139
APÊNDICE C – EXPANSÃO DO ORBITAIS DE KOHN-SHAM EM ONDAS PLANAS E O MÉTODO PAW (<i>PROJECTOR AUGMENTED-WAVE METHOD</i>) . . .	141
APÊNDICE D – CÁLCULO DA ENERGIA DE ADSORÇÃO E FOR- MAÇÃO DE MT NA SUPERFÍCIE SEMICON- DUTORA	143
APÊNDICE E – <i>NUDGED ELASTIC BAND</i> (NEB) E CLIMBING- NEB	145
APÊNDICE F – CARGA DE BADER	147
APÊNDICE G – MODELO TERSOFF-HAMANN PARA OBTEN- ÇÃO DE IMAGENS STM	149
APÊNDICE H – APROXIMAÇÃO LSDA+U	151
APÊNDICE I – INTERAÇÃO DE ÍONS MAGNÉTICOS VIA <i>SU- PEREXCHANGE</i>	153
APÊNDICE J – CÁLCULO DA ENERGIA DE ANISOTROPIA MAG- NÉTICA (MAE)	155
REFERÊNCIAS	157

Introdução

A primeira parte desta tese (capítulo 1) apresentará investigações sobre as propriedades estruturais, eletrônicas e magnéticas de metais de transição (MT) diluídos em superfície semicondutora (DMSs, do inglês *Dilute magnetic semiconductors*). Após a descoberta do ferromagnetismo induzido em InAs e GaAs, alcançado através da dopagem de íons magnéticos como o Mn, muitos trabalhos foram desenvolvidos para utilizar DMSs como uma base para *spintrônica*¹ em semicondutores. Diante disso, o desenvolvimento de semicondutores ferromagnéticos (FMSs, do inglês *Ferromagnetic semiconductor*) é uma questão de bastante interesse no campo da spintrônica. Neste tipo de sistema, átomos não magnéticos da rede semicondutora são parcialmente substituídos por átomos magnéticos, ou seja, por átomos que possuem momento magnético de spin diferente de zero. O acoplamento ferromagnético entre o momento magnético local do MT pode induzir um ferromagnetismo macroscópico na rede semicondutora, ao mesmo passo que propriedades intrínsecas do semicondutor são preservadas. É grande o interesse em utilizar materiais e dispositivos à temperatura ambiente. Nesse intuito, um dos principais objetivos no desenvolvimento em materiais DMS/FMS é desenvolver um semicondutor ferromagnético com temperatura de ordenamento à temperaturas acima da temperatura ambiente.

Buscando inovações e avanços em DMS/FMS, pesquisadores estão direcionando seus esforços à compreensão do processo de dopagem de semicondutores III-V ou II-VI com elementos magnéticos, tais como Co, Fe e Mn.

Neste contexto, esforços experimentais são realizados para viabilizar a produção de novos DMS III-V, fazendo variar a concentração de íons magnéticos na rede semicondutora desde um único íon magnético até filmes finos, e a temperatura submetida no processo de investigação. Uma técnica é baseada no crescimento epitaxial por feixe molecular (MBE, do inglês *molecular beam epitaxy*) foi empregada com sucesso no crescimento epitaxial de filmes uniformes (In,Mn)As em substratos de GaAs a partir de 1989. Naquele ano Munekata e colaboradores (MUNEKATA et al., 1989) produziram amostras de III-V DMSs de $\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ ($x \leq 0,18$) através do crescimento por MBE. Os autores produziram filmes a 300°C e verificaram características macroscópicas predominantemente ferromagnéticas e a presença de aglomerados de MnAs. Por outro lado, os autores apontaram que filmes crescidos à 200°C são predominantemente paramagnéticos, e a constante da rede do *host*² diminui com o aumento da concentração de Mn. Ainda, todos os filmes

¹ Spintrônica refere-se ao estudo do papel desempenhado pelo *spin* do elétron na física do estado sólido e na construção possíveis dispositivos que explorem especificamente as propriedades de *spin* em substituição às propriedades da carga do elétron.

² *Host* termo em inglês utilizado para designar o material semicondutor no qual os íons magnéticos serão diluídos ou incorporados.

obtiveram condutividade de tipo-n e redução do gap. Ohno e colaboradores (OHNO et al., 1992) realizaram um estudo detalhado do magnetotransporte em filmes (In,Mn)As e revelaram a presença de ordenação ferromagnética parcial induzida pelo íon magnético à baixas temperaturas. Resumidamente, na interação entre buracos de condução e spins do Mn em (In,Mn)As tipo-p, observa-se o surgimento de magnetização remanescente devido ao alinhamento parcial dos spins e observa-se dependência da condutividade com a temperatura na presença ou ausência de campo magnético. Em 2014, Pan Dong e colaboradores (DONG et al., 2014) relataram as propriedades estruturais e magnéticas dos nanofios tipo *core-shell* baseados em (In,Mn)As, depositados em Si (111) por MBE. Os autores observaram duas temperaturas de transição ferromagnética (In,Mn)As a partir de dados de medição magnética: (i) uma temperatura menor de 25 K, o que poderia ser atribuído à fase magnética com átomos Mn diluídos na matriz InAs e (ii) a outra à aproximadamente à 300 K, a qual poderia originar-se das fases secundárias indetectáveis, tais como *nanoclusters* de MnAs. Morgenstern e colaboradores (MORGENSTERN et al., 2000) realizaram medidas de espectroscopia de tunelamento por varredura (STM, do inglês *scanning tunneling microscopy*) e espectro de foto emissão (ARUPS, do inglês *angle-resolved ultraviolet photoemission spectra*) em InAs(110) com íons de Fe diluídos. Os autores mostraram que os átomos de Fe difundem lentamente e anisotropicamente ao longo das linhas atômicas do *host* à temperatura ambiente e, dependendo da concentração de íons magnéticos, o nível de Fermi é deslocado até 300meV acima do mínimo da banda de condução.

O estudo de íons magnéticos individuais, bem como dímeros, trímeros e tetrâmeros, também é objeto de investigação para aplicações na spintrônica. Matsui e colaboradores (MATSUI et al., 2007) investigaram este tipo de sistema. Através de imagens STM e densidade de estados (DOS, do inglês *density of states*) os autores estudaram a interação de átomos individuais de Fe e cadeias de Fe depositadas na superfície *n*-InAs(110), em baixas temperaturas (6K). Um único átomo diluído na rede semicondutora apresenta na DOS dois estados característicos, um abaixo do nível de Fermi e outro acima, que são atribuídos a interação de estados do In e do íon magnético Fe (ver figuras 1-(a)-(b)/parte 1). Imagens STM (ver figuras 1-(c)-(g)/parte 1) mostram o topo da superfície InAs(110) na presença de um único Fe depositado. Estas imagens foram obtidas no intervalo que engloba estados ocupados (figuras 1-(c)-(d)/parte 1) e vazios (figuras 1-(e)-(g)/parte 1) (o círculo vermelho indica a posição do Fe e as linhas pontilhadas na cor verde indicam a trilha de arsênios do topo do *host*). Estas imagens revelam que o MT causa uma deformação local na rede quando comparados com regiões livres de impurezas, de tal forma que os íons na proximidade do íon magnético tem estados eletrônicos perturbados. Adicionalmente, em cadeias com mais de dois íons de Fe orientados ao longo da direção $[1\bar{1}0]$, cada MT insere estados eletrônicos em torno do nível de Fermi, conforme mostra a DOS nas figuras 1-(a)-(b)/parte 2 de uma cadeia formada por quatro íons Fe. Imagens STM de cadeias com

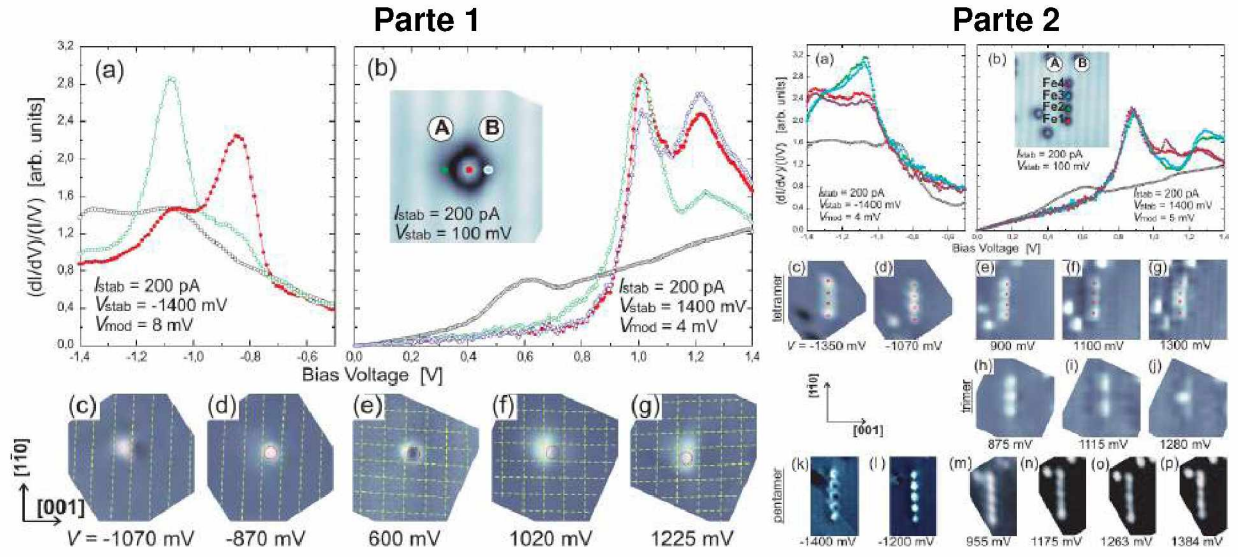


Figura 1 – Imagem retirada do artigo (MATSUI et al., 2007). **Parte 1:** As figuras (a)-(b) mostram a DOS obtida experimentalmente para um átomo Fe depositado em InAs(110). Na figura (a)-(b) os pontos vermelhos e pretos indicam estados do Fe e da superfície InAs(110) na ausência do íon magnético, respectivamente. As cores verde e azul indicam a DOS obtida nas regiões A e B do átomo de Fe, respectivamente. As figuras (c)-(g) mostram mapas dI/dV de estados vazios e preenchidos de um único Fe em InAs(110). **Parte 2:** As figuras (a)-(b) e (c)-(j), mostram a DOS e mapas dI/dV de um arranjo de quatro íons magnéticos, respectivamente. As figuras (k)-(p) mostram mapas dI/dV de um arranjo de cinco íons magnéticos.

quatro (figuras 1-(c)-(j)/parte 2) e cinco (figuras 1-(k)-(p)/parte 2) íons Fe apresentam características bem particulares: os estados relacionados aos MTs se dividem em estados finais (*end states*) e estados internos (*inner states*). Porém, os estados finais e internos são sensíveis à posição da cadeia de íons magnéticos no *host*. Além do mais, cadeias orientadas ao longo da direção (001) mostram uma estrutura eletrônica que varia continuamente ao longo do seu eixo, sugerindo uma hibridização dependente da posição de cada átomo no substrato. De acordo com estes resultados, os autores apontaram a importância das interações entre íons magnéticos e íons da rede semicondutora, mediadas pelo substrato, para a formação do estado eletrônico (via orbitais p-d) quase-unidimensionais. Este trabalho é extremamente relevante pois sugere a dependência entre a posição dos íons magnéticos e a hibridização com cada átomo no *host*. Marczinowski e colaboradores (MARCZINOWSKI et al., 2008), através de imagens STM de uma amostra altamente dopada ($1 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$) de estados vazios ($0\text{V} < U(\text{V}) < 1\text{V}$). Os autores identificaram padrões brilhantes altamente anisotrópicos e assimétricos. Explicaram que estas regiões brilhantes são causadas por íons Mn aceitadores em diferentes planos da superfície InAs (110). Adicionalmente, os padrões brilhantes topográficos são encontrados centralizados entre os arsênios na direção [001] ou centrado entre duas linhas de arsênio na direção $[1\bar{1}0]$. Além disso, a rede atômica dos

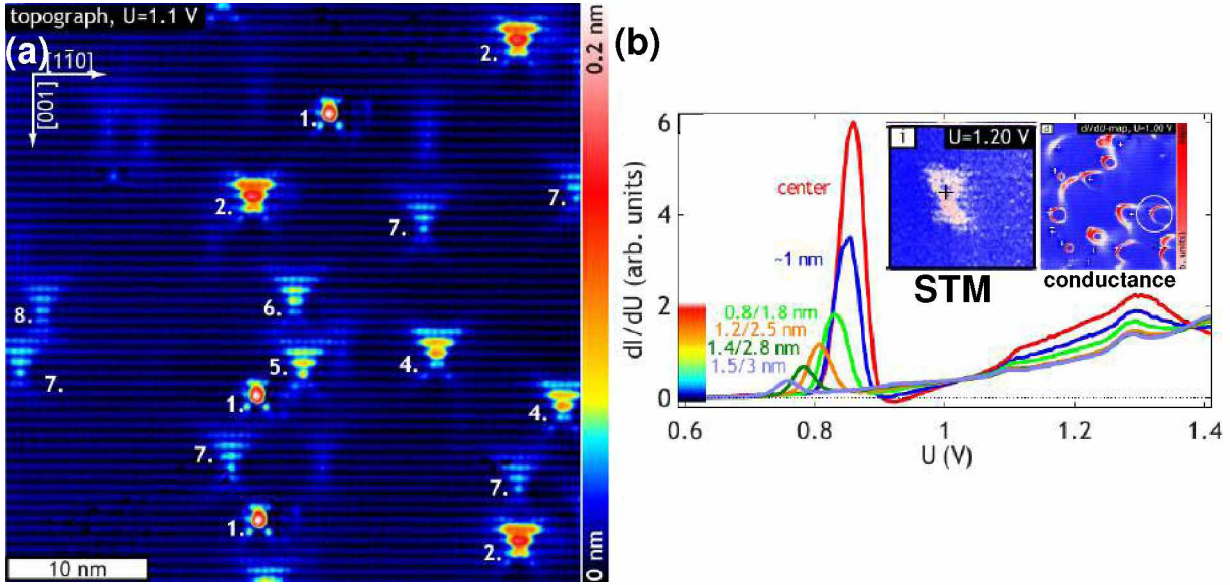


Figura 2 – Imagem publicada na referência 2. Em (a) imagens STM da Mn em InAs(110). Os números indicam em qual camada encontra-se o MT. (b) O espectro dI/dU (condutância) na região indicada na imagem STM e na imagem do espectro de condutância inserido na figura.

átomos de As na superfície pode ser visto claramente, independente da localização do Mn, conforme mostra a imagem STM na figura 2-(a). De fato, os autores verificaram que o Mn é íon aceitador através de espectros dI/dU na região onde o íon magnético se posiciona. A figura 2-(b) mostra espectro médio dI/dU referente a região indicada na imagem STM da figura interna ao gráfico em 2-(b), cuja densidade de íons magnéticos (localizados na segunda camada da superfície) é $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Os autores registraram uma corrente de 0,1 nA no pico em +0.85 eV, o qual representa o espectro dI/dU localizado no ponto indicado pela cruz branca no espectro de condutância (ver espectro de condutância interno à figura 2-(b)). Por fim, os autores mostraram que o espectro dI/dU alcançava picos cada vez menos proeminentes ao se afastar do centro do aglomerado de Mn e, desta forma, inferiram o caráter aceitador do manganês. As imagens STM produzida pelos autores apontam a localidade das mudanças nas propriedades estruturais e eletrônicas causadas no *host*. Song e colaboradores (SONG et al., 2009a) demonstraram a troca de Mn e por átomos de In na superfície InAs (110) pode ser induzida com o microscópio de tunelamento por varredura. O processo de troca, $\text{MT}_{\text{adsorvido}} + \text{In}_{\text{superfície}} \rightarrow \text{MT}_{\text{In}} + \text{In}_{\text{adsorvido}}$, acontecia apenas quando a diferença de potencial entre a ponta do STM e a superfície InAs(110) alcançava o valor -0,6 V. Após atingir este valor criava-se uma impureza Mn substituindo um cátion do *host*. Os autores mostraram na figura 3(a)-(d) imagens STM de substituições Mn-In começando com dois tipos diferentes de Mn para obter Mn-In resultantes. As regiões na STM indicadas pelas setas vermelhas representam o manganês neutro e a seta verde o manganês carregado (ionizado). No experimento, os autores consideraram a uma concentração de Mn de cerca

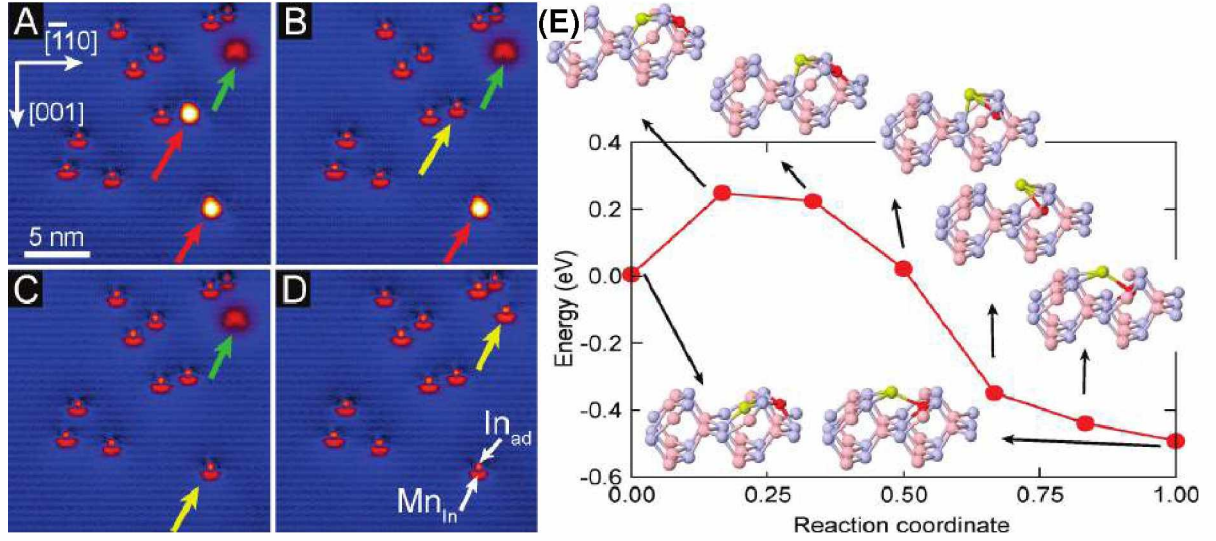


Figura 3 – (a)-(d) Imagens STM obtidas através da aplicação de diferença de potencial negativa ($-0,6 < V < 0$). (E) Gráfico de energia \times coordenadas de reação indicando a barreira de energia para ocorrer o processo de troca Mn-In.

de $0,0025\text{ML}$ ($2 \times 10^{12}\text{cm}^{-2}$) e aproximadamente 12% destes íons estão ionizados. Porém, os autores consideraram importante que o estado final do processo de troca dos íons Mn-In é idêntico para ambos tipos de Mn (neutro ou carregado) e que tal substituição pode ser realizada através da sonda STM. Combinando cálculos teóricos, baseados na teoria da densidade funcional, os autores determinaram o caminho de reação para o processo de substituição do cátion In pelo Mn e encontraram uma barreira de energia de 0,3 eV (ver figura 3-(e)). Desta forma, através das contribuições de Marczinowski e Song, pode-se inferir que as propriedades estruturais e eletrônicas da rede semicondutora na presença de MTs são afetadas segundo a posição e orientação (no caso das linhas formadas por íons magnéticos) dos elementos magnéticos no *host*. Kitchen e colaboradores (KITCHEN et al., 2007) também verificaram o processo de substituição Mn-Ga ao investigarem a incorporação de um Mn em Ga(110).

Ao mesmo tempo que investigações experimentais sobre DMSs/FMSs são realizados, cálculos teóricos contribuem para compreensão das propriedades estruturais, eletrônicas e, principalmente, magnéticas. De acordo com as referências apresentadas até este ponto, as propriedades de um DMSs ou FMSs possuem dependência com a concentração de portadores. Katayama e colaboradores (KATAYAMA-YOSHIDA; SATO, 2003), baseados em cálculos de primeiro princípios dentro da aproximação da densidade de spin local (LSDA, do inglês *local spin-density approximation*), mostraram que variando a concentração (de 5% até 25%) de dopantes Mn em GaAs, o sistema sempre apresentará um estado ferro-magnético. Para o Fe/GaAs, os autores encontraram que o aumento da concentração de dopantes conduz o sistema para um estado de *spin glass*. Segundo Katayama, GaAs e InAs são candidatos promissores para FMSs em supercondutores de alta temperatura crítica.

Grünebohm e colaboradores (GRÜNEBOHM; HERPER; ENTEL, 2009), utilizando DFT implementada no código VASP, investigaram a estrutura da interface de diferentes configurações de Fe/GaAs(110). Os autores não verificaram redução significativa nos momentos magnéticos para todas as configurações, além de notarem que a fase ferromagnética dos átomos de Fe/GaAs(110) era o sistema mais estável, quando comparado com a reconstrução (001) da mesma rede semicondutora. Através de cálculos teóricos de uma única camada de Fe em InAs(110) (SACHAROW et al., 2004), Sacharow *et al.* verificaram a hibridização de estados do orbital d do Fe (parcialmente preenchidos) e orbital p_x de arsênios vizinhos aos íons magnéticos. Um fato importante apontado por estes autores é que houve redução do momento magnético de spin do Fe para $2,46\mu_B$, ao mesmo passo que os MTs e ânions da rede adquiriram polarização de spin de sinais contrários.

Sacharow *et al.* (SACHAROW et al., 2008) verificaram anisotropia nas propriedades magnéticas de trilhas infinitas de Fe em InAs(110). Os autores concluíram que a interação entre ânions da rede e MT ocorria via supertroca (do inglês *superexchange*³, a interação via orbitais atômicos p dos ânions da rede e orbitais d dos íons magnéticos), mecanismo de interação dominante nas trilhas infinitas de Fe alinhadas na direção $[1\bar{1}0]$. Este tipo de interação reduziu a energia total do sistema e orientou os spins dos elétrons dos MT de forma antiparalela (antiferromagnético). Por outro lado, os autores encontraram acomplamento ferromagnético quando a trilha metálica está disposta na direção $[001]$.

Grandes esforços são realizados com intuito de produzir dispositivos de armazenamento por meios magnéticos ou magneto-ópticos, com densidade máxima de armazenamento. Para isto é necessário compreender as propriedades de sistemas magnéticos nanoestruturados depositados em superfície não magnéticas (SKI; HAFNER, 2009). Por exemplo, uma unidade de informação, o bit, é armazenado por domínio magnético, e uma alta anisotropia magnética é necessária para inibir a magnetização reversa e, portanto, a perda de informação. Neste caso, uma redução no tamanho da nanoestrutura que transporta um bit de informação requer o aumento da energia de anisotropia magnética (MAE, do inglês *magnetic anisotropy energy*) por átomo. Além disso, o eixo fácil deve ser orientado perpendicularmente à superfície do *host* para reduzir as interações magnéticas entre momentos magnéticos vizinhos. Outro ponto importante é que a diferença de energia entre os eixos de magnetização fácil e difícil representa uma barreira para o ordenamento de spin quando se excede a temperatura ambiente. A fim de contribuir para os avanços nesta área, muitos pesquisadores estão investigando o MAE de MT depositados em superfícies semicondutoras. Islam *et al.* (ISLAM; CANALI, 2012) mostrou que a barreira de energia MAE para um par um dímero de Mn na superfície GaAs(110) varia de 0,44meV a 2,67 meV se o par de MTs está orientado na direção $[010]$ e $[011]$, respectivamente. Estes resultados mostram que a energia de anisotropia magnética possui dependência com a posição dos

³ Neste trabalho será utilizado o termo *superexchange*.

íons na rede, e sendo assim, é coerente que seja sensível ao tipo de rede que o íon magnético está depositado. Blonski *et al.* (BLONSKI *et al.*, 2010) realizou uma investigação teórica e experimental da energia de anisotropia magnética de MT Co e Fe em Pd(111) e Rh(110). Os autores encontraram que Fe e Co em Pd(111) e Rh(110) possuíam eixo fácil apontado para fora do plano da superfície. No entanto, os resultados sobre valores de MAE são bastante controversos e ainda necessitam ser explorados.

No entanto, ainda é pequena a quantidade de trabalhos na literatura conduzidos para o estudo de MTs sobre superfície InAs(110) ou InAs(001) e suas reconstruções. A fim de somar esforços na compreensão das propriedades estruturais, eletrônicas e magnéticas de DMSs/FMSs, serão apresentados nesta tese resultados sobre a interação de cobalto (Co), ferro (Fe) e manganês (Mn) depositados em superfície semicondutora. Para esta finalidade, foi utilizado cálculos de primeiro princípios baseados na teoria do funcional de densidade dentro da aproximação da densidade de spin local para obter as propriedades dos MTs depositados em InAs. Sendo assim, no capítulo 1 serão apresentados os resultados referentes as interação de um único MT em InAs(110) (seções 1.2.2, 1.2.3, 1.2.4 e 1.2.5), InAs(001)- $\beta 2(2 \times 4)$ (seções 1.3.2, 1.3.3 e 1.3.4), InAs(001)- $\zeta(4 \times 2)$ (seções 1.4.2, 1.4.3 e 1.4.4). Na seção 1.5 será considerado o aumento da concentração de MTs nas superfícies InAs(001)- $\beta 2(2 \times 4)$, InAs(001)- $\zeta(4 \times 2)$ e apontadas a mudanças estruturais, eletrônicas e magnéticas. Na seção 1.7, será considerado o processo de adsorção de um único MT até a formação de trilhas finitas com quatro íons magnéticos depositados sobre InAs(110) e, por fim, na seção 1.8 será investigado o processo de formação de trilhas infinitas de MT em superfície InAs(110).

O capítulo 2 apresenta os resultados de defeitos de superfície e próximos à superfície em Si(1 1 1) δ -dopado. As propriedades elétricas de transporte em semicondutores podem ser modificadas pela introdução de átomos dopantes (GLICKSMAN, 1969), fato esse que contribuiu com a produção de dispositivos semicondutores os quais têm aumentado o entendimento de sistemas de baixas dimensões (KLITZING; DORDA; PEPPER, 1980; TSUI; STORMER; GOSSARD, 1982; DAVIES, 1998). Em uma dimensão, se a extensão espacial da distribuição do dopante pode ser reduzida a valores inferiores ao do comprimento de onda de Broglie de carreadores livres (GOSSMANN; SCHUBERT, 1993), o perfil do dopante passa a assumir forma similar à de uma função delta e o dispositivo é dito como sendo δ -dopado; o limite sendo obtido quando átomos dopantes estão restritos ao plano de um cristal. Usando de um procedimento relativamente direto, a segregação de *bulk* dopantes à superfície, é possível agregar um terço de uma camada única de B (boro) dopantes no plano de um cristal logo abaixo à superfície do Si(1 1 1). Em seguida a superfície forma uma reconstrução B/Si(1 1 1)- $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ R30° (de agora em diante será mencionado como SiB) (KOROBTSOV; LIFSHITS; ZOTOV, 1988; THIBAUDAU *et al.*, 1989; BENSALAH; LACHARME; SéBENNE, 1989; MCLEAN; TERMINELLO; HIMPSEL, 1990; GANDOLFO *et al.*, 1995) que tem servido como protótipo útil para

sistemas δ -dopados. A força motriz para esse arranjo incomum tem origem no alívio de tensão relacionado à ligação com angulação proporcionada por um átomo relativamente pequeno B (BAUMGÄRTEL et al., 1999; SHI; RADNY; SMITH, 2002). Nos últimos anos muita atenção tem se voltado à esse tipo de reconstrução devido ao fato que a mesma tem demonstrado que pode ser usada como uma plataforma de montagem supramolecular (BARIS et al., 2012; MAKOUDI et al., 2008a; GUILLERMET et al., 2014; WAGNER; ZHANG, 2014). Curiosamente, a adsorção de uma pequena molécula orgânica, 2,4,6-tri(2'-tienil)-1,3,5-triazina (MAKOUDI et al., 2008b), tem produzido uma assinatura via STM similar à da vacância do átomo adsorvido de Si, destacando a importância da compreensão dos defeitos naturais dessa superfície, e sendo objeto de investigação teórica e experimental em nosso trabalho.

1 Adsorção de Co, Fe e Mn em superfície InAs(110) e InAs(001)

1.1 Detalhes computacionais

Neste capítulo, os cálculos foram realizados utilizando a teoria do funcional de densidade (DFT) (HOHENBERG; KOHN, 1964; KOHN; SHAM, 1965), implementado no código Vienna *ab initio* package simulation (VASP) (KRESSE; FURTHMÜLLER, 1996). As otimizações de geometria, bem como as propriedades eletrônicas e magnéticas foram realizadas usando a aproximação do gradiente generalizado (GGA, do inglês *generalized gradient approximation*) para o potencial de troca e correlação¹ proposto por Perdew–Burke–Ernzerhof (PERDEW; BURKE; ERNZERHOF, 1997). A interação dos elétrons de valência e dos núcleos iônicos é tratada dentro do método PAW (ver anexo C), do inglês *projector augmented wave* (BLÖCHL, 1994; KRESSE; JOUBERT, 1999). Os orbitais de Kohn-Sham foram expandidos em um conjunto de funções de base de ondas planas com uma energia de corte de 400 eV para todos os sistemas. A zona de Brillouin foi gerada, de acordo com o esquema de Monkhorst-Pack (MONKHORST; PACK, 1976), usando um número de pontos k de tal forma que a energia total convirja dentro de 5meV. Foi utilizada uma região de vácuo de pelo menos 12Å separando o topo e a base do *host* das supercélulas vizinhas na direção [110], para a superfície InAs(110), e [001], para a reconstrução InAs(001). A energia de Fermi foi deslocada para a origem do eixo de energia em todas estruturas de bandas e densidades de estados analisadas nesta tese. Foi incluído uma repulsão Coulombiana e uma interação de troca U e J, respectivamente, (na abordagem DFT + U) para os orbitais d dos íons magnéticos na seção 1.8. Sendo assim, foi utilizado os parâmetros U = 4 eV e J = 0,5 eV, valores baseados na literatura (ver anexo H).

1.2 Adsorção de um único metal de transição (MT) em superfície semicondutora InAs(110)

1.2.1 Propriedades das superfície InAs(110) pura

Nesta seção vamos descrever sucintamente as propriedades estruturais e eletrônicas da superfície InAs(110) pura, obtidas através da Teoria do Funcional de Densidade (DFT,

¹ especialmente para propriedades magnéticas, esta abordagem é conhecida por ser mais precisa e apresentar resultados que corroboram com os experimentos

do inglês *Density Functional Theory*) implementada no código computacional VASP. Utilizando o método da minimização de energia total, foi obtido a constante de rede teórica (a_0 , constante de rede na direção [001]), cujo valor encontrado foi 6,22Å, que está de acordo com resultado experimental $a_0 = 6,036\text{Å}$ (MAILHIOT; DUKE; CHADI, 1985) (ver figura 4-(a1)). Na direção [110] o parâmetro de rede é $a_0/\sqrt{2} = 4,40\text{Å}$ (ver figura 4-(a2)) e também corrobora com o trabalho de Mailhiot e colaboradores (MAILHIOT; DUKE; CHADI, 1985). Na tabela 1 estão dispostos alguns importantes parâmetros estruturais

	$\Delta_{1,\perp}$	$\Delta_{1,x}$	$\Delta_{2,\perp}$	$d_{12,\perp}$	$d_{12,x}$
Neste trabalho	0,70	4,95	0.14	1,63	3,60
Teoria (ALVES; HEBENSTREIT; SCHEFFLER, 1991)	0,75	4,66	0,13	1,44	3,39
Experimental (MAILHIOT; DUKE; CHADI, 1985)	0,768	4,985	0,140	1,497	3,59

Tabela 1 – Valores (em Å) referentes às posições indicadas na figura 4-(a).

da superfície InAs(110) isolada (ver figura 4-(a1)) e foi verificado que o *dimer buckling* ($\Delta_{1,\perp}$), que é a diferença de altura na direção [110] entre os átomos de In-As do dímero da primeira camada, é 0,70 Å. O *dimer buckling* dos dímeros da segunda camada ($\Delta_{2,\perp}$) é reduzido para 0,14 Å. Estes e todos parâmetros estão dispostos na tabela 1 e estão de acordo com resultados teóricos e experimentais, cujas referências estão incluídas na própria tabela. Nestes cálculos foram utilizadas supercélulas unitárias InAs(110)-(2x2), ou seja, foi considerado dimensões equivalentes a dois parâmetros de a_0 na direção [001] e dois parâmetros $a_0/\sqrt{2}$ na direção [110], como mostra a figura 4-(a2). No processo de otimização estrutural, os átomos da primeira camada relaxaram de tal forma que os As se deslocaram para cima (devido a hibridização s^2p^3) e os In se deslocaram para baixo (devido a hibridização planar sp^2), a fim de minimizar a energia total do sistema. A superfície pura InAs(110) exibe caráter semicondutor e poucos estados de superfície localizados na região do gap, cujo valor de 0,76 eV é maior que o gap de energia de 0,36eV registrado para InAs na fase cristalina (BLATT, 1992; COHEN; CHELIKOWSKY, 2012). Este fato pode ser atribuído ao confinamento eletrônico (perpendicular a superfície) ocasionado pelo método de superfície aplicado para descrever as propriedades estruturais e eletrônicas da superfície InAs(110)-(2x2). As figuras 4-(b) e 4-(c) mostram a estrutura de bandas da superfície InAs(110)-2x2 com orbitais atômicos p_x , p_y e p_z projetados dos íons As (figura 4-(b)) e In (4-(c)) da primeira camada. De acordo com as dispersões, é possível identificar que estados de superfície correspondentes à ligações pendentes (ou *dangling bonds*, representadas pelas dispersões com contribuição de estados do orbital p_z dos átomos da superfície) dos íons As e In estão localizadas cerca de -1eV e +1eV do nível de Fermi, respectivamente (KLIJN et al., 2003; LÓPEZ-LOZANO; NOGUEZ; MEZA-MONTES, 2005).

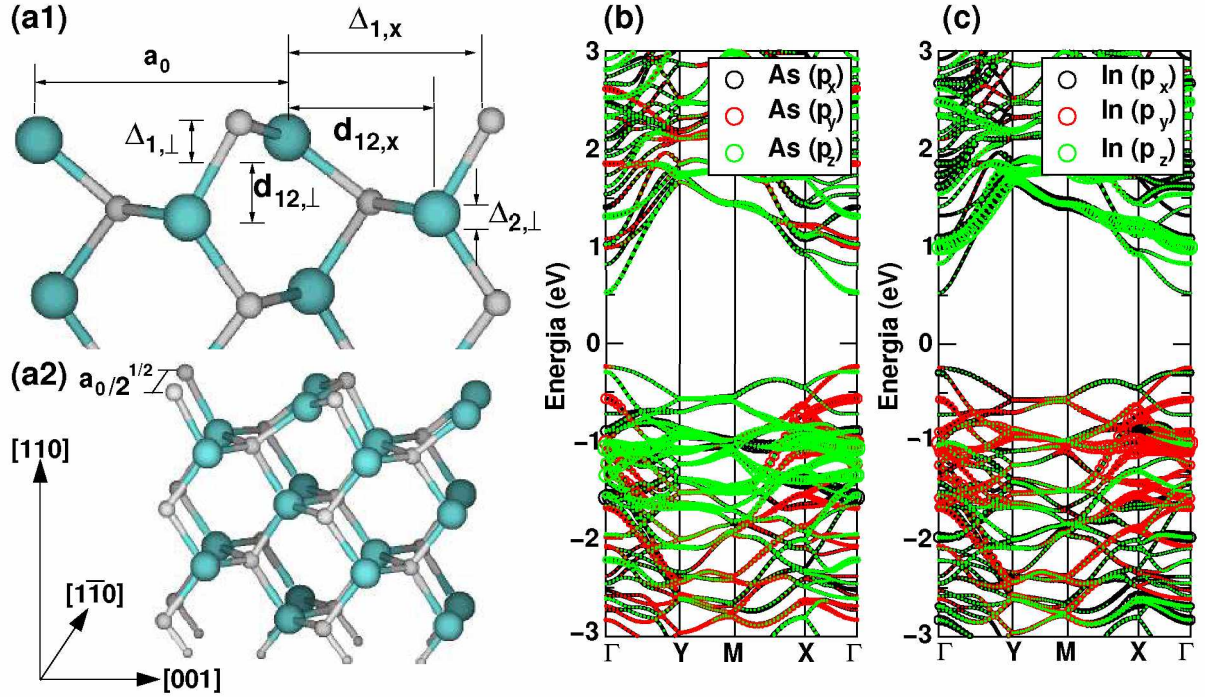


Figura 4 – (a1) Vista lateral e parâmetros estruturais da superfície InAs(110) isolada. (a2) Vista lateral de toda a Superfície InAs(110)-(2x2). As esferas de cor azul (branca) representam os cátions In (ânions As). (b) Estrutura de bandas com estados dos orbitais atômicos projetados (conforme a legenda) dos ânions As e (c) cátions In da camada mais alta da superfície InAs(110) isolada.

1.2.2 Estabilidade estrutural e energética de único MT em InAs(110)

Ao estabelecer as propriedades estruturais e eletrônicas da rede semicondutora isolada, metais de transição (MT) foram depositados isoladamente sobre a superfície semicondutora InAs(110) [MT/InAs(110)]. Young Jae Song e colaboradores (SONG et al., 2009a) realizaram a substituição de única impureza magnética, o manganês (Mn), depositado InAs(110) e compararam seus experimentos com cálculos DFT. Para este cálculo, Young utilizou o mesmo código adotado neste trabalho, o VASP, e verificou que a supercélula com a superfície semicondutora (2×2) reproduziu os resultados experimentais de forma satisfatória. Com base nestas informações, inicialmente foi considerado uma supercélula com superfície semicondutora (2×2) (as dimensões desta superfície estão descritas na seção 1.2.1) para encontrar a configuração estrutural de maior estabilidade energética correspondente à um único metal cobalto (Co), ferro (Fe) e Mn sobre InAs(110). Sendo assim, foram considerados oito sítios de adsorção, os quais estão dispostos na figura 5 e nomeados pelas letras *a* até *h*. Para cada sítio de adsorção considerado, foi obtido a energia de adsorção ($E_{adsorção}$) do sistema MT/InAs(110), cuja expressão pode ser consultada no apêndice D-D.1. Comparando os valores de $E_{adsorção}$ dos MT para os diferentes sítios, foi observado que o MT em InAs(110) tem maior estabilidade nas proximidades do sítio *i* (ou sítio *e*) e os modelos estruturais convergidos do sistema

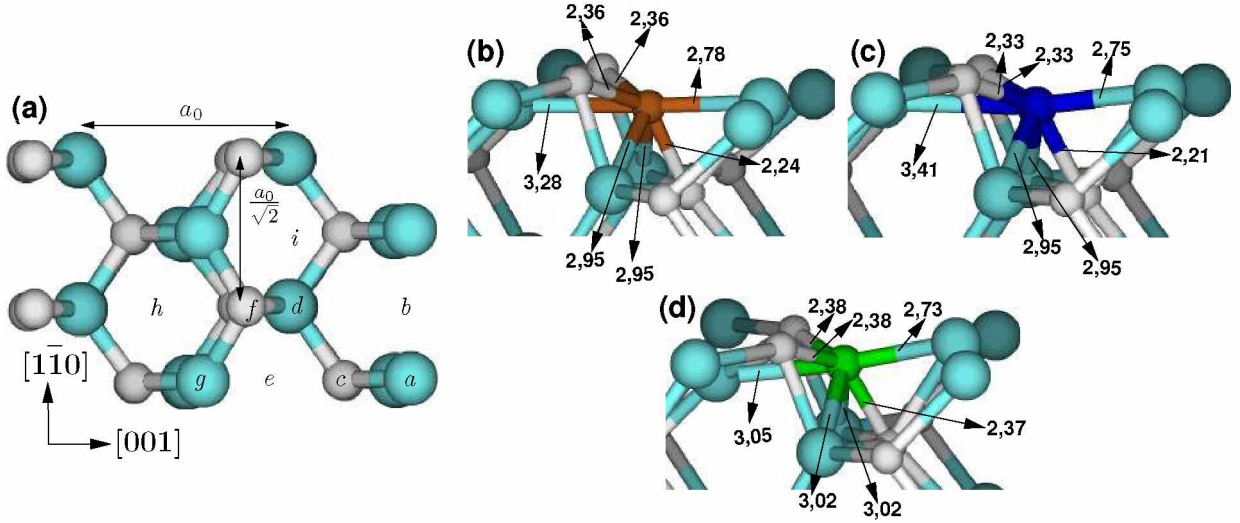


Figura 5 – (a) Vista superior da supercélula InAs(110)-(2 × 2) como os possíveis sítios de adsorção (nomeados com as letras *a* até *h*) de MT. Modelos estruturais convergidos dos MT de transição (b) Co, (c) Fe e (d) Mn em InAs(110). As distâncias interatômicas (em Å) estão indicadas nas figuras. A esfera de cor azul (branca) representa o cátion In (ânion As).

MT/InAs(110) estão dispostos nas figuras 5-(b), 5-(c) e 5-(d). Este modelo estrutural estável corrobora com o modelo estrutural encontrado no trabalho teórico desenvolvido por Fu Huaxiang e colaboradores (FU et al., 1995). Além disso, Fu Huaxiang mostrou que a incorporação do Mn em GaAs(110) ocorreu através de um processo de adsorção, com energia de adsorção de 1,93 eV. No que se diz respeito às coordenações entre os MT e íons da rede, verifica-se que os íons magnéticos possuem três ligações com arsênios vizinhos e três ligações com os índios vizinhos. As principais distâncias interatômicas entre MTs e íons da rede podem ser verificadas nas figuras 5-(b), 5-(c) e 5-(d) para o Co, Fe e Mn, respectivamente. Ainda sobre questões estruturais, os resultados deste trabalho estão de acordo com os valores das distâncias interatômicas entre As-Fe e As-Ga obtidas por Grünebohm e colaboradores (GRÜNEBOHM; HERPER; ENTEL, 2009) quando investigaram (utilizando DFT implementada no código VASP) a interação de um quarto de monocamada Fe em GaAs(110). Foi verificado também que a deformação na superfície semicondutora acontece somente na vizinhança dos MT (em todos os casos) e o restante da rede permanece com a estrutura inalterada. Sacharow e colaboradores (SACHAROW et al., 2008), através de cálculos de primeiros princípios, mostraram que no processo de formação de uma trilha infinita Fe em InAs(110) o sítio mais estável do MT se localizava no centro de um baricentro formado por um triângulo cujas arestas são dois arsênios da primeira camada e um da segunda camada. Da mesma forma, este comportamento pode ser verificado para o Fe, Co e Mn depositados em InAs(110). Sobre os aspectos energéticos, os valores das energias de quimissorção calculadas, mostram que o Co tem maior adesão à superfície quando comparado com Mn e Fe, nesta ordem. Outro resultado importante, conhecido

através da energia de formação (ver expressão no apêndice D-D.2), é que o processo de adesão dos MT em InAs(110) é um **processo exotérmico**. Ainda que o sistema Co/InAs(110) possua maior energia de adsorção, é o sistema Mn/InAs(110) que possui maior energia de formação, ou seja, maior possibilidade de ocorrer quando comparado com os MT em InAs(110).

MT/InAs(110)- 2×2	$E_{adsorção}$ (eV/MT)	$E_{formação}$ (meV/Å ²)
Co	-3,14	-26
Fe	-2,18	-22
Mn	-1,88	-47

Tabela 2 – A primeira coluna apresenta as energias de quimissorção dos MT/InAs(2×2) em unidades de eV por número de metais de transição na supercélula (eV/MT). Energia de formação dos MT/InAs(2×2) em eV por área de InAs(1×1) (meV/Å²).

1.2.3 Propriedades eletrônicas de único MT em InAs(110)

A figura 6-(a1) mostra a estrutura de bandas do sistema Mn/InAs(110) com orbitais atômicos p_x , p_y e p_z dos íons As₁ e As₂ (figura 6-(a2)), In₁ e In₂ (figura 6-(a3)) e orbitais d do Mn (figura 6-(a4)) projetados na estrutura de bandas. Para obter esta dispersão foi admitido no cálculo a polarização de spin dentro da aproximação LSDA (ver teoria no apêndice A). O sistema Mn/InAs(110) apresenta caráter semicondutor e um gap de energia de ~ 498 meV, ou seja, a presença do MT diminui o gap da rede semicondutora. A quebra de degenerescência entre estados de *spin up* e *spin down*, conforme mostra a estrutura de bandas na figura 6-(a1), é resultado magnetização total (M) diferente de zero (as propriedades magnéticas serão discutidas na seção 1.2.4). Observando a estrutura de bandas nas figuras 6-(a2), 6-(a3) e 6-(a4), é possível constatar que o estado mais alto da banda de valência (BV) está majoritariamente ocupado por estados hibridizados $As_{(p_{y\downarrow}+p_{z\downarrow})}+In_{(p_{x\downarrow}+p_{z\downarrow})}+Mn_{d_{xz\downarrow}}$ ao longo dos vetores de onda paralelos ao caminho Γ -Y-M-X- Γ . Pode-se concluir que ocorre hibridização dos orbitais p-d na BV, o que altera a ocupação dos orbitais atômicos na região do MT e íons da rede. Devido à esta mistura de orbitais atômicos, os íons magnéticos sofrem redução no momento magnético de spin (μ_s), ao mesmo tempo que os íons da rede adquirem pequenos valores de μ_s , os quais serão detalhados na seção 1.2.4. A dispersão ainda mostra que o estado mais baixo desocupado na banda de condução (BC) tem grande sobreposição de orbitais $As_{p_{y\uparrow}}+Mn_{d_{(xy+yz)\uparrow}}$, principalmente ao longo dos vetores de onda paralelos ao caminho M-X- Γ . Este caminho na zona de Brillouin corresponde aos estados devido à interação dos átomos As₁-Mn-As₂, o que permite a possibilidade de transporte eletrônico.

Recentemente Garleff e colaboradores (GARLEFF et al., 2010) investigaram as propriedades eletrônicas de GaAs(110), dopada com manganês. Neste trabalho, verificaram

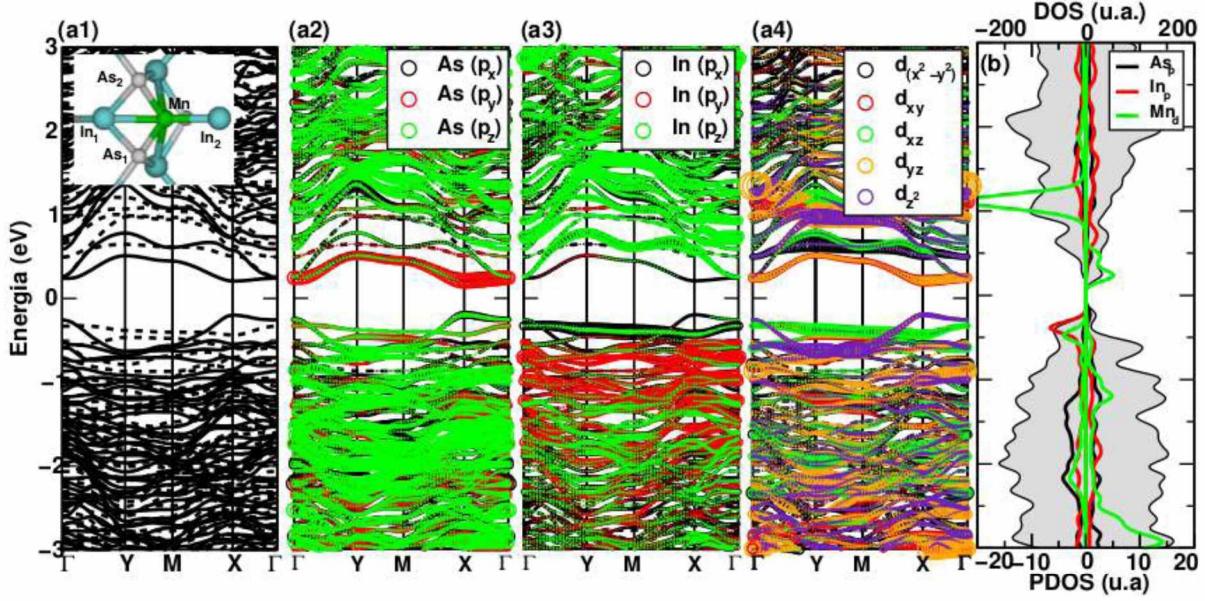


Figura 6 – (a1) Estrutura de bandas do sistema Mn/InAs(110) e modelo estrutural (imagem interna) com os íons cujas projeções de orbitais foram investigadas. Mesma estrutura de banda com a projeção dos orbitais p dos átomos (a2) As₁ e As₂ e (a3) In₁ e In₂ e orbitais d do (a4) Mn. Linhas cheias indicam elétrons com *spin up* e linhas pontilhadas elétrons de *spin down*. As bolas indicam as projeções dos orbitais, os quais estão indicados na legenda de cada figura.

através de medidas $\frac{dI}{dV}$, que a impureza induzia picos na região do gap (em torno de $E_F + 1,3$ eV) quando comparado com a medida $\frac{dI}{dV}$ da superfície GaAs(110) isolada, ou seja, o MT atuou com um aceitador inserindo buracos na superfície GaAs(110). Por meio da integração da densidade de carga de estados projetada (PDOS) foi verificado picos devido a inserção da impureza magnética na superfície InAs(110). Estes picos estão localizados nos níveis de energias -500meV, apontando a hibridização de estados dos orbitais p-d do In e Mn, respectivamente e +250meV, +400meV e 1eV, indicando a criação de buracos em InAs(110) (ver figura 6-(b)). De acordo com a estrutura de bandas e PDOS **pode-se inferir que as mudanças na estrutura eletrônica da superfície semicondutora se deve a hibridização entre os orbitais d do Mn com os orbitais p dos As e In vizinhos ao íon magnético.**

Adicionalmente, foi investigado as estruturas de bandas dos sistemas Fe/InAs(110) (ver figura 7-(a1)-7-(a4)) e Co/InAs(110) – (2 × 2) (ver figura 8-(a1) e 8-(a4)). Em ambos os casos se observa estados eletrônicos na região do gap, exclusivamente inseridos pelos MTs: (i) em torno de $E_F \pm 300$ meV no sistema Fe/InAs(110), principalmente estados de *spin-up* e *spin-down* dos orbitais d_{yz} e d_{z^2} do MT e (ii) em torno de $E_F \pm 100$ meV no sistema Co/InAs(110), com densidade de estados de *spin-up* e *spin-down* dos orbitais d_{yz} e d_{z^2} , respectivamente. É importante notar que, para todos os sistemas, o caráter semicondutor é mantido. Os níveis de energia presentes na região do gap estão bastante localizados e

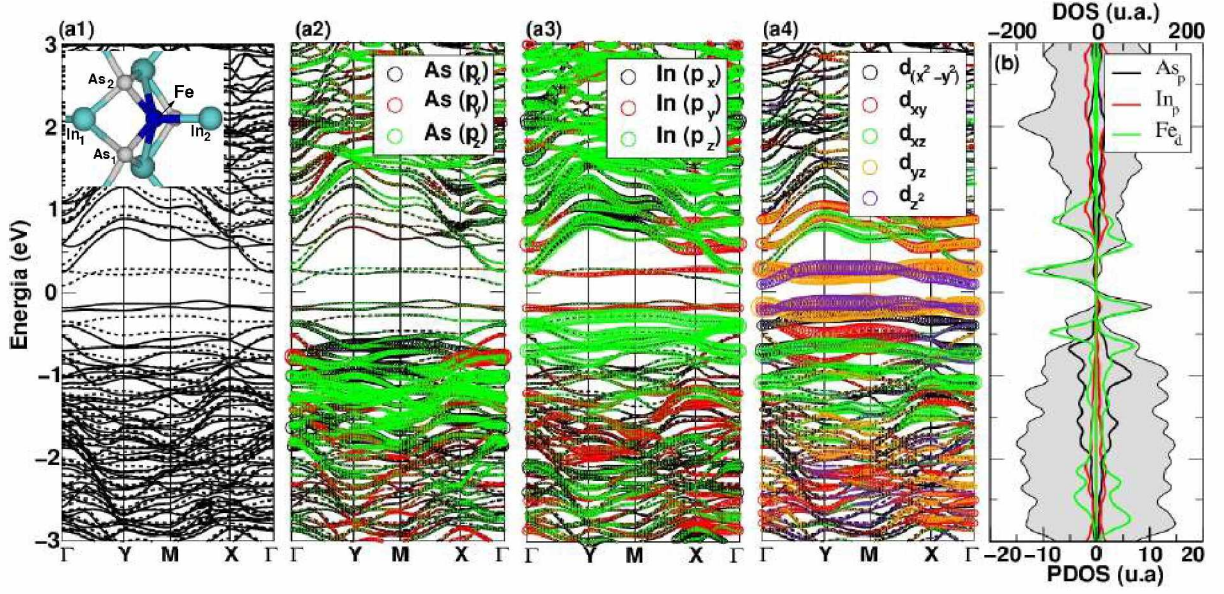


Figura 7 – (a1) Estrutura de bandas do sistema Fe/InAs(110) e modelo estrutural (imagem interna) com os íons cujas projeções de orbitais foram investigadas. Mesma estrutura de banda com a projeção dos orbitais p dos átomos (a2) As₁ e As₂ e (a3) In₁ e In₂ e orbitais d do (a4) Fe. Linhas cheias indicam elétrons com *spin up* e linhas pontilhadas elétrons de *spin down*. As bolas indicam as projeções dos orbitais, os quais estão indicados na legenda de cada figura.

apresentam-se praticamente planos (ou *flat*) ao longo dos vetores de onda paralelos ao caminho Γ -Y-M-X- Γ (a PDOS dos destes sistemas evidenciam os picos devido à forte localização destes níveis em torno da E_F). A hibridização dos orbitais d dos MTs e orbitais p dos íons da rede promove a variação na carga eletrônica dos orbitais atômicos, alterando o momento magnético de spin dos íons magnéticos e inserindo momento magnético local nos íons da rede. Tais propriedades serão discutidas nas seções 1.2.4 e 1.2.5. Para concluir, com base nos resultados acima apresentados, **pode-se inferir que as mudanças na estrutura eletrônica da superfície semicondutora ocorrem devido a hibridização entre os orbitais d dos íons magnéticos (Co, Fe e Mn) com os orbitais p dos As e In vizinhos. Além disto, para todos os MT diluídos, é observado a origem de estados eletrônicos desocupados na região do nível de Fermi da superfície InAs(110).** Outros trabalhos na literatura dão suporte à esta conclusão, pois os resultados corroboram com as propriedades eletrônicas encontradas nesta seção. Por exemplo, através de espectro dI/dV, Svenja e colaboradores (MÜHLENBEREND; GRUYTERS; BERNDT, 2013) investigaram as propriedades eletrônicas de (Fe,In)/GaAs(110) (Fe substituindo um gálio (Ga) da rede). Verificaram que a impureza magnética induzia dois picos na região do gap de GaAs(110), um localizado em -375meV e outro em +937meV. Complementarmente, Priya (MAHADEVAN; ZUNGER, 2004) realizou cálculos de primeiro princípio, usando DFT implementada no código VASP, para obter propriedades eletrônicas de MT substitucional no sítio do Ga (MT_{Ga}) em GaAs(110). Priya obteve a PDOS dos Co_{Ga}/GaAs(110),

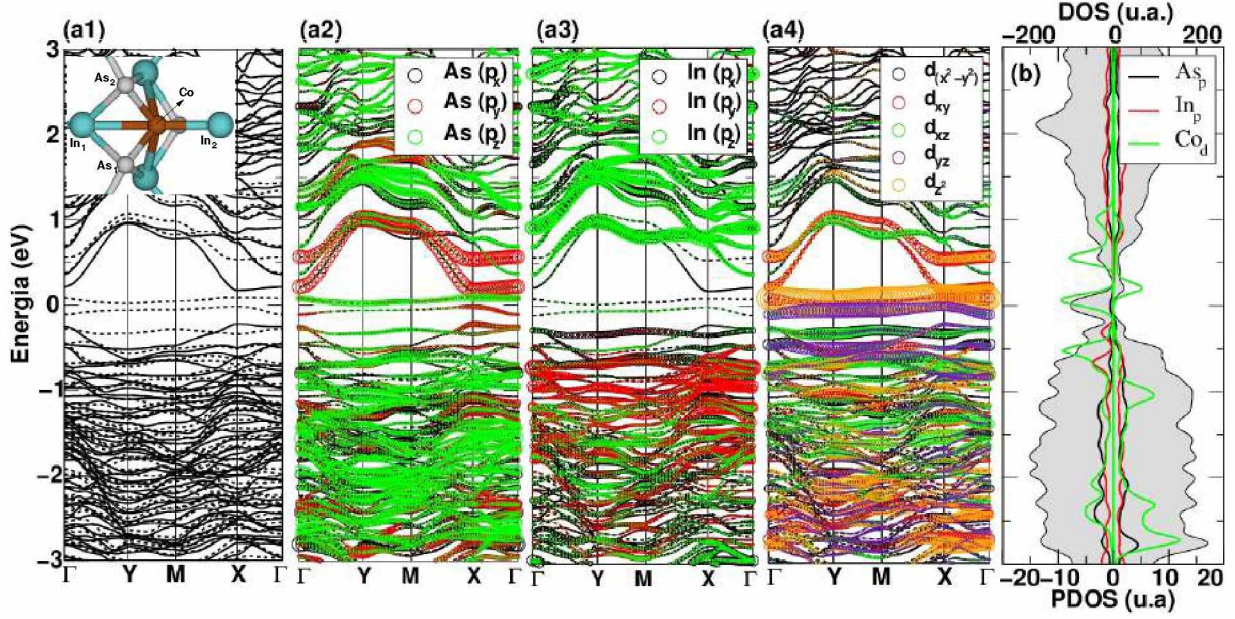


Figura 8 – (a1) Estrutura de bandas do sistema Co/InAs(110) e modelo estrutural (imagem interna) com os íons cujas projeções de orbitais foram investigadas. Mesma estrutura de banda com a projeção dos orbitais p dos átomos (a2) As₁ e As₂ e (a3) In₁ e In₂ e orbitais d do (a4) Co. Linhas cheias indicam elétrons com *spin up* e linhas pontilhadas elétrons de *spin down*. As bolas indicam as projeções dos orbitais, os quais estão indicados na legenda de cada figura.

Fe_{Ga}/GaAs(110) e Mn_{Ga}/GaAs(110) e verificou, em todos os casos, picos devido os estados e_g^- ($d_{(x^2-y^2)\downarrow} + d_{z^2\downarrow}$) t_{2g}^- ($d_{xy\downarrow} + d_{yz\downarrow} + d_{zx\downarrow}$) localizados no intervalo $E_F < +1,5\text{eV}$, enquanto estados e_g^+ e t_{2g}^+ foram verificados em torno de -3eV. O ponto comum entre os resultados destes dois últimos artigos citados é que os estados induzidos pelos MTs, substituídos em GaAs, são explicados pela hibridização de orbitais 3d do íon magnético e orbitais p da rede semicondutora.

1.2.4 Propriedades magnéticas de único MT em InAs(110)

Até este ponto da tese foram discutidas as propriedades eletrônicas de MTs diluídos em semicondutor magnético (DMS), mais especificamente, íons magnéticos Co, Fe e Mn depositados em superfície InAs(110). Resumidamente, o principal interesse é contribuir para a construção de novos dispositivos baseados em DMSs, investigando sua aplicabilidade na spintrônica, de tal forma que: (i) este material apresente comportamento ferromagnético acima da temperatura ambiente e (ii) apresente propriedade semicondutora e ferromagnética com a possibilidade de manipulação do spin (SATO et al., 2010), enquanto as propriedades eletrônicas da rede semicondutora são preservadas ao máximo. Nos sistemas analisados neste trabalho, os íons não magnéticos presentes na superfície interagem com íons magnéticos. **A superfície InAs(110) é não magnética, porém o sistema MT/InAs(110) apresentou magnetização líquida (M) diferente de zero**

em todos os casos (segunda coluna da tabela 3), com redução substancial dos momentos magnéticos de spin (μ_B) dos MTs. Os momentos magnéticos de spin dos MTs isolados são $3\mu_B$ para o Co (s^1d^8), $4\mu_B$ para o Fe (s^1d^7) e $5\mu_B$ para o Mn (s^1d^6). Os íons Co e Fe apresentaram maior redução no valor de μ_s , 65% e 61%, respectivamente. O manganês tem menor energia de adsorção e os estados mais altos ocupados que possuem contribuição de estados d deste íons não apresentam dispersão (ver estrutura de bandas na figura 6-(a4)). Estes dois fatores indicam que o Mn interage mais fracamente com a superfície InAs(110), quando comparado com os outros MTs, o que explica menor redução no momento magnético de spin (cerca de 41%). A tabela 3, também mostra que os íons da superfície In e As, vizinhos aos MTs, também adquiriram pequenos valores de momento magnético de spin, os quais não contribuíram efetivamente para a magnetização total dos sistemas, visto que a contribuição é majoritariamente dos íons magnéticos. Gonis e Stocks (GONIS; STOCKS, 1991) investigaram as propriedades de monocamadas de Mn, Fe e Co (e outros MT) depositados em superfície de caráter metálico. Verificaram que o valor de μ_s dos Co, Fe e Mn reduziu para $2\mu_B$, $3\mu_B$ e $4\mu_B$, respectivamente, quando os íons magnéticos interagiram com as redes Ag(001) e Pd(001). Resultados teóricos da adsorção intersticial de únicos metais de transição Fe e Mn em H/Si(111) (GEISLER; KRATZER, 2015) (superfície de caráter isolante), também apontaram redução do momento magnético de spin destes metais ($\sim 3\mu_s$ para o Mn e $\sim 2\mu_s$ para o Fe). Sato e colaboradores (SATO et al., 2010), através de cálculos de primeiros princípios baseados na DFT, mostraram que Co, Fe e Mn mantiveram o caráter ferromagnético quando depositados substitucionalmente em (Mn,Ga)/GaAs(110). Além disso, neste trabalho os autores apresentaram resultados que indicam a redução do momento magnético de spin para $1,62\mu_s$, $2,96\mu_s$ e $2,97\mu_s$ para os íons Co, Fe e Mn, respectivamente. Jain Manish e colaboradores (JAIN et al., 2001), ao verificarem a estrutura eletrônica de $Mn_xGa_{1-x}As$ e $Mn_xIn_{1-x}As$ mostraram que o momento magnético de spin reduz $4,1\mu_s$, justificando a redução ao caráter aceitador do íon magnético. **Através destes resultados, é possível inferir que a hibridização dos orbitais p (dos íons da superfície)-d(dos metais de transição) causam uma redução no momento magnético de spin dos MT, os quais atuam como aceitadores de elétrons. Por fim, pode-se concluir que a superfície InAs(110) tem propriedades magnéticas devido à interação com os metais de transição Co, Fe e Mn.**

Uma quantidade física que tem sido amplamente investigada através de cálculos de primeiros princípios é a energia de anisotropia magnética, MAE (do inglês Magnetic anisotropy energy). Neste trabalho, foram obtidos os valores de MAE para cada MT depositado em InAs(110) (detalhes teóricos podem ser verificados no apêndice J). A origem do MAE está relacionada com acoplamento do momento magnético de spin do MT com a rede semicondutora via acoplamento spin-órbita (SOC, do inglês *spin orbital coupling*). Os valores da energia de anisotropia magnética calculadas neste trabalho foram

		$\mu_s(\mu_B)$							
	$M(\mu_B)$		$l=0$	$l=1$	$l=2$		$l=0$	$l=1$	$l=2$
Co	0,989	As ₁	0,001	0,004	0,000	In ₁	-0,009	-0,028	0,000
		As ₂	0,001	0,002	-0,001	In ₂	0,000	0,000	0,000
		Co	0,008	0,001	1,040 (redução de 65%)				
Fe	1,734	As ₁	0,000	0,004	0,000	In ₁	-0,012	-0,016	0,000
		As ₂	0,000	0,002	0,000	In ₂	-0,005	-0,008	0,001
		Fe	0,015	0,016	1,536 (redução de 61%)				
Mn	2,812	As ₁	0,001	-0,061	0,004	In ₁	-0,038	-0,081	0,005
		As ₂	0,001	-0,062	0,004	In ₂	0,000	0,000	0,001
		Mn	0,034	0,018	2,932 (redução de 41%)				

Tabela 3 – Valores de magnetização (M) dos sistemas MT/InAs(110) e momento magnético de spin (μ_s) dos MT e ânions vizinhos ao íons magnéticos.

obtidas através da diferença entre as energias totais dos sistemas com magnetizações nas direções $[110]$ (direção perpendicular ao plano da superfície) e $[1\bar{1}0]$ (direção paralela ao plano da superfície)². Após obter estes dados, foi verificado que os valores de E_{MAE} para os sistemas Co, Fe e Mn/InAs(110) são 4meV, 11meV e -8,3meV, respectivamente. Os resultados mostram que o eixo de magnetização preferencial é paralelo ao plano das superfície InAs(110) em Co/InAs(110) e Fe/InAs(110). O valor do MAE em Mn/InAs(110) mostra que o eixo preferencial de magnetização é perpendicular à rede semicondutora. Na literatura, trabalhos que determinam valores de MAE para sistemas formados por MTs em redes semicondutoras (ou metálicas), apresentam resultados controversos. Por exemplo, combinando DFT e *tight-binding*, Mahani e colaboradores (MAHANI et al., 2014) investigaram as propriedades eletrônicas e magnéticas de Fe e Mn depositados substitucionalmente em GaAs(110). Os autores deste trabalho mostraram que o MAE de 1meV para e 4meV para Fe/GaAs e Mn/GaAs, respectivamente, e direção preferencial de magnetização (001) (localizada no plano da superfície GaAs). Błóński e colaboradores (BLONSKI et al., 2010), baseados na DFT e investigações experimentais, mostraram que o Fe e Co depositados individualmente em Rh(111) e Pd(110) possuem eixo preferencial de magnetização perpendicular ao plano das superfícies, com energias E_{MAE} de 0,07meV para Fe/Rh(111), 1,65meV par a Co/Rh(111). Porém no mesmo trabalho, os autores verificaram que Fe/Pd(111) possuía magnetização preferencial paralela à superfície. Enfim, os valores de MAE encontrados neste trabalho possuem a mesma ordem de grandeza que os resultados divulgados na literatura, mas não é possível determinar uma tendência de padronização de preferência do eixo de magnetização.

² Esta diferença de energia será representada neste trabalho através da expressão $E_{MAE} = E_z - E_x$.

1.2.5 Manipulação do MT adsorvido em InAs(110)- Nudged Elastic-Band method (NEB) e transferência de carga entre MTs e íons da rede

O estudo de um único dopante em semicondutores é amplamente investigado a fim de compreender a dependência das propriedades eletrônicas, ópticas e magnéticas de semicondutores na presença de íons magnéticos (KITCHEN et al., 2006; KOENRAAD; FLATTE, 2011). Neste contexto, pesquisadores utilizam uma técnica de substituição controlada do átomo de uma rede (uma superfície semicondutora, por exemplo) por dopantes magnéticos (tais como o Mn e Fe) utilizando um microscópio de tunelamento, com o propósito de entender o ferromagnetismo (caso seja verificado) nestes sistemas (MATSUI et al., 2007; GOHLKE et al., 2013). Song e colaboradores (SONG et al., 2009b) descreveram em detalhes a técnica de manipulação de um único metal de transição, o manganês, usando um microscópio de tunelamento com varredura. Empregando esta técnica, verificaram um processo de troca do MT com o cátion da superfície semicondutora (110), ou seja, o Mn incorporou-se de forma substitucional na rede, ocupando a posição de um In da primeira camada de InAs(110)-(2 × 2). Nesta seção, foi investigado a possibilidade de ocorrência de troca destes íons. O cálculo teórico foi realizado comparando a energia total através do caminho de menor energia para a reação de troca de um único MT por um cátion da primeira camada da rede semicondutora. **Usando o método NEB (ver anexo 79) foi encontrado que após o processo de adsorção, os metais Co, Fe e Mn tendem a se moverem na direção [001] até ocorrer o processo de troca entre MT e In da superfície InAs(110). A reação $\text{MT}_{\text{adsorvido}} + \text{In}_{\text{superfície}} \rightarrow \text{MT}_{\text{In}} + \text{In}_{\text{adsorvido}}$ tem como resultado uma estrutura energeticamente mais estável.** As figuras 9-(a1), 9-(b1) e 9-(c1) mostram a barreira de energia (E_b) para a reação $\text{MT}_{\text{adsorvido}} + \text{In}_{\text{superfície}} \rightarrow \text{MT}_{\text{In}} + \text{In}_{\text{adsorvido}}$ dos sistemas $\text{Co}_{\text{In}}/\text{InAs}(110)$, $\text{Fe}_{\text{In}}/\text{InAs}(110)$ e $\text{Mn}_{\text{In}}/\text{InAs}(110)$, respectivamente. Os modelos estruturais inseridos nas figuras 9-(a1), 9-(b1) e 9-(c1) representam o caminho percorrido pelo MT partindo da configuração metaestável (imagem 0) até a configuração estável (última imagem). Para obter a barreira de energia do processo de troca do MT pelo cátion da rede, foi realizado um cálculo de energia total admitindo uma supercélula (2 × 2) da superfície InAs(110). Song e colaboradores encontraram, através de cálculos baseados na DFT implementada no código computacional VASP, uma barreira de energia para a reação de troca entre o íon Mn e In de 0,30eV, enquanto neste trabalho, foi obtido uma energia de 1,39eV para reação de troca entre o Mn e o In em InAs(110), conforme mostra a figura 9-(c1). Song e colaboradores utilizaram o valor 270eV para energia de corte, enquanto neste trabalho foi utilizado 400eV, o que pode justificar a diferença entre os valores de E_b . Estes mesmos autores encontraram, através de experimentos, uma barreira de energia 0,60eV para estimular a reação de troca. Similarmente, os sistemas $\text{Co}_{\text{In}}/\text{InAs}(110)$ e $\text{Fe}_{\text{In}}/\text{InAs}(110)$ apresentaram barreiras de 1,07eV e 1,05eV, respectivamente. Desta forma, de acordo com estes resultados, conclui-se que a configuração com MT adsorvido sobre InAs(110) é metaestável e a

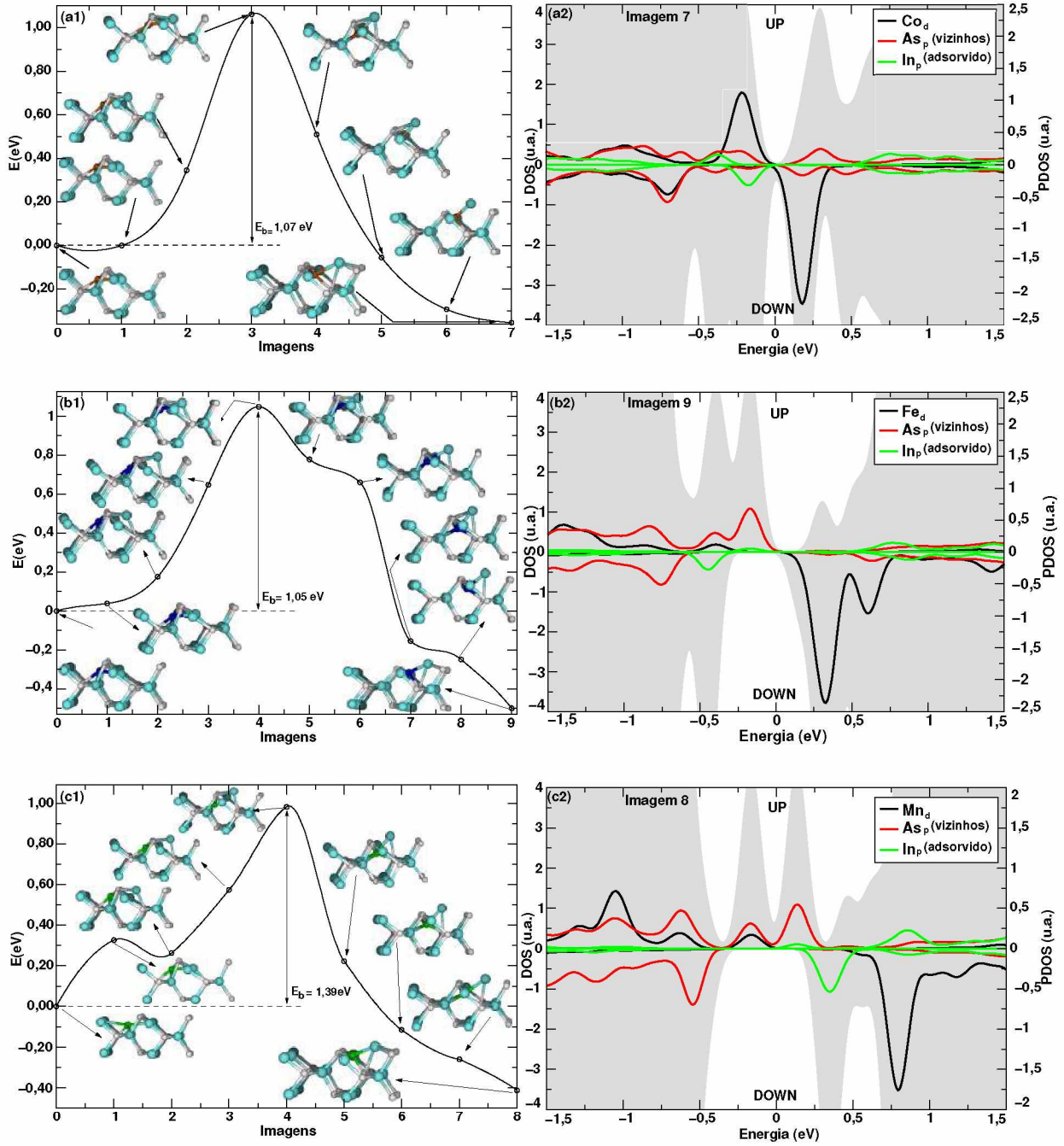


Figura 9 – Energia total em função de coordenadas de reação dos sistemas (a1) Co_{In} , (b1) Fe_{In} e (c1) Mn_{In} em $\text{InAs}(110)$. O valor E_b inserido nos gráficos 9-(a1), 9-(b1) e 9-(c1) indicam a diferença entre a energia do sistema com o MT adsorvido (configuração metaestável) e MT_{In} , o íon magnético ocupando a posição do cátion In. As estruturas eletrônicas de Co_{In} , Fe_{In} e Mn_{In} são representadas pela PDOS 9-(a2), 9-(b2) e 9-(c2), respectivamente. A área hachurada indica a DOS, enquanto as linha preta, vermelha e verde indicam a PDOS do MT, os três arsênios vizinhos ao MT e do In adsorvido, respectivamente. A parte da DOS e PDOS positiva (negativa) destes gráficos indicam estados de *spin* – *up* (*spin* – *down*).

reação $\text{MT}_{\text{adsorvido}} + \text{In}_{\text{superfície}} \rightarrow \text{MT}_{\text{In}} + \text{In}_{\text{adsorvido}}$ é um processo irreversível e deve acontecer para o Co, Fe e Mn em InAs(110). Benjamim *et. al* (BENJAMIN; LEE; GUPTA, 2013) conseguiram controlar e caracterizar estados eletrônicos de um único Co em GaAs(110) através de uma combinação de manipulação atômica STM e espectroscopia de tunelamento. Os autores utilizaram tensões negativas aplicadas entre a ponta STM e a amostra para criar o Co_{Ga} . Considerando as semelhanças nas propriedades estruturais e eletrônicas entre InAs e GaAs é esperado o mesmo comportamento para o caso de $\text{Co}_{\text{In}}/\text{InAs}(110)$, como verificado teoricamente neste trabalho.

Para obter a estrutura eletrônica e magnética foi considerada uma supercélula (6×2) a fim de garantir que o MT de transição não interaja com MTs das supercélulas vizinhas. As figuras 9-(a2), 9-(b2) e 9-(c2) mostram a PDOS dos sistemas $\text{Co}_{\text{In}}/\text{InAs}(110)$, $\text{Fe}_{\text{In}}/\text{InAs}(110)$ e $\text{Mn}_{\text{In}}/\text{InAs}(110)$. A área hachurada indica a DOS e a linhas preta, vermelha e verde indica a PDOS dos MTs, os três arsênios vizinhos ao íon magnético e o índio adsorvido na rede, respectivamente. O surgimento de picos em torno do nível de Fermi é característica observada nos três sistemas, mas o **caráter semicondutor é mantido após a reação $\text{MT}_{\text{adsorvido}} + \text{In}_{\text{superfície}} \rightarrow \text{MT}_{\text{In}} + \text{In}_{\text{adsorvido}}$** . Em 9-(a2), o pico na DOS/PDOS em -250meV é formado essencialmente pela mistura de estados de *spin* – *up* dos Co e de *spin* – *down* In adsorvido, conforme indica a PDOS destes íons. Outro pico em -750 meV surge devido a mistura de orbital p do As vizinhos ao MT e orbital d do Co, estados hibridizados e ocupados por elétrons de *spin* – *up*. O pico em -450meV, identificado na DOS/PDOS do sistema $\text{Fe}_{\text{In}}/\text{InAs}(110)$ na figura 9-(b2), indica a hibridização entre os orbitais p-d do arsênios e Fe. De forma semelhante, a DOS/PDOS do sistema $\text{Mn}_{\text{In}}/\text{InAs}(110)$ apresentada na figura 9-(c2), registra um pico em -230meV referente a mistura de orbitais p-d dos arsênios e Mn. Um aspecto comum entre os três sistemas é o aparecimento de estados vazios na banda de condução (BC) da superfície InAs(110) em +230meV, +290meV e +780meV no sistema Co_{In} , Fe_{In} e Mn_{In} , respectivamente.

Através da análise de carga de Bader (ver anexo F) foi obtido a diferença entre a carga eletrônica (ΔQ) dos íons da superfície na ausência do MT e na presença do íon magnético. De forma similar, foi obtido a variação na carga do MT após ser incorporado na rede semicondutora, comparando com a quantidade de carga do íon magnético isolado. A partir deste ponto, serão apresentadas resultados sobre as propriedades eletrônicas e magnéticas de MT adsorvido em InAs (MT_{ads}) e substituído no sítio do In (MT_{In}). Começando pelo sistema Co/InAs, as figuras 10-(a5) e 10-(b5) mostram os valores de ΔQ para os principais átomos em Co_{In} e Co_{ads} , respectivamente. **Foi verificado que, para as duas configurações, o cobalto atua como impureza aceitadora, de tal forma que os ânions vizinhos sofrem redução em sua carga eletrônica.** Os íons magnéticos nos sistemas Co_{In} e Co_{ads} sofreram um acréscimo de carga de +0,91e e +1,02e, respectivamente. A PDOS dos sistemas Co_{In} e Co_{ads} nas figuras 9-(a2) e 8-(b), respectiva-

mente, mostram o aparecimento de estados desocupados na BC da superfície InAs(110), ou seja, a rede semicondutora perde elétrons para o cobalto. De fato, a superfície InAs(110) sofreu perda de $-0,91e$ no caso de Co_{In} e $-1,02e$ no caso de Co_{ads} . O acréscimo da carga no íon magnético é resultado da hibridização com os três ânions vizinhos: dois localizados na primeira camada e o outro na segunda camada da rede semicondutora. No sistema Co_{In} , os As vizinhos localizados na primeira camada da superfície (ver figura 8-(a5)) tem redução da carga eletrônica de $-0,87$ e $-0,88e$, respectivamente, enquanto o arsênio localizado na segunda camada tem redução de $-0,70e$. O índio que está adsorvido na superfície após o processo de substituição pelo MT sofre acréscimo em sua carga eletrônica de $+1,45e$. No caso do Co_{ads} , os In da rede não sofrem alteração na carga eletrônica, porém os arsênios vizinhos da primeira camada sofrem redução de $-0,46e$ e $-0,49e$, enquanto o As da segunda camada reduz $-0,43e$. O momento magnético de spin do Co_{In} e Co_{ads} decresce para $+0,59\mu_B$ e $+0,96\mu_B$, respectivamente, resultado da carga recebida da rede semicondutora. As magnetizações totais são $+0,78\mu_B$ e $+0,96\mu_B$. A magnetização total é maior no sistema $\text{Co}_{In}/\text{InAs}(110)$ porque os íons vizinhos ao MT juntos adquiriram momento magnético de spin $0,19\mu_B$. **Desta forma pode-se concluir que a incorporação do Co, de forma substitucional ou adsorvido, causa uma magnetização na superfície semicondutora InAs.** As figuras 10-(a1) até 10-(a4) mostram imagens STM do $\text{Co}_{In}/\text{InAs}(110)$. Estas imagens foram simuladas utilizando o modelo teórico proposto por Tersoff-Hamman (ver anexo G) e representam um plano de densidade de elétrons localizado a $1,60\text{\AA}$ acima do átomo mais alto da rede. As imagens foram obtidas considerando estados englobados entre as energias $-1,0eV < E_{Fermi} < +1,0eV$. O ponto brilhante localizado nas imagens STM 10-(a1) até 10-(a4) surge em consequência do cátion adsorvido após a incorporação do MT. Song e colaboradores (SONG et al., 2009b) mostraram que pontos brilhantes em imagens STM (obtidas experimentalmente) é de fato devido ao cátion adsorvido após a reação de troca $\text{MT}_{adsorvido} + \text{In}_{superfície} \rightarrow \text{MT}_{In} + \text{In}_{adsorvido}$. Ainda pode ser observado as imagens 10-(a1) e 10-(a4) dois pontos com brilho menor quando comparado ao provocado pelo In. Estes pontos brilhantes são devido aos dois átomos As vizinhos ao Co_{In} . Características diferentes foram observadas nas imagens STM do sistema $\text{Co}_{ads}/\text{InAs}(110)$. As imagens STM 10-(b1) até 10-(b4) mostram dois pontos brilhantes localizados na região dos arsênios da primeira camada vizinhos ao Co. Isto ocorre devido ao deslocamento de $0,16\text{\AA}$ destes ânions para cima (na direção [110]) em consequência a interação com o MT. **As imagens STM mostram, em ambos os casos, que a deformação na estrutura da rede semicondutora é restrita à região onde está localizado o Co.**

As características do Fe adsorvido (Fe_{ads}) ou substituído (Fe_{In}) na rede semicondutora são similares às aquelas encontradas no sistema Co_{ads} e Co_{In} . No tocante a variação da carga, foi observado que, em ambos os casos houve redução na carga dos ânions. Isto posto, verificamos através de análise de carga de Bader, que os arsênios vizinhos ao Fe_{In} sofreram redução de $-0,73e$ (ânions localizados na primeira camada) e $-0,59e$ (ânion

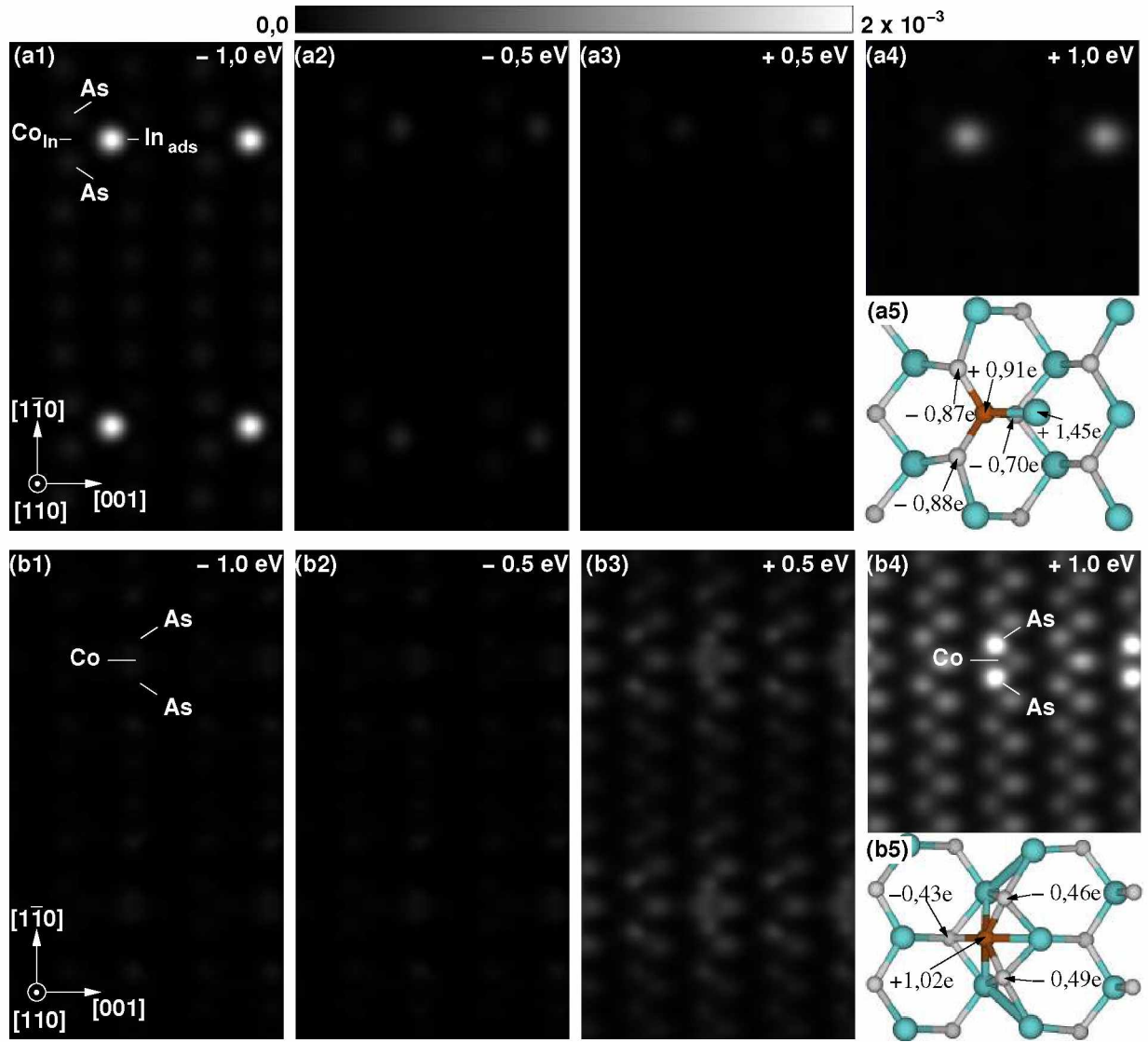


Figura 10 – Imagens STM dos sistemas (a1)-(a4) $\text{Co}_{\text{In}}/\text{InAs}(110)$ e (b1)-(b4) $\text{Co}_{\text{ads}}/\text{InAs}(110)$. Esta figura ainda mostra o modelo estrutural da superfície $\text{InAs}(110)$ com os (a5) Co_{In} e (b5) Co_{ads} e indica a variação na carga ΔQ dos íons na região que se posiciona o MT. As densidades eletrônicas estão em unidades de e/bohr^3 .

localizado na segunda camada), como pode ser verificado na 11-(a5). Semelhantermente, houve redução na carga dos ânions vizinhos ao MT no sistema $\text{Fe}_{\text{adsorvido}}/\text{InAs}(110)$. Os valores de ΔQ são $-0,52e$ e $-0,53e$, nos ânions da primeira camada e $-0,31e$ no ânion localizado da segunda camada (ver figura 11-(b5)). Em contrapartida, os cátions localizados nas proximidades do MT, em ambas configurações mantiveram suas cargas inalteradas na presença do Fe. Porém, o In adsorvido no sistema $\text{Fe}_{\text{In}}/\text{InAs}(110)$ sofreu um acréscimo de $+1,74e$. Por fim, os íons magnéticos nas configurações Fe_{In} e Fe_{ads} experimentam um acréscimo de carga de $+0,29e$ e $+0,90e$, de tal forma que seus momentos magnéticos de spin reduziram para $2,81\mu_B$ e $2,03\mu_B$. No entanto, os ânions vizinhos ao MT, independente da configuração, adquiriram momento magnético de spin diferente de zero e a magnetização total da superfície semicondutora na presença do MT foi de $3,38\mu_B$ e $1,92\mu_B$ para Fe_{In}

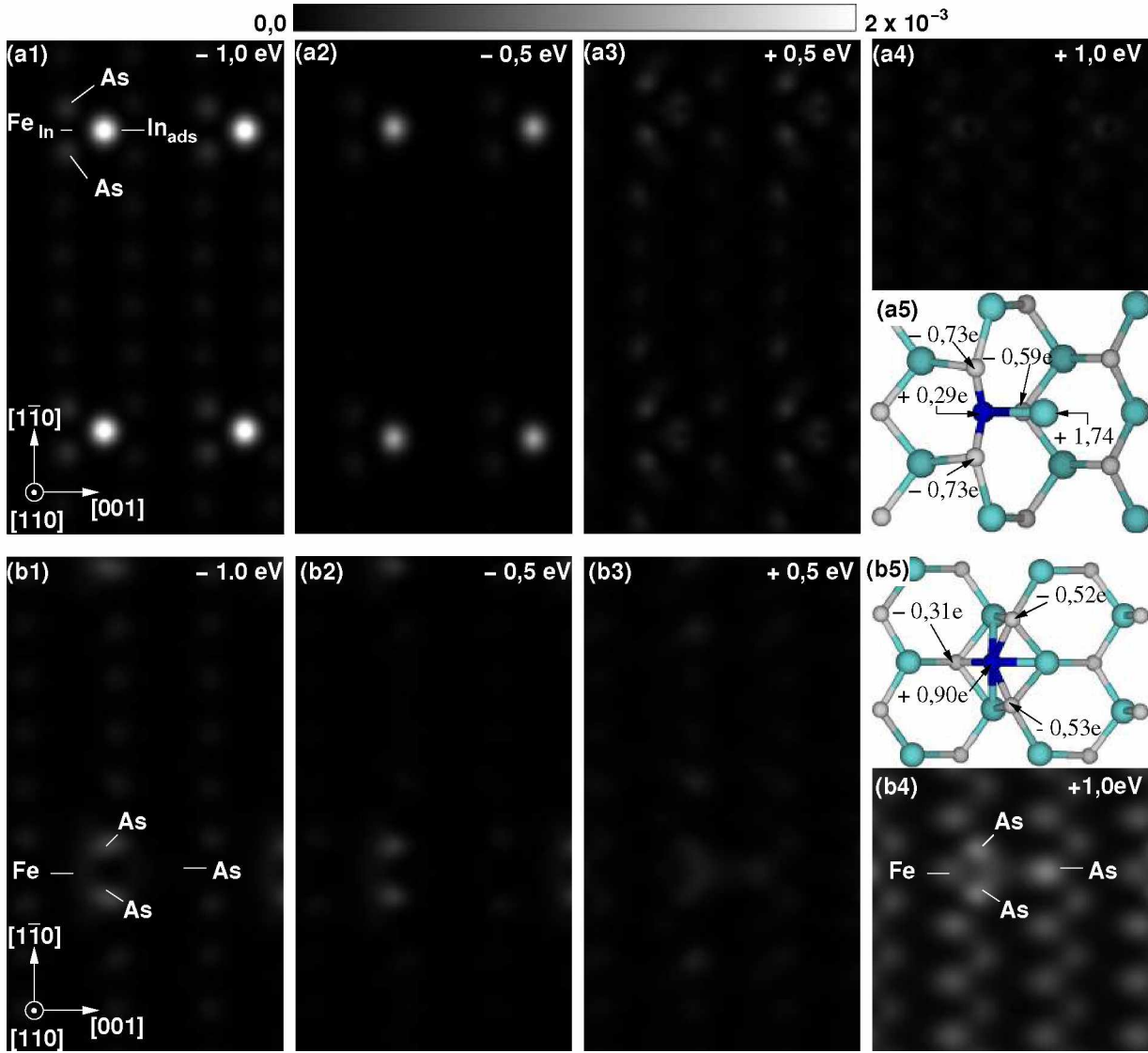


Figura 11 – Imagens STM dos sistemas (a1)-(a4) $\text{Fe}_{\text{In}}/\text{InAs}(110)$ e (b1)-(b4) $\text{Fe}_{\text{ads}}/\text{InAs}(110)$. Esta figura ainda mostra o modelo estrutural da superfície $\text{InAs}(110)$ com os (a5) Fe_{In} e (b5) Fe_{ads} e indica a variação na carga ΔQ dos íons na região que se posiciona o MT. As densidades eletrônicas estão em unidades de e/bohr^3 .

e Fe_{ads} , respectivamente. Em $\text{Fe}_{\text{In}}/\text{InAs}(110)$, os três ânions vizinhos possuem juntos momento magnético de spin $+0,57\mu_B$, enquanto no sistema Fe_{ads} , os ânions vizinhos possuem momento magnético de spin $-0,11\mu_B$. A rede semicondutora experimentou uma redução de carga de $-0,22e$ e $-0,84e$ em Fe_{In} e Fe_{ads} , respectivamente, como apontava picos na BC dos sistemas Fe_{In} e Fe_{ads} (ver figura 9-(b2) e 7-(b)) referentes aos buracos inseridos na superfície pelos MT. De acordo com estes resultados, conclui-se que **em Fe_{In} ou Fe_{ads} , o íon magnético Fe atua como impureza aceitadora e cria buracos na superfície. O ganho de elétrons pelo MT reduz seu momento magnético de spin e a rede possui magnetização líquida diferente de zero.** As figuras 11-(a1) até 11-(a4) e 11-(b1) até 11-(b4) mostram imagens STM da superfície semicondutora na presença do Fe_{In} e $\text{Fe}_{\text{adsorvido}}$, respectivamente. Na primeira, o ponto mais brilhante identificado

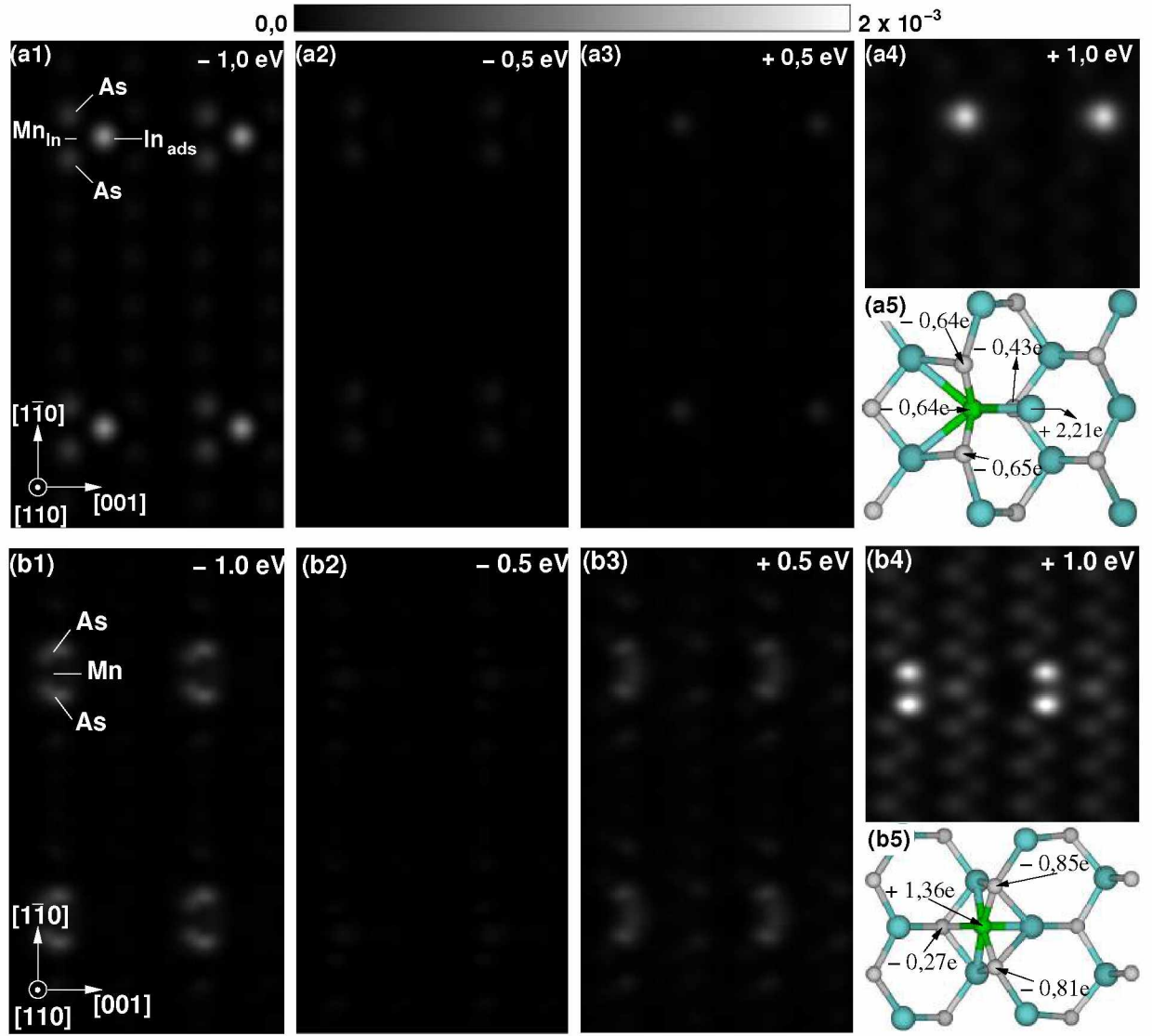


Figura 12 – Imagens STM dos sistemas (a1)-(a4) $\text{Mn}_{\text{In}}/\text{InAs}(110)$ e (b1)-(b4) $\text{Mn}_{\text{ads}}/\text{InAs}(110)$. Esta figura ainda mostra o modelo estrutural da superfície $\text{InAs}(110)$ com os (a5) Mn_{In} e (b5) Mn_{ads} e indica a variação na carga ΔQ dos íons na região que se posiciona o MT. As densidades eletrônicas estão em unidades de e/bohr^3 .

através da imagem STM (ver figura 11-(a1)) diz respeito ao átomo In_{ads} após a reação $\text{Fe}_{\text{adsorvido}} + \text{In}_{\text{superfície}} \rightarrow \text{Fe}_{\text{In}} + \text{In}_{\text{adsorvido}}$. Os pontos menos brilhantes correspondem aos dois arsênios vizinhos ao MT e localizados na primeira camada da rede. Nas imagens 11-(b1) até 11-(b4), os dois pontos brilhantes são os átomos As localizados na primeira camada e vizinhos ao $\text{Fe}_{\text{adsorvido}}$. Estes ânions estão posicionados $0,20\text{\AA}$ acima dos outros átomos da rede devido a interação com o MT e por isso são detectados nas imagens STM no intervalo de energia $-1,0\text{eV} < E_{\text{Fermi}} < +1,0\text{eV}$.

Enfim, neste ponto serão discutidas as propriedades eletrônicas e magnéticas do sistema $\text{Mn}_{\text{In}}/\text{InAs}(110)$ e $\text{Mn}_{\text{ads}}/\text{InAs}(110)$. Quanto às propriedades eletrônicas, constatou-se que os ânions ligados ao Mn tem redução no valor da carga eletrônica (ver figuras 12-(a5) e 12-(b5)) para Mn_{In} e Mn_{ads} , respectivamente. De forma similar ao comportamento da

transferência de carga nos MTs em $\text{Co}_{In}/\text{InAs}(110)$ e $\text{Fe}_{In}/\text{InAs}(110)$, o manganês em $\text{Mn}_{In}/\text{InAs}(110)$ sofre aumento de carga de $+0,64e$ quando substitui o sítio de um cátion da rede semicondutora. Esse aumento de carga causa uma redução no seu momento magnético de spin para $+4,17\mu_B$. A superfície $\text{InAs}(110)$, na presença do manganês substituído (e portanto, In adsorvido), tem magnetização de $+4,52\mu_B$. Sendo assim, a magnetização líquida teve contribuição de $+0,35\mu_B$ dos arsênios e cátions na vizinhança do íon magnético. O Mn_{In} atuou como uma impureza aceitadora, retirando elétrons da superfície, a qual experimentou um decréscimo de carga de $+0,70e$. As características do sistema $\text{Mn}_{adsorvido}/\text{InAs}(110)$ são similares às aquelas encontradas para o Co e Fe em $\text{InAs}(110)$. Os ânions vizinhos ao MT de transição têm seus orbitais p hibridizados com orbitais d do manganês, de forma que os MTs sofrem um acréscimo de carga de $+1,36e$ (e a superfície $\text{InAs}(110)$ um decréscimo de $-1,36e$) e os ânions experimentam redução de carga de $-0,85e$ e $-0,81e$, os As da primeira camada, e $-0,27e$, os As da segunda camada. O momento magnético do $\text{Mn}_{adsorvido}$ é drasticamente reduzido para $+1,68\mu_B$ e os três átomos As vizinhos somam um momento magnético de $-0,50\mu_B$. Desta forma, a magnetização da superfície na presença do MT é $1,30\mu_B$. As imagens STM apresentadas das estruturas $\text{Mn}_{In}/\text{InAs}(110)$ e $\text{Mn}_{adsorvido}/\text{InAs}(110)$ estão dispostas nas figuras 12-(a1) até 12-(a4) e 12-(b1) até 12-(b4), respectivamente. Como previsto por Song e colaboradores (SONG et al., 2009b), imagens STM do sistema $\text{Mn}_{In}/\text{InAs}(110)$ apresenta pontos mais brilhantes devido ao In adsorvido sobre a rede após a reação $\text{Mn}_{adsorvido} + \text{In}_{superfície} \rightarrow \text{Mn}_{In} + \text{In}_{adsorvido}$. Ainda, os dois pontos mais claros nestas imagens correspondem aos dois átomos As localizados na primeira camada e que interagem com o Mn_{ads} . No caso do $\text{Mn}_{ads}/\text{InAs}(110)$, os dois pontos mais brilhantes são devido aos dois átomos As da primeira camada da rede, os quais interagem como o manganês. Estes átomos sofrem uma alteração em sua altura e posicionam-se $0,20\text{\AA}$ acima dos outros íons da rede, sendo assim detectados pelas imagens STM. Finalmente, de acordo com estes resultados, pode-se inferir que **a inserção do manganês na rede semicondutora $\text{InAs}(110)$ provoca uma magnetização diferente de zero nas configurações com Mn_{In} e Mn_{ads} . Em ambos os casos, Mn_{In} e Mn_{ads} , o MT de transição atua como uma impureza aceitadora e insere buracos na superfície $\text{InAs}(110)$, conforme indica a PDOS dos sistemas Mn_{In} e Mn_{ads} nas figuras 9-(a2) e 7-(b)).**

Em suma, pode-se fazer algumas conclusões sobre as alterações na superfície semicondutora $\text{InAs}(110)$ a partir dos resultados apresentados neste capítulo:

1. A superfície $\text{InAs}(110)$ mantém caráter semicondutor mesmo na presença dos MTs.
2. Ocorre o processo de hibridização dos orbitais p-d dos MTs e íons do *host* e, consequentemente, uma reorganização na densidade de carga eletrônica na região do íon magnético, o qual atua com um íon aceitador de elétrons.

3. Foi encontrado valores típicos de energia de anisotropia magnética para os MTs adsorvidos na rede semicondutora, todos na ordem de 4meV, 11meV e -8,3meV³ para Co, Fe e Mn/InAs(110), respectivamente.
4. A rede semicondutora possui magnetização líquida sem o estímulo de campo magnético externo.
5. As imagens STM mostram que a perturbação na rede semicondutora é bem localizada na região onde está depositado o íon magnético.

1.3 Adsorção de um único metal de transição (MT) em superfície semicondutora InAs(001)- $\beta 2(2 \times 4)$

1.3.1 Propriedades da superfície InAs(001)- $\beta 2(2 \times 4)$, rica em As, na ausência de MTs

Nesta seção, serão apresentadas as propriedades estruturais e eletrônicas da superfície InAs(001)- $\beta 2(2 \times 4)$ isolada e comparadas com resultados publicados na literatura. Desta forma, a figura 13 mostra a vista superior da superfície InAs(001)- $\beta 2(2 \times 4)$ rica em arsênio. É importante sobrelevar que a superfície InAs(001)- $\beta 2(2 \times 4)$ foi verificada experimentalmente por muitos autores, dentre eles Ratsch e colaboradores (RATSCH et al., 2000), Goletti e colaboradores (GOLETTI et al., 2001) e Göthelid e colaboradores (GÖTHELID et al., 1999). Nos cálculos teóricos foi utilizado uma constante de rede (a_0)

	Neste trabalho	(MIWA; SRIVASTAVA, 2000)	(GÖTHELID et al., 1999)
As ₁ – As ₃	2,50	2,45	2,47
As ₂ – As ₄	2,50	2,45	2,47
As ₅ – As ₆	2,52	2,46	2,44
As ₄ – In ₄	2,64	2,53	2,70
As ₄ – In ₆	2,77	2,65	2,77
In ₅ – As ₇	2,79	2,67	-
In ₅ – As ₈	2,67	2,56	-

Tabela 4 – Distâncias de ligação (em Å) entre átomos As e In (indicados na figura 13) da superfície semicondutora. A segunda coluna mostra resultados teóricos utilizando uma base de ondas planas e a terceira mostra resultados experimentais.

de 6,22Å , sendo $2 \times a_0/\sqrt{2}$ na direção $[1\bar{1}0]$ e $4 \times a_0/\sqrt{2}$ na direção $[110]$. Com relação às características estruturais, no topo da supercélula (2×4) estão dispostos dois dímeros formados por arsênios, nomeados por As₁, As₂, As₃ e As₄. Cada arsênio do topo é três

³ O valor negativo indica que o eixo preferencial de magnetização é perpendicular ao plano da superfície.

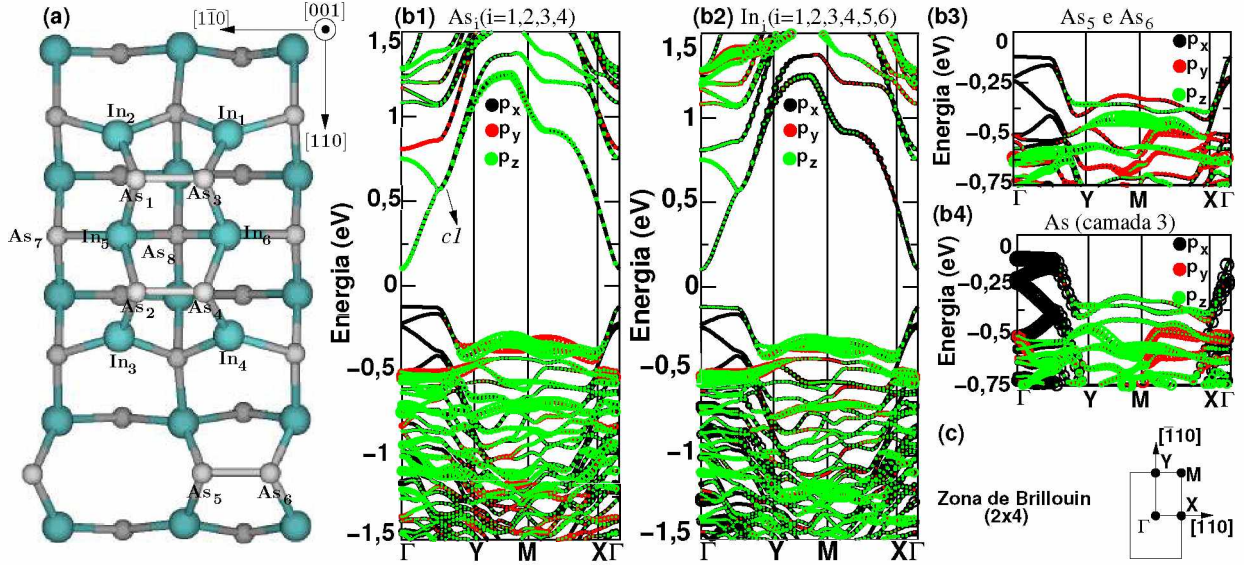


Figura 13 – (a) Vista superior da superfície InAs(001)-β2(2 × 4). Estrutura de bandas do sistema InAs(001)-β2(2 × 4) com orbitais projetados dos átomos (b1) As₁, As₂, As₃ e As₄ da primeira camada, (b2) In₁, In₂, In₃, In₄, In₅ e In₆ da segunda camada e (b3) As₅ e As₆ da terceira camada. A figura (b4) mostra a estrutura de bandas dos ânions abaixo da terceira camada. (c) Zona de Brillouin utilizada para obter as estruturas de bandas.

vezes coordenados, sendo duas ligações com cátions da camada abaixo e uma ligação com arsênio do topo. Logo abaixo desses dímeros se encontram seis cátions que serão nomeados da seguinte forma: In₁, In₂, In₃ e In₄, os quais são quatro vezes coordenados e In₅ e In₆, cada um três vezes coordenados. Ainda no topo, a reconstrução InAs(110)-β2(2 × 4) possui um dímero formado por arsênios, nomeados por As₅ e As₆. A primeira coluna da tabela 4 mostra algumas distâncias interatômicas (dadas em Å) entre os ânions e cátions do topo da superfície InAs(001)-β2(2 × 4). Os valores encontrados estão de acordo com resultados teóricos (dispostos na segunda coluna da tabela 4) e experimentais (dispostos na terceira coluna da tabela 4). Os dímeros formados pelos íons As₁-As₃ e As₂-As₄, localizados na primeira camada, possuem distâncias interatômicas idênticas, 2,50 Å, de acordo com os resultados teóricos e experimentais encontrados nas referências citadas. Da mesma forma as distâncias de ligações entre os pares As₁-In₄ e As₁-In₆ são, respectivamente, 2,53 Å e 2,65 Å, ligeiramente menores que os valores apresentados pelas referências citadas. O dímero As₅-As₆ tem distância de ligação 2,52 Å, enquanto os valores teórico e experimental são, respectivamente, 2,46 Å e 2,44 Å. Sendo assim, a supercélula InAs(001)-β2(2 × 4) utilizada nesse cálculos representa de forma satisfatória a rede semicondutora real.

Quanto a estrutura eletrônica de InAs(001)-β2(2 × 4), os resultados indicam a presença de estados de superfície não dispersivos localizados na região do gap, principalmente ao longo do caminho **Y-M-X**, no máximo da banda de valência (MBV) (em torno de -400 meV). Para obter esta dispersão foi considerado o caminho ao longo dos

pontos especiais Γ -**Y**-**M**-**X** na Zona de Brillouin, conforme mostra a figura 13-(c). Através da estrutura de bandas com orbitais atômicos projetados (ver figuras 13-(b1), 13-(b2), 13-(b3) e 13-(b4)), foi verificado que os níveis localizados na região do ponto **M** têm maior contribuição de níveis atômicos dos íons da primeira (As_1, As_2, As_3 e As_4), segunda ($In_1, In_2, In_3, In_4, In_5$ e In_6) e terceira camada (As_5 e As_6). Estes resultados corroboram com as dispersões apresentadas por Miwa e Srivastava (MIWA; SRIVASTAVA, 2000)⁴. Adicionalmente, a figura 13-(b1) mostra a estrutura de bandas com orbitais p dos dímeros de arsênio do topo da superfície. De acordo com essa dispersão, verifica-se contribuição dos orbitais atômicos p_z dos arsênios, localizados na banda de condução, em torno de -400meV. Com base na dispersão na figura 13-(b2), pode-se inferir que estados p_z dos cátions $In_1, In_2, In_3, In_4, In_5$ e In_6 hibridizam com orbitais p_z dos arsênios do topo da rede semicondutora. Além disso, a figura 13-(b2) mostra que níveis p_z dos cátions da segunda camada hibridizam com orbitais p_y e p_z dos dímeros localizados acima destes átomos. A figura 13-(b3) mostra que o níveis não dispersivos localizados em -400meV também têm contribuição dos estados eletrônicos do dímero As_5 - As_6 . **Com base na estrutura de bandas com a projeção dos níveis dos orbitais atômicos da superfície InAs(001)- $\beta 2(2 \times 4)$ se conclui que a banda de valência é formada substancialmente por níveis dos ânions da superfície, enquanto os estados dos cátions estão localizados, principalmente na banda BC, em torno de +1,5eV.** Por fim, a figura 13-(b4) mostra a estrutura de bandas com a projeção do orbital p dos ânions abaixo dos íons $In_1, In_2, In_3, In_4, In_5$ e In_6 e verifica-se que a contribuição dos orbitais atômicos destes íons é menor na região do gap. As propriedades estruturais e eletrônicas obtidas teoricamente nesta seção estão de acordo com resultados obtidos anteriormente por Srivastava e colaboradores (MIWA; SRIVASTAVA, 2000) e Tinkham e colaboradores (TINKHAM et al., 2008).

1.3.2 Propriedade estrutural e energética de MT/InAs(001)- $\beta 2(2 \times 4)$

Um dos objetivos deste trabalho é comparar as mudanças nas propriedades estruturais, eletrônicas e magnéticas na superfície semicondutora InAs(110) quando dopada com diferentes metais de transição e estes resultados já foram dissertados na seção 1.2. Outro ponto de vista muito importante é analisar a influência destes íons magnéticos adsorvidos (ou diluídos) em diferentes reconstruções desta mesma superfície. Duas reconstruções desta superfícies semicondutora são verificadas experimentalmente: superfície InAs(001)- $\beta 2(2 \times 4)$, rica em As (apresentada na seção 1.3.1) e a superfície InAs(001)- $\zeta(4 \times 2)$, rica em In (maiores detalhes serão apresentados na seção 1.4). Nesta seção vamos apresentar os resultados referentes a interação dos íons magnéticos Co, Fe e Mn depositados na reconstrução InAs(001)- $\beta 2(2 \times 4)$. Inicialmente foi realizado um estudo detalhado do sítio de adsorção preferencial para cada MTs em InAs(001)- $\beta 2(2 \times 4)$ com objetivo de identificar o modelo estrutural energeticamente mais provável. Este processo foi realizado permitindo

⁴ O ponto especial **M** equivale ao pponto especiais **K** indicado no trabalho destes autores.

que os íons magnéticos relaxassem suas coordenadas em todas as direções a partir dos sítios indicados pelas letras do alfabeto *a* até *g* (ver figura 14-(a)). As figuras 14-(b), 14-(c) e 14-(d) mostram, respectivamente, as os modelos estruturais convergidos dos sistemas Fe/InAs(001)- $\beta 2(2 \times 4)$, Mn/InAs(001)- $\beta 2(2 \times 4)$ e Co/InAs(001)- $\beta 2(2 \times 4)$. Similarmente,

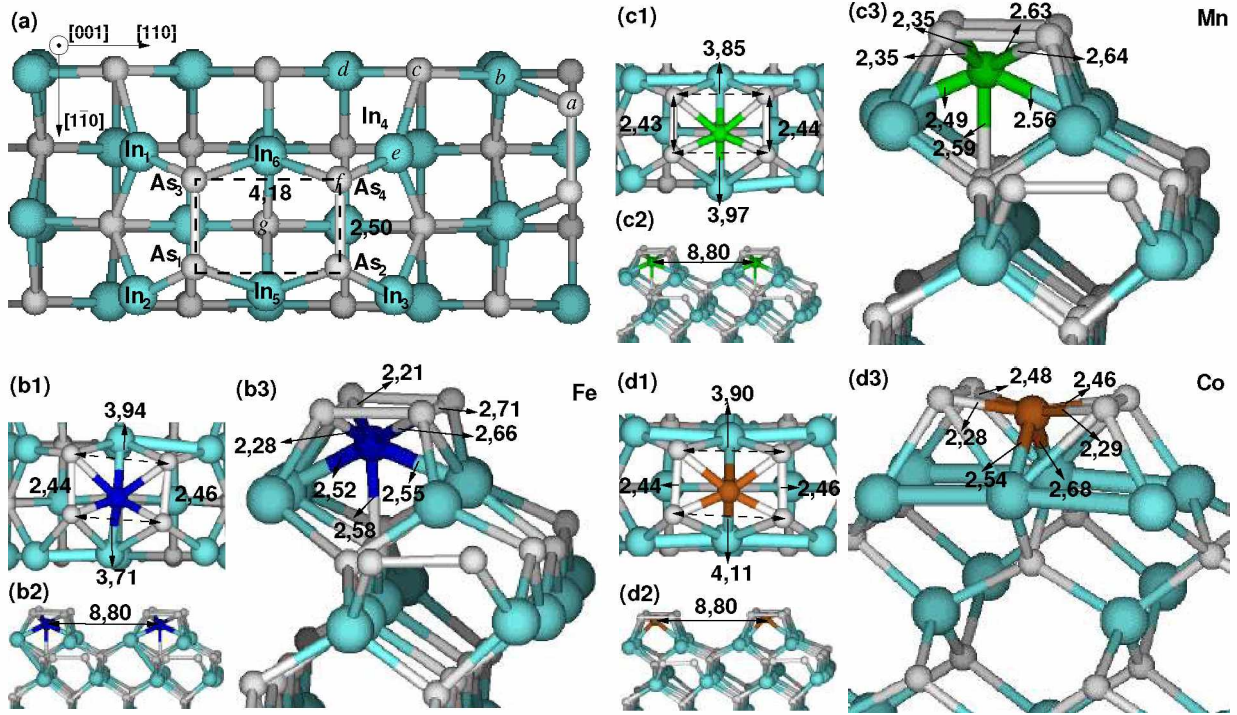


Figura 14 – (a) Possíveis sítios de adsorção dos MT. (b1) Vista de topo, (b2)/(b3) vista de frente de Fe/InAs(001)- $\beta 2(2 \times 4)$, (c1) Vista de topo, (c2)/(c3) vista de frente de Mn/InAs(001)- $\beta 2(2 \times 4)$, e (d1) Vista de topo, (d2)/(d3) vista de frente de Co/InAs(001)- $\beta 2(2 \times 4)$. A unidade das distâncias apresentadas na figura é Å.

as estruturas finais destes sistemas foram obtidas após a adsorção de um único MT no sítio *g*. A adsorção do MT em qualquer outro sítio apresentou-se energeticamente menos estável. De acordo com os modelos estruturais nas figuras 14-(b), 14-(c) e 14-(d), se nota que as posições finais dos íons magnéticos são aproximadamente as mesmas, porém o Co interage mais fortemente com a rede semicondutora quando comparado com Fe e Mn. As energias de adsorção e formação destas estruturas estão agrupadas na tabela 5.

Os MTs foram inicialmente posicionados no sítio *g*, localizado no centro do um retângulo formado pelos dímeros da arsênios do topo da superfície (ver figura 14-(a)), 1.86Å acima deste íons. Durante o cálculo autoconsistente o íons magnéticos Co, Fe e Mn se deslocam em direção a superfície. Os metais Fe e Mn se posicionam por volta de 0.87 Å abaixo dos quatro arsênios que estão nos vértices do retângulo (ver figura 14-(b1) e 14-(c1)), enquanto o Co se pociona 0.30 Å abaixo deste íons (ver figura 14-(d1)). Neste ponto é válido enfatizar a forte atração entre os MT e arsênios, que resulta na deformação na região dos dímeros de arsênios no topo da superfície InAs(001)- $\beta 2(2 \times 4)$. Por exemplo,

no sistema Co/InAs(001)- $\beta 2(2 \times 4)$, as distâncias interatômicas entre os arsênios do vértice do retângulo formando pelos dímeros As são reduzidas de 4,18Å para 3,90Å e 2,50 Å para 2,40 Å, conforme mostra a figura 14-(d1). Por outro lado, a interação entre MTs e cátions (localizados abaixo dos dímeros de arsênio) é de repulsão, visto que estes íons são afastados de suas posições originais na presença dos íons magnéticos. As distâncias interatômicas MTs-As e MTs-In estão dispostas na figura 14-(b3), 14-(c3) e 14-(d3) para o Fe, Mn e Co, respectivamente. Os valores das distâncias interatômicas entre MTs e íons da rede na superfície InAs(001)- $\beta 2(2 \times 4)$ são aproximadamente aquelas verificados entre os MT e íons da rede na superfície InAs(110)⁵. Um único MT presente na supercélula dista-se de aproximadamente 8,80Å do MT da supercélula vizinha, conforme mostra as figura 14-(b2), 14-(c2) e 14-(d2)). Segundo Mokrousov e colaboradores (MOKROUSOV et al., 2007), ao investigarem a interação de linhas infinitas de V, Cr, Mn, Fe, e Co depositados em superfícies de Cu, Pd, Ag e NiAl (110), não existe acomplamento magnético quando as distâncias entre os MT da linha infinita são maiores que 3,70Å. Sendo assim, os autores concluíram que em distâncias maiores que 3,70Å o spin dos elétrons permanecem alinhados paralelamente. **Portanto, no que se refere à estabilidade estrutural, conclui-se que os MT interagem mais fortemente com os arsênios causando uma deformação localizada no topo superfície InAs(001)- $\beta 2(2 \times 4)$.** Quando comparamos o processo de adesão de MT em InAs(110) e InAs(001)- $\beta 2(2 \times 4)$, verificamos características comuns: (i) a adesão dos íons magnéticos em InAs(001)- $\beta 2(2 \times 4)$ é um **processo exotérmico** e (ii) **apesar do sistema Co/InAs(001)- $\beta 2(2 \times 4)$ ter maior energia de adsorção é o sistema Mn/InAs(001)- $\beta 2(2 \times 4)$ que possui maior energia de formação, ou seja, deve ser obtido com maior facilidade.**

MT/InAs(001)- $\beta 2(2 \times 4)$	$E_{adsorção}$ (eV/MT)	$E_{formação}$ (meV/Å ²)
Co	-4,085	-43
Fe	-3,397	-48
Mn	-2,066	-50

Tabela 5 – Tabela mostrando os valores de energia de adsorção e formação de MT em InAs(001)- $\beta 2(2 \times 4)$.

1.3.3 Propriedades eletrônicas de único MT em InAs(001)- $\beta 2(2 \times 4)$

Nesta seção será analisado mudança na estrutura eletrônica da superfície semicondutora InAs(001)- $\beta 2(2 \times 4)$ na presença dos MTs Co, Fe e Mn. Na seção 1.3.1, foram apresentadas as propriedades eletrônicas da superfície InAs(001). Verificou-se que reconstrução $\beta 2(2 \times 4)$ é semicondutora, possui estados de superfície ocupados localizados em arsênios e estados de superfície desocupados localizados nos cátions, ambos não dispersivos.

⁵ cujas referências já foram citadas na seção 1.2.2.

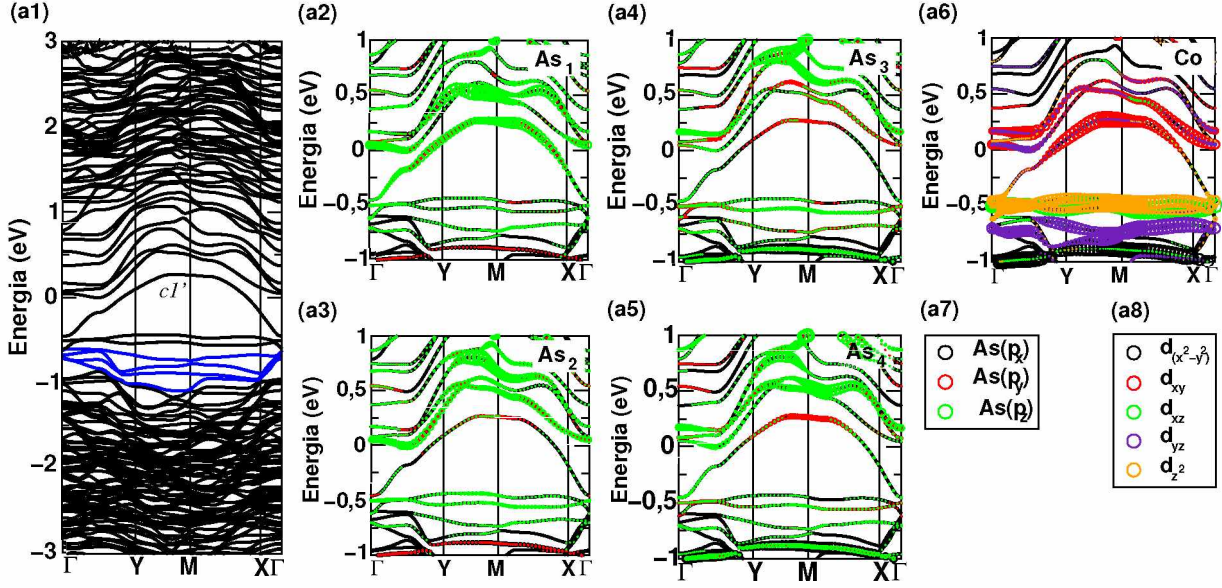


Figura 15 – (a1) Estrutura de bandas do sistema Co/InAs(001)- $\beta 2(2 \times 4)$ e orbitais projetados de (a2) As₁, (a3) As₂, (a4) As₃, (a5) As₄ e (a6) Co. Legenda mostrando qual orbital está projetado nas bandas (a2) até (a6).

Na presença dos íons magnéticos, a dispersão dos níveis da superfície InAs(001)- $\beta 2(2 \times 4)$ é bastante alterada. Iniciando esta discussão para o caso do cobalto, foi observado o surgimento de níveis eletrônicos na região do gap da superfície InAs(001)- $\beta 2(2 \times 4)$ na presença do íon magnético. Pode-se concluir que o Co insere níveis aceitadores na região do gap e seus orbitais são preenchidos com elétrons de valência da superfície semicondutora, ou seja, o íon magnético insere buracos na BC de InAs(001)- $\beta 2(2 \times 4)$ e atua como uma impureza aceitadora (KIKOIN, 1994). Observa-se também níveis eletrônicos com contribuição do orbital d_{z^2} localizado em -500meV (ver figura 15-(a6)), que apresenta baixas dispersão e hibridização com os arsênios do topo da rede semicondutora (ver figuras 15-(a2), 15-(a3), 15-(a4) e 15-(a5)). A figura 15-(a1) mostra a dispersão dos estados *spin-up* e *spin-down*, que neste caso formam estados eletrônicos degenerados. A partir deste resultado, pode-se concluir que a magnetização total da superfície InAs(001)- $\beta 2(2 \times 4)$, mesmo na presença do íon magnético, é zero e o momento magnético do Co é reduzido drasticamente⁶. Foi observado ainda, através de análise da carga de Bader, que o íon Co tem um aumento na sua carga de +1,288e (o íon com maior ganho de carga quando comparado com Fe e Mn), enquanto os dímeros As da camada superior e os cátions In logo abaixo perderam juntos aproximadamente -1,05e. Na tabela 6 estão apresentadas as variações de carga (ΔQ) dos íons magnéticos, ânions e cátions vizinhos ao MTs Co, Fe e Mn. As figuras 15-(a2), 15-(a3), 15-(a4) e 15-(a5) mostram, respectivamente, a estrutura de banda e os estados projetados dos íons As₁, As₂, As₃ e As₄ na presença do Co. Através destas dispersões se

⁶ propriedades magnéticas serão discutidas na seção 1.3.4.

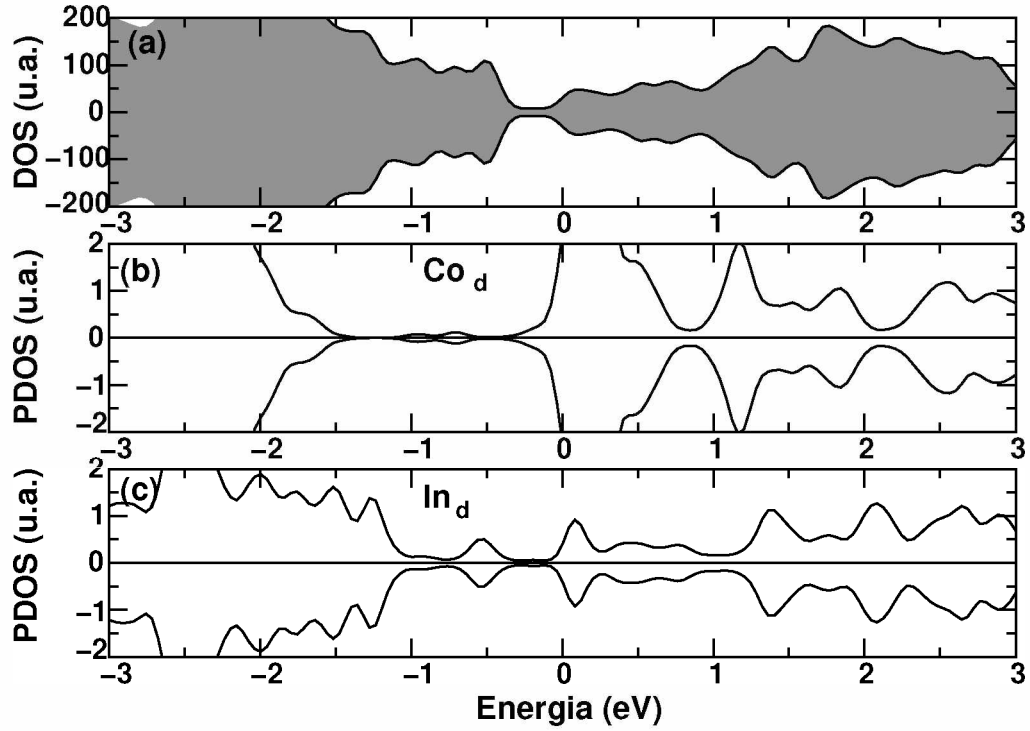


Figura 16 – (a1) DOS do sistema Co/InAs(001)- $\beta 2(2 \times 4)$. PDOS dos (b) estados do orbital d do Co e (c) orbital p dos In₅ e In₆ (ver íons nomeados na figura 14-(a)).

pode inferir que acontece sobreposição dos orbitais p dos arsênios com os orbitais d do Co. O estado $c1'$ (ver figura 15-(a1)) é formado principalmente pela hibridização dos estados p_z do As₁ e d_{xy} do Co. Os estados presentes no intervalo $-1,0 \text{ eV} < E < -0,5 \text{ eV}$ (linhas em azul na figura 15-(a)) têm contribuição dos orbitais p_z dos dímeros As do topo da rede InAs(001)- $\beta 2(2 \times 4)$ e orbitais d_{yz} e $d_{x^2-y^2}$ do Co. Uma observação importante é que, em torno no nível de Fermi, existe grande contribuição dos estados de orbitais d_{xy} , principalmente ao longo dos vetores de onda paralelos ao caminho **Y-M-X**, que dizem respeito a estados próximos ao Co e aos dímeros As no topo da superfície semicondutora. Os estados eletrônicos dos cátions In, que se posicionam abaixo dos dos dímeros de arsênio, estão localizados em níveis energéticos em torno de -600meV. Estes íons possuem baixa densidade de estados hibridizando com estados do Co em -600meV, confirmando a interação de repulsão entre estes íons (ver figura 16-(b) e 16-(c)). De acordo com a DOS (ver figura 16-(a)) da superfície InAs(001)- $\beta 2(2 \times 4)$, verifica-se que existe baixa densidade de estados no nível de Fermi. Tais estados têm contribuição do Co (ver figura 16-(b)), As (ver projeções dos orbitais na figuras 15) e In (ver figura 16-(c)).

A figura 17-(a1) mostra a estrutura de bandas do sistema Mn/InAs(001)- $\beta 2(2 \times 4)$. A dispersão de *spin* – *up* (linhas sólidas) e *spin* – *down* (linha pontilhada) mostra que a presença do íon magnético provoca uma magnetização líquida diferente de zero na superfície semicondutora (detalhes das propriedades magnéticas na seção 1.3.4). O íon

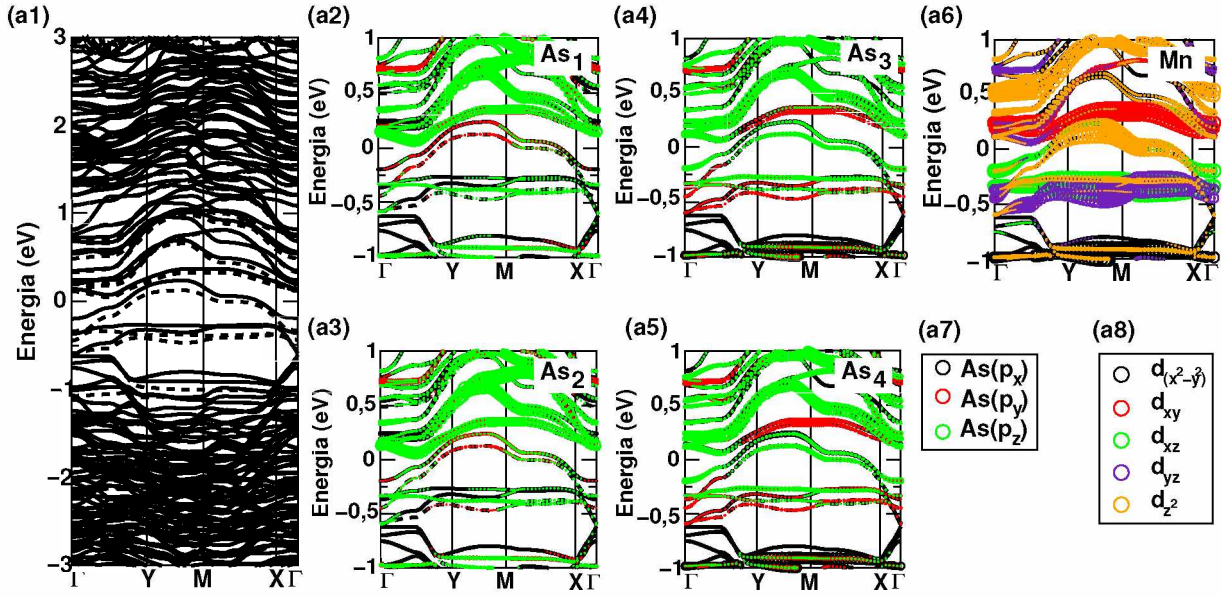


Figura 17 – (a1) Estrutura de bandas do sistema Mn/InAs(001)- $\beta 2(2 \times 4)$ e orbitais projetados de (a2) As₁, (a3) As₂, (a4) As₃, (a5) As₄ e (a6) Mn. Legenda mostrando qual orbital está projetado nas bandas (a2) até (a6).

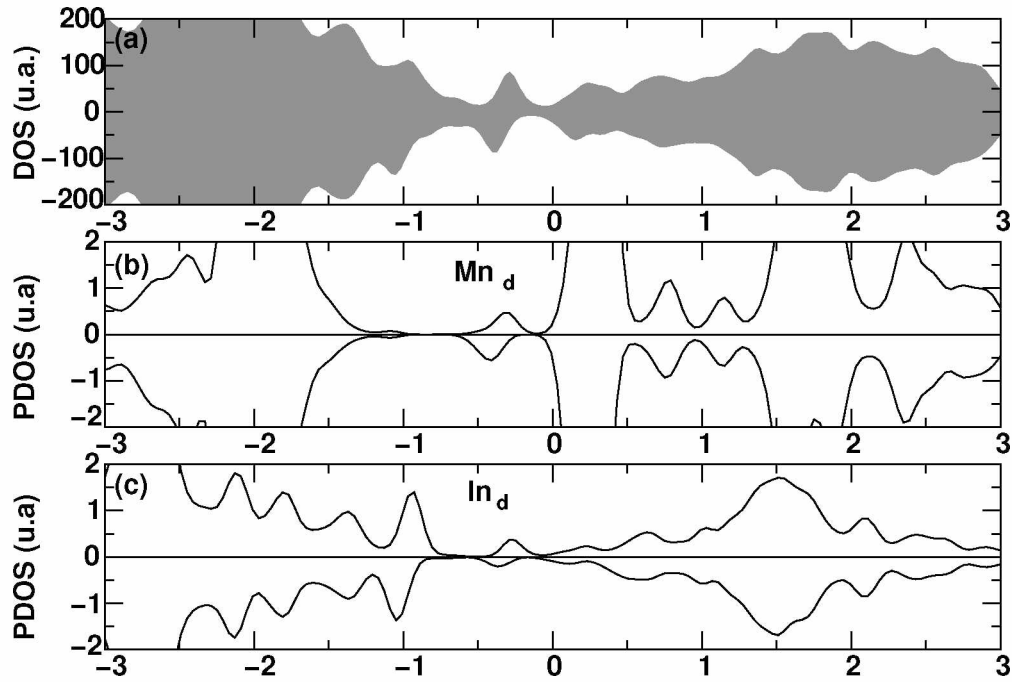


Figura 18 – (a1) DOS do sistema Mn/InAs(001)- $\beta 2(2 \times 4)$. PDOS dos (b) estados do orbital d do Mn e (c) orbital p dos In₅ e In₆ (ver íons nomeados na figura 14-(a)).

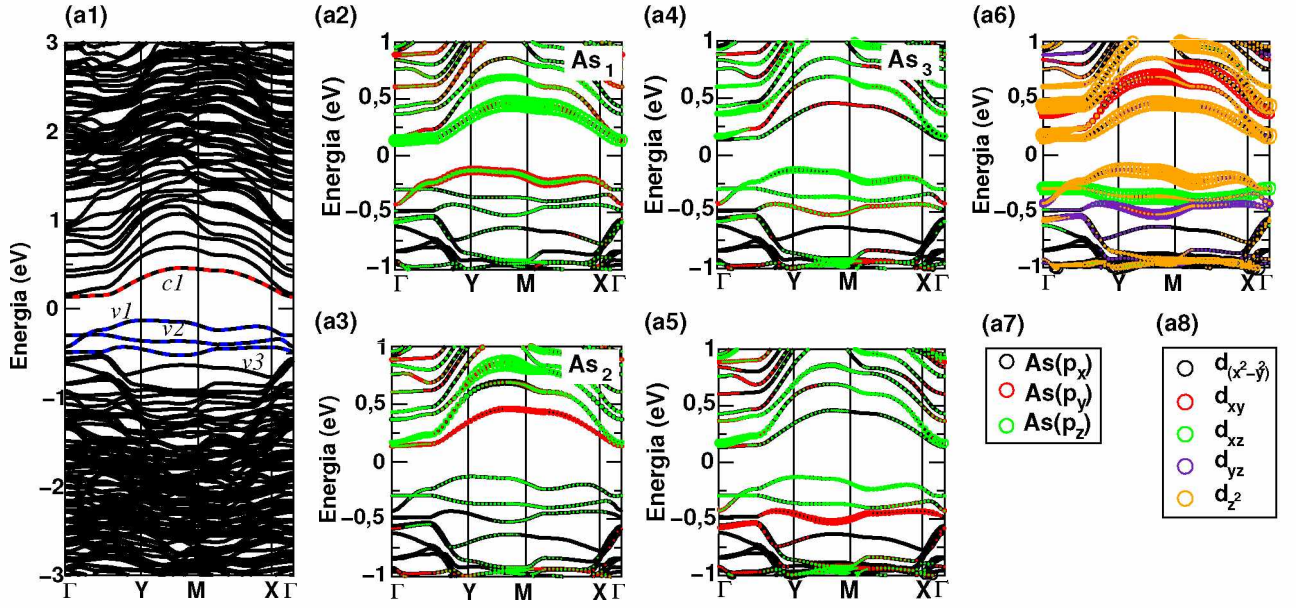


Figura 19 – (a1) Estrutura de bandas do sistema Fe/InAs(001)- $\beta 2(2 \times 4)$ e orbitais projetados de (a2) As₁, (a3) As₂, (a4) As₃, (a5) As₄ e (a6) Fe. Legenda mostrando qual orbital está projetado nas bandas (a2) até (a6).

magnético Mn insere estados eletrônicos em torno de -500 meV (assim como aconteceu com o sistema em Co/InAs(001)- $\beta 2(2 \times 4)$). Estes níveis são formados principalmente por elétrons com *spin* – *up* e *spin* – *down* que ocupam os orbitais d_{xz} e d_{yz} (ver figura 17-(a6)), em torno de -500 meV. Analisando a estrutura de bandas com orbitais p dos dímeros As da camada mais alta da superfície (ver figura 17-(a2) até 17-(a5)) podemos verificar menor participação dos orbitais p_z destes íons nos níveis em -500 meV o que infere baixa hibridização entre esses orbitais. Por outro lado pode-se verificar, em torno no nível de Fermi, grande contribuição dos estados d_{z^2} (semi-ocupados) principalmente ao longo dos vetores de onda paralelos ao caminho **Y-M-X**, que diz respeito a estados próximos ao Mn e aos dímeros As do topo da superfície semicondutora. De acordo com a PDOS nas figuras 18-(b) e 18-(c), picos em torno de -400 meV surgem devido a hibridização de estados dos orbitais p dos In₅ e In₆ e orbitais d do Mn. A estrutura de bandas projetada dos arsênios que interagem com o Mn também mostram a hibridização entre estes arsênios e MT. Sendo assim, através da DOS e PDOS (ver figura 18) e a estrutura de bandas projetada (figura 17) mostram que os estados presentes no nível de Fermi são essencialmente originados íons do topo da superfície e do MT. Adicionalmente, através de análises de carga de Bader, foi verificado uma redução de -0.90e na rede semicondutora, enquanto o Mn tem acréscimo de +0,963e. Sendo assim, o Mn atua como uma impureza aceitadora quando interage com a superfície InAs(001)- $\beta 2(2 \times 4)$. A tabela 6 apresenta os valores de ΔQ do arsênios do topo da superfície, dos cátions localizados logo abaixo e do MT.

Por fim, foi verificado as propriedades eletrônicas da superfície InAs(001)- $\beta 2(2 \times 4)$

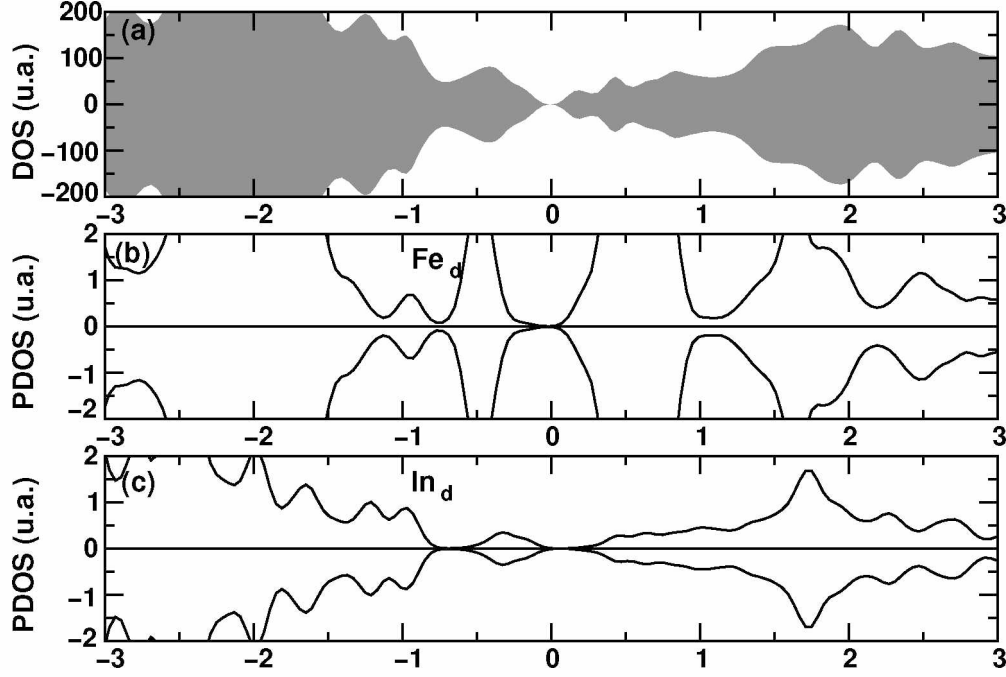


Figura 20 – (a) DOS do sistema Fe/InAs(001)- $\beta 2(2 \times 4)$. PDOS dos (b) estados do orbital d do Fe e (c) orbital p dos In₅ e In₆ (ver íons nomeados na figura 14-(a)) .

na presença do íon magnético Fe. De acordo com a estrutura de bandas na figura 19-(a1) pode-se observar que o sistema Fe/InAs(001)- $\beta 2(2 \times 4)$ mantém caráter semicondutor, com gap de aproximadamente 431 meV, mesmo na presença do MT. Este comportamento não foi verificado nos sistemas Co/InAs(001)- $\beta 2(2 \times 4)$ e Mn/InAs(001)- $\beta 2(2 \times 4)$, onde foi observado estados parcialmente preenchidos cruzando o nível de Fermi, originados dos íons magnéticos Fe e Mn (ver figuras 15-(a1) e 17-(a1)). No sistema Fe/InAs(001)- $\beta 2(2 \times 4)$, as dispersões referentes aos estados eletrônicos de *spin* – *up* e *spin* – *down* são degeneradas, apontando que a magnetização líquida do sistema é zero. O estado *v*1, o mais alto ocupado (representado pela linha azul na figura 19-(a1)), é formado principalmente por estados de orbitais p_z dos dímeros As do topo da superfície e estados d_{z^2} do Fe, os quais apresentam maior contribuição neste no estado *v*1. Outros estados localizados abaixo do nível de Fermi, os estados *v*2 e *v*3, também estão majoritariamente ocupados por estados eletrônicos do íon magnético dos orbitais atômicos d_{xy} e d_{yz} do íon magnético. O estado *c*1, identificado pela linha vermelha na figura 19-(a1), é o mais baixo desocupado. De acordo com a estrutura de bandas com os orbitais atômicos do Fe projetados, verifica-se que este nível é formado essencialmente por estados do orbital d_{z^2} do Fe. Este mesmo estado tem contribuição de estados p_z e p_y dos íons As₁ (figura 15-(a2)) e As₂ (figura 15-(a3)), respectivamente. Desta forma, pode-se inferir hibridização entre os orbitais p-d dos arsênios e Fe. Ainda, de acordo com a DOS/PDOS deste sistema (ver figura 20), os cátions In₅ e In₆ (os cátions vizinhos ao MT) contribuem fracamente com estados eletrônicos em torno do nível de Fermi.

Através de análises de carga de Bader foi verificado uma variação na carga (ΔQ)

do íon magnético Fe de $+0,97e$, ou seja, assim como o Co e Mn, o Fe atua como uma impureza aceitadora. Como em todos os casos investigados até este ponto, a superfície InAs(001)- $\beta 2(2 \times 4)$ obteve um decréscimo de carga de $-0,90e$.

Algumas conclusões podem ser obtidas com resultados desta seção: (i) os íons magnéticos Co, Fe e Mn atuam como aceptadores inserindo níveis eletrônicos na região da banda de valência da superfície semicondutora InAs(001)- $\beta 2(2 \times 4)$, (ii) os níveis na faixa $E_F - 500\text{meV}$ são majoritariamente formados por estados d dos íons magnéticos hibridizados com estados p dos ânions e cátions da superfície, (iii) os ânions As (da primeira camada) sempre perdem elétrons e (iv) enquanto nos cátions In da segunda camada dos verifica-se o acréscimo da carga eletrônica, exceto o sistema Co/InAs(001)- $\beta 2(2 \times 4)$. A tabela 6 mostra as variações de cargas nos átomos das duas primeiras camadas da superfície InAs(001)- $\beta 2(2 \times 4)$ e no íon magnético Fe.

	Co/InAs(001)- $\beta 2(2 \times 4)$	Fe/InAs(001)- $\beta 2(2 \times 4)$	Mn/InAs(001)- $\beta 2(2 \times 4)$
	ΔQ	ΔQ	ΔQ
Co	+1,29		
Fe		+0,97	
Mn			+0,96
As1	-0,17	-0,21	-0,11
As2	-0,18	-0,18	-0,13
As3	+0,03	+0,01	+0,00
As4	+0,02	+0,01	+0,01
As _{total}	-0,29	-0,38	-0,22
In1	-0,23	-0,19	-0,11
In2	-0,22	+0,04	-0,22
In3	-0,18	-0,12	-0,03
In4	-0,19	-0,13	-0,08
In5	+0,05	-0,28	-0,32
In6	+0,03	-0,12	+0,04
In _{total}	-0,75	-0,80	-0,76

Tabela 6 – Valores da variação de carga (ΔQ) nos As (primeira camada), In (segunda camada) e MT na superfície InAs(001)- $\beta 2(2 \times 4)$. A unidade de ΔQ é elétrons.

O topo da superfície InAs(001)- $\beta 2(2 \times 4)$ possui um par de dímeros formados por ânions. Barvosa-Carter e colaboradores (BARVOSA-CARTER et al., 2002), que obtiveram imagens STM teórico e experimentalmente (em condições de tunelamento de estados ocupados), mostraram que os padrões brilhantes uniformes nestas imagens era causado pelo par de dímeros localizado no topo da rede semicondutora. A figura 21 apresenta as imagens STM dos MTs Co (figura 21-(a1)-(a2)), Fe (figura 21-(b1)-(b2)) e Mn (figura 21-(c1)-(c2)) em InAs(001)- $\beta 2(2 \times 4)$ e o padrão forma. O padrão brilhante uniforme é

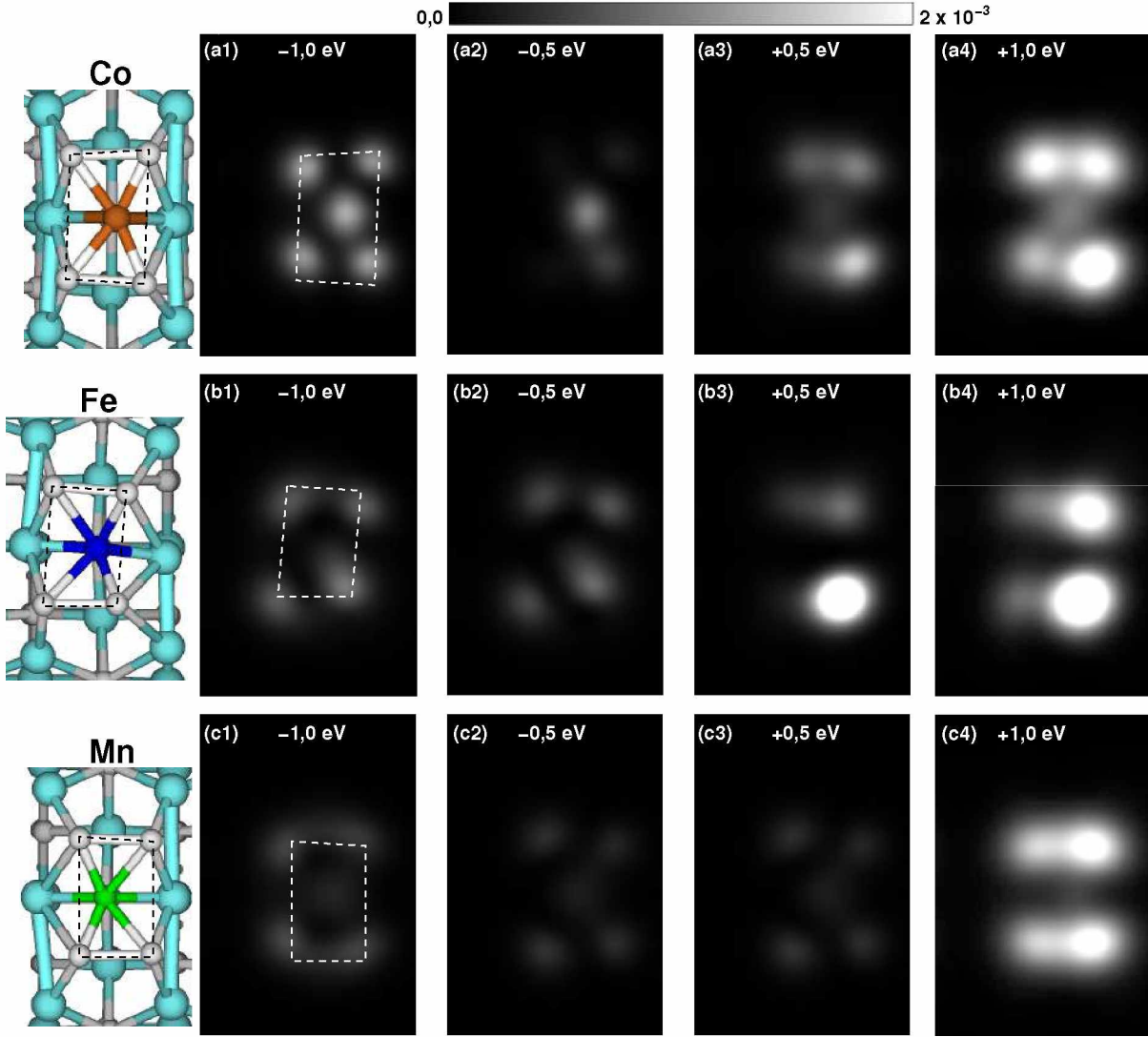


Figura 21 – Imagens STM obtidas no intervalo $-1\text{eV} < E_F < +1\text{eV}$ para (a1)-(a4) Co, (b1)-(b4) Fe e (c1)-(c4) Mn acompanhadas com os respectivos dos modelos estruturais. As densidades eletrônicas estão em unidades de e/bohr^3 .

afetado devido a presença do MT, porém é possível detectar a posição dos dímeros de arsênio nas imagens.

1.3.4 Propriedades magnéticas de único MT em $\text{InAs}(001)-\beta 2(2 \times 4)$

No tocante das propriedades magnéticas de um único MT em $\text{InAs}(001)-\beta 2(2 \times 4)$ vale ressaltar uma observação importante: **mesmo na presença dos MTs a magnetização total do sistemas analisados é zero em $\text{Co}/\text{InAs}(001)-\beta 2(2 \times 4)$ e $\text{Fe}/\text{InAs}(001)-\beta 2(2 \times 4)$ e ligeiramente diferente zero e $\text{Mn}/\text{InAs}(001)-\beta 2(2 \times 4)$.** De antemão este comportamento foi evidenciado através das estruturas de bandas, mostrando que os estados de *spin* – *up* e *spin* – *down* são degenerados para o Co e Fe em $\text{InAs}(001)-\beta 2(2 \times 4)$. De forma suave, a degenerescência é quebrada em na presença

do manganês em $\text{InAs}(001)\text{-}\beta 2(2 \times 4)$. Através de análises da carga de Bader foi verificado o acréscimo de carga nos MTs, ou seja, os íons magnéticos atuaram como impurezas aceitadoras ocasionando a redução de seus momentos magnéticos de spin. Uma consequência imediata do aumento de carga nos MTs é a redução do momento magnético de spin deste íons. Ao analisar as propriedades magnéticas de $\text{MT/InAs}(110)$ foi verificado que os ânions As próximos dos íons magnéticos adquiriram momento magnético de spin (ver tabela 3 na seção 1.2.4). Este comportamento foi verificado apenas para o sistema $\text{Mn/InAs}(001)\text{-}\beta 2(2 \times 4)$, o qual possui magnetização líquida diferente de zero. A tabela 7 mostra os momentos magnéticos de spin dos ânions localizados no topo da superfície e cátions localizados logo abaixo. Pode-se verificar ainda, que os ânions e cátions apresentaram pequenos valores de μ_s principalmente no orbital p enquanto o μ_s do íon magnético é drasticamente reduzido para $-0,233\mu_B$.

Por fim, foi calculado os valores de MAE para os três MTs em $\text{InAs}(001)\text{-}\beta 2(2 \times 4)$. No caso do Co e Fe/ $\text{InAs}(001)\text{-}\beta 2(2 \times 4)$, sistemas com magnetização nula, não foi registrado valor de MAE, portanto se verifica ausência de anisotropia magnética nestes sistemas. Em $\text{Mn/InAs}(001)\text{-}\beta 2(2 \times 4)$ foi constatado que a diferença entre a magnetização perpendicular e paralela ao plano da rede semicondutora é $-1,2\text{meV}$, ou seja, a magnetização tem eixo preferencial perpendicular ao plano do MT.

		$\mu_s(\mu_B)$							
	$M(\mu_B)$		$l=0$	$l=1$	$l=2$		$l=0$	$l=1$	$l=2$
Mn (redução de 95,5%)	-0.172	As ₁	-0,001	0,004	0,000	In ₁	0,002	0,005	0,000
		As ₂	-0,001	0,005	0,000	In ₂	-0,002	-0,003	0,000
		As ₃	0,000	0,010	0,001	In ₃	-0,002	-0,002	0,000
		As ₄	0,000	0,010	0,001	In ₄	0,002	0,004	0,000
						In ₅	0,005	0,008	0,000
						In ₆	0,013	0,003	-0,005
		Mn	-0,002	-0,002	-0,233				

Tabela 7 – Magnetização (M) do sistema $\text{Mn/InAs}(001)\text{-}\beta 2(2 \times 4)$ e momento magnético de spin (μ_s) do Mn e ânions vizinhos ao íon magnético. Nesta tabela não mostramos os valores dos outros dois sistemas pois os mesmos possuem M igual a zero.

1.4 Adsorção de um único metal de transição (MT) em superfície semicondutora $\text{InAs}(001)\text{-}\zeta(4 \times 2)$

1.4.1 Propriedade da superfície rica em In: $\text{InAs}(001)\text{-}\zeta(4 \times 2)$ pura

A superfície semicondutora $\text{InAs}(001)\text{-}\zeta(4 \times 2)$, dentre as possíveis combinações diferentes de superfície semicondutora III-V, apresenta baixa concentração de As, portanto

é uma reconstrução da superfície InAs(001) rica em cátions In (SCHMIDT, 2002; MIWA; MIOTTO; FERRAZ, 2003)⁷. Estes autores ainda mostraram que a reconstrução InAs(001)- $\zeta(4 \times 2)$ pura é mais estável que InAs(001)- $\beta 2(2 \times 4)$ em 0,125meV/(1 \times 1). A reconstrução $\zeta(4 \times 2)$ de InAs(001) é verificada através de diferentes técnicas experimentais, tais como espectroscopia a nível atômico usando um microscópio de tunelamento (STM)(OHKOUCHI; TANAKA, 1991; YAMAGUCHI; HORIKOSHI, 1995) e difração de elétrons de baixa energia, LEED, do inglês *Low energy electron diffraction*(KENDRICK; LELAY; KAHN, 1996). A figura 22-(a) mostra o modelo esquemático da superfície InAs(001) pura e alguns parâmetros estruturais. Nossos resultados para estes parâmetros estão de acordo com os resultados encontrados por Miwa e colaboradores (MIWA; MIOTTO; FERRAZ, 2003). O topo da camada é formado pelo dímero In(4)-In(4'), onde cada um deles é quatro vezes coordenado, com comprimento de ligação 2,84 Å. Os In localizados na primeira camada, mas fora do eixo central, o In(2), In(2'), In(6) e In(6'), são três vezes coordenados, formando ligações planares tipo sp^2 , como três As vizinhos. Os átomos As, localizados na primeira camada, são quatro três vezes coordenados, enquanto os As da borda da célula unitária são três vezes coordenados, formando hibridizações tipo sp^3 . A figura 22-(a) mostra outros parâmetros estruturais comparados com resultados (entre parênteses) encontrados por Miwa e colaboradores.

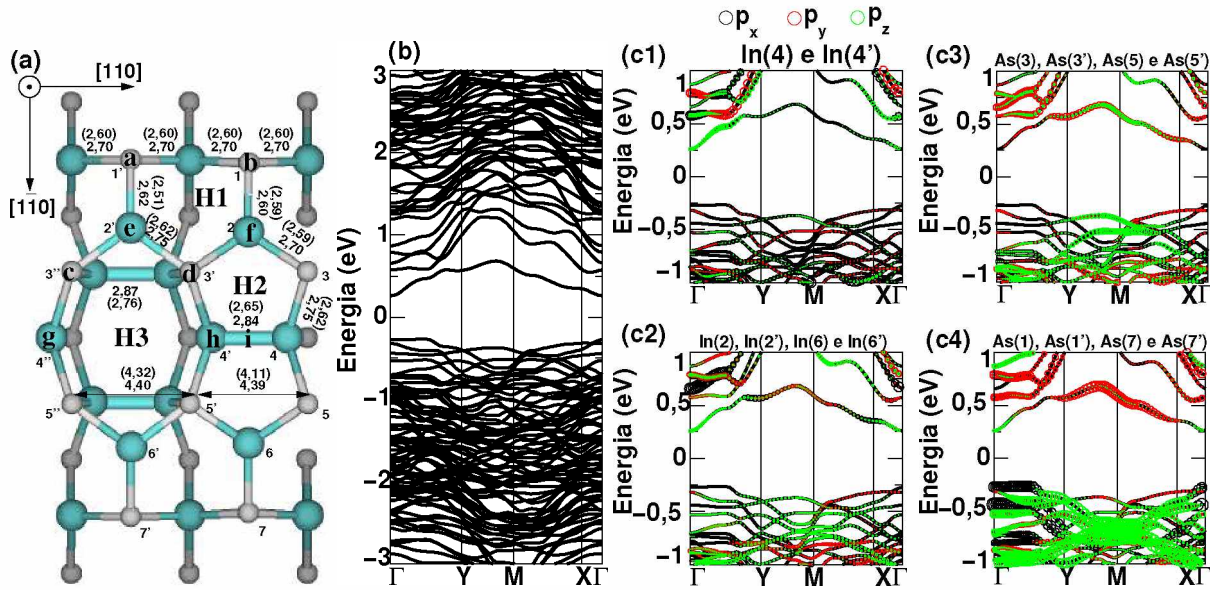


Figura 22 – (a) Valores de parâmetros estruturais da superfície InAs(001)- $\zeta(4 \times 2)$ pura comparados com valores teóricos (MIWA; MIOTTO; FERRAZ, 2003) disponibilizados entre parênteses.

As figuras 22-(b) e 22-(c) mostram a estrutura de banda na região do nível de Fermi para a superfície InAs(001)- $\zeta(4 \times 2)$. A reconstrução $\zeta(4 \times 2)$ de InAs(001) é semicondutora

⁷ De acordo com Miwa *et al.* a reconstrução $\beta 2(2 \times 4)$ é energeticamente mais estável que a reconstrução $\zeta(4 \times 2)$ por 0,125eV (MIWA; MIOTTO; FERRAZ, 2003).

e possuiu estados de superfície na região do gap. As dispersões apresentadas nas figuras 22-(c1) até 22-(c4) mostram as contribuições dos estados eletrônicos dos orbitais atômicos p_x , p_y e p_z dos íons da superfície. Comparando as estruturas de bandas com a contribuição dos orbitais atômicos dos cátions e ânions da superfície se verifica que os primeiros estados desocupados (acima do nível de Fermi) têm contribuição, principalmente, dos orbitais p dos arsênios da superfície. Tal fato dever tornar estes sítios mais reativos aos íons magnéticos que serão adsorvidos na rede semicondutora. Na seção 1.4.2 será apresentado o sítio de maior estabilidade dos MTs, o qual será verificado através da comparação da energia total do MTs adsorvidos em diferentes posições sobre a rede semicondutora: (i) imediatamente acima dos íons da rede, representados pelas letras do alfabeto **a** até **i** na figura 22-(a) e (ii) nos buracos da superfície representados pelas letras **H1**, **H2** e **H3**.

1.4.2 Propriedade estrutural e energética de MT/InAs(001)- $\zeta(4 \times 2)$

Nesta seção vamos apresentar a propriedade estrutural e energética do processo de incorporação de um metal de transição Co, Fe e Mn em superfície InAs(001)- $\zeta(4 \times 2)$. Vale resaltar que as propriedades desta reconstrução da superfície InAs(001) na presença de átomos adsorvidos têm sido investigadas através da DFT. Bakulin e colaboradores (BAKULIN et al., 2011; BAKULIN et al., 2014a), analisando as características eletrônicas de cloro (Cl), flúor (F) e iodo (I) em InAs(001)- $\zeta(4 \times 2)$, identificaram os mecanismos de ligação destes íons na superfície InAs(001)- $\zeta(4 \times 2)$, rica em In. Os autores mostraram que os halogênios preferem se ligar com o índio nas posições acima dos átomos de índio dimerizados (posição **i** na figura 22-(a)) devido à transferência de carga dos átomos do substrato para os halogênios e hibridação bastante forte dos estados do In e dos íons adsorvidos.

As geometrias relaxadas após o processo de otimização (a partir dos sítios apresentados na figura 22 na seção 1.4.1) estão dispostas na figura 23. Na tabela 8 nós apresentamos às energias de adsorção e formação do processo de adsorção de um único metal de transição sobre InAs(001)- $\zeta(4 \times 2)$. **Sendo assim, o metal de transição Co mostrou-se mais adsorvido sobre InAs(001)- $\zeta(4 \times 2)$, superfície rica em In, quando comparado com sua adesão sobre as InAs(110) e InAs(001)- $\zeta(4 \times 2)$ e, além do mais, verifica-se que a adesão de Co é mais forte quando comparado com a adesão do Fe e Mn sobre qualquer superfície analisada neste trabalho. O sistema Co/InAs(001)- $\zeta(4 \times 2)$ também possui maior energia de formação quando comparado com Fe/InAs(001)- $\zeta(4 \times 2)$ e Mn/InAs(001)- $\zeta(4 \times 2)$, porém todos os sistemas possuem valores de energia de formação menores que zero, ou seja, são processos exotérmicos.**

As figura 23-(a1) e 23-(a2) mostram a geometria final de Co/InAs(001)- $\zeta(4 \times 2)$. Neste caso, a incorporação do íon magnético Co afeta principalmente as posições dos

átomos In localizado na posição 6' causando um aumento na distância de ligação entre os átomos As(5') e In(6') de 2,75 Å para 3,28 Å. Por outro lado, a distância entre os ânions As(5') e As(5'') diminuiu de 4,40 Å para 4,28 Å, **evidenciando a forte atração entre os metais de transição e os ânions da rede**. A separação entre os átomos As(5) e As(5') aumenta de 4,39 Å para 4,52 Å devido à aproximação do par As(5') e As(5''). A distância interatômica entre o par As(7')-In(6') reduz de 2,62 Å para 2,53 Å. Na geometria final, o Co se estabiliza formando cinco ligações com os átomos As e In da superfície. As distâncias interatômicas entre o íon magnético e os três vizinhos mais próximos localizados na primeira camada da superfície, Co-As(5'), Co-As(5'') e Co-In(6'), são 2,29 Å, 2,29 Å e 2,37 Å, respectivamente. Na segunda camada, o Co é duas vezes coordenado com dois In (localizados logo abaixo dos As(5') e As(5'')) com distâncias interatômicas idênticas de 2,57 Å.

MT/InAs(001)- $\beta 2(2 \times 4)$	$E_{adsorção}$ (eV/MT)	$E_{formação}$ (meV/Å ²)
Co	-4,341 (-4,085; -3,143)	-47 (-43; -26)
Fe	-2,747 (-3,397; -2,183)	-36 (-48; -22)
Mn	-1,002 (-2,066; -2,591)	-30 (-50; -33)

Tabela 8 – Tabela mostrando os valores de energia de adsorção e formação de MT em InAs(001)- $\zeta(4 \times 2)$. Os valores entre parênteses na segunda e terceira colunas indicam as energias para o sistema InAs(001)- $\beta 2(2 \times 4)$ e MT/InAs(110), respectivamente.

A disposição do Fe resultou em grande deformação da primeira camada de InAs(001)- $\zeta(4 \times 2)$. No processo de incorporação, o íon magnético se posiciona nas proximidades do In(4'), e este cátion se posiciona no ponto intermediário entre o In(2') e In(6'). Após o processo de otimização, o Fe adsorvido possui sete coordenações: (i) duas vezes com ânions As da primeira camada, com distâncias de ligações idênticas de 2,35 Å com As(3') e As(5') e uma vez com o ânion As da segunda camada, localizado logo abaixo do metal, com distância de ligação de 2,50 Å (ver figura 23-[b1] e 23-[b2]) e (ii) quatro vezes com cátions, duas vezes coordenado com os dois In localizados no primeiro plano com distâncias de ligação entre o In(4') e In(4'') de 2,60 Å e 2,64 Å, respectivamente. Também é duas vezes coordenado com cátions da segunda camada com distâncias de ligações idênticas de 2,91 Å (ver figura 23-[b1] e 23-[b2]). O espaçamento As(5) e As(5') diminuiu de 4,39 Å para 4,23 Å, em compensação à distância entre o par As(5')-As(5'') aumenta de 4,40 Å para 4,56 Å.

Os íons magnéticos Co e Fe se incorporam sobre a superfície InAs(001)- $\beta 2(2 \times 4)$ de forma substitucional, pois deslocam íons da rede de sua posição original e se estabilizam nas proximidades deste sítio. **Isto não foi observado no processo de adsorção do Mn, ou seja, ele não deslocou de forma drástica íons da rede no processo de adsorção.** Na geometria otimizada, o manganês forma sete ligações com os primeiros

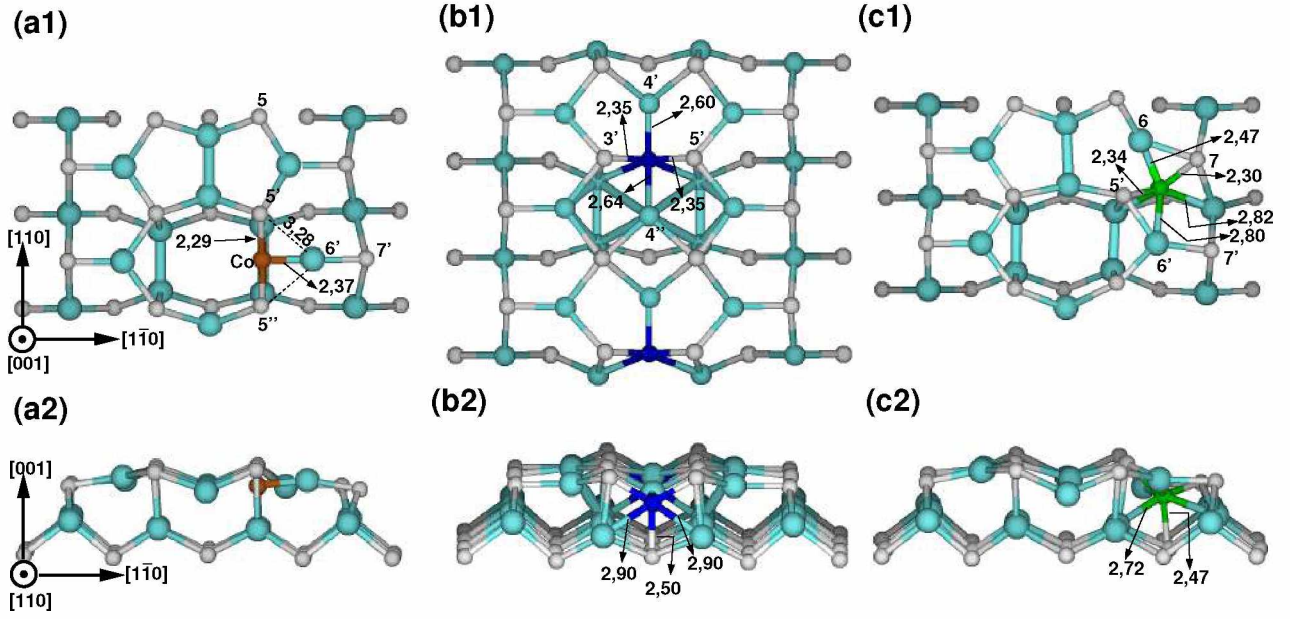


Figura 23 – Vista (superior e frontal) de estruturas otimizadas dos sistemas (a) Co/InAs(001)- $\zeta(4 \times 2)$, (b) Fe/InAs(001)- $\zeta(4 \times 2)$ e (c) Mn/InAs(001)- $\zeta(4 \times 2)$.

vizinhos da rede. As distâncias interatômicas entre o Mn e os íons vizinhos podem ser verificadas nas figuras 23-(c1) e 23-(c2), e apontam que, assim como nos em Co/InAs(001)- $\zeta(4 \times 2)$ e Fe/InAs(001)- $\zeta(4 \times 2)$, o Mn se estabiliza mais próximo dos vizinhos arsênios, evidenciando a forte atração entre o MT e ânions da rede.

1.4.3 Propriedades eletrônicas de único MT em InAs(001)- $\zeta(4 \times 2)$

As figuras 24, 25 e 26 mostram as bandas de energias dos sistemas Co/InAs(001)- $\zeta(4 \times 2)$, Fe/InAs(001)- $\zeta(4 \times 2)$ e Mn/InAs(001)- $\zeta(4 \times 2)$, respectivamente. De acordo com as dispersões se verifica que estados eletrônicos metálicos são adicionados na região do gap. Além do mais, o comportamento das dispersões é alterado quando comparado com a estrutura de bandas da superfície semicondutora pura, indicando hibridização dos estados dos íons magnéticos com estados de superfície.

O Co adsorvido na superfície InAs(001)- $\zeta(4 \times 2)$ realiza cinco ligações com os vizinhos mais próximos (ver figura 23-(a)). A figura 24 apresenta a estrutura de bandas de *spin* – *up* (linhas cheias) e *spin* – *down* (linhas pontilhadas), não degeneradas e, portanto, o sistema apresenta magnetização diferente de zero (ver seção 1.4.4). O metal interage com a superfície e, como resultado, surge um estado dispersivo de *spin* – *up* (desocupado) no nível de Fermi (o estado c_{1up} , indicado pela cor azul na figura 24-(a)). Nós também apresentamos a estrutura de bandas com orbitais atômicos projetados (figuras 24-(b1) até 24-(b6)) dos átomos que interagem quimicamente com o metal adsorvido. O estado c_{1up} sofre maior dispersão ao longo dos vetores de onda paralelos ao caminho **Y-M-X**, caminho

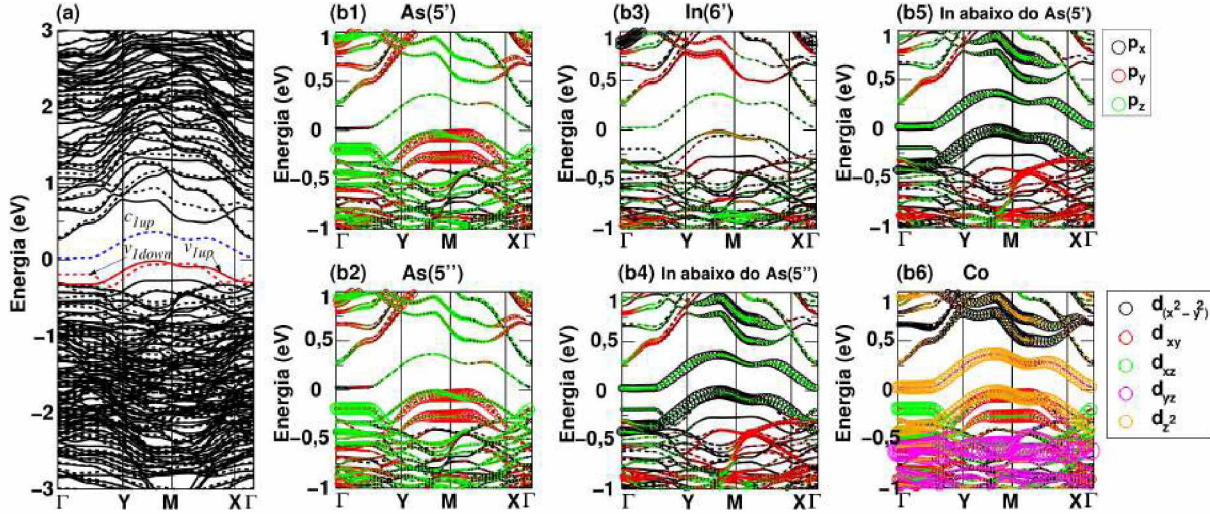


Figura 24 – (a) Estrutura de bandas do sistema Co/InAs(001)- $\zeta(4 \times 2)$. As linhas cheias (pontilhadas) indicam os estados de *spin* – *up* (*spin* – *down*). As figuras (b1) até (b6) indicam as estruturas de bandas com orbitais atômicos projetados (de acordo com a legenda) dos íons indicados na figura 23-(a).

que descreve a contribuição dos orbitais atômicos hibridizados dos orbitais d_{z^2} do Co e $p_x + p_z$ dos In vizinhos, localizados na segunda camada superfície, na direção [110] (ver figura 24-(b4), 24-(b5) e 24-(b6)). O estado v_{1up} (ocupado) é formado essencialmente por estados dos átomos As(5'), As(5'') e Co, com orbitais d_{xy} (Co) e $p_x + p_y$ (dos ânions) hibridizados na direção [110] (ver figura 24-(b1) e 24-(b2)). O estado v_{1down} é formado majoritariamente por estados de *spin* – *down* ocupando o orbital hibridizado d_{z^2} e p_x do íon magnético e cátions localizados na segunda camada (ver figura 24-(b4), 24-(b5) e 24-(b6)). Orbitais p do In(6') interagem fracamente com o metal, o que pode ser verificado através da dispersão e orbitais p projetados na figura 24-(b3). Dessa forma concluímos que **a interação dos íons da rede com o metal Co é mediada pela hibridização dos orbitais p dos ânions da rede e d do íon magnético, preferencialmente na direção [110]**. Bakilun e colaboradores (BAKULIN et al., 2014b) realizaram, utilizando a mesma base teórico deste trabalho, a adsorção dos halogênios F, Cl e I em superfície InAs(001)- $\zeta(4 \times 2)$ e também verificaram que a incorporação destes íons na rede semicondutora adicionava bandas no nível de Fermi formadas a partir da hibridização de estados de valência dos halogênios com orbitais p da superfície semicondutora.

As figuras 25-(a) mostram a estrutura de bandas do sistema Fe/InAs(001)- $\zeta(4 \times 2)$, onde as linhas cheias (linhas pontilhadas) indicam os níveis eletrônicos de *spin* – *up* (*spin* – *down*). A fim de compreender as propriedades eletrônicas do MT adsorvido na superfície, foi apresentado as estruturas de bandas com orbitais atômicos projetados do Fe (figura 25-(b7)) e íons da rede que interagem quimicamente com este metal (figura 25-(b1) até 25-(b6)). Foi encontrado que o estado c_{1up} , posicionado imediatamente abaixo do nível de Fermi ($\approx -40\text{meV}$), está ocupado em torno dos pontos M e desocupado em torno dos

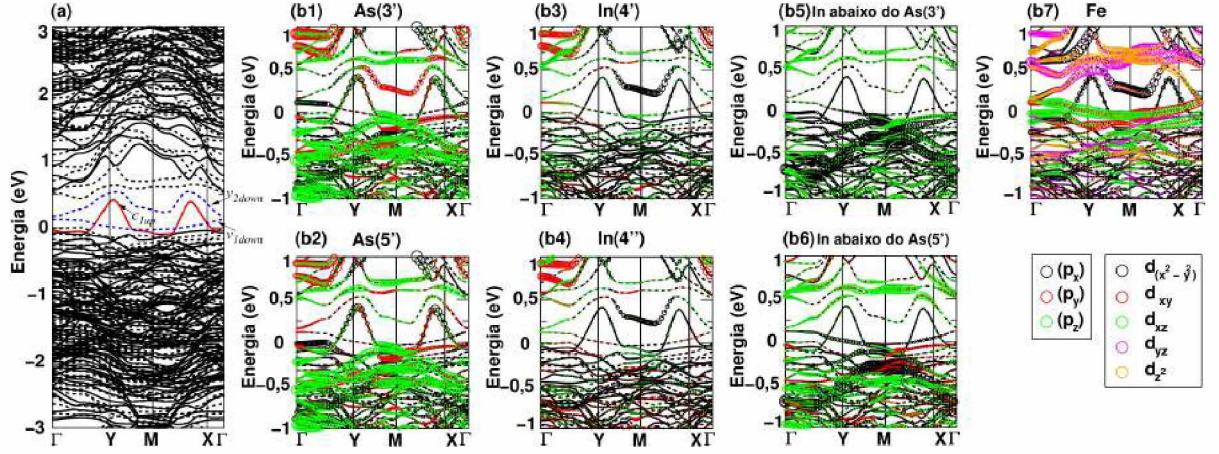


Figura 25 – (a) Estrutura de bandas do sistema Fe/InAs(001)- $\zeta(4 \times 2)$. As linhas cheias (pontilhadas) indicam os estados de *spin* – *up* (*spin* – *down*). As figuras (b1) até (b7) indicam as estruturas de bandas com orbitais atômicos projetados (de acordo com a legenda) dos íons indicados na figura 23-(b).

pontos **Y** e **X**. Nas proximidades do ponto **M** se nota somente a contribuição dos orbitais atômicos p_z dos ânions As(3') e As(5'), ocupados por estados de *spin* – *up* e baixíssima contribuição de orbitais do MT. Além do mais, o comportamento deste nível nos pontos **Y** e **X** é bastante similar pois possui estados de *spin* – *up* acima do nível de Fermi. Estes estados são formados pela baixa hibridização dos orbitais $p_x + p_y + p_z$ dos As(3') e As(5') e $d_{(x^2-y^2)}$ do Fe. Por outro lado, o estado v_{1down} é um estado não dispersivo (nível bastante localizado) e formado majoritariamente por estados de *spin* – *down* de orbitais d_{xy} e d_{xz} do MT, indicando que o íon magnético interage fracamente com a superfície semicondutora. O íons da rede não contribuem para o estado v_{1down} como pode ser observado através da relação de dispersão nas figuras 25-(b1) até 25-(b6). O nível v_{2down} , localizado em $\approx 166\text{meV}$, diferente do nível v_{1down} , não é localizado e apresenta dispersão nos pontos **Y** e **X** e em torno do ponto **M**. A dispersão nestes pontos indica o comportamento eletrônico nas proximidades do MT. Nas proximidades do ponto **M** se verifica a que os estados têm contribuição do orbital atômico $d_{(x^2-y^2)}$ de Fe, p_y do As(3') e p_x dos In(4') e In(4''). Esta informação a cerca da hibridização dos orbitais em torno do ponto **M** está de acordo com a localização destes átomos na rede, ou seja, o par atômico Co-As(3') está localizado na direção $[1\bar{1}0]$ (direção y), enquanto os pares atômicos Co-In(4') e Co-In(4'') estão dispostos na direção $[110]$ (direção x). Já em torno dos pontos **Y** e **X** os estados metálicos de orbitais d_{yz} e d_{z^2} têm maior contribuição, respectivamente. **De acordo com a dispersão dos níveis eletrônicos, foi verificado que o Fe interage fracamente com íons da rede pois os orbitais d do metal hibridizam de forma fraca com orbitais p dos íons da rede, no entanto, a hibridização entre orbitais $p - d$ dos pares Co-In(4') e Co-In(4'') no nível v_{2down} indica que o transporte eletrônico tem maior chance de ocorrer na direção $[1\bar{1}0]$.**

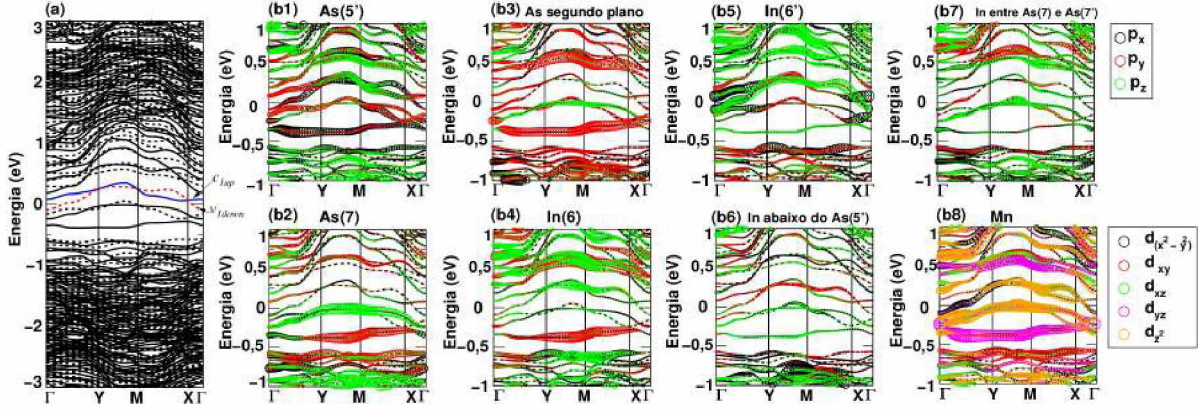


Figura 26 – (a) Estrutura de bandas do sistema c . As linhas cheias (pontilhadas) indicam os estados de *spin – up* (*spin – down*). As figuras (b1) até (b8) indicam as estruturas de bandas com orbitais atômicos projetados (de acordo com a legenda) dos íons indicados na figura 23-(c).

Por fim, foi analisado as propriedades eletrônicas do sistema Mn/InAs(001)- $\zeta(4 \times 2)$. A figura 26-(a) mostra a estrutura de bandas deste sistema. Nós verificamos que, quando comparada com as estruturas de bandas dos sistemas Co/InAs(001)- $\zeta(4 \times 2)$ e Fe/InAs(001)- $\zeta(4 \times 2)$, os níveis eletrônicos em torno do nível de Fermi são menos dispersivos, indicando que o MT interage mais fracamente com os íons da rede. O Mn possui os menores valores de energia de adsorção e formação dos MT em InAs(001)- $\zeta(4 \times 2)$ (tabela 8) quando comparado com Fe e Co e, baseados nestes resultados, **pode-se inferir que o Mn se adsorve mais fracamente em InAs(001)- $\zeta(4 \times 2)$** quando comparado com Co e Fe. No entanto os níveis localizados em -93meV (v_{1down}) e +77meV (c_{1up}) apresentam suave dispersão ao longo dos vetores de onda paralelos ao caminho Γ -**Y**-**M**-**X**- Γ . O nível v_{1down} está parcialmente ocupado, pois o nível tem estados abaixo do nível de Fermi nas proximidades do ponto Γ e acima do nível de Fermi ao longo dos vetores de onda paralelos ao caminho **Y**-**M**-**X**. O ponto Γ possui baixa densidade de estados, porém ao longo dos vetores de onda paralelos ao caminho **Y**-**M**-**X** se verifica a hibridização de orbitais $p_{x\downarrow}$, $p_{z\downarrow}$ e $d_{(x^2-y^2)\downarrow}$ dos átomos (figura 26-(b1), 26-(b5) e 26-(b7')), estados eletrônicos desocupados dos átomos As(5'), In(6') e Mn, respectivamente. O estado c_{1up} está totalmente desocupado. Este nível, assim como o v_{1down} , tem maior contribuição de estados eletrônicos dos átomos As(5'), In(6') e Mn, com seus respectivos orbitais $p_{y\uparrow}$, $p_{x\uparrow}$ (principalmente em torno do ponto Γ) e d_{z^2} hibridizados. Sobre o sistema Mn/InAs(001)- $\zeta(4 \times 2)$ pode-se concluir que o **íon magnético Mn interage mais fracamente com a superfície semicondutora apoiado, porém verificamos a hibridização dos orbitais $p - d$ dos íons da rede e MT.**

Através de cálculos de carga de Bader, foi verificado que os íons magnéticos Co, Fe e Mn atuam como aceitadores de elétrons da superfície InAs(001)- $\zeta(4 \times 2)$. As figuras 27-(a), 27-(b) e 27-(c) mostram os íons da rede e as variações

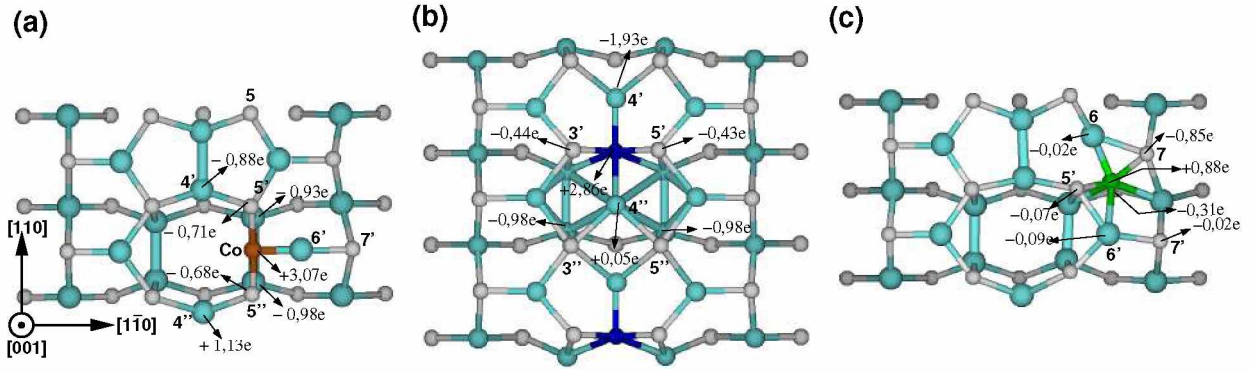


Figura 27 – (a) Vista frontal das estruturas otimizadas com os valores de variações de carga dos átomos vizinhos ao MT no sistema (a) Co/InAs(001)- $\zeta(4 \times 2)$, (b) Fe/InAs(001)- $\zeta(4 \times 2)$ e (c) Mn/InAs(001)- $\zeta(4 \times 2)$. Os valores de variação de carga foram obtidos através do cálculo da carga de Bader.

da ocupação eletrônica nos sistemas Co/InAs(001)- $\zeta(4 \times 2)$, Fe/InAs(001)- $\zeta(4 \times 2)$ e Mn/InAs(001)- $\zeta(4 \times 2)$, respectivamente. Em Co/InAs(001)- $\zeta(4 \times 2)$, os átomos As(5') e As(5''), localizados na primeira camada, sofrem um decréscimo de $-0,71e$ e $-0,68e$, respectivamente. Os cátions localizados logo abaixo do par As(5') e As(5''), na segunda camada, também sofrem um decréscimo de $-0,93e$ e $-0,98e$, respectivamente. O In(6') quase não sofre alteração em sua carga. Finalmente, o Co, cinco vezes coordenado, sofre um aumento de carga de valência de $3,07e$. No sistema Fe/InAs(001)- $\zeta(4 \times 2)$, o MT retira cerca de $+2,86e$ da superfície semicondutora após ser adsorvido. Os átomos As(3') e As(5'), primeiros vizinhos localizados na primeira camada na direção $[1\bar{1}0]$, sofrem um decréscimo de carga de $-0,44e$ e $-0,43e$, respectivamente. Os átomos In(4') e In(4''), primeiros vizinhos localizados na primeira camada na direção $[110]$, também sofrem variação na carga de valência de $-1,93e$ e $+0,05e$, respectivamente. O comportamento da transferência de carga no sistema Mn/InAs(001)- $\zeta(4 \times 2)$ não se difere dos anteriores. O MT ganha $+0,88e$, em contrapartida, os íons da rede vizinhos ao íon magnético perdem elétrons devido à presença do metal. Os ânions As(5'), As(7) e As(7') perdem, respectivamente, $-0,07e$, $-0,85e$ e $-0,02e$. O par As(6) e As(6') também sofrem decréscimo de $-0,02e$ e $-0,09e$, respectivamente. Os restantes dos íons da rede, em qualquer sistema, não sofrem variações significativas de carga na presença do MT.

Por fim, foram obtidas imagens STM dos sistemas MT/InAs(001)- $\zeta(4 \times 2)$, as quais estão dispostas na figura 28. O local onde os íons magnéticos estão localizados está representado nas imagens STM através do círculo preenchido e, em nenhuma das imagens, é possível visualizar os MTs pois estão sempre localizados abaixo do topo da camada da superfície⁸. Nas imagens 28-(a1) e 28-(a2), obtida no intervalo de energia $-1,0eV < E_F$ (estados ocupados), é possível visualizar os arsênios (As(5) e As(5')), indicados na figura

⁸ Assim como em todas as imagens STM obtidas neste trabalho, foi admitido um plano de densidade local de estados localizado a $1,6\text{\AA}$ acima do átomo mais alto da rede.

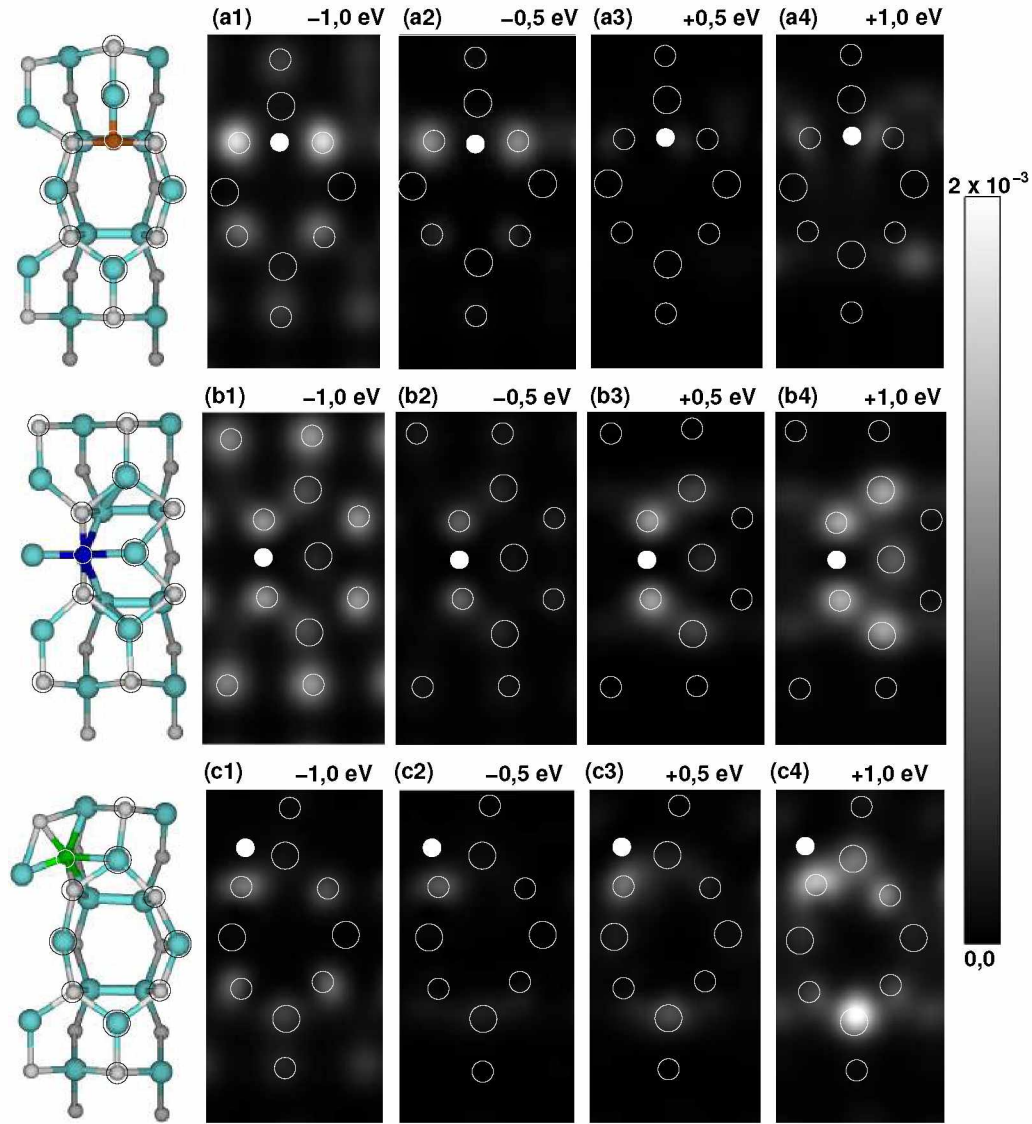


Figura 28 – Imagens STM de (a1)-(a4) Co, (b1)-(b4) Fe e (c1)-(c4) Mn depositado em InAs(001)- $\zeta(4 \times 2)$. Os átomos estão marcados com um círculo para serem identificados nas imagens STM. O círculo preenchido indica a posição do MT em cada caso. As imagens foram obtidas dentro do intervalo de energia $-1,0\text{eV} < E < +1,0\text{eV}$. As densidades eletrônicas estão em unidades de e/bohr^3 .

23-(a1)) vizinhos ao Co devido a interação com este íon magnético. Os íons As(5) e As(5') possuem grande contribuição de estados neste intervalo, conforme mostra a estrutura de bandas nas figuras nas 24-(b1) e 24-(b2). Estes mesmos ânions se posicionaram ligeiramente acima dos restantes dos átomos do *host* devido a deformação causada pela presença do íon magnético. Os estados vazios ($E_F < +1,0\text{eV}$) não têm contribuição de estados eletrônicos destes íons (conforme mostra a estrutura de bandas com orbitais p projetados nas figuras 24-(b1) e 24-(b2)) e por isto quase não são detectados nas imagens STM neste intervalo de energia (28-(a3) e 28-(a4)). Da mesma forma, os arsênios As(3') e As(5'), vizinhos do íon magnético Fe (ver figura 23-(b1)), podem ser vistos através das imagens STM em todo intervalo de energia (ver figuras 28-(b1) até 28-(b4)), sendo o brilho mais proeminente em $-1,0\text{eV} < E_F$ e $E_F < +1,0\text{eV}$. Isto é explicado através da estrutura de banda com projeção

		$\mu_s(\mu_B)$							
	$M(\mu_B)$		$l=0$	$l=1$	$l=2$		$l=0$	$l=1$	$l=2$
Co (redução de 78,37%)	+0,789	As(5')	0,001	-0,003	0,001	In(6')	-0,005	-0,022	0,001
		As(5'')	0,001	-0,002	0,001	In [As(5')]	0,003	0,040	-0,002
						In [As(5'')]	0,003	0,039	-0,002
		Co	0,007	0,013	0,629				
Fe (redução de 46,27%)	+2,90	As(3')	0,008	0,042	0,001	In(4)	0,019	-0,013	0,001
		As(5')	0,007	0,028	0,000	In(4')	0,021	-0,015	0,001
						In[As(3')]	0,000	0,010	0,007
		Fe	0,034	0,038	2,149	In[As(5')]	0,001	0,018	0,010
Mn (redução de 46,33%)	+2,66	As(5')	-0,002	-0,012	0,002	In(6)	0,029	-0,016	0,007
		As(7)	0,002	-0,010	0,004	In(6')	0,012	-0,016	0,004
		As[Mn]	0,003	0,020	0,004	In[As(7)/As(7')]	-0,004	0,016	0,007
		Mn	0,024	0,027	2,682				

Tabela 9 – Magnetização (M) dos sistemas MT/InAs(001)- $\zeta(4 \times 2)$ e momento magnético de spin (μ_s) do MT e ânions vizinhos ao íon magnético. Nesta tabela não mostramos os valores dos outros dois sistemas pois os mesmos possuem M igual a zero. Os íons citados na tabela estão dispostos na figura 23.

dos orbitais p dos íons As(3') e As(5') (ver figuras 25-(b1) e 25-(b2)), que mostram grande contribuição de estados destes íons no intervalo de energia em questão. Enfim, no sistema Mn/InAs(001)- $\zeta(4 \times 2)$, o Mn adsorvido deforma a rede de tal forma que o arsênio As(5') (ver figura 23-(c1)) é o íon mais alto da rede, porém com diferença de altura pequena em relação aos outros ânions do topo da superfície. Por outro lado, este íon contribui com estados dentro do intervalo $-1,0\text{eV} < E_F < +1,0\text{eV}$, conforme mostra a estrutura de bandas na figura 26-(b1) e por isto pode ser visto em todas as imagens STM nas figuras 28-(b1) até 28-(b4).

1.4.4 Propriedades magnéticas de único MT em InAs(001)- $\zeta(4 \times 2)$

Na seção 1.4.3 foi inferido, através das propriedades eletrônicas, que os Co, Fe e Mn atuam como impurezas aceitadoras quando adsorvidas em InAs(001)- $\zeta(4 \times 2)$. Sendo assim, os valores do momento magnético orbital (μ_B) dos íons da rede e MT, bem como a magnetização total (M) da superfície na presença dos íons magnéticos, podem ter sido alterados. A tabela 9 mostra os valores da magnetização total dos sistemas MT/InAs(001)- $\zeta(4 \times 2)$ e μ_B dos MT e íons da rede vizinhos. **De fato, todos os sistemas apresentaram M diferente de zero e os MTs sofreram redução em seu momento magnético orbital, haja vista estes serem impurezas aceitadoras o que resultou no preenchimento parcial do orbital d (responsável por ocasionar o momento magnético do metal de transição).**

A superfície semicondutora possui magnetização total igual a $+0,78 \mu_B$, $+2,90 \mu_B$ e $+2,66 \mu_B$ nos sistemas Co/InAs(001)- $\zeta(4 \times 2)$, Fe/InAs(001)- $\zeta(4 \times 2)$ e Mn/InAs(001)- $\zeta(4 \times 2)$, respectivamente, conforme mostra a tabela 9. O momento magnético orbital dos íons magnéticos Co é reduzido de $+3,00 \mu_B$ para $+0,629 \mu_B$, o Fe de $+4,00 \mu_B$ para $+2,149 \mu_B$ e o Mn de $+5,00 \mu_B$ para $+2,682 \mu_B$. **Além do mais, a presença do íon**

magnético na superfície, gera pequenos valores de momento magnético orbital nos íons da rede (cátions e ânions) vizinhos ao MT, principalmente no orbital \mathbf{p} ($m_l = 1$), aquele que mais hibridiza com o orbital \mathbf{d} do Co, Fe e Mn. Por fim, foi verificado também os valores da energia de anisotropia magnética para os MTs Co, Fe e Mn depositados em InAs(001)- $\zeta(4 \times 2)$ são +0,3meV, 0,9meV e -2,6meV, respectivamente.

1.5 Aumento na concentração de MTs adsorvidos em superfície InAs(001)- $\beta 2(2 \times 4)$

1.5.1 Propriedades estruturais, eletrônicas e magnéticas de $MT_2/InAs(001)-\beta 2(2 \times 4)$

Neste capítulo serão apresentadas as mudanças nas propriedades estruturais, eletrônicas e magnéticas considerando o aumento na concentração de metais de transição de um MT por supercélula (seção 1.3) para dois MTs em InAs(001)- $\beta 2(2 \times 4)$ e InAs(001)- $\zeta(4 \times 2)$ ($MT_2/InAs(001)$). O processo de incorporação do segundo íon magnético foi feito utilizando os mesmos sítios de adsorção em $MT_1/InAs(001)-\beta 2(2 \times 4)$ na seção 1.3.1 (ver figura 13). As geometrias mais estáveis de Co, Fe e Mn em InAs(001)- $\beta 2(2 \times 4)$

$MT_2/InAs(001)-\beta 2(2 \times 4)$	$E_{adsorção}$ (eV)	$E_{Formação}$ (meV)	E_{AF-FM} (meV)	E_z-E_x (meV)
Co	-3,58	-68	38	-1,4
Fe	-2,47	-62	-5	-1,5
Mn	-1,63	-84	73	-0,7

Tabela 10 – Nesta tabela se encontram os valores de energia de adsorção ($E_{adsorção}$) e formação ($E_{formação}$) na segunda e terceira coluna, respectivamente. Na quarta e quinta coluna estão dispostos os valores de Energia de acoplamento (E_{AF-FM}) e energia de Anisotropia Magnética (MAE) $E_{(E_z-E_x)}$.

estão dispostas na figura 29-(a), 29-(b) e 29-(c), respectivamente. As energias de adsorção de $Co_2/InAs(001)-\beta 2(2 \times 4)$, $Fe_2/InAs(001)-\beta 2(2 \times 4)$ e $Mn_2/InAs(001)-\beta 2(2 \times 4)$ estão dispostas na tabela 10 e mostram que **Co₂ tem maior energia de adsorção quando comparado com Fe₂ e Mn₂ em InAs(001)- $\beta 2(2 \times 4)$** . O íon magnético Co₁ também mostrou-se mais estável quando incorporado em InAs(110) (ver tabela 2) e InAs(001) (ver tabela 5 e 8). **As energias de formação dos sistemas evidenciam que o aumento da concentração do MT sobre a superfície semicondutora é um processo exotérmico.**

Após o processo de otimização se verificou, através dos modelos estruturais convergidos, que os metais Co e Fe formam dímeros sobre a reconstrução $\beta 2(2 \times 4)$ de InAs(110), como pode ser observado nas figuras 29-(a) e 29-(b). Na presença do Mn esse comportamento não foi verificado, nesse caso a superfície é bastante deformada e uma trilha metálica deste metal de transição é formada na direção $[1\bar{1}0]$. Em $Co_2/InAs(001)-\beta 2(2 \times 4)$ os dímeros ocupam a posição mais alta da rede, exatamente no ponto médio entre os pares de ânions As como mostra a imagem do topo desta estrutura 29-(a1). A distância interatômica entre o dímero de Co é 2,12 Å. A distância entre o dímeros localizados em supercélulas diferentes é 6,67 Å na direção $[1\bar{1}0]$, enquanto na direção $[110]$ os dímeros se distam 17,59 Å. A distância interatômica entre os dímeros As₁-As₃ e As₂-As₄ aumenta de

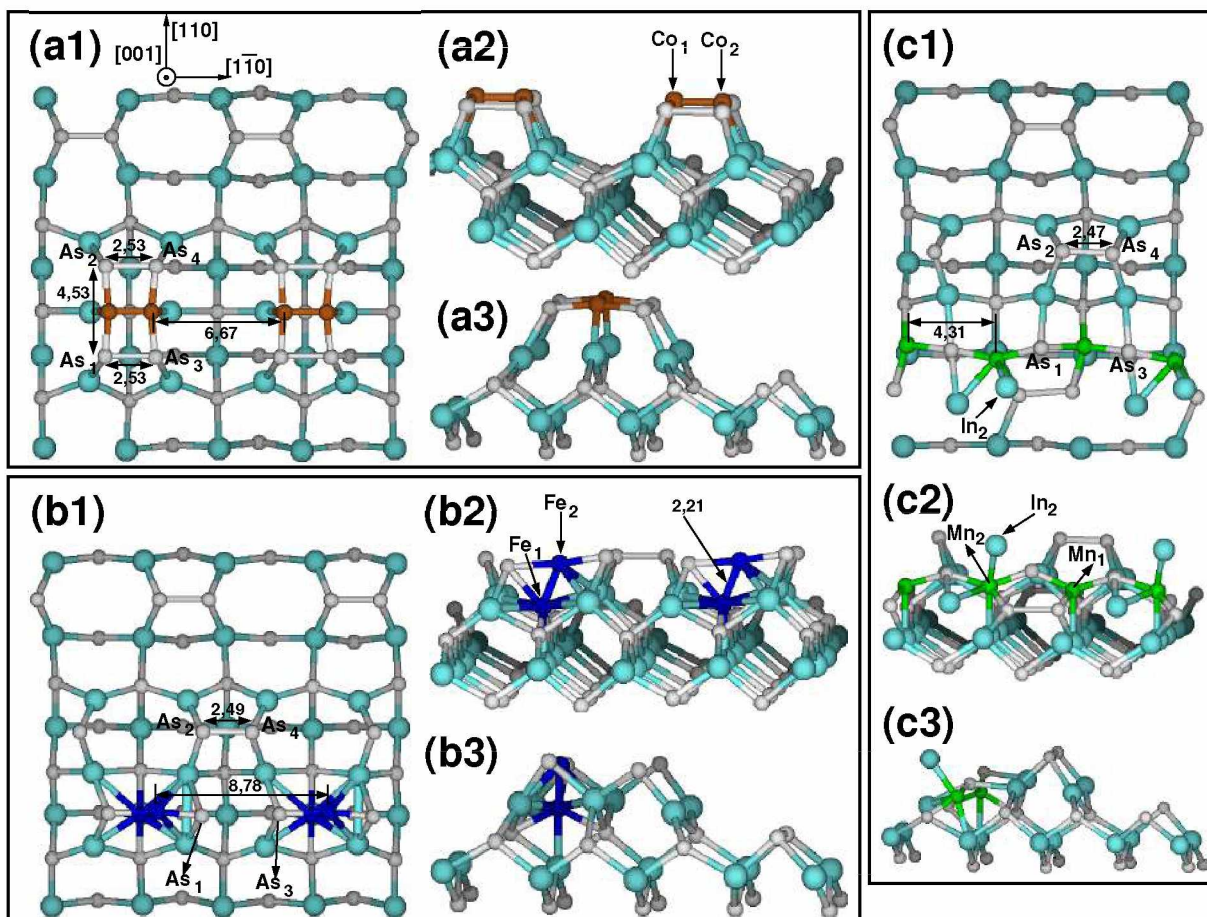


Figura 29 – Modelos estruturais dos metais de transição (a) Co, (b) Fe e (c) Mn adsorvidos em InAs(001)- $\beta 2(2 \times 4)$ resultando nas estruturas Co₂/InAs(001)- $\beta 2(2 \times 4)$, Fe₂/InAs(001)- $\beta 2(2 \times 4)$ e Mn₂/InAs(001)- $\beta 2(2 \times 4)$, respectivamente.

2,50 Å para 2,53 Å na presença do dímero de Co. Da mesma forma as distâncias entre os ânions As₁-As₂ e As₃-As₄ aumentam de 4,18 Å para 4,53 Å. O dímero formado pelos átomos de Fe em Fe₂/InAs(001)- $\beta 2(2 \times 4)$, com distância interatômica de 2,22 Å, não se estabilizou conforme o dímero de Co, como pode ser observado na figura 29-(b). Os dímeros localizados nas supercélulas vizinhas estão distantes-se de 8,78 Å na direção [110] e 17,59 Å na direção [110]. Neste caso, os dímeros formados por átomos As, localizados no topo da superfície, são drasticamente deslocados de suas posições iniciais, de tal forma que a distância interatômica entre os dímeros As₂-As₄ diminui cerca de 0,02 Å e ligação química entre o par As₁-As₃ é quebrada. O aumento da concentração de Mn também resultou na deformação da superfície InAs(001)- $\beta 2(2 \times 4)$, maior quando comparada com os outros dois íons magnéticos. É importante notar que não houve a formação de dímeros de Mn e, que neste caso, ocorreu a formação de uma linha metálica na direção [110], na qual os íons magnéticos estão separados por uma distância de 4,31 Å. A reconstrução InAs(001)- $\beta 2(2 \times 4)$ possui dois dímeros formados por átomos As localizados no topo. Destes dois dímeros, um foi desfeito após a deformação da superfície, o outro, formado

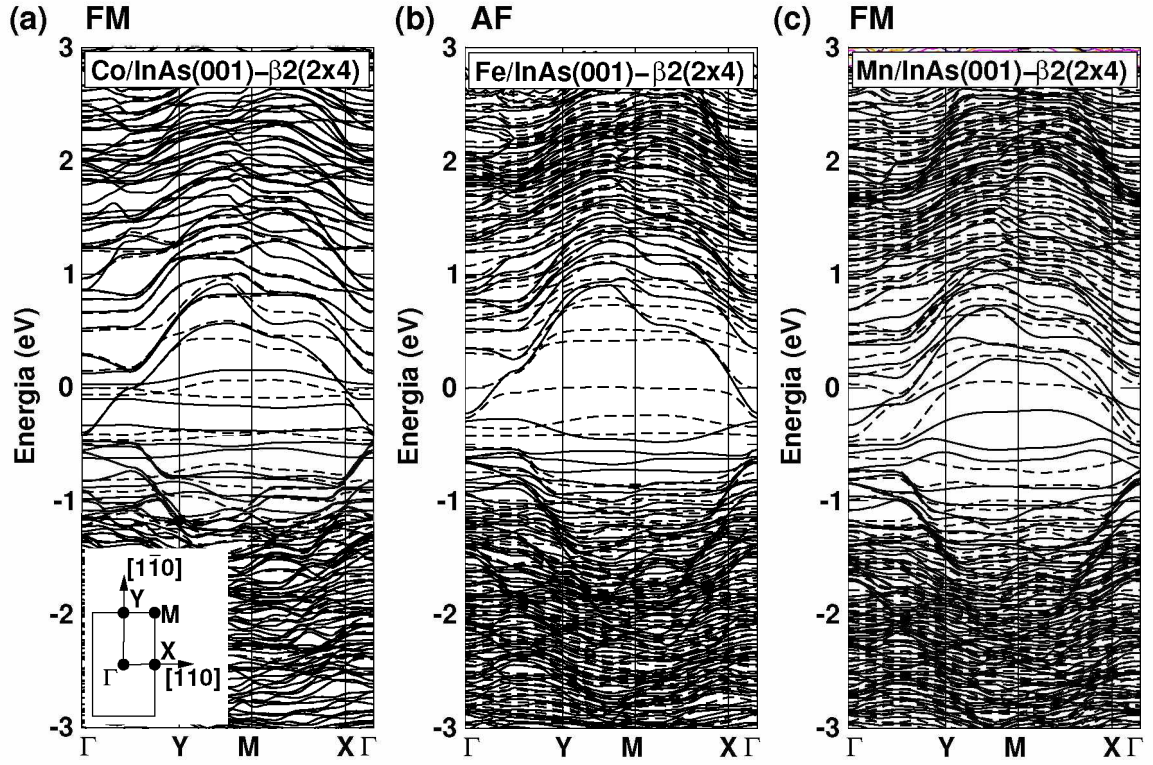


Figura 30 – Estrutura de bandas para os sistemas (a) $\text{Co}_2/\text{InAs}(001)-\beta 2(2 \times 4)$, (b) $\text{Fe}_2/\text{InAs}(001)-\beta 2(2 \times 4)$ e (c) $\text{Mn}_2/\text{InAs}(001)-\beta 2(2 \times 4)$. Linhas cheias (pontilhadas) representam bandas de *spin* – *up* (*spin* – *down*)

pelo par $\text{As}_2\text{-As}_4$ tem um decréscimo de distância de ligação de 0,02 Å quando comparada com a superfície pura. O cátion In_2 (ver figura 14-(a)) é substituído pelo Mn, o qual se torna um íon adsorvido na superfície.

Devido à presença dos metais de transição estados metálicos são inseridos na região do gap da superfície $\text{InAs}(001)-\beta 2(2 \times 4)$, como mostra as estruturas de bandas dos sistemas da $\text{Co}_2/\text{InAs}(001)-\beta 2(2 \times 4)$ (figura 30-(a)), $\text{Fe}_2/\text{InAs}(001)-\beta 2(2 \times 4)$ (figura 30-(b)) e $\text{Mn}_2/\text{InAs}(001)-\beta 2(2 \times 4)$ (figura 30-(c)). No entanto os estados presentes na região do gap apresentam pouca dispersão em todo o caminho da 1ª ZB, ou seja, os íons magnéticos inserem estados eletrônicos bem localizados. Essa observação pode ser verificada através da PDOS e DOS (figuras 31, 32 e 33) dos MTs e os íons da superfície que interagem diretamente com os íons magnéticos: (i) verifica-se maior contribuição dos estados eletrônicos do MTs (quando comparado com a DOS) no intervalo de energia $-1\text{meV} < E_F < 1\text{meV}$ e (ii) os picos referentes aos MTs são pouco dispersivos, por exemplo, na PDOS dos orbitais d do dímero formado pelos dois íons magnéticos Co no sistema $\text{Co}_2/\text{InAs}(001)-\beta 2(2 \times 4)$ apresenta picos (na projeção de *spin* – *up* e *spin* – *down*) expressivos na região do nível de Fermi e aproximadamente em -500meV (como mostra as setas na figura 31-(a)). Em $\text{Fe}_2/\text{InAs}(001)-\beta 2(2 \times 4)$ (figura 32-(a)) se observa picos referentes à estados eletrônicos do orbital d desocupados de *spin* – *down* do Fe em $+500\text{meV}$ e $+950\text{meV}$ e, por fim, verifica-se

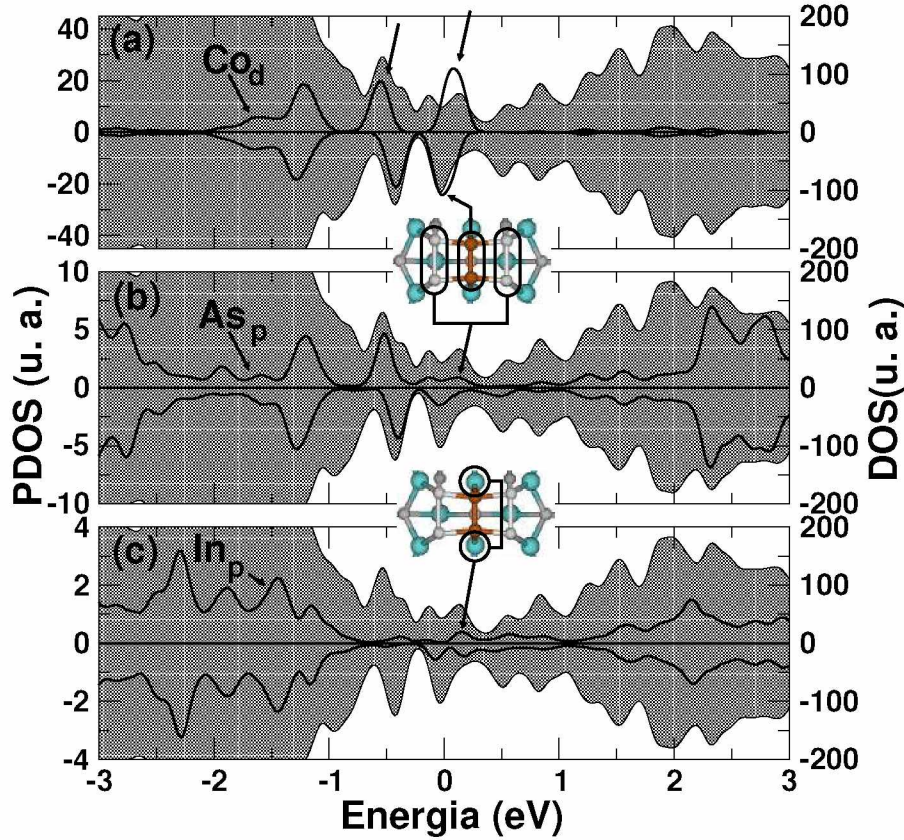


Figura 31 – (a) PDOS dos orbitais d do dímero de Co e orbitais p dos (b) arsênios e (c) índios da rede que interagem diretamente com os MT. A parte positiva (negativa) da PDOS indica estados eletrônicos de *spin* – *up* (*spin* – *down*). A área hachurada indica a DOS do sistema $\text{Co}_2/\text{InAs}(001)\text{-}\beta 2(2 \times 4)$.

estados do orbital d de *spin* – *up* e *spin* – *down* em -500meV e +500meV, respectivamente, devido a formação da linha de Mn sobre $\text{InAs}(001)\text{-}\beta 2(2 \times 4)$. A densidade dos estados eletrônicos dos íons da rede tem menor contribuição no intervalo de energia $-1\text{meV} < E_F < 1\text{meV}$. Analisando a PDOS dos Co (figura 31-(a)) e As (figura 31-(b)) vizinhos a esse MT, verifica-se a hibridização de orbitais d do íon magnético com orbitais p dos ânions vizinhos através do pico localizado em -500meV, enquanto não se observa uma mistura substancial de orbitais p do In. Pode-se concluir que a interação entre os ânions da rede e Co é atrativa e repulsiva para os cátions. Este comportamento de hibridização é mais proeminente no sistema $\text{Co}_2/\text{InAs}(001)\text{-}\beta 2(2 \times 4)$ quando comparado com os outros sistemas. Em $\text{Fe}_2/\text{InAs}(001)\text{-}\beta 2(2 \times 4)$ se nota que os estados em torno de -500meV é resultado da hibridização entre os orbitais d e p (figuras 32-(a), 32-(b) e 32-(c)) do dímero de Fe e íons da rede (inclusive o átomo In), respectivamente. O mesmo comportamento é verificado para a trilha de Mn. A PDOS infere que houve hibridização dos orbitais d e p dos átomos Mn com arsênios vizinhos em aproximadamente -500meV.

Através de análise de carga de Bader, foi verificado a redução da quantidade de carga eletrônica na superfície, ou seja, **mesmo com aumento da concentração de um MT**

para dois MTs os íons magnéticos tem caráter aceitador quando depositados em $\text{InAs}(001)-\beta 2(2 \times 4)$. A presença do dímero de Co retirou $1,18e/MT$ (total de $2,36e$) da rede semicondutora. Neste caso os átomos As_1 , As_2 , As_3 e As_4 foram os principais doadores e sofreram uma redução de aproximadamente $-0,59e$ cada um. Em $\text{Co}_{1/2}ML$ verificamos que o único Co também atuou como um íon aceitador, retirando da superfície $1,29e$ (ver tabela 6). Para verificar a variação de carga em $\text{Fe}_2/\text{InAs}(001)-\beta 2(2 \times 4)$ é necessário analisar os íons magnéticos de forma separada, nomeando-os de Fe_1 e Fe_2 (figura 29-(b2)). O íon Fe_1 , sete vezes coordenado: três ligações com As, três ligações com

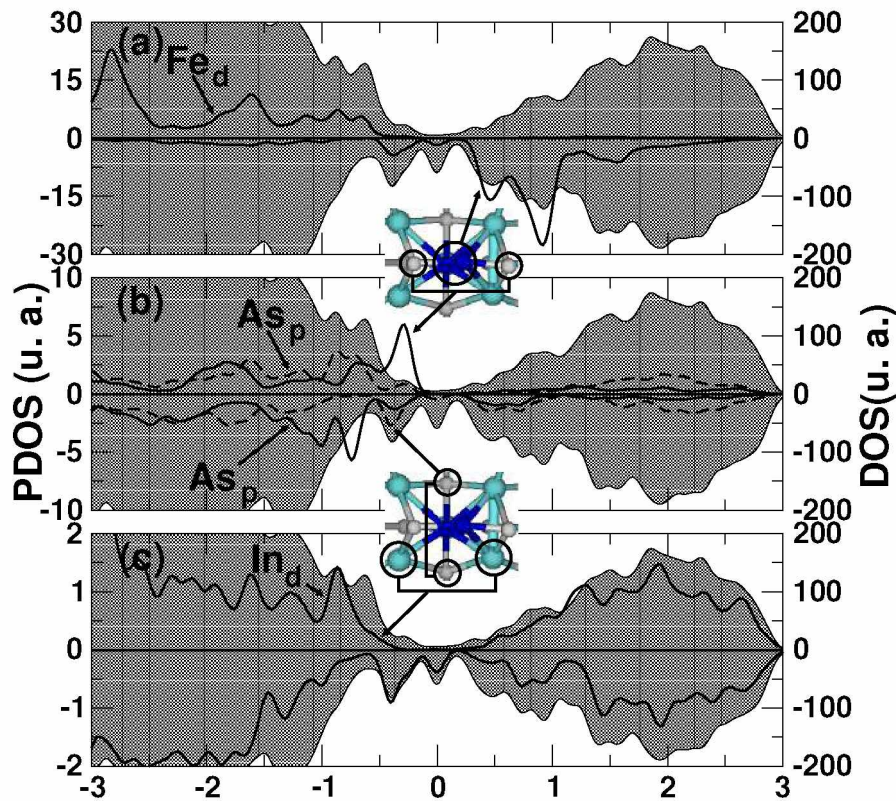


Figura 32 – (a) PDOS dos orbitais d do dímero de Fe e orbitais p dos (b) arsênios e (c) índios da rede que interagem diretamente com os MT. A parte positiva (negativa) da PDOS indica estados eletrônicos de *spin* – *up* (*spin* – *down*). A área hachurada indica a DOS do sistema $\text{Fe}_2/\text{InAs}(001)-\beta 2(2 \times 4)$.

In e uma ligação com Fe_2 , aumentou sua carga de $+0,32e$, enquanto o Fe_2 , cinco vezes coordenado: duas ligações com As, duas ligações com In e uma ligação com Fe_1 , sofre um decréscimo em sua carga de $0,11e$. Devido a deformação da superfície na região onde os íons magnéticos estão depositados, os íons da rede vizinhos do dímero $\text{Fe}_1\text{-Fe}_2$ sofrem modificações em sua carga eletrônica, que não necessariamente foram compartilhadas com os metais de transição. Comportamento parecido pode ser verificado no sistema $\text{Mn}_2/\text{InAs}(001)-\beta 2(2 \times 4)$. O Mn_1 , quatro vezes coordenado com As e uma vez com In, sofreu uma redução de carga de $-0,53e$, enquanto no Mn_2 , que substituiu a posição do In_2 , sofreu um aumento de $+0,73e$ (ver figura 29-(c2)). Os íons da rede, vizinhos aos íons

magnéticos devido a deformação sofrida na superfície têm suas cargas eletrônicas alteradas.

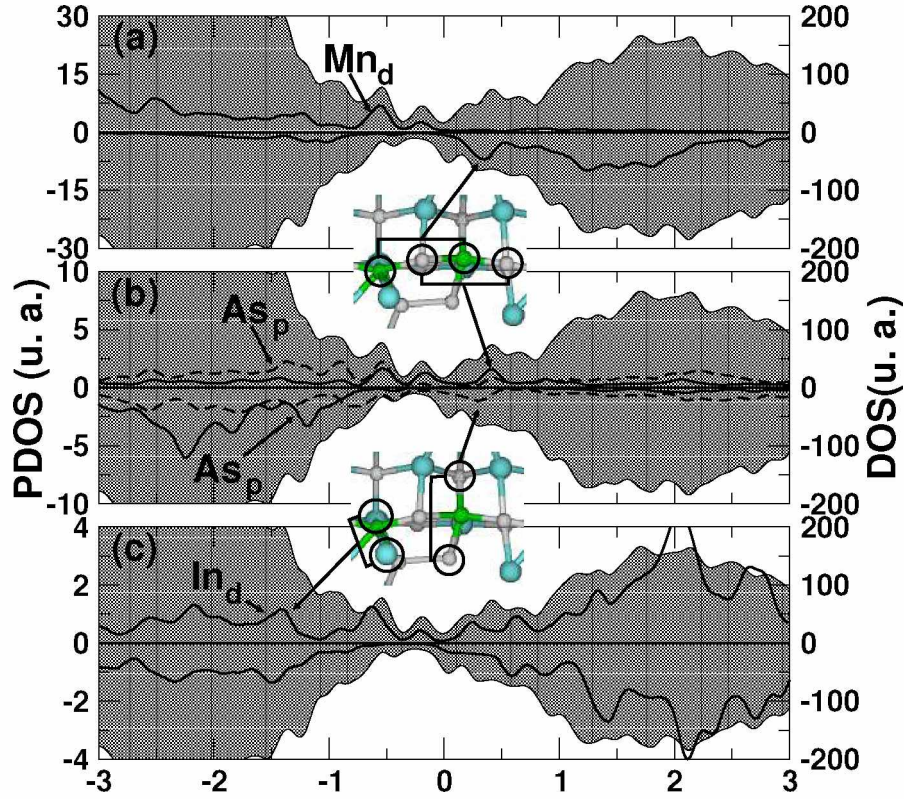


Figura 33 – (a) PDOS dos orbitais d da trilha de Mn e orbitais p dos (b) arsênios e (c) índios da rede que interagem diretamente com os MT. A parte positiva (negativa) da PDOS indica estados eletrônicos de *spin – up* (*spin – down*). A área hachurada indica a DOS do sistema $\text{Mn}_2/\text{InAs}(001)\text{-}\beta 2(2 \times 4)$.

Comparando as energias das configurações antiferromagnética e ferromagnética de $\text{MT}_2/\text{InAs}(001)\text{-}\beta 2(2 \times 4)$ foi determinada a energia de acoplamento magnético destas estruturas, de tal forma que $\text{Co}_2/\text{InAs}(001)\text{-}\beta 2(2 \times 4)$ e $\text{Mn}_2/\text{InAs}(001)\text{-}\beta 2(2 \times 4)$ apresentaram acoplamento ferromagnético com energias 38meV e 73meV, respectivamente. O sistema $\text{Fe}_2/\text{InAs}(001)\text{-}\beta 2(2 \times 4)$ apresentou acoplamento ligeiramente antiferromagnético, com energia -5meV (ver tabela 10)⁹. Os resultados mostraram que a presença dos MTs provocou magnetização diferente de zero na superfície $\text{InAs}(001)\text{-}\beta 2(2 \times 4)$. Em $\text{Co}_2/\text{InAs}(001)\text{-}\beta 2(2 \times 4)$ o Co_1 e Co_2 apresentaram momentos magnéticos de $0,36\mu_B$ e $0,45\mu_B$, respectivamente. Os quatro ânions As, vizinhos ao dímero de Co, têm juntos momento magnético $-0,15\mu_B$, o que resultou em uma magnetização de $0,33\mu_B/\text{Co}$. Em $\text{Fe}_2/\text{InAs}(001)\text{-}\beta 2(2 \times 4)$ o íons Fe_1 e Fe_2 mostraram momentos magnéticos de $2,57\mu_B$ e $2,88\mu_B$ e os arsênios vizinhos $0,44\mu_B$, o que resultou em uma magnetização de $2,93\mu_B/\text{Fe}$.

⁹ Neste trabalho consideramos apenas o caso em que os momentos magnéticos de spin das duas impurezas são colineares. A energia de acoplamento é calculada através da diferença entre as energias da supercélula quando os spins das impureza são dispostos paralelos e antiparalelos.

Por fim, verificou-se que a magnetização da superfície InAs(001)- $\beta 2(2 \times 4)$ é $3,49\mu_B/\text{Mn}$. Neste caso os dois íons Mn_1 e Mn_2 apresentaram, respectivamente, momentos orbitais $3,38\mu_B$ e $3,30\mu_B$, enquanto os íons vizinhos aos íons magnéticos apresentaram juntos momento magnético de $-0,30\mu_B$. Sendo assim, a incorporação de MTs em InAs(001)- $\beta 2(2 \times 4)$ causa uma magnetização na rede (que é originalmente não magnética). Os momentos magnéticos orbitais dos íons magnéticos sofrem redução devido ao fato de atuarem como aceitadores de elétrons da rede e a hibridização do orbital d com orbitais p dos íons da rede.

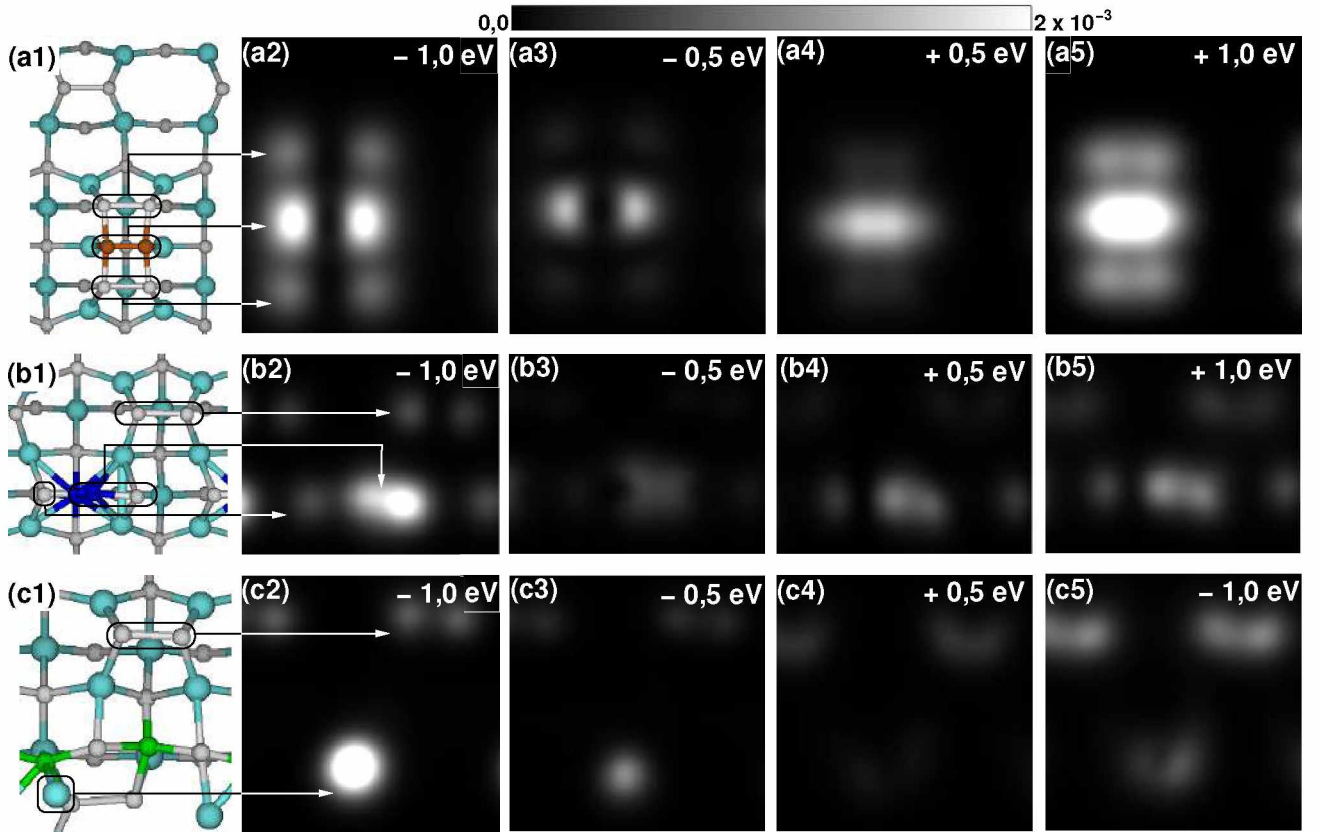


Figura 34 – Estruturas e imagens STM dos sistemas (a) $\text{Co}_2/\text{InAs}(001)\text{-}\beta 2(2 \times 4)$, (b) $\text{Fe}_2/\text{InAs}(001)\text{-}\beta 2(2 \times 4)$ e (c) $\text{Mn}_2/\text{InAs}(001)\text{-}\beta 2(2 \times 4)$. As imagens foram obtidas no intervalo de energia $-1\text{eV} < E_F < +1\text{eV}$. As densidades eletrônicas estão em unidades de e/bohr^3 .

Outra propriedade física bastante relevante a ser investigada é a Energia de Anisotropia Magnética, MAE (do inglês *Magnetic anisotropy energy*). O MAE consiste da diferença entre as energias totais das direções de magnetização fácil e difícil, induzidas por um acoplamento spin-órbita. Em 2007, Donald e colaboradores ([STRANDBERG; CANALI; MACDONALD, 2007](#)) verificaram experimentalmente que o MAE em Co_2 é $\sim 7,00\text{meV}/\text{átomo}$, com eixo preferencial de magnetização paralelo ao eixo do dímero, utilizando mesma base teórica utilizada nesta tese. Piort e colaboradores ([SKI; HAFNER, 2009](#)) realizaram um estudo teórico do MAE para os dímeros Co_2 e Fe_2 , utilizando a mesma

base teórica adota nesta tese, encontrando energias de $\Delta E_{(E_z-E_x)}=-0,15\text{meV}/\text{átomo}$ e $\Delta E_{(E_z-E_x)}=-3,55\text{meV}/\text{átomo}$, respectivamente, inferindo que eixo preferencial (mais estável) é paralelo ao eixo do dímero. Lazarovits e colaboradores (LAZAROVITS; SZUNYOGH; WEINBERGER, 2003), através de cálculos de *primeiros princípios*, investigaram os valores de MAE para átomos de Co_n ($1 \leq n \leq 10$) depositados ao longo da direção [110] no topo da superfície não magnética Pt(111) e encontraram uma $\Delta E_{(E_z-E_x)}=-1,25\text{meV}/\text{átomo}$ para $\text{Co}_2/\text{Pt}(111)$, ou seja, a magnetização de Co_2 tem o eixo preferencial paralelo ao eixo do dímero mesmo quando depositado em uma superfície não magnética. Bozkurt e colaboradores (BOZKURT et al., 2013) estudaram (utilizando *tight-binding Hamiltonian*) o MAE para Mn/GaAs(110) e mostram que, na ausência de um campo magnético externo, a barreira de energia entre a magnetização no eixo fácil e difícil era de $\Delta E_{(E_z-E_x)}=-1,00\text{meV}/\text{átomo}$. Eles também mostraram que a mudança da magnetização no plano da superfície GaAs(110) não deve causar mudanças na energia de anisotropia magnética. Neste trabalho foi investigado os valores de MAE para MTs em InAs(001)- $\beta 2(2 \times 4)$. A última coluna da tabela 10 mostra os valores de MAE para os dímeros Co_2 , Fe_2 e a trilha de Mn na rede semicondutora e se verifica que o eixo de preferencial de magnetização é paralelo ao eixo dos dímeros (eixo-x ou direção $[1\bar{1}0]$) em todos os casos. As variação de energia para promover a mudança do eixo difícil (eixo-z) e fácil (eixo-x) é $\Delta E_{(E_z-E_x)}=-1,40\text{meV}/\text{átomo}$, $\Delta E_{(E_z-E_x)}=-1,50\text{meV}/\text{átomo}$ e $\Delta E_{(E_z-E_x)}=-0,7\text{meV}/\text{átomo}$ para Co_2 , Fe_2 e a trilha de Mn, respectivamente. Esses valores estão na mesma ordem dos valores encontrados nas referência já dissertadas neste parágrafo.

Imagens STM do sistema MT/InAs(001)- $\beta 2(2 \times 4)$ foram produzidas, baseadas na aproximação Tersoff Hamann, e podem ser vistas na imagem 34. Nas figuras 34-(a2) até 34-(a25) estão dispostas as imagens STM de $\text{Co}_2/\text{InAs}(001)-\beta 2(2 \times 4)$ para o intervalo de energia de $-1\text{eV} < E_F < 1\text{eV}$. Os pontos mais brilhantes nestas imagens correspondem ao dímero de Co e os quatro pontos menos brilhantes são os dímeros formados por arsênios da superfície (as setas que saem da figura 34-(a1) mostram os átomos que ocasionam os pontos brilhantes nas imagens STM). Apesar da alta densidade de estados metálicos no intervalo de energia utilizado para obter as imagens STM a explicação para o brilho do dímero de Co ser maior, quando comparado ao outros íons, é o fato de ocupar o ponto mais alto da rede. O ponto mais brilhante na imagem STM obtida no intervalo $-1\text{eV} < E_F < 0$ em $\text{Fe}_2/\text{InAs}(001)-\beta 2(2 \times 4)$ (ver figura 34-(b2)) corresponde a estados do átomo arsênio e, logo a esquerda com brilho menos intenso, aproximadamente $0,30\text{\AA}$ abaixo desse ânion encontra-se o átomo de Fe (Fe_2 do dímero, conforme mostra a figura 29-(b2)). Os outros pontos que aparecem com brilho suave correspondem aos ânions As da superfície, conforme mostram as setas que a figura 34-(b1)). No sistema em $\text{Mn}_2/\text{InAs}(001)-\beta 2(2 \times 4)$ um manganês substitui um In da rede, o qual fica adsorvido na rede (indicado como In_2 na figura 29-(c2)) e aparece como o ponto mais brilhante na imagem STM em todo intervalo de energia (ver figura 34-(c)). O manganês no sistema $\text{Mn}_{In}/\text{InAs}(110)$ também substitui

um In da rede, que adsorvido nessa superfície, apresenta-se como o ponto mais brilhante nas imagens STM, conforme mostra a figura 12-(a).

1.6 Aumento na concentração de MT adsorvido em superfície InAs(001)- $\zeta(4 \times 2)$

1.6.1 Propriedades estruturais, eletrônicas e magnéticas de $MT_2/\text{InAs}(001)-\zeta(4 \times 2)$

No que diz respeito ao aumento da concentração de metais, neste capítulo serão apresentadas as propriedades estruturais, eletrônicas e magnéticas de Co, Fe e Mn depositados na reconstrução InAs(001)- $\zeta(4 \times 2)$, ou seja, a supercélula contém dois íons magnéticos. Os íons magnéticos foram despositados nos possíveis sítios de adsorção mostrados na figura 22-(a) com o objetivo de estabelecer a estrutura mais provável da interação dos MTs com a rede semicondutora. As figuras 35-(a), 35-(b) e 35-(c) mostram os modelos estruturais dos sistemas $\text{Co}_2/\text{InAs}(001)-\zeta(4 \times 2)$, $\text{Fe}_2/\text{InAs}(001)-\zeta(4 \times 2)$ e $\text{Mn}_2/\text{InAs}(001)-\zeta(4 \times 2)$, respectivamente, após o processo de otimização das coordenadas dos íons magnéticos e íons da rede. No que diz respeito a energia de formação de adsorção, foi verificado que $\text{Fe}_2/\text{InAs}(001)-\zeta(4 \times 2)$ é o sistema onde os MTs reagem mais fortemente com o rede semicondutora, com energia de adsorção de -4,79eV, seguido pelo sistemas $\text{Co}_2/\text{InAs}(001)-\zeta(4 \times 2)$ e $\text{Mn}_2/\text{InAs}(001)-\zeta(4 \times 2)$, respectivamente, conforme mostra a tabela 11.

$MT_2/\text{InAs}(001)-\zeta(4 \times 2)$	$E_{\text{adsorção}}$ (eV)	$E_{\text{Formação}}$ (meV)	E_{AF-FM} (mev)	E_z-E_x (meV)
Co	-4,31	-94	0	-
Fe	-4,79	-146	79	-0,4
Mn	-3,29	-145	-201	0,3

Tabela 11 – Nesta tabela estão dispostos os valores de energia de adsorção ($E_{\text{adsorção}}$) e formação ($E_{\text{formação}}$) na segunda e terceira coluna, respectivamente. Na quarta e quinta coluna estão dispostos os valores de Energia de acoplamento (E_{AF-FM}) e energia de Anisotropia Magnética (MAE) $E_{(E_z-E_x)}$.

As figuras 35-(a), 35-(b) e 35-(c) apresentam os modelos estruturais de Co, Fe e Mn depositados em InAs(001)- $\zeta(4 \times 2)$. Através da comparação da estrutura da rede semicondutora na presença e na ausência (ver figura 22-(a)) dos íons magnéticos, foi possível observar que houve grande deformação da camada mais alta da superfície e as posições finais dos metais de transição foram diferentes em cada sistema. Algumas partes da superfícies não deformadas apresentaram pequenas variações nas distâncias interatômicas (estes valores estão dispostos nas figuras 35-(a), 35-(b) e 35-(c) e podem ser comparados com os valores na figura 22-(a)). Em $\text{Co}_2/\text{InAs}(001)-\zeta(4 \times 2)$, a deformação da superfície

na presença do Co resultou na formação de uma linha metálica de íons magnéticos na direção $[110]$ intercalados por ânions da rede (ver figura 35-(a1)). A distância interatômica

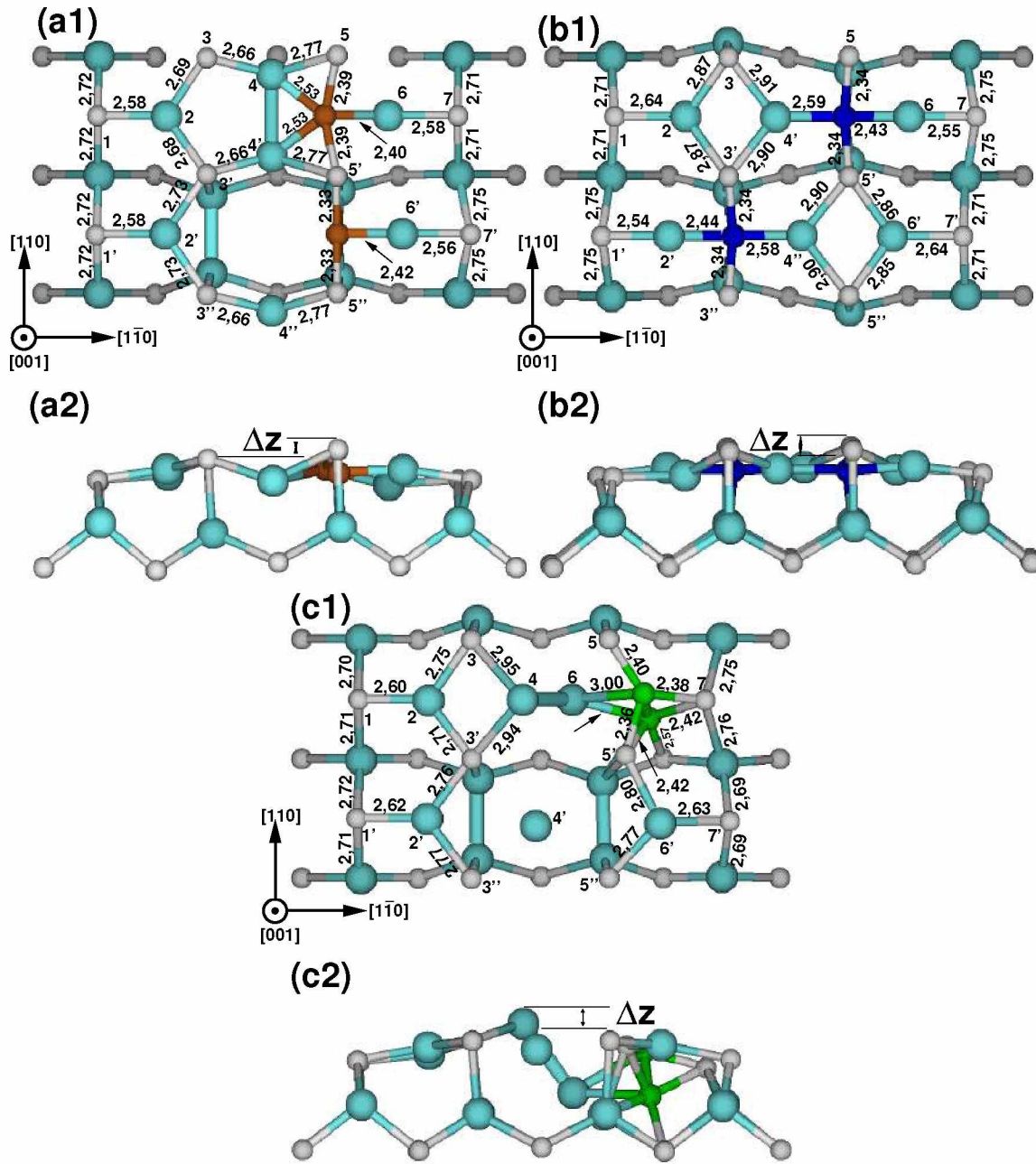


Figura 35 – As figuras acima mostram os modelos estruturais dos metais de transição depositados em InAs(001)- $\zeta(4 \times 2)$. Em (a1)-(a2), (b1)-(b2) e (c1)-(c2) apresentam as vista de topo e de frente dos sistemas $\text{Co}_2/\text{InAs}(001)\text{-}\zeta(4 \times 2)$ $\text{Fe}_2/\text{InAs}(001)\text{-}\zeta(4 \times 2)$ e $\text{Mn}_2/\text{InAs}(001)\text{-}\zeta(4 \times 2)$, respectivamente.

entre um arsênio e um colbato na direção da linha é $2,33\text{\AA}$ - $2,39\text{\AA}$. Os arsênios As_5 , As_5' e As_5'' sofrem um aumento em sua altura (na direção $[001]$) de $\Delta z = 0,10\text{\AA}$ (ver figura 35-(a2)) quando comparado com a superfície na ausência dos íons magnéticos e em relação à altura dos As_3 , As_3' e As_3'' . Por outro lado, em $\text{Fe}_2/\text{InAs}(001)\text{-}\zeta(4 \times 2)$ a deformação na superfície InAs(001)- $\zeta(4 \times 2)$ na presença dois átomos Fe adsorvidos é mais expressiva

que à deformação com a presença do Co e as alterações nos comprimentos de ligações entre os íons da rede podem ser vistas na imagem do topo da superfície na figura 35-(b1)). Os íons $\text{As}_{3'}$, $\text{As}_{3''}$, $\text{As}_{5'}$ e $\text{As}_{5''}$ se posicionam cerca de $\Delta z = 0,12\text{\AA}$ acima do restante dos íons da rede após a incorporação dos MTs (ver figura 35-(b2)). Por fim, ao estudar as propriedades estruturais de $\text{Mn}_2/\text{InAs}(001)\text{-}\zeta(4 \times 2)$, foi verificado que na configurações mais estável de Mn em $\text{InAs}(001)\text{-}\zeta(4 \times 2)$ ocorreu um processo de dimerização dos MTs na rede, conforme mostra a figura 35-(c1). O dímero está localizado na mesma região verificada no processo de adsorção de um único Mn, como pode ser visto na figura 23-(c1) e 23-(c2) seção 1.4.2. O $\text{In}_{4'}$ (ver 35-(c)) está adsorvido na superfície $\text{InAs}(001)\text{-}\zeta(4 \times 2)$

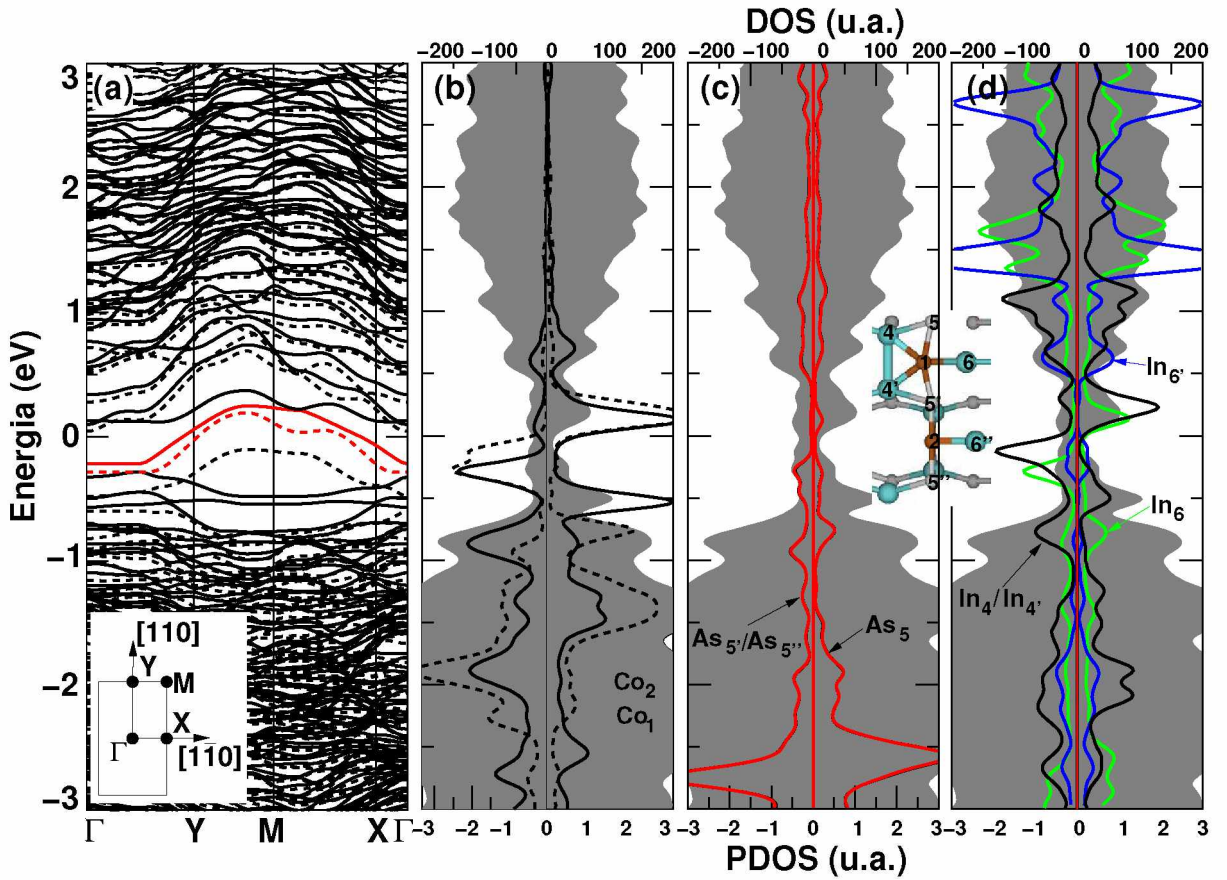


Figura 36 – (a) Estrutura de bandas do sistema $\text{Co}_2/\text{InAs}(001)\text{-}\zeta(4 \times 2)$. As linhas cheias (pontilhadas) representam a dispersão dos estados de *spin* – *up* (*spin* – *down*). (b) Densidade projetada de estados do orbital d do Fe_1 (linha cheia) e Fe_2 (linha pontilhada). (c) Densidade projetada de estados do orbital p dos arsênios As_5 , $\text{As}_{5'}$ e $\text{As}_{5''}$. (d) Densidade projetada de estados do orbital p dos $\text{In}_4, \text{In}_{4'}$, In_6 e $\text{In}_{6'}$. A área hachurada de (b) até (c) indica a densidade de estados dos orbitais de todos os íons da rede. A figura contém a parte do modelo estrutural do sistema $\text{Co}_2/\text{InAs}(001)\text{-}\zeta(4 \times 2)$ nomeando os íons investigados nesta DOS/PDOS.

devido à deformação causada na rede semicondutora com a presença do dímero de átomos de manganês. Por fim, o $\text{In}_{4'}$ é o íon mais alto da rede e possui um $\Delta z = 0,63\text{\AA}$ acima dos

átomos As_5 e $\text{As}_{5''}$.

Baseados na estrutura de bandas, DOS e PDOS do sistema $\text{Co}_2/\text{InAs}(001)\text{-}\zeta(4 \times 2)$, foi verificado que os cátions da rede interagem mais fortemente com os MTs quando comparados com os ânions. A estrutura de bandas na figura 36-(a) mostra que a rede semicondutora com dois átomos de cobalto possui dois estados (indicados através das linhas vermelhas), um de *spin* – *up* e outro de *spin* – *down*, parcialmente ocupados ao longo dos vetores de onda paralelos ao caminho **Y-M** (direção da linha formada pelos MTs), **Y-M** (direção da perpendicular a linha formada pelos MTs) e **M-X**. Tais estados estão localizados em aproximadamente -230meV e são formados principalmente por estados hibridizados dos orbitais d e p do Co_1 com In_4 e $\text{In}_{4'}$ e Co_2 com o $\text{In}_{6'}$, respectivamente, conforme mostra a PDOS destes íons nas figuras 36-(b) e 36-(d). Por outro lado, os arsênios

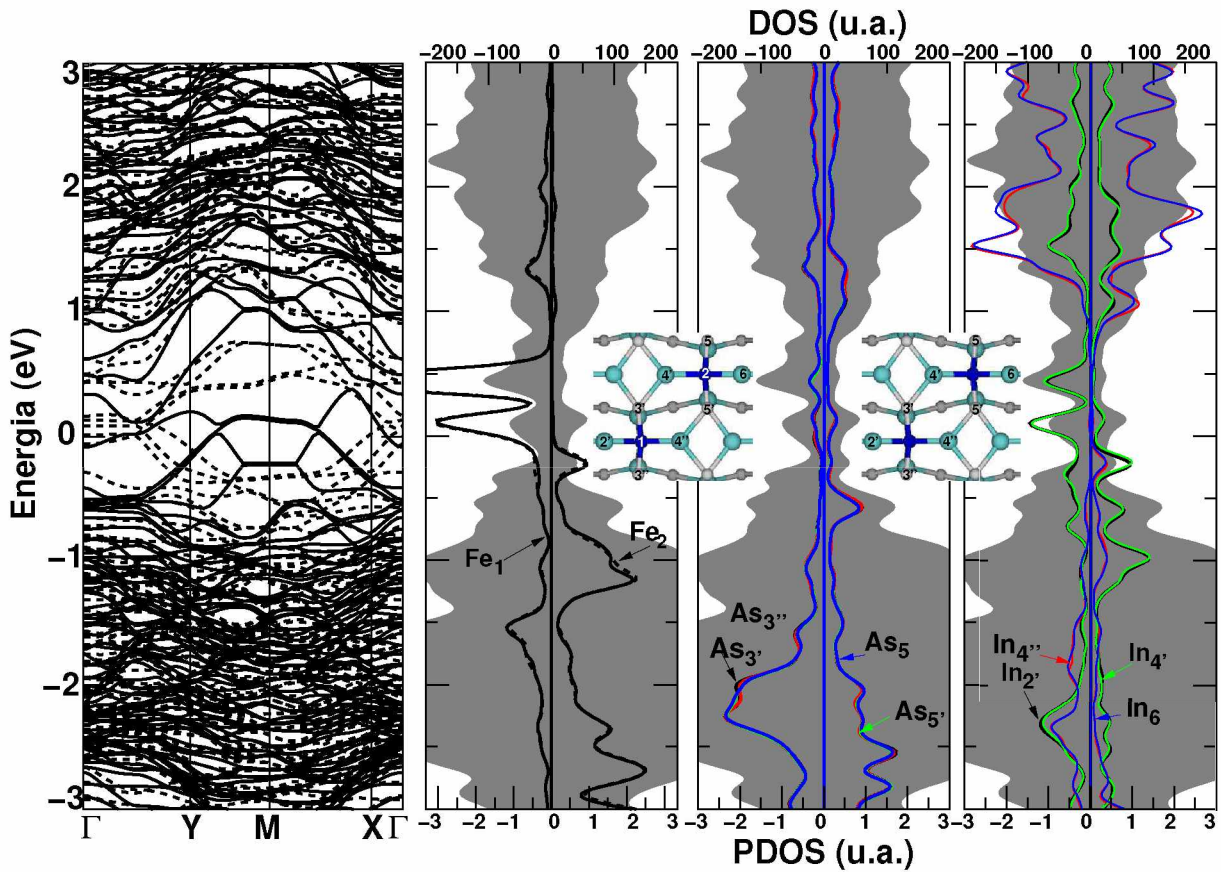


Figura 37 – (a) Estrutura de bandas do sistema $\text{Fe}_2/\text{InAs}(001)\text{-}\zeta(4 \times 2)$. As linhas cheias (pontilhadas) representam a dispersão dos estados de *spin* – *up* (*spin* – *down*). (b) Densidade projetada de estados do orbital d do Fe_1 (linha cheia) e Fe_2 (linha pontilhada). (c) Densidade projetada de estados do orbital p dos arsênios $\text{As}_{3'}$, $\text{As}_{3''}$, As_5 e $\text{As}_{5''}$. (d) Densidade projetada de estados do orbital p dos $\text{In}_{2'}$, $\text{In}_{4'}$, $\text{In}_{4''}$ e In_6 . A área hachurada de (b) até (c) indica a densidade de estados dos orbitais de todos os íons da rede. A figura contém a parte do modelo estrutural do sistema $\text{Fe}_2/\text{InAs}(001)\text{-}\zeta(4 \times 2)$ nomeando os íons investigados nesta DOS/PDOS.

As_5 (ou As_5'') e As_5' , que intercalam os MTs na direção $[110]$, interagem fracamente com os metais nesse intervalo de energia conforme mostra a figura 36-(c). De forma semelhante, a estrutura de bandas (ver figura 37-(a)) e DOS (parte rachurada das figura 37-(b) até 37-(d)) do sistema $\text{Fe}_2/\text{InAs}(001)\text{-}\zeta(4 \times 2)$ mostra a presença de níveis eletrônicos cruzando o nível de Fermi. Estes níveis são originados da hibridização do orbital d do Fe_1 e orbital p do $\text{In}_{2'}$, bem como da mistura do orbital d do Fe_2 e orbital p do $\text{In}_{4'}$, conforme mostra a PDOS destes íons nas figuras 36-(b) e 36-(d). Ainda neste sistema, é importante ressaltar a presença de dois picos na PDOS: (i) o primeiro localizado em -221meV , referente à estados ocupados, e (ii) outro em 83meV , referentes à estados desocupados, e ambos referentes a estados hibridizados do orbital d do Fe_1 e orbital p do $\text{In}_{2'}$ e $\text{In}_{4''}$, além da hibridização do orbital d do Fe_2 e orbital p do $\text{In}_{4'}$ e In_6 . De forma similar ao sistema $\text{Fe}_2/\text{InAs}(001)\text{-}\zeta(4 \times 2)$,

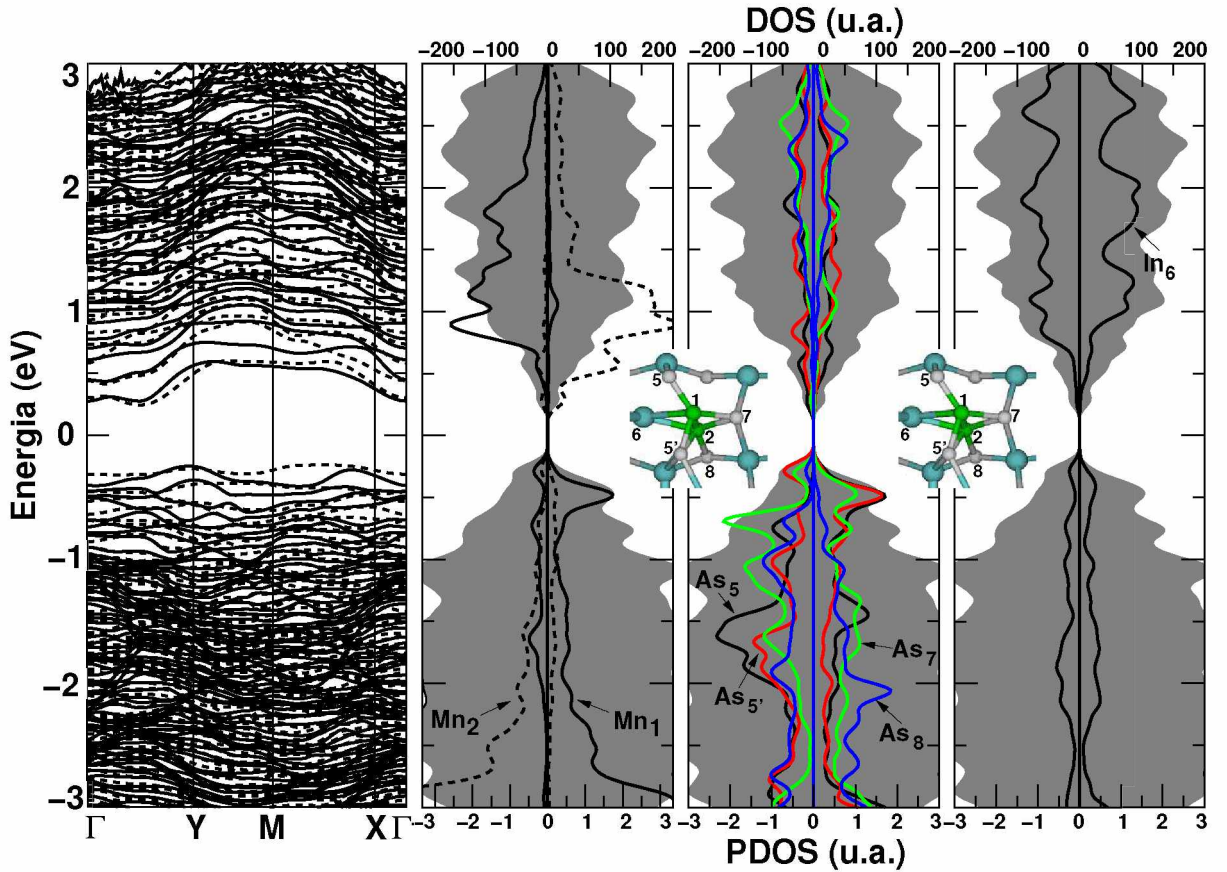


Figura 38 – (a) Estrutura de bandas do sistema $\text{Mn}_2/\text{InAs}(001)\text{-}\zeta(4 \times 2)$. As linhas cheias (pontilhadas) representam a dispersão dos estados de *spin* – *up* (*spin* – *down*). (b) Densidade projetada de estados do orbital d do Mn_1 (linha cheia) e Mn_2 (linha pontilhada). (c) Densidade projetada de estados do orbital p dos arsênios As_5 , As_5' , As_7 e As_8 . (d) Densidade projetada de estados do orbital p do In_6 , o único cátion que interage com os metais de transição. A área hachurada de (b) até (c) indica a densidade de estados dos orbitais de todos os íons da rede. A figura contém a parte do modelo estrutural do sistema $\text{Mn}_2/\text{InAs}(001)\text{-}\zeta(4 \times 2)$ nomeando os íons investigados nesta DOS/PDOS.

a PDOS dos arsênios vizinhos ao MTs mostra que estes interagem de mais fracamente com os íons magnéticos nesta janela de energia. Por fim, diferentemente da formação estrutura de Co e Fe em InAs(001)- $\zeta(4 \times 2)$, os íons magnéticos em **Mn₂/InAs(001)- $\zeta(4 \times 2)$** formam um dímero parcialmente incorporado na rede semicondutora. A dispersão dos níveis eletrônicos (ver figura 38-(a)) e DOS (parte hachurada da figura 38-(b) até 38-(d)) apontam que este sistema não possui estados eletrônicos cruzando o nível de Fermi, ou seja, mantém o caráter semicondutor da rede na ausência dos MT e possui um gap de energia de aproximadamente 630meV. O pico na PDOS em -480meV mostra que o Mn₁ tem seus orbitais d interagindo com orbitais p dos arsênios As₅, As_{5'} e As₇. O Mn₂, que se encontra mais diluído na rede, não interage com nenhum dos arsênios, inclusive com aquele que está posicionado abaixo dele, o As₈. A PDOS do único cátion que interage com os metais, o In₆, evidencia que, diferente dos outros metais, os íons magnéticos interagem mais fracamente com este cátion quando comparado com os arsênios vizinhos.

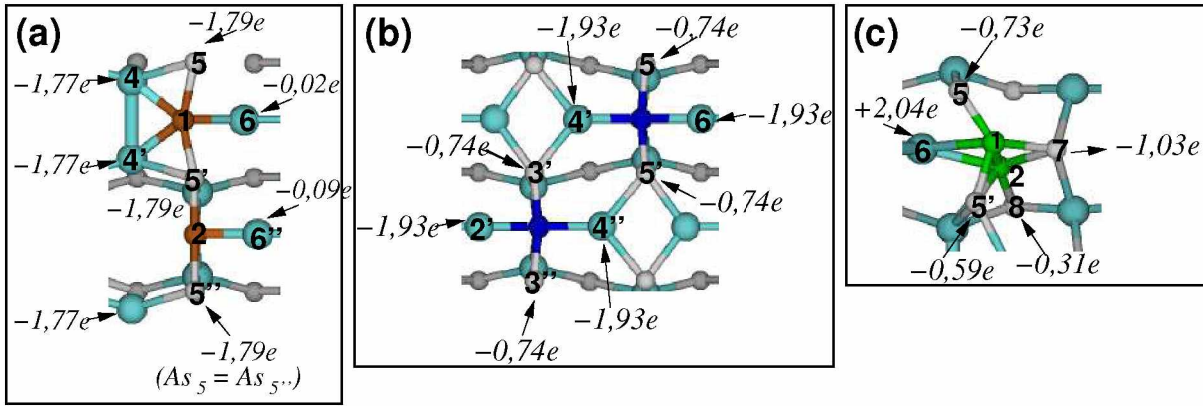


Figura 39 – Modelos estruturais dos sistemas (a) Co₁/InAs(001)- $\zeta(4 \times 2)$, (b) Fe₁/InAs(001)- $\zeta(4 \times 2)$ e (c) Mn₁/InAs(001)- $\zeta(4 \times 2)$ com os valores das variações de carga nos íons na presença dos metais de transição.

Na seção 1.4.3 foi concluído, através de cálculos de carga de Bader, que íons magnéticos Co, Fe e Mn atuaram como íons aceitadores de elétrons da superfície MT₁/InAs(001)- $\zeta(4 \times 2)$, de tal forma que o Co, Fe e Mn retiraram da superfície 3,07e, 2,86e e 0,88e, respectivamente. Similarmente, em MT₂/InAs(001)- $\zeta(4 \times 2)$ o íons **Co e Fe atuaram como aceitadores** e obtiveram um acréscimo de carga de +3,50e/Co e +4,24e/Fe, respectivamente, e de acordo com as figuras (ver figuras 39-(a) e 39-(b)) que apresentam os valores da variação de carga dos átomos da rede de cada sistema, os MTs receberam esta carga principalmente do íons vizinhos da rede semicondutora, arsênios e índios. A variação de carga nos íons Co e Fe pode ocasionar variações no momento de spin (μ_s) destes íons. A estrutura de bandas e a DOS deste sistema nas figuras 36-(a) e 36-(b), respectivamente, indicava que o sistema Co₂/InAs(001)- $\zeta(4 \times 2)$ possui magnetização total (M) diferente de zero, neste caso, de +1,035 μ_B . No caso de Co₂/InAs(001)- $\zeta(4 \times 2)$, o Co₁ e Co₂ possuem valores de momento magnético de spin reduzido para $\mu_s=+0,642\mu_B$ e

$\mu_s = +0,394\mu_B$, respectivamente, quando comparado com o momento magnético de spin do íon isolado. Este resultado era esperado, visto que os íons magnéticos, após terem seus orbitais hibridizados com orbitais dos íons da rede receberam $+3,50e/\text{Co}$ o que ocasionou a redução do μ_s (cada Co isolado tem $3\mu_B$ de momento magnético de spin). É importante observar que a PDOS dos íons da rede semicondutora nas figuras 36-(c) e 36-(d) mostraram uma diferença na densidade de *spin - up* e *spin - down*, ou seja, os arsênios e índios (átomos não magnéticos) imediatamente vizinhos dos íons Co possuem μ_B diferente de zero e, através dos nossos cálculos, foi verificado que o μ_B deste íons é $+0,02\mu_B$. Este comportamento também foi verificado nos íons Fe depositados em InAs(001)- $\zeta(4 \times 2)$, ou seja, depositados na rede semicondutora os íons Fe₁ e Fe₂ (que isolados possuem momento magnético de spin $4\mu_B$) sofreram redução de μ_s para $+1,691\mu_B$ e $+1,705\mu_B$, respectivamente, e o acoplamento ferromagnético se mostrou mais estável por 79meV. O sistema Fe₂/InAs(001)- $\zeta(4 \times 2)$ possuem magnetização total de $+3,272\mu_B$, a qual tem contribuição de $+0,124\mu_B$ dos íons da rede vizinhos aos MTs. Sendo assim, conclui-se que **na presença dos metais Co e Fe a superfície semicondutora InAs(001)- $\zeta(4 \times 2)$, naturalmente não magnética, tem magnetização total diferente de zero.**

A figura 39-(c) mostra a variação de carga dos átomos vizinhos ao dímero formado pelos átomos Mn. Neste caso, o dímero formado pelos íons magnéticos, ao mesmo tempo que reduzem a carga nos arsênios vizinhos (As₅, As_{5'} e As₇) devido à hibridização entre os seus orbitais, cedem elétrons para o cátions In₆, que sofre um aumento de carga de $+2,04e$. Dessa forma, **devido à posição destes átomos na rede e a forma com que os orbitais hibridizaram, o sistema Mn₂/InAs(001)- $\zeta(4 \times 2)$ sofre um aumento de carga de $+0,64e$.** A respeito das propriedades magnéticas do dímero de Mn depositado em InAs(001)- $\zeta(4 \times 2)$, foi verificado que a configuração de spin antiferromagnética é mais estável por 201meV. A magnetização neste sistema é menor quando comparada com aquelas encontradas em Co₂/InAs(001)- $\zeta(4 \times 2)$ e Fe₂/InAs(001)- $\zeta(4 \times 2)$ e vale $0,018\mu_B$. O manganês isolado tem momento magnético de $5\mu_B$, porém, depositados na rede semicondutora, reduziu para $3,793\mu_B$ e $-3,709\mu_B$ no Mn₁ e Mn₂, respectivamente. Os íons da superfície vizinhos ao dímero de Mn contribuem juntos com $0,066\mu_B$. Pode-se concluir que **a superfície InAs(001)- $\zeta(4 \times 2)$ possui um valor pequeno de magnetização total na presença do dímero de Mn, o qual induz um momento magnético de spin nos íons da rede que interagem diretamente com os íons magnéticos.**

Por fim, vamos analisar as imagens STM, obtidas no intervalo de $-1eV < E_F < +1eV$ através da aproximação Tersoff Hamann, dos íons magnéticos depositados em InAs(001)- $\zeta(4 \times 2)$. Nas imagens 40-(a1) até 40-(a5), fica evidenciado a formação de uma linha brilhante, a qual tem origem da interação dos íons magnéticos Co que estão intercalados por arsênios da rede. Os pontos mais brilhantes nesta imagem indicam os arsênios As₅, As_{5'} e As_{5''} (ver figura 35-(a)) que, após o processo de otimização estrutural, se posicionaram cerca de $0,10\text{\AA}$ acima dos demais átomos da rede. O mesmo acontece

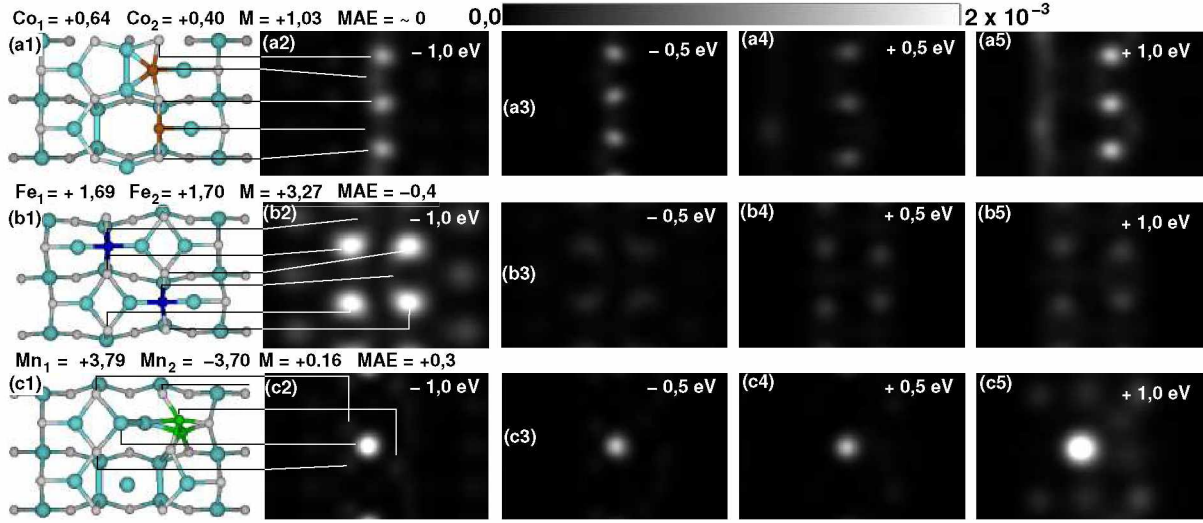


Figura 40 – Imagens STM de (a) Co, (b) Fe e (c) Mn depositados em InAs(001)- $\zeta(4 \times 2)$, respectivamente. A densidade de estados vista nestas imagens correspondem à projeção de uma densidade local que intercepta um plano posicionado a $1,6\text{\AA}$ acima do átomo mais alto da superfície. Os traços indicam a localização dos íons nas imagens STM. As imagens foram obtidas no intervalo de energia de $-1\text{eV} < E_F < +1\text{eV}$. As densidades eletrônicas estão em unidades de e/bohr^3 .

na superfície $\text{Fe}_2/\text{InAs}(001)\text{-}\zeta(4 \times 2)$, onde os pontos mais brilhantes são referentes aos ânions da rede que, devido à deformação da rede semicondutora, se posicionaram cerca de $0,12\text{\AA}$ acima dos outros átomos da superfície, conforme mostra as figuras 40-(b1) até 40-(b5). Finalmente, o ponto mais brilhante nas imagens STM de 40-(c2) até 40-(c5) mostra o cátion In_4 (ver figura 35-(c)), que após a deformação na rede, se posicionou cerca de $0,62\text{\AA}$ acima dos outros íons da rede.

1.7 Aumento na concentração e formação de trilhas finitas de metais de transição na direção $[1\bar{1}0]$ sobre $\text{InAs}(110)\text{-}6\times 2$

1.7.1 Propriedade estrutural e energética

Nesta seção serão apresentados os resultados referentes ao sistema $n\text{MT}/\text{InAs}(110)\text{-}6\times 2$, ou seja, n íons magnéticos adsorvidos na direção $[1\bar{1}0]$ sobre $\text{InAs}(110)\text{-}6\times 2$, com $n = 2, 3$ e 4 . Iniciamos os cálculos de todas as trilhas metálicas a partir da estrutura convergida de um único MT adsorvido em $\text{InAs}(110)$, conforme mostra a figura 5 na seção 1.2.2. Nas geometrias finais, os 2Co , 3Co e $4\text{Co}/\text{InAs}(110)\text{-}6\times 2$ se encontram 22,51 Å, 18,41 Å e 14,24 Å distantes da trilha metálica das supercélulas vizinhas na direção $[1\bar{1}0]$. No caso das trilhas de Fe as distâncias são 22,36 Å (2Fe), 18,05 Å (3Fe) e 13,88 Å (4Fe), enquanto nas trilhas formadas por 2Mn , 3Mn e 4Mn as distâncias são 22,25 Å (2Fe), 18,02 Å (3Fe) e 13,71 Å, respectivamente. Na direção $[001]$ as trilhas estão afastadas por uma distância de 12,44 Å em todas as configurações. **Esses resultados garantem que as trilhas metálicas simuladas tem tamanho finito, visto que, segundo Mokrousov e colaboradores (MOKROUSOV et al., 2007), o acoplamento magnético numa cadeia finita de MT (Cr, Mn, Fe e Co), livres ou depositadas sobre $\text{Cu}(110)$, $\text{Pd}(110)$, $\text{NiAl}(110)$, $\text{Ag}(110)$, sofre transição de um estado antiferromagnético para ferromagnético quando o espaçamento entre os íons magnéticos aumenta, tendendo a desaparecer para distâncias acima de 3,96 Å.**

As figuras 41-(a) até 41-(c) mostram as estruturas convergidas das trilhas finitas de Co, Fe e Mn em $\text{InAs}(110)\text{-}6\times 2$. Na figura 41-(a1) apresenta a figura da vista de topo da superfície $2\text{Co}/\text{InAs}(110)\text{-}6\times 2$. O comprimentos de ligação entre os dímeros $\text{In}_3\text{-As}_3$ e $\text{In}_4\text{-As}_3$ aumentam na região da superfície, ou seja, em regiões distantes dos íons magnéticos (ou na superfície sem a presença dos MTs) é $\sim 2,67 - 2,70$ Å e na presença dos dois Co a distância de ligação entre estes dímeros atinge o valor de 3,58 Å e 3,59 Å, respectivamente (ver os valores entre parênteses na tabela 12). O *dimer buckling* ($\Delta_{1,\perp}$) entre o dímero $\text{In}_3\text{-As}_3$ e $\text{In}_4\text{-As}_3$ também é afetado e vale 1,40 Å, aproximadamente 0,67 Å maior que em regiões distantes do Co. O $\Delta_{1,\perp}$ do dímero $\text{In}_4\text{-As}_4$ também sofre um aumento substancial e atinge o valor de 1,04 Å. Os cátions As mais próximos dos íons magnéticos têm suas posições iniciais ligeiramente afetadas devido a presença do metal (todos os valores de *dimer buckling* estão dispostos na tabela 12). O átomo As_3 , por exemplo, possui maior altura entre os íons da rede e está $\Delta z = 0,36$ Å acima do As_2 e As_4 e 0,41 Å acima do As_1 (ver figura 41-(a3)). Os dois átomos de Co que formam a trilha metálica estão situados na mesma altura e se localizam $\sim 1,08$ Å abaixo do As_3 . O comprimento de ligação entre os átomos $\text{As}_2\text{-Co}_2$, $\text{As}_3\text{-Co}_2$, $\text{As}_3\text{-Co}_1$ e $\text{As}_4\text{-Co}_1$ é respectivamente 2,62 Å, 2,22 Å, 2,22 Å e 2,62 Å. A distância $d_{\text{Co}_1\text{-Co}_2}$, que é a distância entre os átomos de Co na direção $[1\bar{1}0]$ é 3,88 Å ($-12\% \frac{a}{\sqrt{2}}$). As distâncias (em

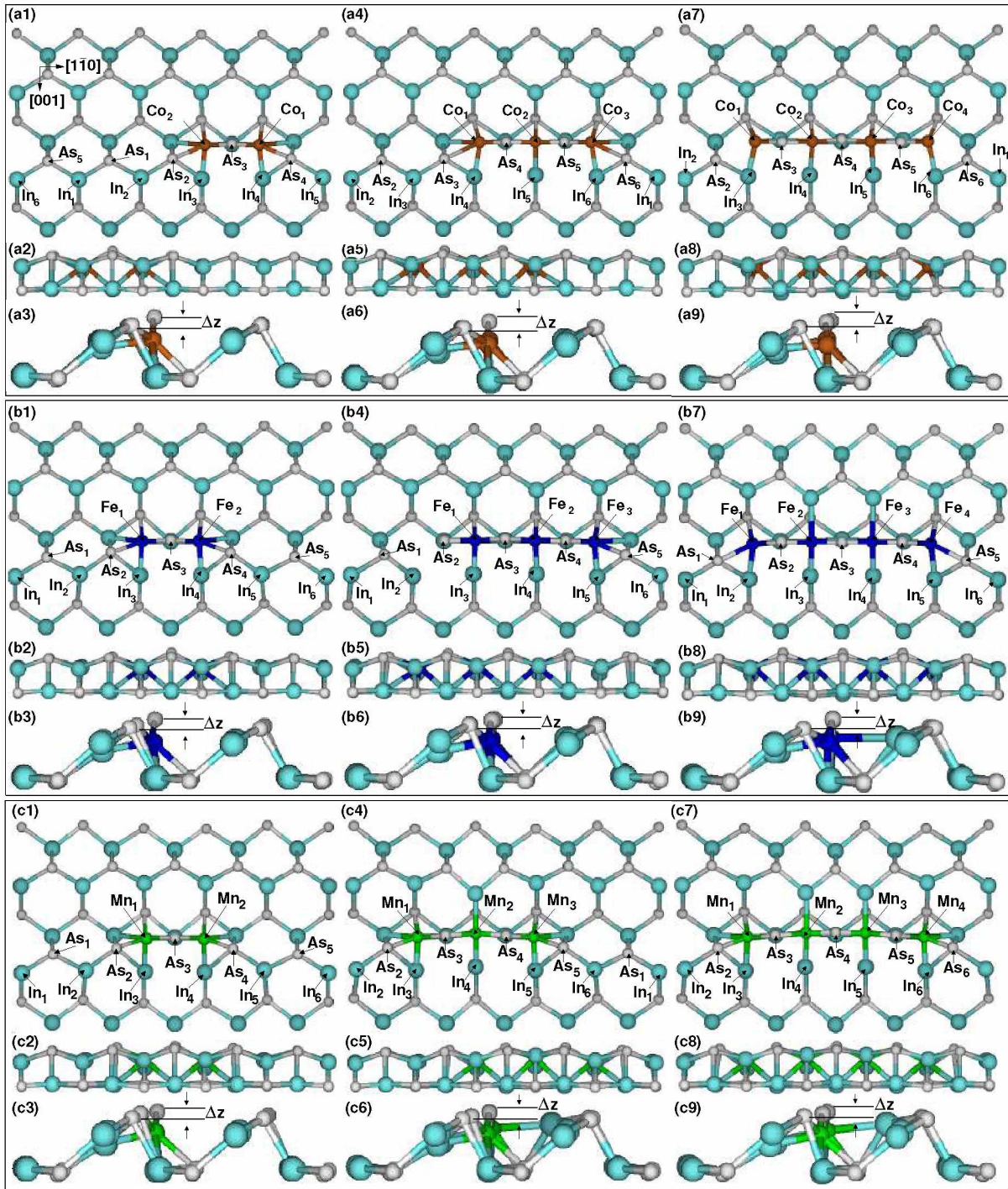


Figura 41 – Modelo estrutural do sistema (a) $n\text{Co}[1\bar{1}0]/\text{InAs}(110)$, (b) $n\text{Fe}[1\bar{1}0]/\text{InAs}(110)$ e (c) $n\text{Mn}[1\bar{1}0]/\text{InAs}(110)$.

função do parâmetro de rede) entre os átomos As na direção $[1\bar{1}0]$ podem ser verificadas na tabela 13 e se verificou que, na região da trilha metálica, estes átomos se aproximam cerca de $3\% \frac{a}{\sqrt{2}}$. O modelo estrutural de $3\text{Co}/\text{InAs}(110)-6 \times 2$ pode ser visto na figura 41-(a4), onde é apresentada uma vista do topo deste sistema. O *dimer buckling* ($\Delta_{1,\perp}$) entre os dímeros In-As na região da trilha metálica aumenta e os valores podem ser verificados na tabela 12, bem como o comprimento de ligação entre o dímero $\text{In}_4\text{-As}_4$,

2Co	$\Delta_{1,\perp}^{(In_1-As_1)}$	$\Delta_{1,\perp}^{(In_2-As_2)}$	$\Delta_{1,\perp}^{(In_3-As_3)}$	$\Delta_{1,\perp}^{(In_3-As_4)}$	$\Delta_{1,\perp}^{(In_4-As_4)}$	$\Delta_{1,\perp}^{(In_6-As_5)}$
	0,73 (2,67)	0,78 (2,73)	1,40 (3,58)	1,40 (3,59)	1,04 (2,71)	0,73 (2,68)
3Co	$\Delta_{1,\perp}^{(In_2-As_2)}$	$\Delta_{1,\perp}^{(In_3-As_3)}$	$\Delta_{1,\perp}^{(In_4-As_4)}$	$\Delta_{1,\perp}^{(In_5-As_4)}$	$\Delta_{1,\perp}^{(In_5-As_5)}$	$\Delta_{1,\perp}^{(In_6-As_6)}$
	0,75 (2,67)	0,75 (2,70)	1,33 (3,62)	1,44 (3,45)	1,44 (3,45)	1,02 (2,70)
4Co	$\Delta_{1,\perp}^{(In_2-As_2)}$	$\Delta_{1,\perp}^{(In_3-As_3)}$	$\Delta_{1,\perp}^{(In_3-As_4)}$	$\Delta_{1,\perp}^{(In_4-As_4)}$	$\Delta_{1,\perp}^{(In_5-As_5)}$	$\Delta_{1,\perp}^{(In_6-As_6)}$
	0,77 (2,70)	1,23 (3,62)	1,40 (3,32)	1,48 (3,68)	1,41 (3,35)	0,98 (2,70)

Tabela 12 – Valores (em Å) referentes ao *dimer buckling* dos átomos indicados na figura 41-(a1), 41-(a4) e 41-(a6) na presença da trilha metálica. Entre parênteses a distância de ligação entre os mesmo átomos.

In₅-As₅ e In₆-As₆ aumenta devido à interação com os metais (ver valores entre parênteses na tabela 12). Longe da trilha metálica os dímeros In-As do topo da superfície não são perturbados. Os átomos As₄ e As₅ estão na mesma altura e são os íons mais altos da rede (ver figura 41-(a5)), em média $\Delta z = 0,3 \text{ Å}$ acima do As₃ e As₆. Os íons magnéticos estão situados na mesma altura (um em relação ao outro) e se localizam $\sim 1,08 \text{ Å}$ abaixo dos As₄ e As₅. As distâncias $d_{Co_1-Co_2}$ e $d_{Co_2-Co_3}$ são idênticas e valem $4,00 \text{ Å}$. A tabela

2Co	$d_{As_1-As_2}^{[1\bar{1}0]}$	$d_{As_2-As_3}^{[1\bar{1}0]}$	$d_{As_3-As_4}^{[1\bar{1}0]}$	$d_{As_4-As_5}^{[1\bar{1}0]}$
	$3,08 \% \frac{a}{\sqrt{2}}$	$-3,22 \% \frac{a}{\sqrt{2}}$	$-3,13 \% \frac{a}{\sqrt{2}}$	$3,14 \% \frac{a}{\sqrt{2}}$
3Co	$d_{As_2-As_3}^{[1\bar{1}0]}$	$d_{As_3-As_4}^{[1\bar{1}0]}$	$d_{As_4-As_5}^{[1\bar{1}0]}$	$d_{As_5-As_6}^{[1\bar{1}0]}$
	$-3,22 \% \frac{a}{\sqrt{2}}$	$-3,13 \% \frac{a}{\sqrt{2}}$	$3,14 \% \frac{a}{\sqrt{2}}$	$0,12 \% \frac{a}{\sqrt{2}}$
4Co	$d_{As_2-As_3}^{[1\bar{1}0]}$	$d_{As_3-As_4}^{[1\bar{1}0]}$	$d_{As_4-As_5}^{[1\bar{1}0]}$	$d_{As_5-As_6}^{[1\bar{1}0]}$
	$1,50 \% \frac{a}{\sqrt{2}}$	$1,22 \% \frac{a}{\sqrt{2}}$	$-5,03 \% \frac{a}{\sqrt{2}}$	$1,37 \% \frac{a}{\sqrt{2}}$

Tabela 13 – Tabela mostrando a alteração entre a separação entre os átomos As na direção $[1\bar{1}0]$ com a presença do átomo Co₁ e Co₂.

13 mostra as distâncias entre os átomos As na presença dos metais e se conclui que a presença da trilha de MT perturba a distância entre os ânions As na direção $[1\bar{1}0]$ quando comparado com a mesma superfície sem a presença dos metais. As mudanças estruturais em **4Co/InAs(110)-6×2** têm características muito próximas às mudanças apresentadas nas trilhas com 2Co e 3Co/InAs(110)-6×2. Os valores de *dimer buckling*, distância de ligação e a perturbação na distância entre os íons As na direção $[1\bar{1}0]$ podem ser verificadas nas tabelas 12 e 13. A presença dos quatro colbatos na superfície faz com que o As₃, As₄ e As₅ ocupem a maior altura no sistema 4Co $[1\bar{1}0]$ /InAs(110) resultando em uma diferença de altura $\Delta z = 0,31 \text{ Å}$ entre o As₄ e os átomos As₂ e As₆ (ver figura 41-(a9)). A diferença Δz foi enfatizada em todos os casos a fim de justificar as imagens STMs (que serão apresentadas de forma mais detalhada nas próximas seções), as quais apresentaram brilhos intensos exatamente no local onde se posicionaram os ânions As mais altos da rede.

2Fe	$\Delta_{1,\perp}^{(In_3-As_3)}$	$\Delta_{1,\perp}^{(In_4-As_4)}$	$\Delta_{1,\perp}^{(In_5-As_5)}$	$d_{As_3-As_4}$	$d_{As_3-As_2}$	$d_{As_1-As_2}$	$d_{As_4-As_5}$
	1,47 (3,60)	0,77 (2,67)	0,79 (2,70)	-3,22% $\frac{a}{\sqrt{2}}$	-3,22% $\frac{a}{\sqrt{2}}$	3,68% $\frac{a}{\sqrt{2}}$	4,37% $\frac{a}{\sqrt{2}}$
3Fe	$\Delta_{1,\perp}^{(In_2-As_2)}$	$\Delta_{1,\perp}^{(In_4-As_4)}$	$\Delta_{1,\perp}^{(In_5-As_5)}$	$d_{As_1-As_2}$	$d_{As_2-As_3}$	$d_{As_3-As_4}$	$d_{As_4-As_5}$
	1,45 (3,65)	1,43 (3,62)	1,22 (2,76)	-0,01% $\frac{a}{\sqrt{2}}$	-2,30% $\frac{a}{\sqrt{2}}$	-2,30% $\frac{a}{\sqrt{2}}$	$\frac{a}{\sqrt{2}}$
4Fe	$\Delta_{1,\perp}^{(In_1-As_1)}$	$\Delta_{1,\perp}^{(In_2-As_2)}$	$\Delta_{1,\perp}^{(In_3-As_3)}$	$d_{As_1-As_2}$	$d_{As_2-As_3}$	$d_{As_3-As_4}$	$d_{As_4-As_5}$
	1,23(2,77)	1,43 (3,62)	1,42 (2,76)	2,53% $\frac{a}{\sqrt{2}}$	-2,30% $\frac{a}{\sqrt{2}}$	-2,30% $\frac{a}{\sqrt{2}}$	2,53 $\frac{a}{\sqrt{2}}$

Tabela 14 – Valores (em Å) referentes ao *dimer buckling* ($\Delta_{1,\perp}$) dos átomos indicados na figura 41-(b1), 41-(b4) e 41-(b6) na presença da trilha metálica. Entre parênteses a distância de ligação entre os mesmo átomos. Esta tabela também mostra a alteração entre a separação d entre os átomos As na direção $[1\bar{1}0]$ com a presença do átomo Co₁ e Co₂.

As propriedades estruturais de trilhas metálicas de nFe $[1\bar{1}0]$ /InAs(110) são bastantes similares àquelas encontradas em nCo $[1\bar{1}0]$ /InAs(110). Os modelos estruturais convergidos podem ser vistos nas figuras 41-(b1) até 41-(b9). Em **2Fe $[1\bar{1}0]$ /InAs(110)** (figura 41-(b1), (b2) e (b3)), bem como nos sistemas **3Fe $[1\bar{1}0]$ /InAs(110)** (figura 41-(b4), (b5) e (b6)) e **4Fe $[1\bar{1}0]$ /InAs(110)** (figura 41-(b7), (b8) e (b9)), o comprimento de ligação entre os dímeros também aumenta na região da trilha metálica, atingindo o valor de 3,60 Å no caso do dímero In₃-As₃ em 2Fe $[1\bar{1}0]$ /InAs(110) e valores da mesma ordem em 3Fe $[1\bar{1}0]$ /InAs(110) e 4Fe $[1\bar{1}0]$ /InAs(110). O *dimer buckling* ($\Delta_{1,\perp}$) entre o dímero In₃-As₃ na presença da trilha metálica com dois átomos de Fe também é afetado e aumenta 0,8 Å quando comparado com os valores dos dímeros distantes da trilha metálica, comportamento verificado nas trilhas com três e quatro MTs. Nas geometrias convergidas foi verificado ainda que os arsênios vizinhos ao MT da trilha de metais aumentam sua altura quando comparados com a superfície na ausência dos MT, de modo que estes íons têm uma elevação na rede de $\Delta z = 0,28$ Å, $\Delta z = 0,30$ Å, e $\Delta z = 0,39$ Å, acima dos arsênios adjacentes nos sistemas 2Fe $[1\bar{1}0]$ /InAs(110), 3Fe $[1\bar{1}0]$ /InAs(110) e 4Fe $[1\bar{1}0]$ /InAs(110) (ver figuras 41-(b3), (b6) e (b9)), respectivamente. Para qualquer sistema, a trilha metálica se encontra $\sim 0,9$ - $1,0$ Å abaixo dos arsênios mais altos da rede. O comprimento de ligação entre os átomos os arsênios e o MT em todos os casos é 2,26-2,27 Å, enquanto a distância entre os metais da trilha, que é distância medida os íons magnéticos na direção $[1\bar{1}0]$, é $\sim 4,00$ - $4,20$ Å para todas as trilhas de formadas por Fe. Assim como nas trilhas metálicas compostas pelo metal Co, os arsênios que interagem com o Fe nas trilhas nFe $[1\bar{1}0]$ /InAs(110) diminuem seu espaçamento na direção $[1\bar{1}0]$ e os principais valores podem ser observados na tabela 14, enquanto o espaçamento entre os MTs nessa mesma direção é 4,01 Å em 2Fe $[1\bar{1}0]$ /InAs(110) e $\sim 4,20$ Å nas trilhas com três e quatro MTs. O sistema **nMn $[1\bar{1}0]$ /InAs(110)** têm características estruturais muito próximas àquelas encontradas na presença das trilhas metálicas com Co e Fe. Os valores ($\Delta_{1,\perp}$) aumentam para valores entre 1,40-1,50 Å na região da trilha de Mn caracterizando uma deformação local na superfície InAs(110)-6 \times 2

2Mn	$\Delta_{1,\perp}^{(In_1-As_1)}$	$\Delta_{1,\perp}^{(In_2-As_2)}$	$\Delta_{1,\perp}^{(In_3-As_3)}$	$\Delta_{1,\perp}^{(In_3-As_4)}$	$\Delta_{1,\perp}^{(In_4-As_4)}$	$\Delta_{1,\perp}^{(In_5-As_5)}$	$\Delta_{1,\perp}^{(In_6-As_6)}$
	0.76 (2.68)	0.83 (2.82)	1.52 (3.59)	1.52 (3.59)	1.42 (2.97)	0.67 (2.72)	0.75 (2.69)
3Mn	$\Delta_{1,\perp}^{(In_1-As_1)}$	$\Delta_{1,\perp}^{(In_2-As_2)}$	$\Delta_{1,\perp}^{(In_3-As_3)}$	$\Delta_{1,\perp}^{(In_3-As_4)}$	$\Delta_{1,\perp}^{(In_4-As_4)}$	$\Delta_{1,\perp}^{(In_5-As_5)}$	$\Delta_{1,\perp}^{(In_6-As_6)}$
	0.74 (2.70)	0.81 (2.86)	1.00 (3.63)	1.40 (3.43)	1.39 (3.43)	1.34 (2.93)	0.68 (2.73)
4Mn	$\Delta_{1,\perp}^{(In_1-As_1)}$	$\Delta_{1,\perp}^{(In_2-As_2)}$	$\Delta_{1,\perp}^{(In_3-As_3)}$	$\Delta_{1,\perp}^{(In_3-As_4)}$	$\Delta_{1,\perp}^{(In_4-As_4)}$	$\Delta_{1,\perp}^{(In_5-As_5)}$	$\Delta_{1,\perp}^{(In_6-As_6)}$
	$\Delta_{1,\perp}^{(In_7-As_7)}$						
	0.67 (2.74)	0.83 (2.92)	1.52 (3.64)	1.37 (3.41)	1.44 (3.59)	1.37 (3.41)	1.38 (2.90)
	0.67 (2.74)						

Tabela 15 – Valores (em Å) referentes ao *dimer buckling* dos átomos indicados na figura 41-(c1), 41-(c4) e 41-(c6) na presença da trilha metálica. Entre parênteses a distância de ligação entre os mesmo átomos.

2Mn	$d_{As_1-As_2}^{[1\bar{1}0]}$	$d_{As_2-As_3}^{[1\bar{1}0]}$	$d_{As_3-As_4}^{[1\bar{1}0]}$	$d_{As_4-As_5}^{[1\bar{1}0]}$	$d_{As_5-As_6}^{[1\bar{1}0]}$	
	$3.64\% \frac{a}{\sqrt{2}}$	$-5.0\% \frac{a}{\sqrt{2}}$	$-5.6\% \frac{a}{\sqrt{2}}$	$4.80\% \frac{a}{\sqrt{2}}$	$1.02\% \frac{a}{\sqrt{2}}$	
3Mn	$d_{As_1-As_2}^{[1\bar{1}0]}$	$d_{As_2-As_3}^{[1\bar{1}0]}$	$d_{As_3-As_4}^{[1\bar{1}0]}$	$d_{As_4-As_5}^{[1\bar{1}0]}$	$d_{As_5-As_6}^{[1\bar{1}0]}$	$d_{As_6-As_7}^{[1\bar{1}0]}$
	$5.47\% \frac{a}{\sqrt{2}}$	$-5.87\% \frac{a}{\sqrt{2}}$	$-0.67\% \frac{a}{\sqrt{2}}$	$-5.99\% \frac{a}{\sqrt{2}}$	$5.61\% \frac{a}{\sqrt{2}}$	$1.86\% \frac{a}{\sqrt{2}}$
4Mn	$d_{As_1-As_2}^{[1\bar{1}0]}$	$d_{As_2-As_3}^{[1\bar{1}0]}$	$d_{As_3-As_4}^{[1\bar{1}0]}$	$d_{As_4-As_5}^{[1\bar{1}0]}$	$d_{As_5-As_6}^{[1\bar{1}0]}$	$d_{As_6-As_7}^{[1\bar{1}0]}$
	$8.21\% \frac{a}{\sqrt{2}}$	$-6.63\% \frac{a}{\sqrt{2}}$	$-1.52\% \frac{a}{\sqrt{2}}$	$-1.52\% \frac{a}{\sqrt{2}}$	$-6.66\% \frac{a}{\sqrt{2}}$	$8.25\% \frac{a}{\sqrt{2}}$

Tabela 16 – Tabela mostrando a alteração entre a separação entre os átomos As na direção $[1\bar{1}0]$ com a presença do átomo Mn₁ e Mn₂.

devido à presença dos íons magnéticos. Esta deformação na rede resulta em uma variação na altura dos arsênios que se posicionam entre a trilha metálica que atingem deslocamentos verticais de $\Delta z = 0,32$ Å, $\Delta z = 0,20$ Å e $\Delta z = 0,27$ Å nas trilhas com dois, três e quatro MTs, respectivamente. O metais distam entre sim $4,13$ Å em $2Mn[1\bar{1}0]/InAs(110)$, $4,20$ Å em $3Mn[1\bar{1}0]/InAs(110)$ e $4,24$ Å em $4Mn[1\bar{1}0]/InAs(110)$. Os valores do espaçamentos entre os arsênios, bem como o $\Delta_{1,\perp}$ estão dispostos na tabelas 15 e 16. Ao analisar os parâmetros estruturais se pode concluir que (i) **existe uma interação atrativa entre As-MT visto que o espaçamento na direção $[1\bar{1}0]$ entre os arsênios mais próximos aos MTs diminui em todos os casos** e (ii) **a presença dos MTs na rede causa uma deformação bem localizada de forma que os íons imediatamente vizinhos da trilha permanecem com suas coordenadas inalteradas.**

A primeira coluna da tabela 17 apresenta os valores da energia de adsorção das trilhas metálicas em $InAs(110)-6 \times 2$. Através destes valores se conclui que os as **trilhas metálicas compostas pelos íons Co reagem mais fortemente com a rede semicondutora, seguidas pelas trilhas de ferro e manganês**. Quanto à energia de formação (segunda coluna da tabela 17) se verificou que **a formação dos sistemas $nFe[1\bar{1}0]/InAs(110)$ e $nMn[1\bar{1}0]/InAs(110)$ são processos exotérmicos, ao contrário das trilhas metálicas no sistema $nCo[1\bar{1}0]/InAs(110)$** . O acomplamento magnético é preferencialmente antiferromagnético em todas as configurações e a

direção do momento orbital de spin dos elétrons de cada átomo está indicado com uma seta na terceira coluna da tabela 17.

	$E_{adsorção}$ (eV/átomo)	$E_{Formação}$ (meV/Å ²)	E_{AF-FM} (meV)
2Co	-3,20	75,52	-89
3Co	-3,48	98,37	-44
4Co	-3,50	129,56	-20
2Fe	-2,30	-55,86	-55
3Fe	-2,71	-105,87	-107
4Fe	-2,79	-147,09	-185
2Mn	-1,22	-69,92	-14
3Mn	-1,44	-116,75	-76
4Mn	-1,52	-161,77	-110

Tabela 17 – Valores de energia de adsorção (em eV/átomo), energia de formação (em meV/Å²) e energia do acoplamento (em meV) das trilhas metálicas de Co, Fe e Mn em InAs(110)-6×2. Os valores entre parênteses da terceira coluna indicam a direção do momento orbital de spin dos elétrons de cada átomo.

Neste ponto é importante salientar que trilhas metálicas com dois, três e quatro átomos de Co, Fe ou Mn adsorvidos na superfície InAs(110)-6×2 (como mostra a figura 41 -(a), 41 -(b) e 41 -(c)) são mais estáveis quando comparadas com as energias de trilhas de dois, três e quatro MT substituídos no sítio do cátion In. O mesmo não foi verificado no processo de adsorção de um único MT em InAs(110)-6 × 2 na seção 1.2.5, onde a configuração mais estável é aquela onde o MT substitui um cátion da rede (ver figuras 10-(a5), 11-(a5), e 12-(a5)). Por este motivo, nas próximas seções serão dissertadas as propriedades eletrônicas e magnéticas apenas para os casos onde o MT se encontra adsorvido na rede semicondutora.

1.7.2 Propriedade eletrônicas e magnéticas de trilhas finitas de Co em InAs(110)-6 × 2

Inicialmente vamos apresentar as propriedades eletrônicas do sistema nCo[110]/InAs(110). Para este fim, as propriedades eletrônicas também foram obtidas admitindo uma supercélula InAs(6 × 2), sendo assim, está garantindo que trilhas metálicas não interajam com MTs de supercélulas vizinhas. A figura 42 mostra as densidades de estados dos orbitais projetadas (PDOS) para os principais átomos da rede e íons magnéticos para o sistema 2Co[110]/ InAs(110). Através do modelo estrutural deste sistema (ver figura 41-(a1)) se nota que os ânions da rede As₁ e As₅ se posicionam mais distantes dos íons magnéticos e suas coordenadas não são alteradas com a presença dos MT. As propriedades eletrônicas (e também magnéticas) deste íons também é pouco modificada devido a presença da trilha metálica. Está afirmação pode ser verificada através da PDOS dos íons As₁ e As₅

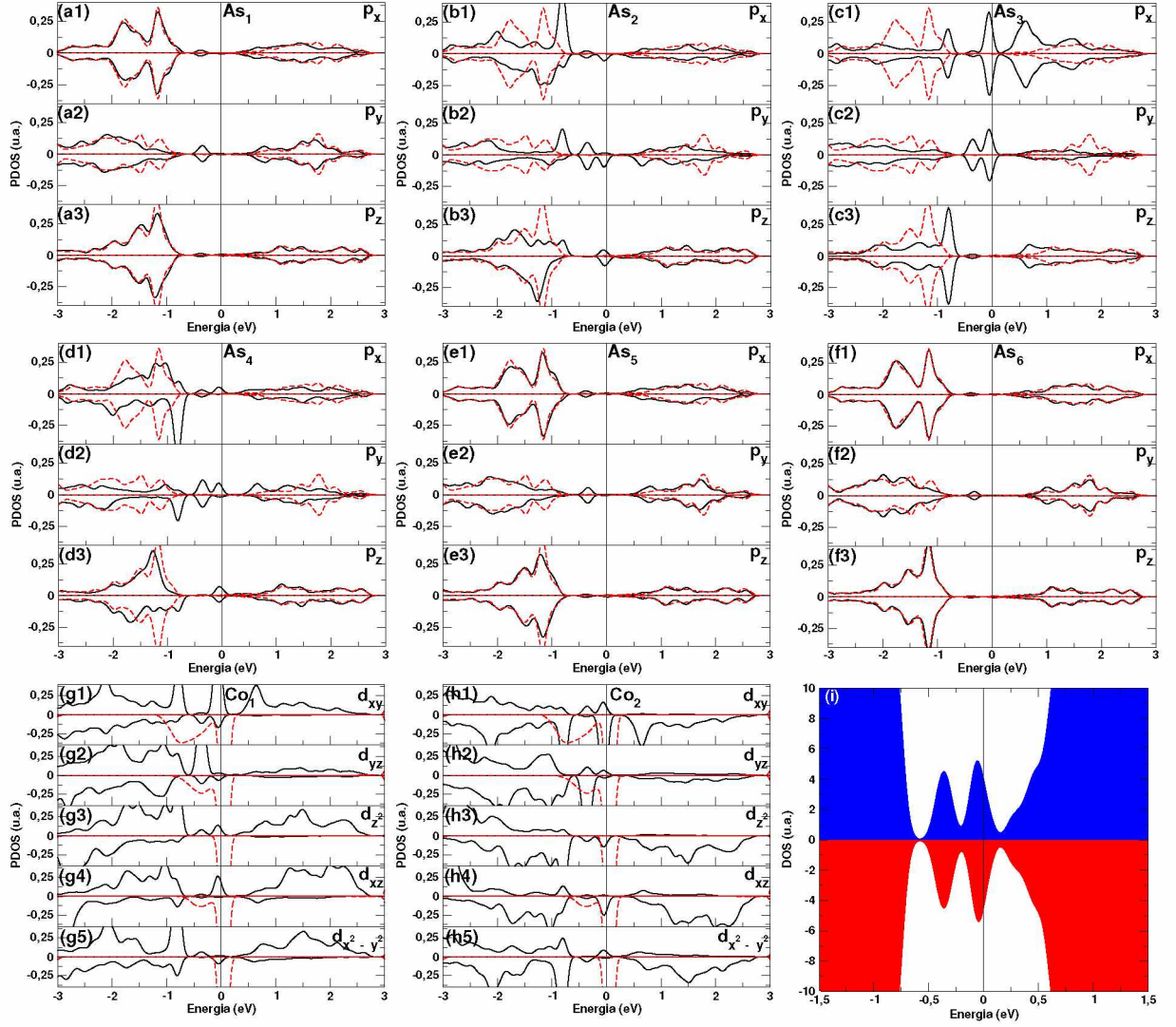


Figura 42 – PDOS dos orbitais atômicos dos íons (a) As_1 , (b) As_2 , (c) As_3 , (d) As_4 , (e) As_5 , (f) As_6 , (g) Co_1 e (h) Co_2 . De (a) até (f), as linhas preta e vermelha indicam a PDOS dos ânions da rede na presença e ausência dos MTs, respectivamente. Em (g) e (h), as linhas preta e vermelha indicam a PDOS dos MTs depositados na rede semicondutora e isolados, respectivamente. Na figura (i), DOS do sistema $2\text{Co}[1\bar{1}0]/\text{InAs}(110)$. As cores azul e vermelha indicam, respectivamente, densidade de *spin* – *up* e *spin* – *down*. Os átomos foram nomeados na figura 41-(a1).

nas figuras 42-(a) e 42-(e), que mostra a densidade eletrônica dos orbitais p_x (figura 42-(a1)), p_y (figura 42-(a2)) e p_z (figura 42-(a3)) do As_1 e p_x (figura 42-(e1)), p_y (figura 42-(e2)) e p_z (figura 42-(e3)) do As_5 é pouca afetada quando comparada com a densidade eletrônica na presença dos MT (linha vermelha e preta indicam, respectivamente, a PDOS dos orbitais dos ânions na rede semicondutora na ausência e presença dos MTs). O mesmo comportamento não é observado nos íons As_2 , As_3 e As_4 , como pode ser verificado através da PDOS nas figuras 42-(b), 42-(c) e 42-(d), respectivamente, apontando que estes íons da

rede interagiram com os MTs. Além disso, através destas densidades é possível verificar que os átomos As_2 e As_4 possui densidade de $spin - up$ e $spin - down$ diferentes, ou seja, possuem momento magnético de spin (μ_s) diferente de zero, de mesma magnitude e sinais opostos. O íon As_3 interage de forma simétrica com os orbitais d dos MTs e a densidade eletrônica dos orbitais p_x (figura 42-(c1)), p_y (figura 42-(c2)) e p_z (figura 42-(c3)), porém possui densidade eletrônica de $spin - up$ e $spin - down$ idênticas, ou seja, possui μ_s igual a zero. Os íons magnéticos Co_1 e Co_2 interagem fortemente com os ânions da rede As_2 , As_3 e As_4 , como pode ser visto através do pico na DOS (ver figura 42-(i)) em -350meV, cujo estado é formado principalmente devido à hibridização dos orbitais $As_2(p_{y\uparrow\downarrow})-Co_2(d_{yz\downarrow})-As_3(p_{y\uparrow\downarrow})$ e $As_3(p_{y\uparrow\downarrow})-Co_1(d_{yz\uparrow})-As_4(p_{y\uparrow\downarrow})$. O pico que aparece na DOS, localizado nas proximidades do nível de Fermi surge devido à hibridização dos orbitais $Co_2(d_{xy\downarrow})-As_3(p_{x\downarrow} + p_{y\uparrow\downarrow})-Co_1(d_{xy\uparrow})$. As hibridizações foram inferidas comparando a posição dos picos nas projeções de densidades de estados dos orbitais d_{xy} , d_{xz} , d_{z^2} , d_{xz} , $d_{x^2-y^2}$ dos MTs Co_1 e Co_2 nas figuras 42-(g) e 42-(h), respectivamente, com a posição dos picos dos orbitais p dos íons As_2 , As_3 e As_4 .

A figura 43 mostra a PDOS e DOS do sistema cujo a trilha é formada por três átomos Co, **3Co[1 $\bar{1}$ 0]/ InAs(110)** (ver figura 41-(a4)). Os íons As_1 e As_2 , mais distantes da trilha metálica, tem suas propriedades eletrônicas quase inalteradas, conforme mostra a PDOS dos orbitais p_x , p_y e p_z deste íons nas figuras 43-(a) e 43-(b), respectivamente. Por outro lado, a densidade dos orbitais dos arsênios As_3 , As_4 , As_5 e As_6 é bastante modificada, pois estes íons interagem com pelo menos um MT da trilha metálica, e desta forma, os principais picos na DOS mostram a hibridização entre orbitais p destes ânions e orbitais d dos íons magnéticos. Sendo assim, de acordo com a DOS do sistema 3Co[1 $\bar{1}$ 0]/InAs(110) (ver figura 43-(j)), existe um pico de densidade eletrônica em -800meV. Tal pico é originado da hibridização dos orbitais dos íons $As_3(p_{x\downarrow} + p_{y\downarrow})-Co_1(d_{xy\downarrow} + d_{(x^2+y^2)\downarrow})-As_4(p_{x\uparrow})$ e $As_4(p_{x\uparrow})-Co_3(d_{xy\downarrow} + d_{[x^2+y^2]\downarrow})-As_6(p_{x\downarrow} + p_{y\downarrow})$. Da mesma forma que no sistema 2Co[1 $\bar{1}$ 0]/ InAs(110), as hibridizações dos orbitais inferidas nesta seção foram obtidas por meio de comparação da posição dos picos presentes na PDOS dos íons. Ainda nesta mesma figura, dois outros surgem devido à hibridização entre os orbitais dos MT e íons da rede: (i) -520meV, originado da hibridização dos orbitais $As_4(p_{y\downarrow})-Co_2(d_{yz\uparrow})-As_5(p_{y\downarrow})$ e (ii) -160meV, formado pelas hibridização dos orbitais $As_4(p_{x\downarrow})-Co_2(d_{xy\downarrow})-As_5(p_{x\downarrow})$.

As propriedades eletrônicas do sistema **4Co[1 $\bar{1}$ 0]/ InAs(110)** é bastante similar às das trilhas com dois e três MTs. A PDOS do As_1 (ver figura 44-(a)), que se localiza imediatamente a esquerda do átomo As_2 (ver figura 41-(a7)), mostra que a estrutura eletrônica deste íon é fracamente afetada pela presença dos MTs. A DOS (ver figura 44-(l)), juntamente com a PDOS dos ânions que interagem diretamente com os os MTs (ver figuras 44-(b) até (ver figura 44-(j))), indicam a hibridização entre orbitais-p dos ânions As_2 , As_3 , As_4 , As_5 e As_6 e orbitais-d dos MTs. Dentre estes picos, o que está localizado em -800meV é resultado da hibridização dos orbitais $As_2(p_{y\downarrow})-Co_1(d_{xy\downarrow} + d_{[x^2-y^2]\downarrow})-As_3(p_{x\uparrow})$ e $As_5(p_{x\downarrow})-$

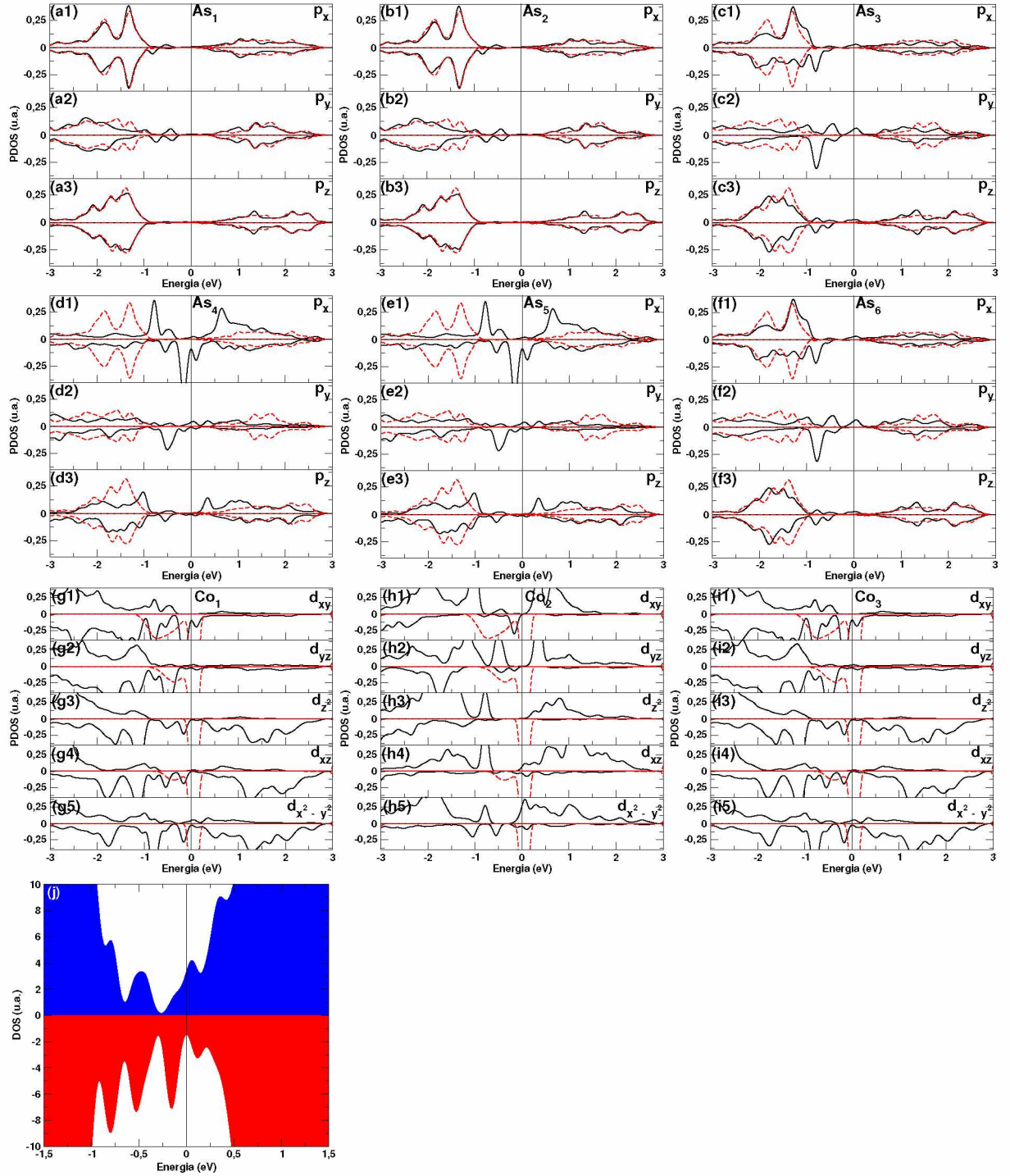


Figura 43 – PDOS dos orbitais atômicos dos íons (a) As₁, (b) As₂, (c) As₃, (d) As₄, (e) As₅, (f) As₆, (g) Co₁, (h) Co₂ e (i) Co₃. De (a) até (f), as linhas preta e vermelha indicam a PDOS dos ânions da rede na presença e ausência dos MTs, respectivamente. De (g) até (i), as linhas preta e vermelha indicam a PDOS dos MTs depositados na rede semicondutora e isolados, respectivamente. Na figura (j), DOS do sistema 3Co[110]/InAs(110). As cores azul e vermelha indicam, respectivamente, densidade de *spin* – *up* e *spin* – *down*. Os átomos foram nomeados na figura 41-(a4).

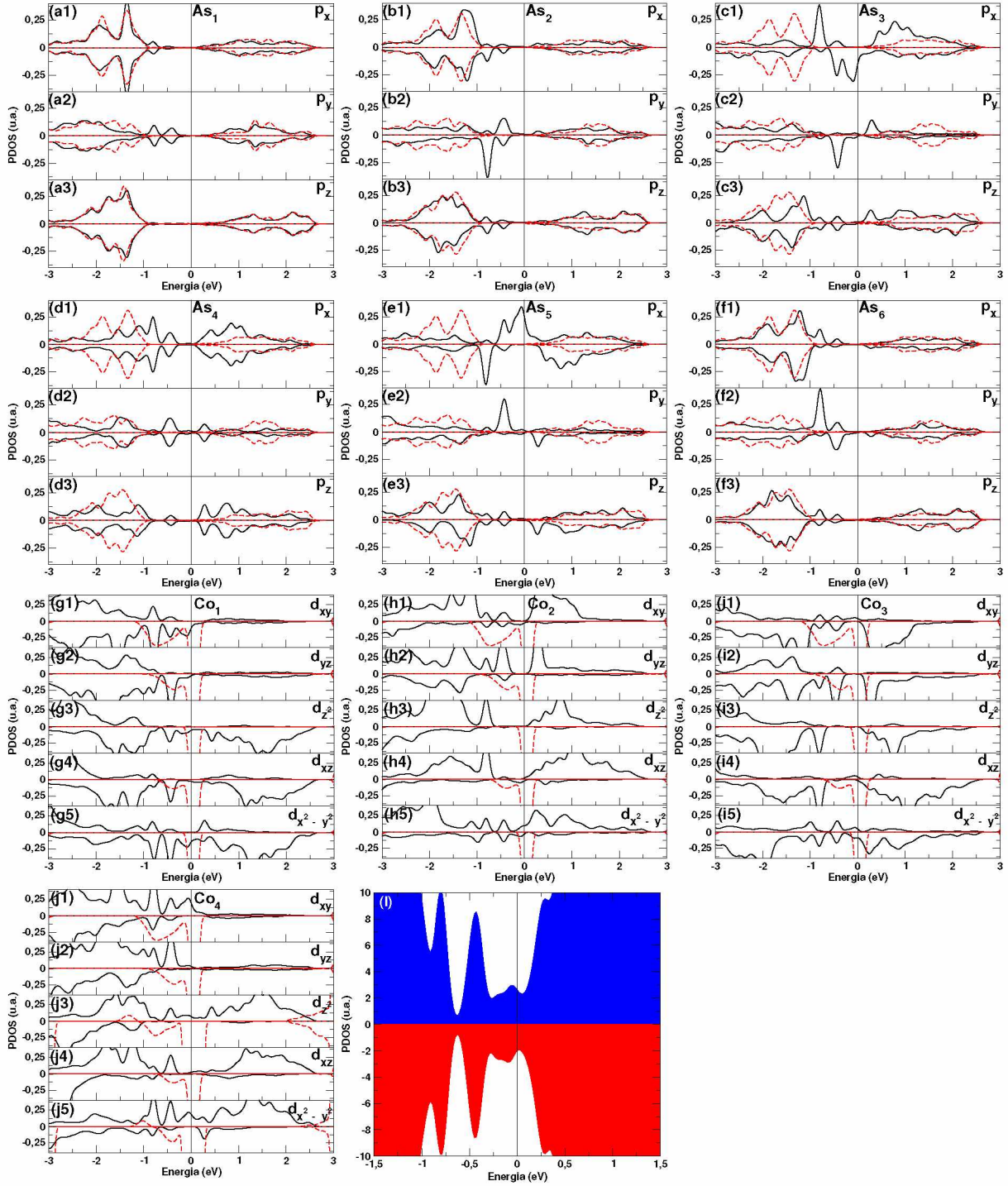


Figura 44 – PDOS dos orbitais atômicos dos íons (a) As_1 , (b) As_2 , (c) As_3 , (d) As_4 , (e) As_5 , (f) As_6 , (g) Co_1 , (h) Co_2 , (i) Co_3 e (j) Co_4 . De (a) até (f), as linhas preta e vermelha indicam a PDOS dos ânions da rede na presença e ausência dos MTs, respectivamente. De (g) até (j), as linhas pretas e vermelha indicam a PDOS dos MTs depositados na rede semicondutora e isolados, respectivamente. Na figura (l), DOS do sistema $3\text{Co}[1\bar{1}0]/\text{InAs}(110)$. As cores azul e vermelha indicam, respectivamente, densidade de *spin* – *up* e *spin* – *down*. Os átomos foram nomeados na figura 41-(a7)

$\text{Co}_4(d_{xy}\uparrow + d_{(x^2-y^2)}\uparrow) - \text{As}_6(p_y\uparrow)$. Outro pico localizado em -400meV , de acordo com a PDOS, pode-se inferir que surge devido à hibridização dos orbitais $\text{As}_3(p_y\downarrow) - \text{Co}_2(d_{yz}\uparrow + d_{(x^2-y^2)}\uparrow\downarrow) - \text{As}_4(p_{x\uparrow\downarrow})$ e $\text{As}_4(p_{x\uparrow\downarrow}) - \text{Co}_3(d_{yz}\downarrow + d_{(x^2-y^2)}\uparrow\downarrow) - \text{As}_5(p_y\uparrow)$.

	ΔQ (elétrons)				
$n\text{MT}$	Co_1	Co_2	Co_3	Co_4	Superfície ($\Delta Q/(\text{número de MT})$)
2Co	+1,26	+1,29	-	-	-1,13
3Co	+1,34	+1,72	+1,34	-	-1,46
4Co	+1,46	+1,91	+1,83	+1,44	-1,66

Tabela 18 – Valores da variação de carga (ΔQ) nos MTs quando depositados em InAs(110). Os valores de ΔQ na superfície foram normalizados pelo número de átomos de presentes na trilha metálica.

Na seção 1.2.5 foi investigado a manipulação dos MTs sobre a rede semicondutora e, através do *Nudged Elastic-Band* (NEB), foi verificado que os Co, Fe e Mn se deslocavam na direção [001] resultando em um processo de troca substitucional com um cátion da rede. Sendo assim, foi constatado que a reação $\text{MT}_{\text{adsorvido}} + \text{In}_{\text{superfície}} \rightarrow \text{MT}_{\text{In}} + \text{In}_{\text{adsorvido}}$ produzia uma estrutura energeticamente mais estável. Nesta mesma seção foi analisado se ocorreria mudanças no caráter dopante no Co para as configurações adsorvido e substitucional. Desta forma, no caso onde o Co foi depositado individualmente em InAs(110)- 6×2 , a variação de carga no MT era de $+1,02e$ e $+0,91e$ para as configurações $\text{Co}_{\text{adsorvido}}$ e Co_{In} . Com referência a transferência de carga entre íons da rede semicondutora e íons magnéticos presentes na trilha finita do sistema $n\text{Co}[1\bar{1}0]/\text{InAs}(110)$, através de análise de carga de Bader (cujos valores se encontram na tabela 18), foi observado um acréscimo de carga eletrônico nos MT. O valor do aumento de carga em cada íon magnético está compreendido entre $+1,26e$ (o menor valor encontrado) até $1,62e$ (o maior valor encontrado), resultando no decréscimo de carga na superfície de $-1,13e/(\text{átomo Co})$, $-1,46e/(\text{átomo Co})$ e $-1,66e/(\text{átomo Co})$ na presença da trilha metálica de dois, três e quatro átomos Co, respectivamente. Desta forma, **pode-se inferir que, similarmente à adsorção de um único Co em InAs(110), trilhas finitas de Co atuam como agentes aceitadores de elétrons, ou seja, os íons magnéticos inserem buracos na superfície semicondutora.**

O momento magnético de spin (μ_B) o cobalto isolado é $3\mu_B$, visto que possui 7 elétrons na camada de valência ($3d^7$). Desde que os íons magnéticos, ao interagir com a superfície InAs(110), atuaram como íons aceitadores, pode-se concluir que o valor do μ_B deve diminuir. **De fato, foi verificado que o valor de μ_B para os MTs, quaisquer que sejam as trilhas metálicas, reduziu de 42% até 58% do valor de μ_B do cobalto isolado** (ver valores nas figuras 45-(a1), 45-(b1) e 45-(c1)). Esta redução está coerente com a quantidade do aumento de elétrons nas proximidades dos MTs, por exemplo, o Co_1 na trilha $2\text{Co}/\text{InAs}(110)\text{-}6 \times 2$ sofreu um aumento de carga de $+1,26e$ (quantidade

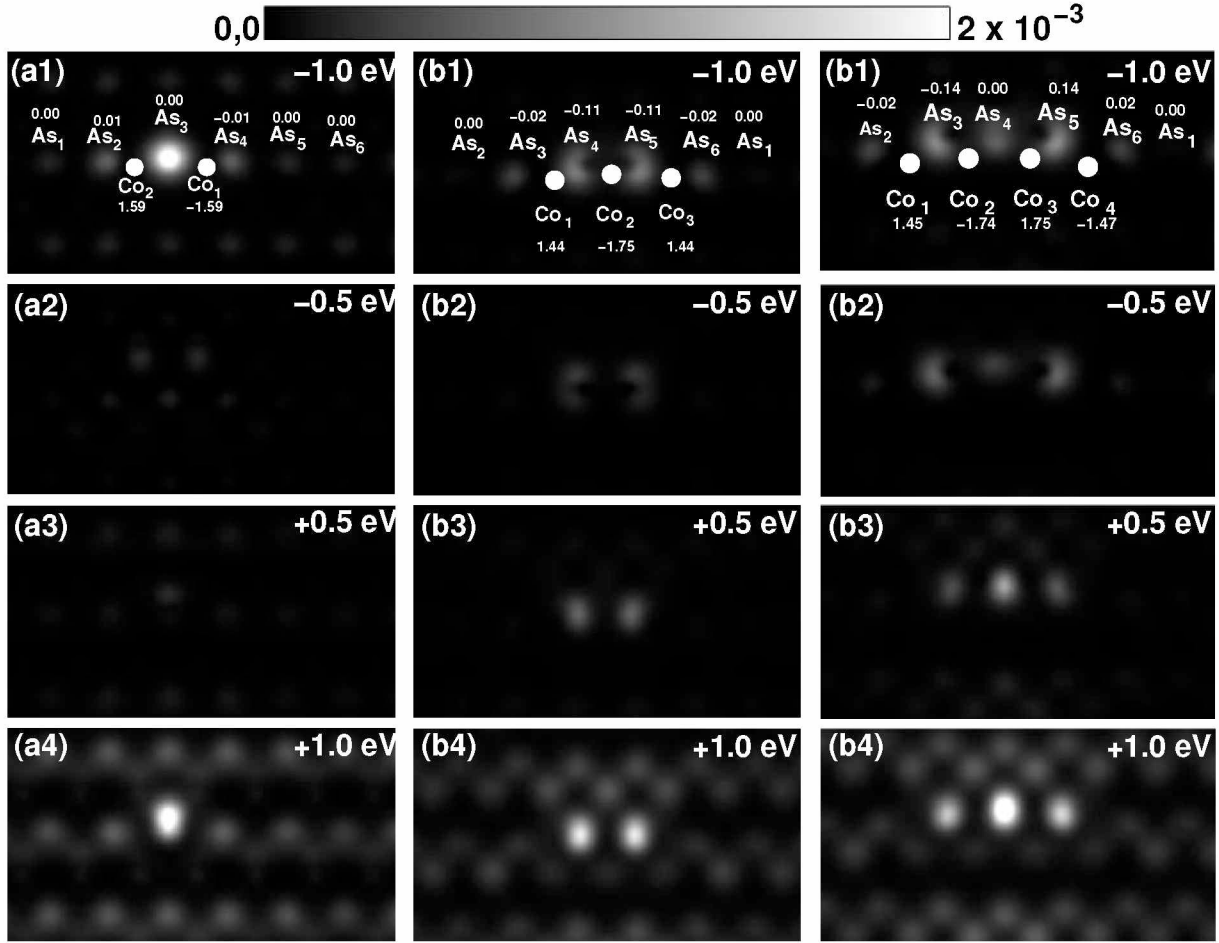


Figura 45 – Imagens STM dos sistemas (a) $2\text{Co}/\text{InAs}(110)\text{-}6 \times 2$, (b) $3\text{Co}/\text{InAs}(110)\text{-}6 \times 2$ e $4\text{Co}/\text{InAs}(110)\text{-}6 \times 2$, referentes aos estados dentro do intervalo de energia $[-1,0,+1,0]\text{eV}$. A densidade de estados vista nestas imagens correspondem à projeção de uma densidade que intercepta um plano posicionado a $1,6\text{\AA}$ acima do átomo mais alto da superfície. Nas figuras (a1), (b1) e (c1) os valores entre parênteses indicam os momentos magnéticos de spin dos íons nomeados na imagem. Os pontos brancos indicam a posição dos MTs. As densidades eletrônicas estão em unidades de e/bohr^3 .

obtida através de análise de carga de Bader) e redução de 53% do momento magnético de spin, que equivaleria um aumento de carga de $+1,41e$ (estes valores não são iguais devidos às aproximações utilizadas nos cálculos). Um outro resultado muito importante é os arsênios que intercalam os MTs adquirem momento magnético de spin diferente de zero e localizado no orbital p destes íons. É nomeado **superexchange** a interação cujo o acomplamento magnético é ligado através de orbitais ligantes, isto é, através de orbitais p de ânions. Desta forma se pode concluir que a interação na região da trilha metálica no sistema $n\text{Co}/\text{InAs}(110)\text{-}6 \times 2$ é do tipo *superexchange*, pois os arsênios possuem μ_B diferente de zero e interagem com os MTs que também possuem μ_B diferente de zero, ou seja, existe acomplamento entre os MTs mediado por orbitais dos arsênios da rede.

Para concluir as análises sobre as propriedades eletrônicas e magnéticas, as figuras 45-(a), 45-(b) e 45-(c) mostram imagem STM dos sistemas $2\text{Co}/\text{InAs}(110)\text{-}6 \times 2$, $3\text{Co}/\text{InAs}(110)\text{-}6 \times 2$ e $4\text{Co}/\text{InAs}(110)\text{-}6 \times 2$. As imagens STMs foram obtidas através da aproximação Tersoff-Hamann englobando estados dentro do intervalo de energia de $E_F - 1.0 \text{ eV}$ e $E_F + 1.0 \text{ eV}$. Em $2\text{Co}/\text{InAs}(110)\text{-}6 \times 2$ (figura 45-(a1) até 45-(a4)), tanto para os estados ocupados quanto para os estados vazios, verificou-se padrões brilhantes devido ao íon As_3 , o qual apresentou maior intensidade de brilho quando comparado aos demais arsênios da rede devido ao fato de estar posicionado cerca de $0,36\text{\AA}$ acima destes íons e $1,08\text{\AA}$ acima dos MTs. A figura (figura 45-(b1) até 45-(b4)) apresenta as imagens STM da região da trilha do sistema $3\text{Co}/\text{InAs}(110)\text{-}6 \times 2$ e mostram que o deslocamento dos átomos As_4 e As_5 para cima (em relação ao eixo-z) faz com estes sejam detectados com um brilho mais intenso na rede cristalina. Os átomos As_3 e As_6 apresentam brilho menos intenso pois sua posição final é aproximadamente $0,30\text{\AA}$ abaixo do As_3 e As_4 . Os íons magnéticos Co_1 , Co_2 e Co_3 não foram detectados nas imagens pois se posicionam aproximadamente $1,08\text{\AA}$ abaixo dos átomos mais altos da rede, como já mencionado anteriormente para em $2\text{Co}/\text{InAs}(110)\text{-}6 \times 2$. Por fim, as figuras 45-(c1) até 45-(c4) apresentam imagens STM da região da trilha em $4\text{Co}/\text{InAs}(110)\text{-}6 \times 2$ e mostram que os íons As_3 , As_4 e As_5 , devido ao deslocamento para cima (em relação ao eixo z), sejam detectados com brilho mais intenso na rede semicondutora. Os átomos As_2 e As_6 apresentam brilho menos intenso pois sua posição final é aproximadamente $0,30\text{\AA}$ abaixo do As_3 , As_4 e As_5 . Os átomos Co_1 , Co_2 , Co_3 e Co_4 não são detectados pois estão aproximadamente $1,15\text{\AA}$ abaixo dos átomos mais altos da rede, como já verificado anteriormente nas trilhas com dois e três cobaltos. Os átomos distantes da trilha metálica possuem o mesmo padrão de brilho da superfície $\text{InAs}(110)$ na ausência dos MTs. Através da STM se nota que a perturbação na rede semicondutor é local e regiões afastadas da trilha metálica têm suas propriedades estruturais, eletrônicas e magnéticas inalteradas.

1.7.3 Propriedade eletrônicas e magnéticas de trilhas finitas de Fe em $\text{InAs}(110)\text{-}6 \times 2$

Nesta seção serão apresentadas as propriedades eletrônicas e magnéticas do sistema $n\text{Fe}[\bar{1}\bar{1}0]/\text{InAs}(110)$. Neste contexto, a DOS e PDOS (de orbitais p e orbitais d de ânions da rede e MT, respectivamente) do sistema $2\text{Fe}[\bar{1}\bar{1}0]/\text{InAs}(110)$ mostra a existência de estados eletrônicos na região do nível de Fermi (figura 46). Pode-se observar, através destas projeções, picos evidentes em (i) $-0,375\text{eV}$ e outro (ii) localizado na região do nível de Fermi. Através da PDOS podemos concluir que estes picos são originados da hibridização dos orbitais d do Fe e orbitais p dos arsênios vizinhos aos MTs. Na região dos estados ocupados é possível notar que a contribuição dos átomos As_2 e As_4 é bastante simétrica e este fato pode ser atribuído à simetria destes átomos na rede semicondutora, pois (i)

possuem mesmo comprimento de ligação com os MTs da trilha, respectivamente, 2,46 Å e 2,45 Å, (ii) na direção $[1\bar{1}0]$ distam, respectivamente, 4,30 Å e 4,31 Å do arsênio As_3 , (iii) além de possuírem a mesma altura na rede.

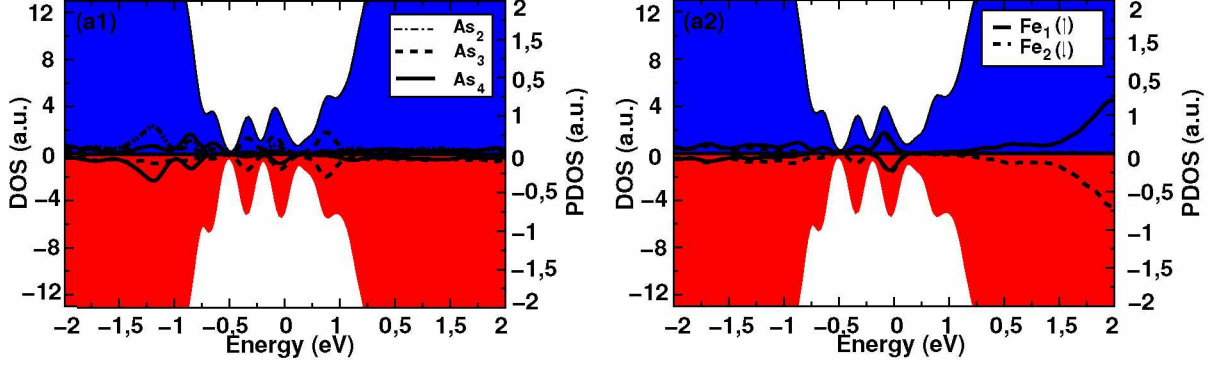


Figura 46 – As áreas hachuradas nas figura (a1) e (a2) indicam a DOS do sistema $2Fe[1\bar{1}0]/InAs(110)-6\times 2$. A área azul indica estados de *spin-up* e a área vermelha indica *spin-down*. As linhas nas figuras (a1) e (a2) indicam a PDOS dos orbitais p dos íons As_2 , As_3 e As_4 e Fe_1 e Fe_2 , respectivamente. A posição destes átomos na rede estão apresentadas na figura 41-(b1).

O modelo da trilha metálica $3Fe[1\bar{1}0]/InAs(110)-6\times 2$ pode ser vista na figura 41-(b). A figura 47-(a1) mostra a PDOS dos orbitais d do Fe enquanto a figura 47-(a2) e (a3) mostra a PDOS de orbitais p dos As que interagem com os MTs da trilha metálica. A respeito da estrutura eletrônica dos átomos nas proximidades da trilha metálica foi observado que o átomo As_1 tem estrutura eletrônica praticamente inalterada (figura 47-(a3)) quando comparado com a estrutura eletrônica de um arsênio que está posicionado distante da trilha metálica. Este ânion, após a convergência não sofre deslocamentos significantes na rede semicondutora. De forma similar, o arsênio As_5 , apesar de se posicionar ao lado do Fe_3 da trilha metálica, tem sua estrutura eletrônica pouco modificada, pois interage pouco com o MT e sua posição é praticamente a mesma em relação a posição inicial (figura 47-(a3)). Os átomos As_2 , As_3 e As_4 são os íons que estão posicionados entre os MT da trilha metálica ocasionando forte hibridização de orbitais d do Fe com os orbitais p destes íons. O resultado é uma estrutura eletrônica bastante modificada (figura 47-(a2)), quando comparada com os arsênios distantes dos MT, principalmente nos estados ocupados. Os íons magnéticos Fe_1 (spin up) e Fe_2 (spin down) possuem propriedades eletrônicas semelhantes (47-(a1)) devido ao fato de ambos estarem interagindo com dois arsênios, As_2-As_3 e As_3-As_4 , respectivamente e possuem mesmo número de coordenações. É importante observar que existe um pico na DOS e PDOS em torno de -700meV referente à hibridização dos orbitais d de Fe_1 (spin up) e Fe_2 (spin down) com orbitais p de As_2 e As_3 . Comparado com Fe_1 e Fe_2 , o íon magnético Fe_3 possui uma coordenação a menos e desta forma a hibridização entre o orbital d do Fe_3 com os orbitais p dos íons arsênios

vizinhos ocorre de forma diferente, de forma que o pico em -1,2eV, tem contribuição dos orbitais d do Fe₃ com orbital p do As₅, um como pode ser verificado através da PDOS na figura 47-(a1) e DOS na figura 47-(a4).

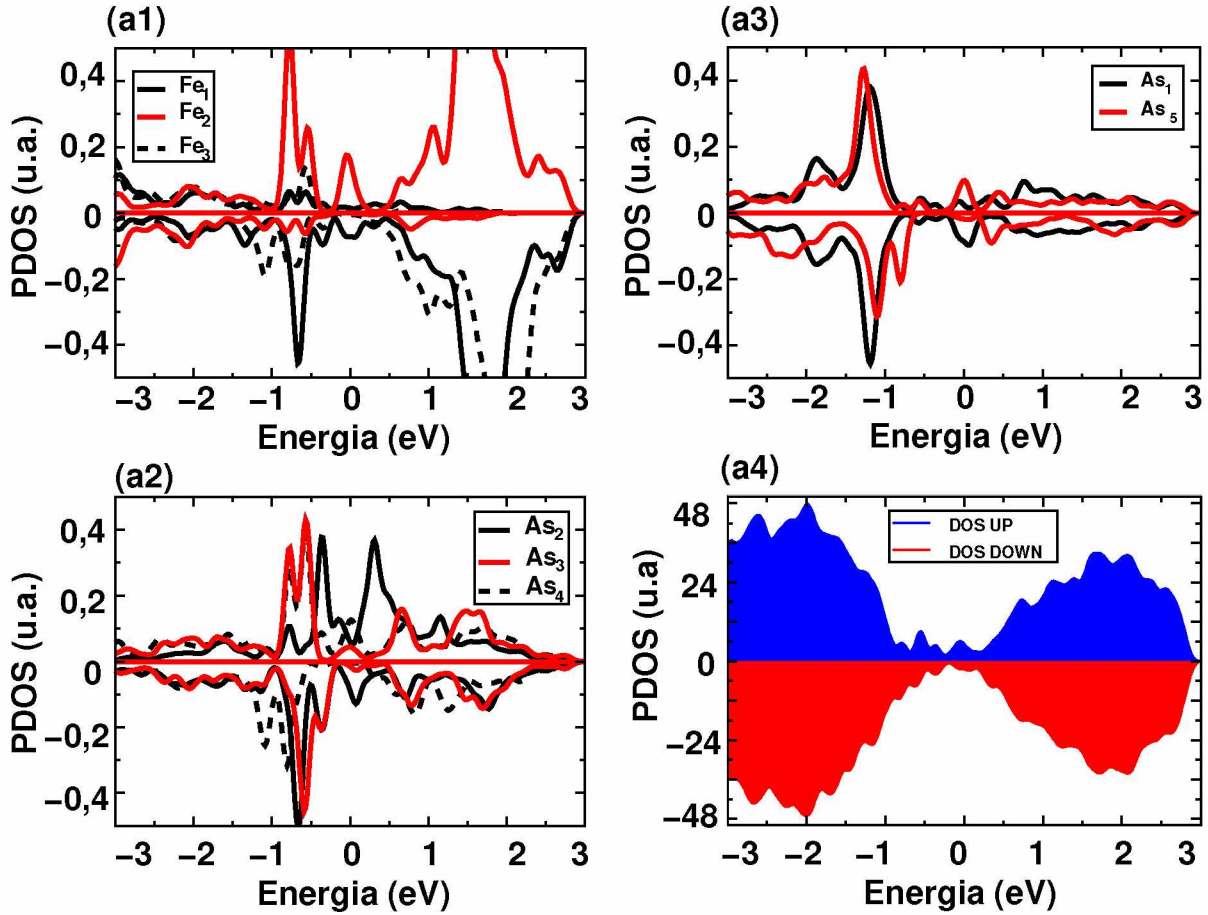


Figura 47 – PDOS do orbital d dos íons magnéticos (a1) Fe₁, Fe₂ e Fe₃. PDOS do orbital p dos íons (a2) As₂, As₃, As₄ e (a3) As₁ e As₅. Na figura (a4) a PDOS do sistema 3Fe[110]/InAs(110)-6×2, onde as cores azul e vermelha indicam estados eletrônicos de *spin-up* e *spin-down*, respectivamente. A posição dos átomos na rede pode ser verificada na figura 41-(b4).

A DOS/PDOS do sistema 4Fe[110]/InAs(110) é apresentada na figura 48. A DOS mostra que o sistema possui uma pequena densidade de estados localizada no nível de Fermi (figura 48 - (a3)). Essa densidade de estados é originada principalmente de estados eletrônicos dos orbitais d dos íons magnéticos Fe₂ e Fe₃ (figura 48 - (a2)), os quais estão localizados na parte interna da trilha metálica. Pode-se observar que a DOS apresenta um pico em aproximadamente -600 meV o qual surge devido à hibridização de orbitais p dos átomos As₂, As₃ com orbitais d do Fe₂ e orbitais p do par As₃ e As₄ com orbital d do Fe₃. Na figura 48-(a1) se encontra em vermelho a PDOS do átomo As₇, o primeiro arsênio vizinho ao As₁ (não apresentado na figura 41-(b4)). A PDOS deste átomo é comparada com a PDOS de um arsênio na superfície limpa (traço vermelho na figura 48 - (a1)) e

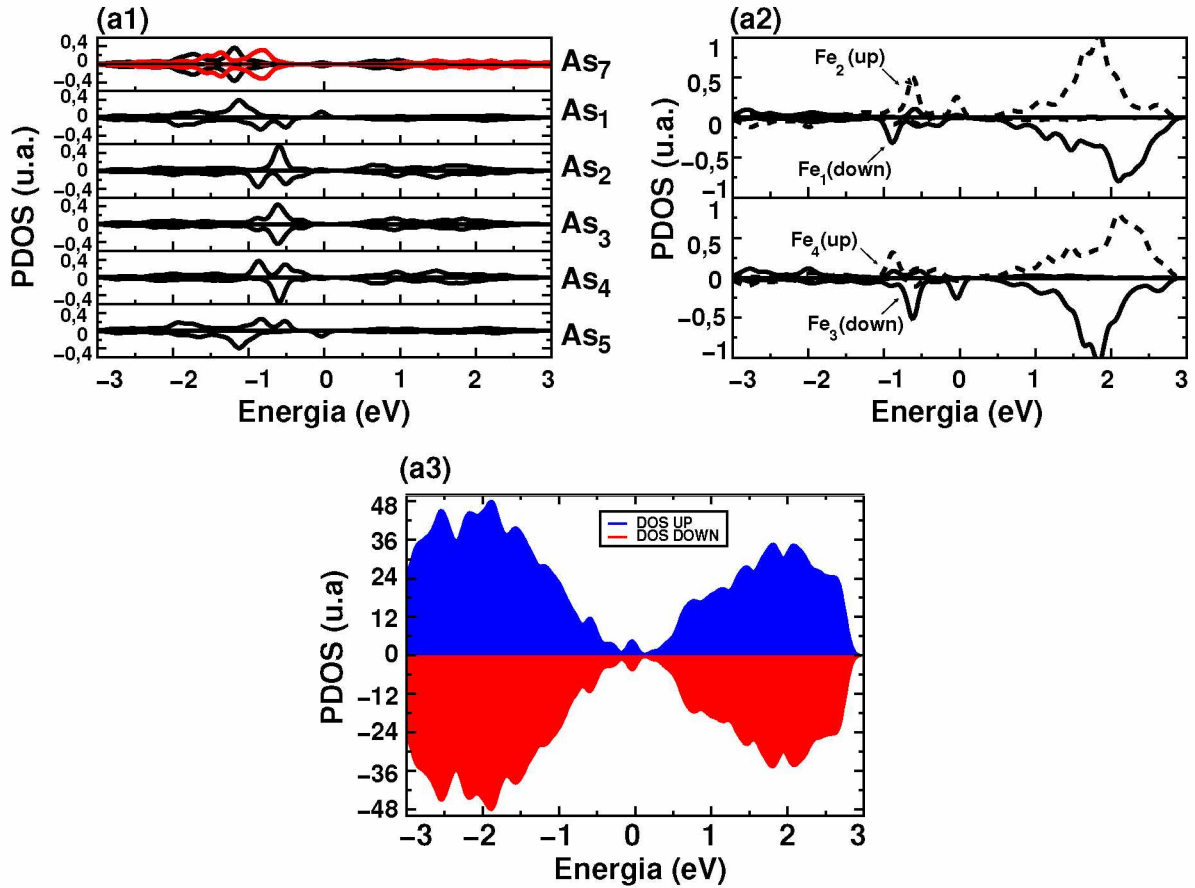


Figura 48 – A figura (a1) mostra a PDOS do orbital p dos íons As₇, As₁, As₂, As₃, As₄ e As₅. Em (a2), PDOS do orbital d dos íons magnéticos Fe₁, Fe₂, Fe₃ e Fe₄. A figura (a3) apresenta DOS do sistema 4Fe[110]/InAs(110)-6×2, onde as cores azul e vermelha indicam estados eletrônicos de *spin-up* e *spin-down*, respectivamente. A posição dos átomos na rede pode ser verificada na figura 41-(b7).

se conclui que a estrutura eletrônica deste íon é pouco afetada quando comparada com arsênio na rede semicondutora sem a presença dos MTs. Os íons As₁ e As₅ são átomos que ocupam posições similares na rede, ou seja, localizados imediatamente ao lado dos MT da borda da trilha metálica e, conforme pode ser observado na figura 48 - (a1), possuem PDOS bastante semelhante, porém de sinais contrários. Este comportamento é explicado através dos valores de momento magnético orbital de spin que estes íons adquirem na presença dos MT, respectivamente, $0,01\mu_B$ e $-0,01\mu_B$ para o átomo As₁ e As₅.

Na seção 1.2.5 foi investigado a variação na carga dos MTs, bem como dos íons da rede, a fim de verificar o caráter dopante de íons magnéticos individuais depositados em InAs(110). No caso de átomo de Fe depositado individualmente em InAs(110)-6×2, a variação de carga no MT era de $+0,90e$ e $+0,29e$ para as configurações Fe_{adsorvido} e Fe_{In}, ou seja, a configuração Fe_{adsorvido} é energeticamente menos estável, porém recebe mais elétrons da rede semicondutora quando comparado como o sistema Fe_{In}. Vale resaltar

que na configuração $\text{Fe}_{\text{adsorvido}}$ o ferro possui seis coordenações (enquanto em Fe_{In} o ferro possui quatro coordenações), ou seja, possui mais orbitais hibridizados e consequentemente um compartilhamento de carga maior. Através de análise da carga de Bader, foi verificado a variação na carga no Fe isolado e depositado na superfície e os valores foram registrados na tabela 19. Cada átomo de Fe presente na rede semicondutora obteve um acréscimo de carga da de cerca de $+1,07e$, até $1,62e$, resultando no decréscimo de carga na superfície de $-0,91e/(\text{átomo Fe})$, $-1,37e/(\text{átomo Fe})$ e $-1,38e/(\text{átomo Fe})$ na presença da trilha metálica de dois, três e quatro átomos Fe, respectivamente. Desta forma, **pode-se concluir que, similarmente à adsorção de um único Fe em InAs(110), trilhas metálicas de Fe também atuam como agentes aceitadores de carga, inserindo buracos na superfície semicondutora.**

$n\text{MT}$	ΔQ (elétrons)				
	Fe_1	Fe_2	Fe_3	Fe_4	Superfície ($\Delta Q/(\text{número de MT})$)
2Fe	+1,12	+1,07	-	-	-0,91
3Fe	+1,62	+1,04	+1,62	-	-1,37
4Fe	+1,70	+1,21	+1,22	+1,61	-1,38

Tabela 19 – Valores da variação de carga (ΔQ) nos MTs quando depositados em InAs(110). Os valores de ΔQ na superfície foram normalizados pelo número de átomos de presentes na trilha metálica.

A respeito das propriedades magnéticas, foi verificado que houve a redução no momento magnético de spin (μ_s), ocorrido devido à hibridização dos orbitais dos íons da rede e íons magnéticos e, consequentemente, o compartilhamento de elétrons entre estes íons promoveu o aumento de carga eletrônica nestes MTs (ou o decréscimo de carga nos íons da rede semicondutora). Os valores de μ_s nos átomos nas trilhas metálicas com dois, três e quatro MTs estão dispostos na figura 49-(a1), 49-(b1) e 49-(c1). De acordo com estes dados, o μ_s nos íons magnéticos reduziu de $0,97\mu_B$ até $1,21\mu_s$. A interação entre os íons magnéticos, assim como foi constatado na interação com MTs em InAs(001)- $\beta(2 \times 4)$ e InAs(001)- $\zeta(4 \times 2)$, gera um pequeno valor de momento magnético de spin (principalmente no orbital p) nos ânions que se posicionam entre os íons magnéticos, o que sugere um acoplamento magnético entre os metais de transição através dos orbitais p dos ânions da rede, o então chamado, **superexchange**.

Com intuito de verificar com maior clareza as propriedades estruturais destes das trilhas de Fe sobre InAs(110), foi obtido imagens STMs da camada mais alta da rede semicondutora na presença de trilhas com dois (figura 49-(a)), três (figura 49-(b)) e quatro (figura 49-(c)) íons magnéticos. Estas imagens englobam estados dentro dos intervalos de energia de $E_F - 1.0 \text{ eV}$ (estados ocupados) e $E_F + 1.0 \text{ eV}$ (estados desocupados). As imagens referentes à estados ocupados do sistema 2Fe/InAs(110)- 6×2 (figura 49-(a))

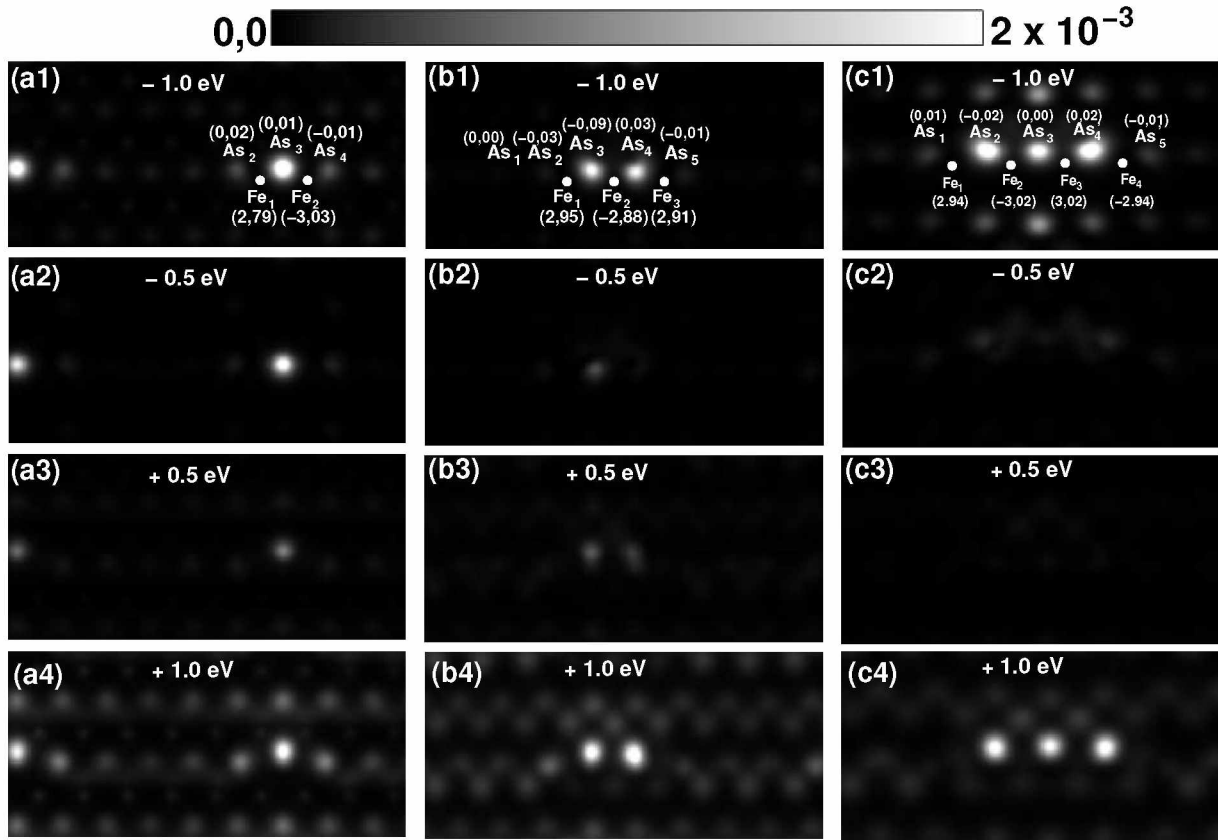


Figura 49 – Imagens STM dos sistemas (a) 2Fe/InAs(110)- 6×2 , (b) 3Fe/InAs(110)- 6×2 e 4Fe/InAs(110)- 6×2 , referentes aos estados dentro do intervalo de energia $[-1,0,+1]$ eV. A densidade de estados vista nestas imagens correspondem à projeção de uma densidade que intercepta um plano posicionado a $1,6\text{\AA}$ acima do átomo mais alto da superfície. Nas figuras (a1), (b1) e (c1) os valores entre parênteses indicam os momentos magnéticos de spin dos íons nomeados na imagem. Os pontos brancos indicam a posição dos MTs. As densidades eletrônicas estão em unidades de e/bohr^3 .

mostram padrões brilhantes devido ao átomo As_3 e, mesmo que exista uma densidade eletrônica de estados dos átomos Fe neste intervalo de energia, não é possível ver padrões brilhantes dos metais, pois estes se posicionam na cerca de $1,06\text{\AA}$ abaixo do átomo As_3 . A figura 49-(b) apresenta a imagens STM da região da trilha com três átomos de Fe. Neste caso, o deslocamento dos átomos As_3 e As_4 para cima (em relação ao eixo-z) faz que estes íons sejam detectados com um brilho mais intenso na rede semicondutora. Os átomos As_1 , As_2 e As_5 apresentam brilho menos intenso pois sua posição final é aproximadamente $0,3\text{\AA}$ abaixo dos ânions As_3 e As_4 . Os íons magnéticos Fe_1 , Fe_2 e Fe_3 não são detectados nas imagens STM, pois estão aproximadamente $0,91\text{\AA}$ abaixo do As_3 e As_4 . De forma similar em 4Fe/InAs(110)- 6×2 , é observado que o deslocamento dos íons As_2 , As_3 e As_4 para cima (em relação ao eixo z) cerca de $0,30\text{\AA}$, sendo assim estes ânions são detectados com um brilho mais intenso, quando comparados com o As_1 e As_5 , como pode ser observado na

figura 49-(c). Da mesma forma, os quatro átomos de ferro se posicionam aproximadamente 0,90Å dos ânions As₂, As₃ e As₄ e por este motivo não são detectados nas imagens STM. Em todos os casos, os átomos distantes da trilha metálica possuem o mesmo padrão de brilho da superfície InAs(110) sem a presença dos MTs.

1.7.4 Propriedade eletrônicas e magnéticas de trilhas finitas de Mn em InAs(110)-6 × 2

Nesta seção serão apresentadas as propriedades eletrônicas e magnéticas de trilhas metálicas com dois, três e quatro átomos de manganês em InAs(110), nMn/InAs(110)-6 × 2. Em **2Mn/InAs(110)-6 × 2**, a PDOS mostra que os átomos As₁ (figura 50-(a)), As₅ (figura 50-(e)) e As₆ (figura 50-(f)) são os íons cujas estruturas eletrônicas não sofreram grandes perturbações pois estão localizados em pontos mais distantes do Mn₁ e Mn₂ (linhas preta e vermelha indicam a PDOS do íon na presença e ausência dos MTs). Por outro lado, os arsênios As₂, As₃ e As₄, por estarem interagindo diretamente com os MTs, têm as estruturas eletrônicas dos orbitais p_x , p_y e p_z alteradas, como pode ser verificado através das figuras 50-(b), 50-(c) e 50-(d). Pode-se observar que os íons As₂ e As₄ possuem densidade de estados *spin* – *up* e *spin* – *down* de alguns orbitais diferentes, o que infere momento magnético de spin (μ_s) diferente de zero. Ainda sobre a densidade de estados destes íons, é possível notar que a densidade dos estados *spin* – *up* do As₂ é igual à densidade projetada *down* do As₄, inferindo que estes íons possuem μ_s de mesma magnitude, porém sinais contrários (a imagem STM na figura 53-(a) mostra os valores do μ_s para os íons As₂ e As₄). Tal resultado é esperado pois estes íons ocupam posições simétricas na rede semicondutora, ou seja, os arsênios As₂ e As₄ são equidistantes do Mn₁ e Mn₂, respectivamente, e possuem o mesmo número de coordenações com os átomos vizinhos. O ânion As₃, posicionado entre os dois MTs, possui densidade de *spin* – *up* e *spin* – *down* idênticas (ver figura 50-(c)), o que corresponde dizer que o valor μ_s é zero. A estrutura eletrônica deste íon é modificada drasticamente pois interagem fortemente com os dois MTs. O pico na DOS (ver figura 53-(i)) em -658meV é resultado da hibridização dos orbitais As₂($p_{y\uparrow} + p_{z\uparrow}$)-Mn₁($d_{xz\downarrow} + d_{(x^2-y^2)\downarrow}$)-As₃($p_{x\uparrow\downarrow}$) e As₃($p_{x\uparrow\downarrow}$)-Mn₂($d_{xz\uparrow} + d_{(x^2-y^2)\uparrow}$)-As₄($p_{y\downarrow} + p_{z\downarrow}$). O pico que aparece na DOS localizado no nível de Fermi está parcialmente ocupado e, de acordo com a PDOS dos MTs e íons da rede, resulta da hibridização dos orbitais As₂($p_{y\downarrow} + p_{z\downarrow}$) – Mn₁($d_{xz\uparrow\downarrow} + d_{(x^2-y^2)\uparrow\downarrow}$)-As₃($p_{x\uparrow\downarrow} + p_{z\uparrow\downarrow}$) e As₃($p_{x\uparrow\downarrow} + p_{z\uparrow\downarrow}$)-Mn₂($d_{xz\uparrow\downarrow} + d_{(x^2-y^2)\uparrow\downarrow}$)-As₄($p_{y\uparrow} + p_{z\uparrow}$). Em relação ao sistema **3Mn/InAs(110)-6 × 2**, a figura 51 mostra a PDOS de orbitais dos íons magnéticos e orbitais p dos ânions da rede (os íons analisados foram nomeados na figura 41-(c4)). A respeito da estrutura eletrônica dos átomos nas proximidades da trilha metálica é observado que os átomos As₁ e As₆ (íon posicionado do lado esquerdo do As₁, porém não está indicado na figura 41-(c4)) possuem estruturas eletrônicas (e estruturais) praticamente inalteradas, como poder ser

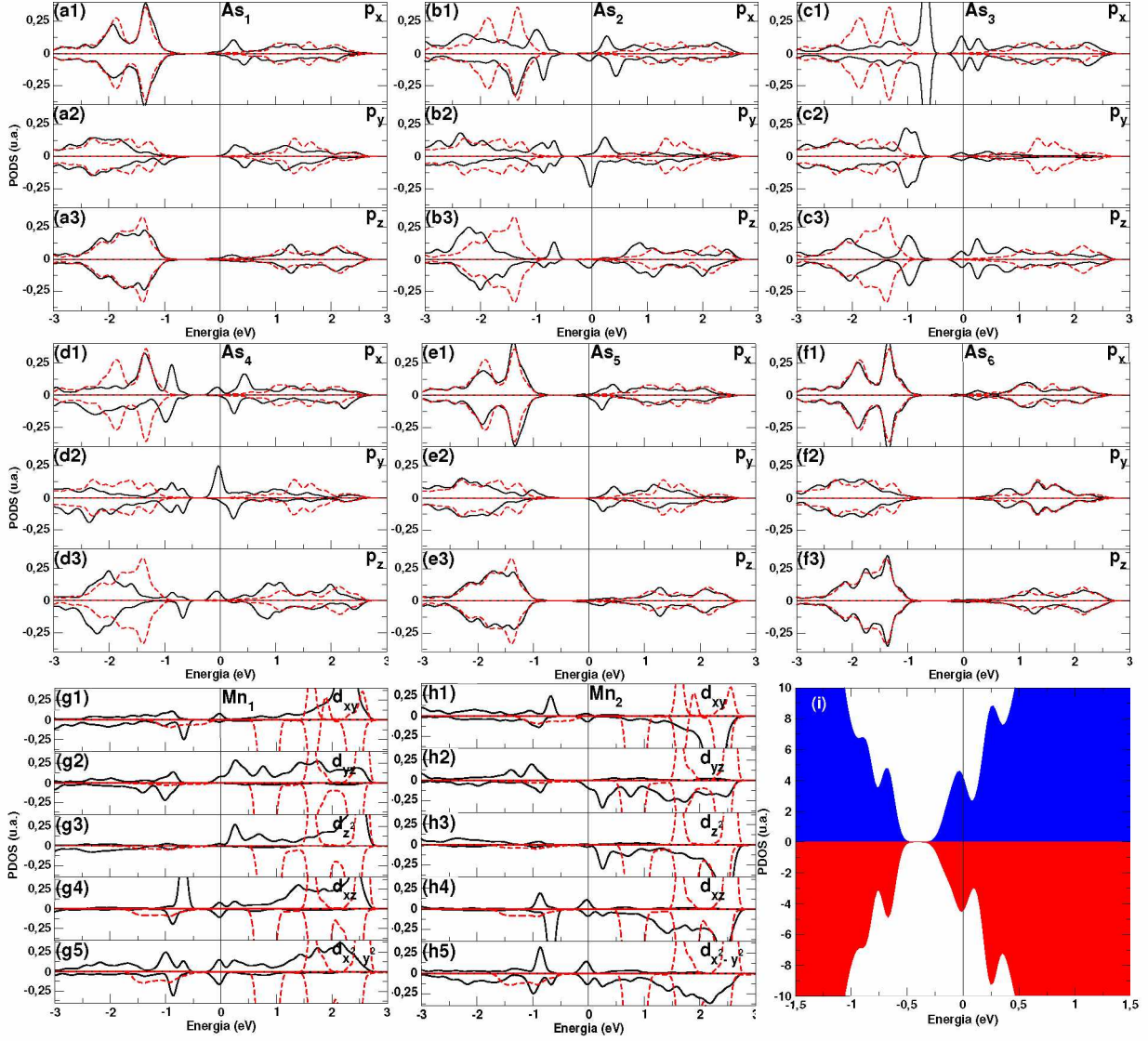


Figura 50 – PDOS dos orbitais atômicos dos íons (a) As_1 , (b) As_2 , (c) As_3 , (d) As_4 , (e) As_5 , (f) As_6 , (g) Mn_1 , e (h) Mn_2 . De (a) até (f), as linhas preta e vermelha indicam a PDOS dos ânions da rede na presença e ausência do MTs, respectivamente. Em (g) e (h), as linhas preta e vermelha indicam a PDOS dos MTs depositados na rede semicondutora e isolados, respectivamente. A figura (i) apresenta a DOS do sistema $2\text{Mn}[1\bar{1}0]/\text{InAs}(110)$. As cores azul e vermelha indicam, respectivamente, densidade de *spin* – *up* e *spin* – *down*. Os átomos foram nomeados na figura 41-(c1).

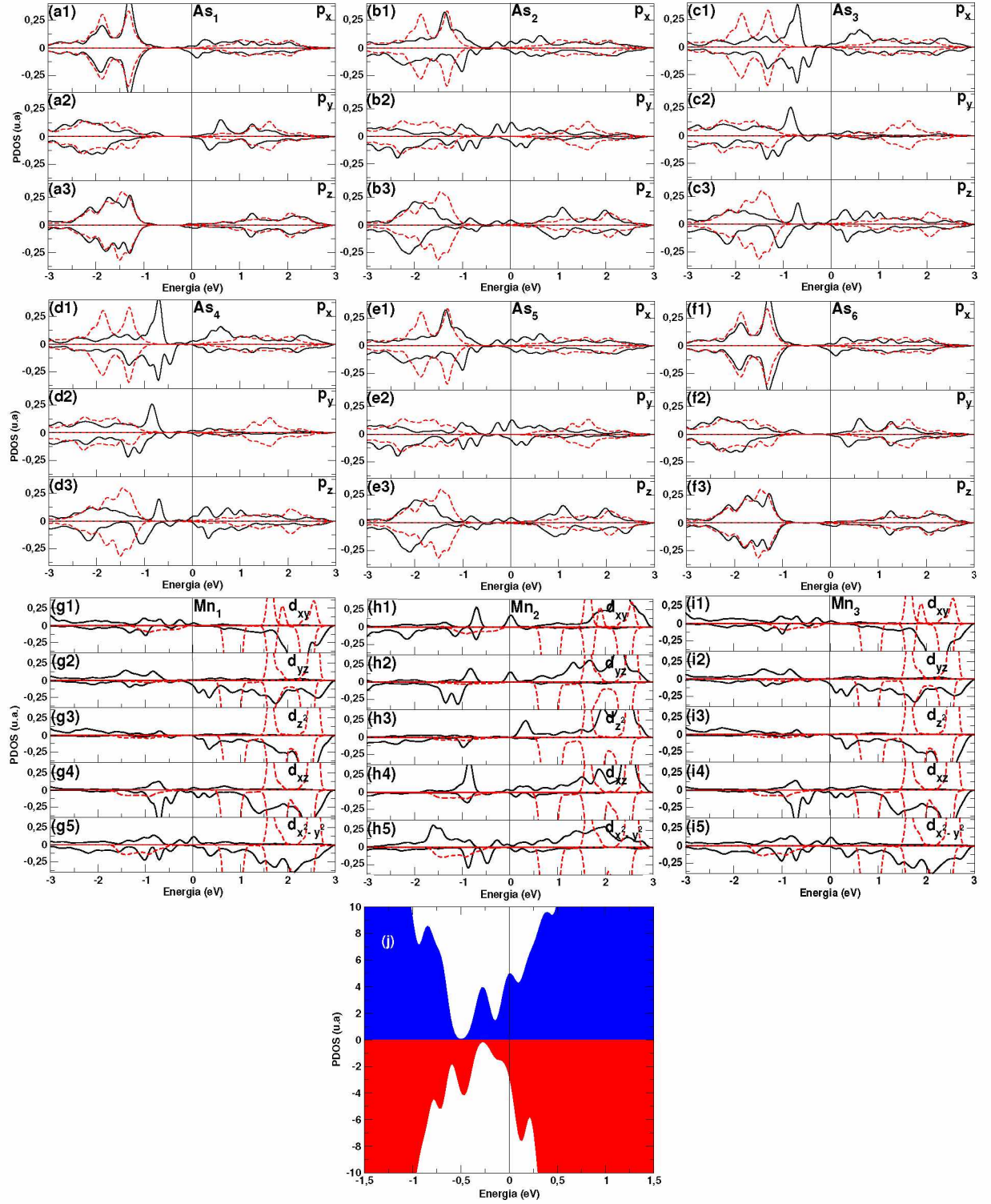


Figura 51 – PDOS dos orbitais atômicos dos íons (a) As_1 , (b) As_2 , (c) As_3 , (d) As_4 , (e) As_5 , (f) As_6 , (g) Mn_1 , (h) Mn_2 e (i) Mn_3 . De (a) até (f), as linhas preta e vermelha indicam a PDOS dos ânions da rede na presença e ausência do MTs, respectivamente. De (g) e (i), as linhas preta e vermelha indicam a PDOS dos MTs depositados na rede semicondutora e isolados, respectivamente. A figura (j) apresenta a DOS do sistema $3\text{Mn}[1\bar{1}0]/\text{InAs}(110)$. As cores azul e vermelha indicam, respectivamente, densidade de $\text{spin} - \text{up}$ e $\text{spin} - \text{down}$. Os átomos foram nomeados na figura 41-(c4).

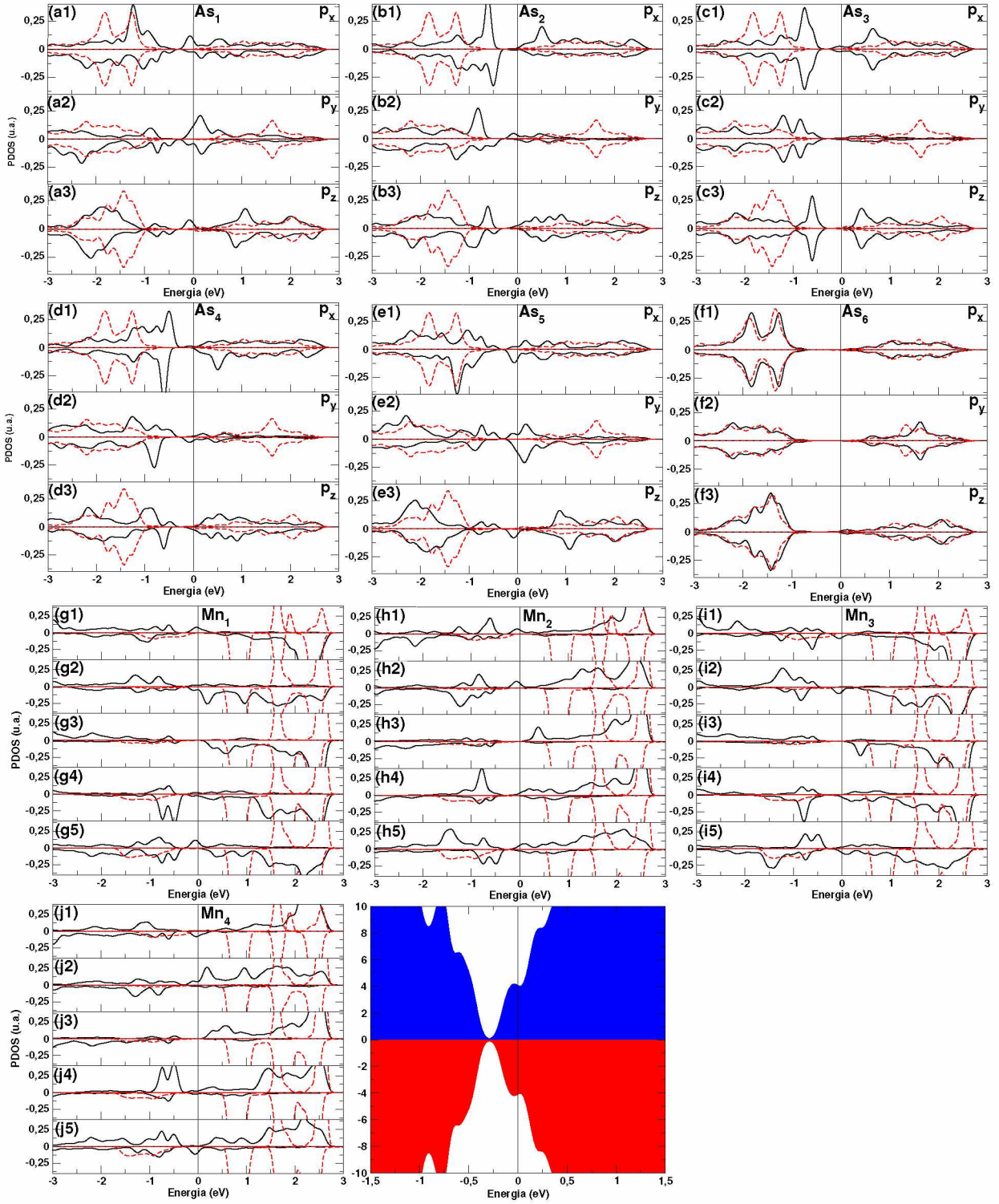


Figura 52 – PDOS dos orbitais atômicos dos íons (a) As₁, (b) As₂, (c) As₃, (d) As₄, (e) As₅, (f) As₆, (g) Mn₁, (h) Mn₂, (i) Mn₃ e (j) Mn₄. De (a) até (f), as linhas preta e vermelha indicam a PDOS dos ânions da rede na presença e ausência do MTs, respectivamente. De (g) e (j), as linhas preta e vermelha indica a PDOS dos MTs depositados na rede semicondutora e isolados, respectivamente. A figura (l) apresenta a DOS do sistema 4Mn[110]/InAs(110). As cores azul e vermelha indicam, respectivamente, densidade de *spin – up* e *spin – down*. Os átomos foram nomeados na figura 41-(c7). A posição dos átomos na rede pode ser verificada na figura 41-(c1).

verificado nas figuras 51-(a) e 51-(f), quando comparado com a estrutura eletrônica de arsênios em InAs(110) na ausência de MTs. A DOS dos sistema 3Mn/InAs(110)- 6×2 (ver figura 51-(j)), além de indicar que o sistema possui alta densidade de estados localizados no nível de Fermi, possui picos devido à hibridização de orbitais de íons magnéticos e íons da rede que interagem diretamente com estes MTs. O pico localizado na DOS em torno de -470meV é originado devido à hibridização de orbitais $\text{As}_3(p_x)$ - $\text{Mn}_2(d_{x^2-y^2})$ - $\text{As}_4(p_x)$, conforme mostra a PDOS dos íons As_3 , Mn_2 e As_4 nas figuras 51-(c), 51-(h) e 51-(d), respectivamente. A DOS mostra outro pico em torno de -270meV, o qual surge da contribuição dos orbitais $\text{As}_2(p_x + p_y + p_z)$ - $\text{Mn}_1(d_{xy} + d_{x^2-y^2})$ (ver PDOS dos íons As_2 e Mn_1 nas figuras 51-(b) e 51-(g), respectivamente) e $\text{As}_5(p_x + p_y + p_z)$ - $\text{Mn}_3(d_{xy} + d_{x^2-y^2})$ (ver PDOS dos íons As_5 e Mn_3 nas figuras 51-(e) e 51-(i), respectivamente). Por fim, a DOS de 3Mn/InAs(110)- 6×2 apresenta principalmente densidade de *spin* - *up* no nível de Fermi que é resultado de estados dos orbitais d_{xy} e d_{yz} íon Mn_2 (ver figura 51-(h)), bem como estados dos orbitais py dos ânions As_2 e As_5 (ver figura 51-(b) e 51-(e)). As

	ΔQ (elétrons)				
$n\text{MT}$	Mn_1	Mn_2	Mn_3	Mn_4	Superfície ($\Delta Q/(\text{número de MT})$)
2Mn	+1,16	+1,13	-	-	-1,08
3Mn	+0,90	+1,36	+1,01	-	-1,03
4Mn	+1,32	+0,85	+0,87	+1,32	-1,02

Tabela 20 – Valores da variação de carga (ΔQ) nos MTs quando depositados em InAs(110). Os valores de ΔQ na superfície foram normalizados pelo número de átomos de presentes na trilha metálica.

propriedades eletrônicas do sistema 4Mn/InAs(110)- 6×2 são bem parecidas com as trilhas de dois e três MTs. De forma geral, os picos presentes na DOS (figura 52-(l)) indicam a hibridização de orbitais p dos arsênios e orbitais d dos íons magnéticos. O primeiro pico, localizado em -730meV indica a mistura dos orbitais $\text{As}_2(p_{y\downarrow})$ - $\text{Mn}_1(d_{xz\downarrow} + d_{(x^2-y^2)\downarrow})$ e $\text{As}_4(p_{y\uparrow\downarrow})$ - $\text{Mn}_4(d_{xz\uparrow} + d_{(x^2-y^2)\uparrow})$, conforme mostra a PDOS dos íons As_2 , Mn_1 , As_4 e Mn_4 (ver figuras 52-(a), 52-(g), 52-(d) e 52-(j), respectivamente). Em torno de -600meV, o pico na PDOS infere a hibridização dos orbitais $\text{As}_3(p_{x\uparrow} + p_{z\uparrow})$ - $\text{Mn}_2(d_{xy\uparrow})$ - $\text{As}_4(p_{z\downarrow})$ (ver figuras 52-(c), 52-(h) e 52-(d)) e $\text{As}_4(p_{z\uparrow\downarrow})$ - $\text{Mn}_3(d_{xy\downarrow})$ - $\text{As}_5(p_{x\downarrow} + p_{z\downarrow})$ (ver figuras 52-(d), 52-(i) e 52-(e)). Por último, é observado um pico em -500meV, o qual é formado pela hibridização dos orbitais $\text{Mn}_1(d_{xz\downarrow} + d_{(x^2-y^2)\downarrow})$ - $\text{As}_3(p_{x\downarrow})$ - $\text{Mn}_2(d_{(x^2-y^2)\downarrow})$ (ver figuras 52-(g), 52-(c) e 52-(h)) e $\text{Mn}_3(d_{(x^2-y^2)\uparrow})$ - $\text{As}_5(p_{x\uparrow})$ - $\text{Mn}_4(d_{(x^2-y^2)\uparrow})$ (ver figuras 52-(i), 52-(e) e 52-(j)).

David e colaboradores (GOHLKE et al., 2013), através de Microscopia de Tunelamento por Varredura e Teoria do Funcional de densidade, determinaram propriedades estruturais e de estado carga dos átomos individuais de Ga e Mn em superfície GaAs(110) e verificaram que o Mn adsorvido atuava como íon aceitador, com acréscimo de $+1e/\text{Mn}$. A tabela 20 apresenta os valores de carga nos íons magnéticos diluídos na rede semicondutora.

Os valores obtidos por análise de carga de Bader e estão de acordo com dados teóricos e experimentais encontrados por David e colaboradores. Com base nos valores da tabela 20 se pode concluir que o íons magnéticos em $n\text{Mn}/\text{InAs}(110)\text{-}6 \times 2$ atuam com portadores aceitadores de carga e, conseqüentemente, inserem buracos na rede semicondutora, retirando desta cerca de $+1e/\text{Mn}$.

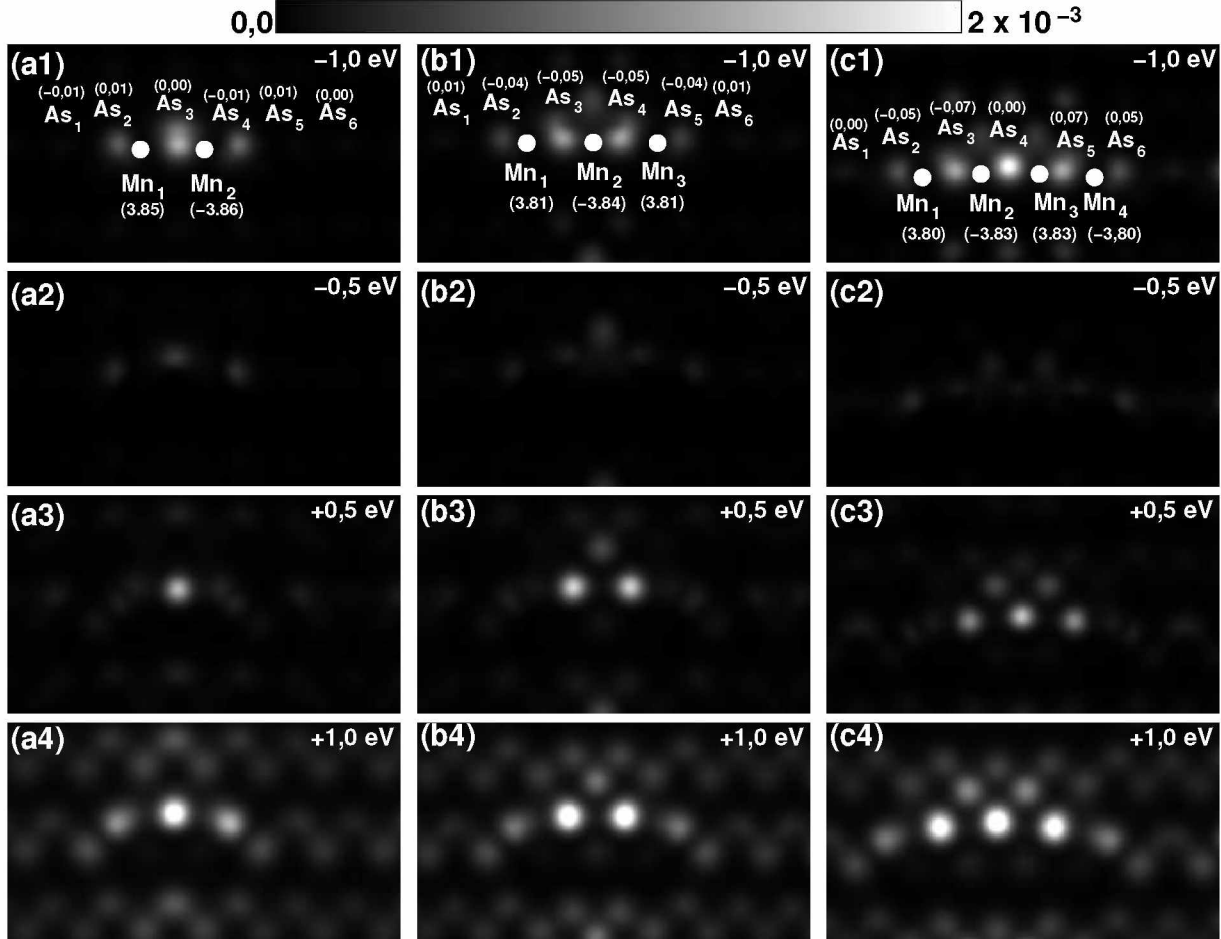


Figura 53 – Imagens STM dos sistemas (a) $2\text{Mn}/\text{InAs}(110)\text{-}6 \times 2$, (b) $3\text{Mn}/\text{InAs}(110)\text{-}6 \times 2$ e (c) $4\text{Mn}/\text{InAs}(110)\text{-}6 \times 2$, referentes aos estados dentro do intervalo de energia $[-1,0,+1,0]\text{eV}$. A densidade de estados vista nestas imagens correspondem à projeção de uma densidade que intercepta um plano posicionado a $1,6\text{\AA}$ acima do átomo mais alto da superfície. Nas figuras (a1), (b1) e (c1) os valores entre parênteses indicam os momentos magnéticos de spin dos íons nomeados na imagem. Os pontos brancos indicam a posição dos MTs. As densidades eletrônicas estão em unidades de e/bohr^3 .

As figuras 53-(a1), 53-(b1) e 53-(c1) mostram os valores de momento magnético orbital (μ_s) dos MTs e íons da rede semicondutora vizinhos. Foi constatado que devido ao acréscimo de carga nos íons magnéticos (através da hibridização dos orbitais d destes com orbitais p de íons da rede) houve redução no momento magnético de spin dos MTs nas trilhas metálicas de dois, três e quatro MTs. O manganês

isolado tem $\mu_s = 5\mu_B$, ou seja, possui camada de valência com 5 elétrons ($3d^5$). A figura 53-(a1) mostra que os íons Mn_1 e Mn_2 depositados na superfície semicondutora possuem $\mu_s = +3,85\mu_B$ e $\mu_s = -3,86\mu_B$. Tais valores estão de acordo com a quantidade do aumento de elétrons experimentado pelos íons Mn_1 e Mn_2 no sistema $2Mn/InAs(110)-6 \times 2$ (ver tabela 20). Os MTs nos sistemas $3Mn/InAs(110)-6 \times 2$ (53-(b1)) e $4Mn/InAs(110)-6 \times 2$ (53-(c1)) também sofreram redução no momento magnético de spin. Uma característica comum em todos os sistemas $nCo/InAs(110)-6 \times 2$, $nFe/InAs(110)-6 \times 2$ e $nMn/InAs(110)-6 \times 2$ é o pequeno momento magnético de spin (principalmente no orbital p) adquirido pelos arsênios que estão interagindo diretamente com os MT. As figuras 53-(a1), 53-(b1) e 53-(c1) mostram os valores dos μ_B destes íons. **Desta forma, pode-se concluir que a interação na região da trilha metálica no sistema $nMn/InAs(110)-6 \times 2$ (assim como observado nos sistemas com Co e Fe) é do tipo superexchange**, ou seja, o acoplamento magnético entre os orbitais d dos MTs é intermediado por orbitais p de ânions da rede semicondutora.

Imagens STMs (figura 53) auxiliam na compreensão das propriedades estruturais de $nMT/InAs(110)-6 \times 2$. Estas imagens englobam estados dentro do intervalo de energia de $-1,0eV < E_F < +1,0eV$ e foram obtidas através da aproximação Tersoff-Hamann, considerando um plano de densidade eletrônica localizado a $1,60\text{\AA}$ acima do íon mais alto da rede. No sistema $2Mn/InAs(110)-6 \times 2$ (ver figura 53-(a1) até figura 53-(a4)), tanto para os estados ocupados quanto para os vazios, encontramos padrões brilhantes devido ao arsênio As_3 de maior intensidade quando comparado com os demais As da rede, visto que este íon se posiciona $0,32\text{\AA}$ acima dos outros As adjacentes na direção $[1\bar{1}0]$. Por este mesmo motivo, os íons As_3 e As_4 em $3Mn/InAs(110)-6 \times 2$ e As_4 em $4Mn/InAs(110)-6 \times 2$ são registrados com brilho mais intenso nas imagens STM nas figuras 53-(b1) até figura 53-(b4) e 53-(c1) até figura 53-(c4), respectivamente. Uma característica comum para todos os sistemas é que os íons magnéticos não são detectados através das imagens STM, pois estão aproximadamente $1,00\text{\AA}$ abaixo dos átomos mais altos da superfície, como já mencionado anteriormente para as trilhas metálicas de Co e Fe. Os íons da rede semicondutora distantes da trilha metálica possuem o mesmo padrão de brilho da superfície semicondutora $InAs(110)$ na ausência dos MTs, ou seja, a perturbação na propriedade estrutural (eletrônica e magnética) é bastante localizada.

1.7.5 Magnetização líquida induzida em $InAs(110)$ em trilhas finitas de MT em $InAs(110)$

Como verificado nas seções anteriores, os íons magnéticos atuaram como aceitadores de elétrons quando os orbitais d hibridizaram com orbitais p dos íons da rede. Além de causar momento magnético nos arsênios vizinhos, os íons magnéticos¹⁰ sofreram redução no

¹⁰ Todos os íons magnéticos analisados neste trabalho: Co, Fe e Mn

próprio momento magnético de spin devido ao acréscimo da carga eletrônica nas vizinhança. No entanto, somente os sistemas com número ímpar de MT apresentaram magnetização líquida (M) diferente de zero. Os valores de M para o caso de um único MT adsorvido ou substituído foi apresentado na seção 1.2.4. Para o caso de dois, três e quatro íons magnéticos, verifica-se que somente os sistemas com três íons magnéticos possuem M diferente de zero. Sabendo que o acomplamento magnético mais estável de trilhas finitas de MT com dois, três e quatro MTs tem configuração antiparalela, sempre haverá um momento magnético de spin de um íon magnético que induzirá magnetização no *host*. Sendo assim, os sistemas 3Co/InAs(110), 3Fe/InAs(110) e 3Mn/InAs(110) apresentaram valores de M iguais a $0,43\mu_B$, $2,69\mu_B$ e $3,89\mu_B$, respectivamente, enquanto as trilhas com três e quatro MTs não apresentaram magnetização líquida. Por fim, foram calculadas as energias de anisotropia magnéticas para os sistemas que apresentaram magnetização não nula. Os valores de MAE encontrados, $-0,7\text{meV}$ para 3Co/InAs(110), $-0,2\text{meV}$ para 3Fe/InAs(110) e $-1,3\text{meV}$ para 3Mn/InAs(110), mostram que o aumento na concentração de MTs diminui o valor da energia de anisotropia magnética quando comparado com o MAE de sistemas com apenas um MT. Em particular, o sistema 3Co/InAs(110) apresentou eixo preferencial de magnetização direcionado para fora do plano da superfície e baixo valor de MAE, enquanto no sistema 1Co/InAs(110) o eixo preferencial de magnetização está localizado no plano da rede semicondutora e valor de MAE (11meV) uma ordem de grandeza maior. Estes valores sugerem que a energia de anisotropia magnética possui dependência com a concentração de portadores magnéticos.

1.8 Formação de trilhas infinitas de metais de transição na direção $[1\bar{1}0]$ sobre $\text{InAs}(110)\text{-}2\times 2$

1.8.1 Propriedades Estruturais e energéticas das trilhas finitas de MTs em $\text{InAs}(110)$

Nesta seção serão apresentadas as propriedades estruturais, eletrônicas e magnéticas de trilhas infinitas dos metais de transição cobalto, ferro e manganês depositados em superfície $\text{InAs}(110)$. Primeiramente, consideramos a formação de trilhas nas direções $[1\bar{1}0]$ e $[001]$ (a supercélula da superfície $\text{InAs}(110)\text{-}2\times 2$ poder ser vista na figura 4 na seção 1.2.1). Desta forma, foi constatado, através da comparação de energia total, que

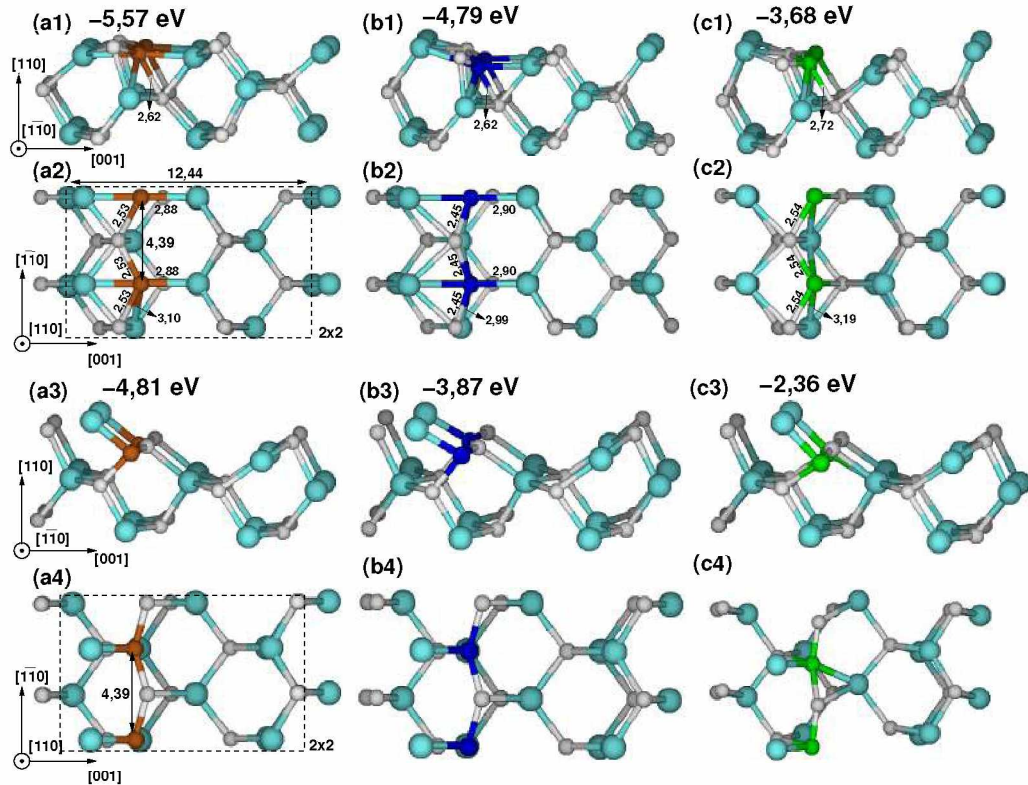


Figura 54 – Modelos estruturais de MTs $[1\bar{1}0]$ / $\text{InAs}(110)$. Vista frontal dos sistemas (a1) $\text{Co}[1\bar{1}0]$, (a2) $\text{Fe}[1\bar{1}0]$ e (a3) $\text{Mn}[1\bar{1}0]$. Vista superior dos sistemas (b1) $\text{Co}[1\bar{1}0]$, (b2) $\text{Fe}[1\bar{1}0]$ e (b3) $\text{Mn}[1\bar{1}0]$. Vista frontal dos sistemas (a1) $\text{Co}_{\text{In}}[1\bar{1}0]$, (a2) $\text{Fe}_{\text{In}}[1\bar{1}0]$ e (a3) $\text{Mn}_{\text{In}}[1\bar{1}0]$. Vista superior dos sistemas (b1) $\text{Co}_{\text{In}}[1\bar{1}0]$, (b2) $\text{Fe}_{\text{In}}[1\bar{1}0]$ e (b3) $\text{Mn}_{\text{In}}[1\bar{1}0]$. A unidade das distâncias interatômicas indicadas na figura é Å.

a formação de trilhas metálicas infinitas na direção $[1\bar{1}0]$ é energeticamente mais estável que na direção $[001]$, conforme verificou Sacharow e colaboradores (SACHAROW et al., 2008) quando formação de trilhas de Fe em $\text{InAs}(110)$ na direção $[1\bar{1}0]$ é mais estável que a configuração cuja a trilha está disposta na direção $[001]$. Sendo

assim, nesta seção vamos apresentar os resultados referentes ao sistema $\text{MT}[1\bar{1}0]/\text{InAs}(110)$, utilizando uma supercélula 2×2 (conforme mostra a figura 54-(a2)) com dois metais de transição espaçados por uma distância de $4,39\text{\AA}$ (ver figura 54-(a2)) na direção $[1\bar{1}0]$. As trilhas metálicas estão isoladas pois aquelas que estão presentes nas supercélulas vizinhas distam de $12,44\text{\AA}$ (ver figura 54-(a2)) e para este espaçamento não se verifica acoplamento magnético entre metais de transição. Mokrousov e colaboradores (MOKROUSOV et al., 2007) mostraram que o acoplamento magnético entre MTs (Mn, Cr e V) depositados em superfícies metálicas $\text{Cu}(110)$, $\text{Pd}(110)$, $\text{Ag}(110)$ e $\text{NiAl}(110)$ tende a ser nulo quando MTs de uma mesma trilha estão separados por distâncias maiores que $3,00\text{\AA}$. As figuras

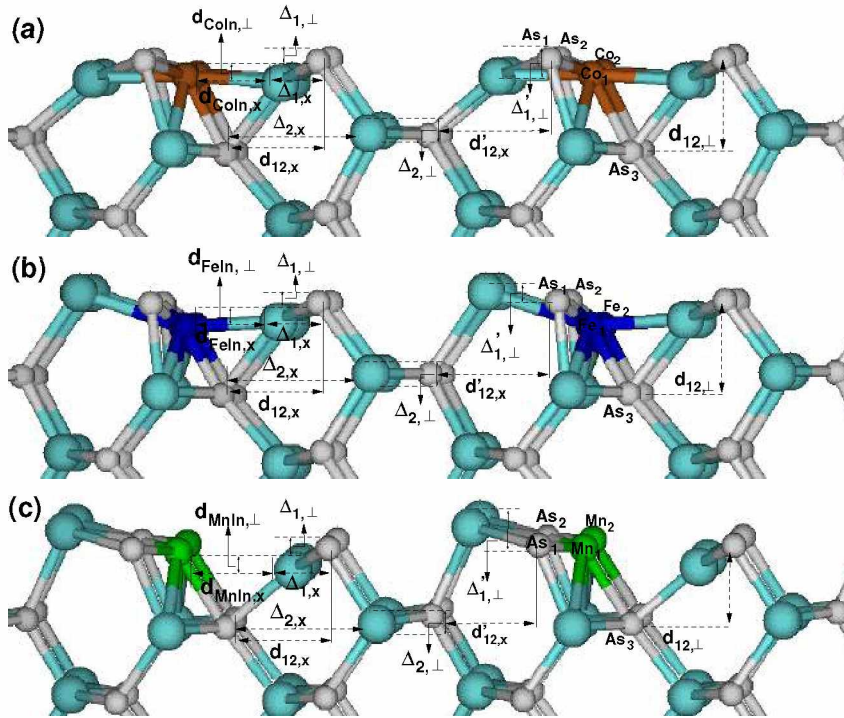


Figura 55 – Parâmetros estruturais convergidos dos sistemas (a) $\text{Co}[1\bar{1}0]/\text{InAs}(110)$, (b) $\text{Fe}[1\bar{1}0]/\text{InAs}(110)$ e (c) $\text{Mn}[1\bar{1}0]/\text{InAs}(110)$. Os valores referentes a estes parâmetros estão apresentados na tabela 21.

54-(a1), 54-(b1) e 54-(b2) apresentam a vista de frente dos sistemas $\text{Co}[1\bar{1}0]/\text{InAs}(110)$, $\text{Fe}[1\bar{1}0]/\text{InAs}(110)$ e $\text{Mn}[1\bar{1}0]/\text{InAs}(110)$, respectivamente, enquanto as figuras 54-(a2), 54-(b2) e 54-(b3) apresentam a vista do topo destes mesmos sistemas, respectivamente. Young e colaboradores (SONG et al., 2009b) mostraram experimentalmente que o átomo individual de Mn depositado em $\text{InAs}(110)$ deve substituir um cátion da rede, resultando em um cátion In adsorvido na rede. Verificaram também, através da Teoria do Funcional de Densidade, que o Mn adsorvido em $\text{InAs}(110)$ é uma estrutura metaestável e a substituição pelo In (Mn_{In}) da rede deve acontecer a custo de uma barreira de energia de $0,36\text{eV}$, formando assim uma estrutura mais estável. Sendo assim, após verificar que a trilha metálica deve se formar preferencialmente na direção $[1\bar{1}0]$, foi investigado a possibilidade

da formação de uma trilha infinita de MTs substituindo a posição de um cátion da rede, ou seja, $\text{MTs}_{\text{In}}[1\bar{1}0]/\text{InAs}(110)$. Os modelos estruturais convergidos de $\text{MTs}_{\text{In}}[1\bar{1}0]/\text{InAs}(110)$ podem ser verificados nos pares de figuras 54-(a3) -54-(a4), 54-(b3)- 54-(b4) e 54-(c3)-54-(c4) para os sistemas $\text{Co}_{\text{In}}[1\bar{1}0]/\text{InAs}(110)$, $\text{Fe}_{\text{In}}[1\bar{1}0]/\text{InAs}(110)$ e $\text{Mn}_{\text{In}}[1\bar{1}0]/\text{InAs}(110)$, respectivamente. **Através de cálculos de energia total foi verificado que trilhas**

$d_{\text{CoIn},\perp}$	$d_{\text{CoIn},x}$	$\Delta_{1,\perp}$	$\Delta'_{1,\perp}$	$\Delta_{1,x}$	$d_{12,\perp}$	$d_{12,x}$	$d'_{12,x}$	$\Delta_{2,\perp}$	$\Delta_{2,x}$
0.21	2.86	0.69	0.57	1.34	2.82	3.14	4.91	0.10	4.60
$d_{\text{FeIn},\perp}$	$d_{\text{FeIn},x}$	$\Delta_{1,\perp}$	$\Delta'_{1,\perp}$	$\Delta_{1,x}$	$d_{12,\perp}$	$d_{12,x}$	$d'_{12,x}$	$\Delta_{2,\perp}$	$\Delta_{2,x}$
0.16	2.90	0.60	-0.31	1.43	2.78	3.15	4.42	0.01	4.76
(0.17)	(2.60)	(0.24)		(2.86)	(2.65)	(3.83)		(0.08)	(4.49)
$d_{\text{MnIn},\perp}$	$d_{\text{MnIn},x}$	$\Delta_{1,\perp}$	$\Delta'_{1,\perp}$	$\Delta_{1,x}$	$d_{12,\perp}$	$d_{12,x}$	$d'_{12,x}$	$\Delta_{2,\perp}$	$\Delta_{2,x}$
0.60	3.5	0.79	-0.47	1.24	2.52	3.33	3.43	0.1	4.79

Tabela 21 – Parâmetros estruturais dos sistemas $\text{Co}[1\bar{1}0]/\text{InAs}(110)$, $\text{Fe}[1\bar{1}0]/\text{InAs}(110)$ e $\text{Mn}[1\bar{1}0]/\text{InAs}(110)$. Abaixo dos valores encontrados neste trabalho para a trilha de Fe em InAs estão dispostos resultados teóricos (utilizando a Teoria do Funcional de Densidade) realizados por Sacharow e colaboradores no cálculo de uma única camada de Fe em InAs(110) (SACHAROW et al., 2008).

metálicas como metais de transição adsorvidos em InAs(110) são sempre mais energeticamente estáveis que $\text{MTs}_{\text{In}}[1\bar{1}0]/\text{InAs}(110)$. As energias de adsorção dos sistemas $\text{MTs}_{\text{ads}}[1\bar{1}0]/\text{InAs}(110)$ e $\text{MTs}_{\text{In}}[1\bar{1}0]/\text{InAs}(110)$ podem ser vistas no topo dos modelos estruturais na figura 54. Por fim, **comparando as energias de adsorção de um (tabela 2), dois, três e quatro (tabela 17) MTs em InAs(110) se conclui que trilhas infinitas são energeticamente mais estáveis que trilhas finitas de MTs depositados nesta rede semicondutora.** Alguns parâmetros estruturais dos sistemas $\text{MTs}_{\text{ads}}[1\bar{1}0]/\text{InAs}(110)$ foram obtidos a fim de verificar as deformações sofridas pela rede semicondutora na presença dos MTs. Estes parâmetros estão dispostos na tabela 21 e os valores referentes à trilha finita de Fe em InAs(110) estão de acordo com resultados teóricos publicados por (SACHAROW et al., 2008) (localizados entre parênteses na tabela 21). Dentre estes parâmetros, pode-se destacar o *dimer buckling* ($\Delta'_{1,\perp}$) que sofreu uma inversão nas trilhas de Fe e Mn quando comparado com valores $\Delta'_{1,\perp}$ na rede semicondutora sem MTs (ver tabela 1), mas permaneceu quase inalterado no sistema $\text{Co}_{\text{ads}}[1\bar{1}0]/\text{InAs}(110)$. Os MTs presentes em todas as trilhas metálicas, após a otimização estrutural, se posicionam no baricentro de um triângulo formado pelos átomos As_1 e As_2 , adjacentes aos MTs e localizados na primeira camada da rede semicondutora, e As_3 , localizado na segunda camada. De acordo com as coordenadas dos MTs e íons da rede, verifica-se que os MTs apresentam atração e repulsão coulombiana pelos As e In da rede, respectivamente, pois possuem menores distâncias interatômicas (ver figura 54) com ânions quando comparado com cátions. Em todos os cálculos foi utilizada uma superfície InAs(110)

de oito camadas, porém não ocorrem mudanças significativas a partir da quarta camada, sendo assim, coordenadas atômicas das camadas abaixo foram mantidas “congeladas” durante o processo de convergência.

1.8.2 Propriedades eletrônicas e magnéticas de $\text{Co}[1\bar{1}0]/\text{InAs}(110)\text{-}2\times 2$

Previamente, a fim de verificar as propriedades eletrônicas, foi investigado qual acoplamento magnético entre os colbatos da trilha metálica era o mais estável. Neste contexto, foi encontrado que o acoplamento magnético, ou seja, a diferença entre a energia total dos MTS na configuração de spin antiparalela e paralela, é igual a zero, bem como os momentos magnéticos de spin (μ_s) dos MTs (Co_1 e Co_2) nomeados na figura 55-(a). Este

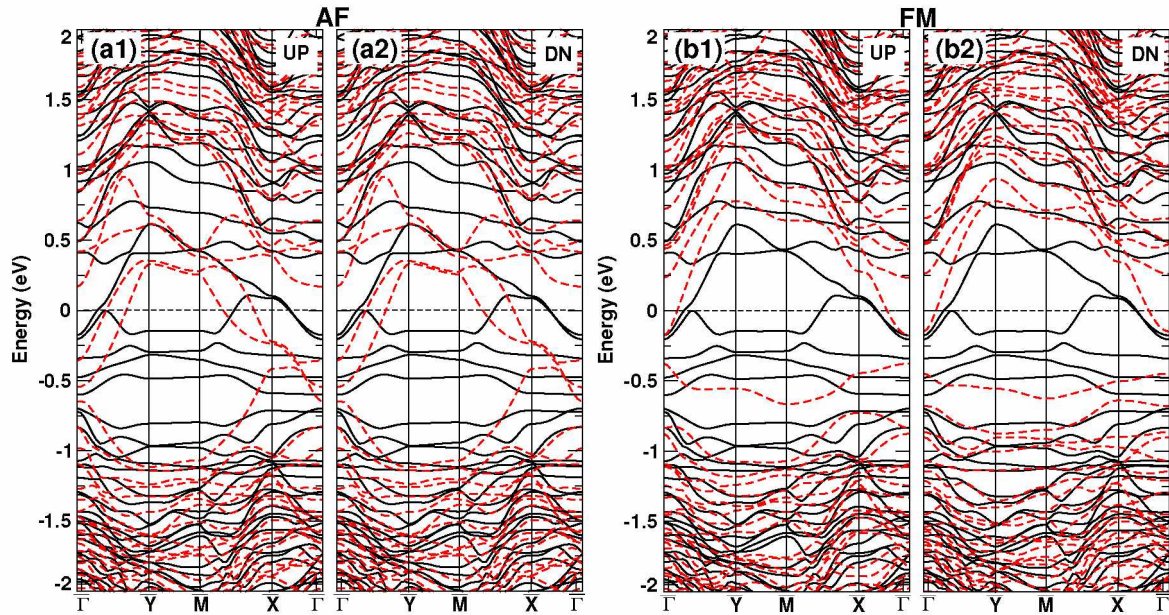


Figura 56 – Estrutura de bandas do sistema $\text{Co}[1\bar{1}0]/\text{InAs}(110)\text{-}2\times 2$ considerando um arranjo (a1) antiferromagnético (*spin* – *up*), (a2) antiferromagnético (*spin* – *down*), (b1) ferromagnético (*spin* – *up*) e (b2) ferromagnético (*spin* – *down*). As linhas pretas indicam cálculo sem inclusão do termo GGA+U, enquanto linhas vermelhas indicam a estrutura de bandas obtida incluindo o termo U.

resultado deve ser detalhadamente investigado através da aproximação GGA+U, pois neste tipo de sistema, existe forte repulsão entre orbitais 3d dos MTs e orbitais ligantes s e p da rede semicondutora com MTs. Desta forma, é necessário incluir um potencial efetivo (U) devido a repulsão coulombiana entre estes orbitais (ver anexo H) e mudanças de ocupação eletrônica podem acontecer. Consequentemente, propriedades eletrônicas e magnéticas (por exemplo, a energia de acoplamento) devem ser alteradas. Com a inclusão de GGA+U, o acoplamento magnético ($E_{AF} - E_{FM}$) é -487meV , ou seja, a configuração de spin antiparalela (antiferromagnética) é mais estável. A estrutura de bandas para o sistema $\text{Co}[1\bar{1}0]/\text{InAs}(110)$ para as configurações antiferromagnética e ferromagnética podem ser

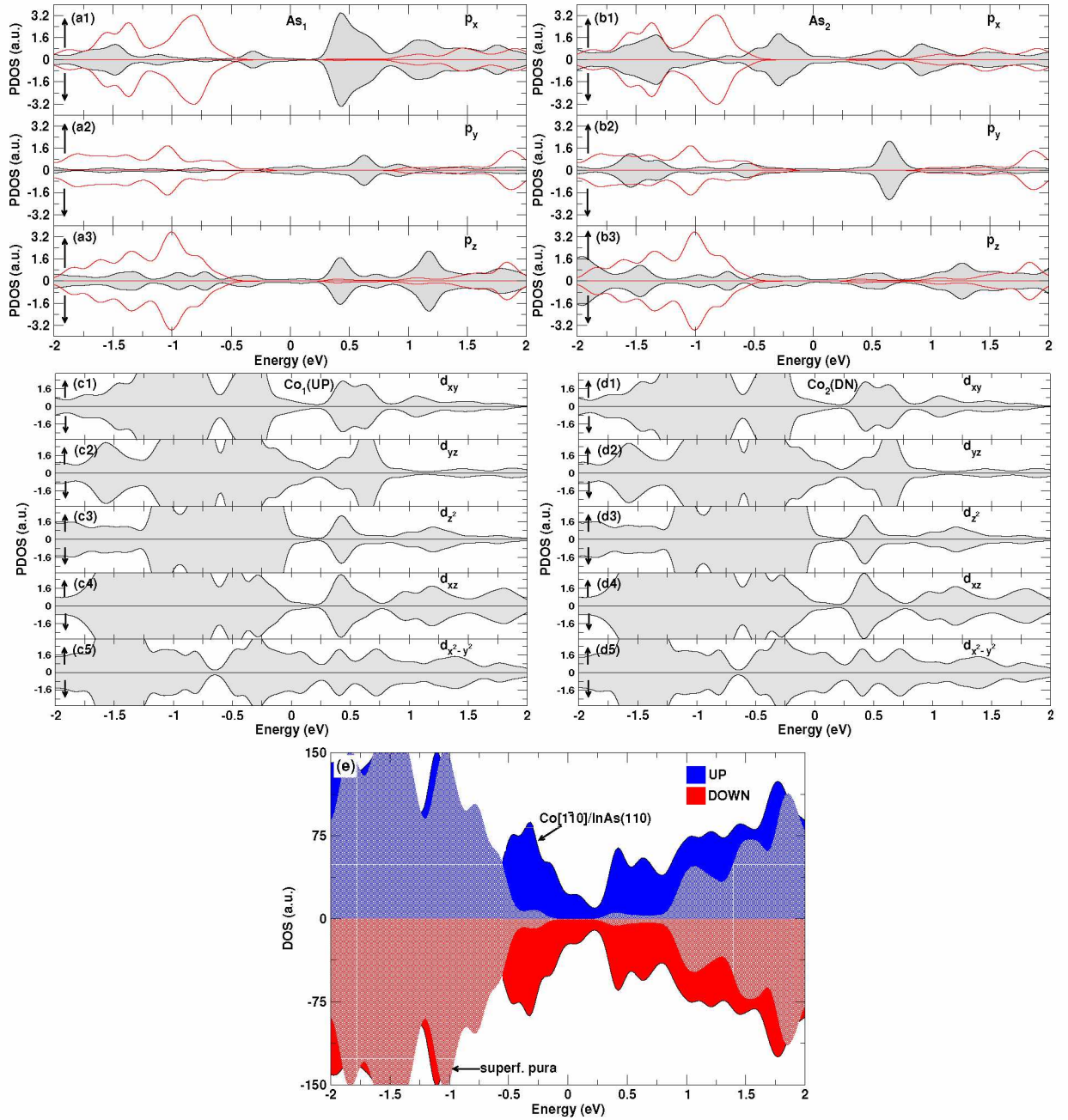


Figura 57 – PDOS dos orbitais (a1) p_x do As₁, (a2) p_y do As₁ e (a3) p_z do As₁. Ainda a PDOS dos orbitais (b1) p_x do As₂, (b2) p_y do As₂ e (b3) p_z do As₂. As figuras (c1), (c2), (c3) e (c4) mostram a PDOS dos orbitais d_{xy} , d_{yz} , d_{z^2} , d_{xz} e $d_{x^2-y^2}$ do Co₁, enquanto as figuras (d1), (d2), (d3) e (d4) mostram a PDOS dos orbitais d_{xy} , d_{yz} , d_{z^2} , d_{xz} e $d_{x^2-y^2}$ do Co₂ (linhas vermelhas indicam a PDOS dos íons a superfície na ausência dos MTs e linhas pretas a PDOS do mesmo íon sob influência dos íons magnéticos). A figura (e) apresenta a DOS do sistema Co[110]/InAs(110)-2×2 e DOS da superfície pura, ou seja, sem os MTs.

vistas na figura 56-(a) e 56-(b), respectivamente (linhas vermelhas (pretas) indicam a dispersão de estados considerando aproximação GGA+U (sem aproximação GGA+U)). As figuras 56-(b1) e 56-(b2) mostram as dispersões dos estados de Co[110]/InAs(110) de *spin* – *up* e *spin* – *down*, respectivamente, do arranjo ferromagnético, menos estável. Nota-se que as dispersões de estados, considerando a aproximação GGA+U, possuem ocupação eletrônica diferente da dispersão sem aproximação e os estados são deslocados para menores energias devido à repulsão coulombiana adicionada. Outro resultado importante é que, dentro da aproximação GGA+U, a degenerescência de spin da configuração ferromagnética é removida (quando comparado com a estrutura de bandas sem GGA+U) e, neste caso, cada íon magnético do sistema possui μ_s de $+1,93\mu_B$ e $+1,97\mu_B$, enquanto os arsênios As₁ e As₂, nomeados na figura 55-(a), adquirem μ_s de $-0,015\mu_B$ cada, o que rende ao sistema uma magnetização total (M) igual a $+3,87\mu_B$. As figuras 56-(a1) e 56-(a2) mostram as

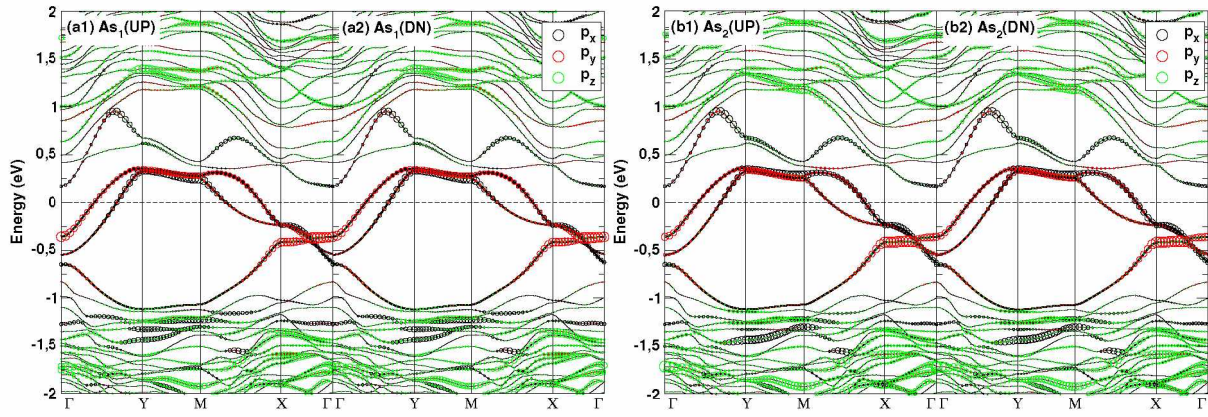


Figura 58 – Estrutura de bandas com estados dos orbitais p_x , p_y e p_z projetados dos íons (a1) As₁ (*spin* – *up*), (a2) As₁ (*spin* – *down*), (b1) As₂ (*spin* – *up*) e (b2) As₂ (*spin* – *down*).

estruturas de bandas de *spin* – *up* e *spin* – *down* da configuração antiferromagnética, energeticamente mais estável. As linhas de cor preta indicam a dispersão dos estados sem considerar a aproximação GGA+U, cujos estados localizados no nível de Fermi são confirmados na DOS do sistema, indicada na figura 57-(e) (onde se incluiu a DOS da superfície InAs(110) na ausência dos MTs a fim de inferir as mudanças na estrutura eletrônica da rede semicondutora). Através da PDOS dos átomos As₁ (figura 57-(a)), As₂ (figura 57-(b)) e cobaltos (figuras 57-(c) e (figura 57-(d))), verifica-se que os estados localizados na região do nível de Fermi são essencialmente formados por estados dos íons Co₁ e Co₂, principalmente orbitais $d_{x^2-y^2}$ destes íons (o arsênio As₃ tem estrutura eletrônica preservada). Baseados nestes resultados, **verifica-se que os ânions da rede semicondutora interagem fracamente com os MT, por meio da hibridização de orbitais p-d, quando a aproximação GGA+U é desconsiderada.** Por fim, comparando a carga eletrônica de Co[110]/InAs(110) e InAs(110) foi verificado que houve

redução de $1,47e/\text{Co}$ na rede semicondutora, enquanto os cobaltos Co_1 e Co_2 obtiveram um acréscimo de $+1,49e$ e $+1,46e$. Por outro lado, a dispersão apresentada pelas linhas de cor vermelha, que indica a dispersão dos estados com a inclusão da aproximação GGA+U, mostra que os estados que se localizam no nível de Fermi são formados principalmente por estados $p_x + p_y$ dos As_1 e As_2 , conforme mostra a estrutura de bandas com os estados eletrônicos dos orbitais atômicos projetados nas figuras 58-(a) e 58-(b), respectivamente. Quanto aos MTs, a figura 59 mostra a estrutura de bandas com os estados dos orbitais d de *spin* – *up* e *spin* – *down* do íon Co_2 projetados separadamente: d_{xy} (figura 59-(a1) e 59-(a2)), d_{yz} (figura 59-(b1) e 59-(b2)), d_{z^2} (figura 59-(c1) e 59-(c2)), d_{xz} (figura 59-(d1) e 59-(d2)) e $d_{x^2-y^2}$ (figura 59-(e1) e 59-(e2)) (o Co_1 possui PDOS idêntica, pois os estados dos íons magnéticos são degenerados). Por meio destas dispersões se constata que a

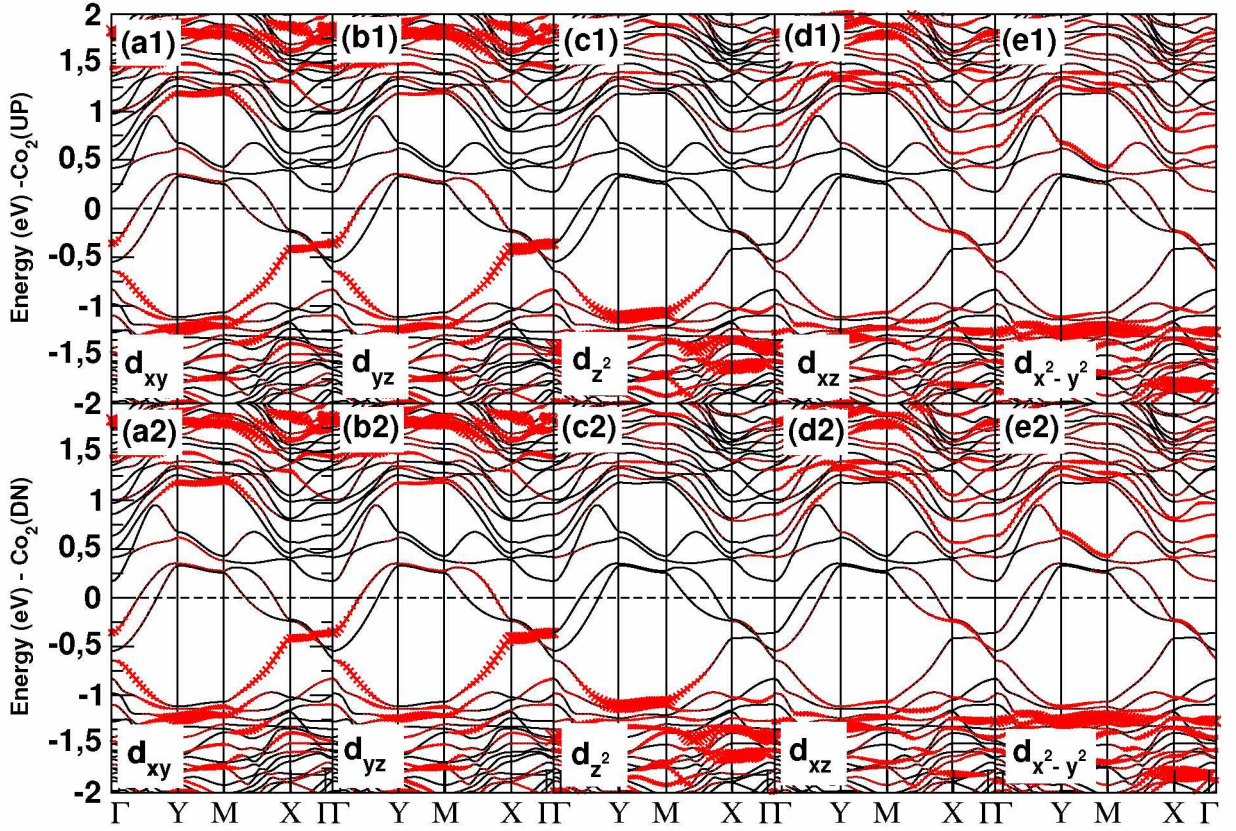


Figura 59 – Estrutura de bandas e projeção dos orbitais d_{xy} (figura 59-(a1) e 59-(a2)), d_{yz} (figura 59-(b1) e 59-(b2)), d_{z^2} (figura 59-(c1) e 59-(c2)), d_{xz} (figura 59-(d1) e 59-(d2)) e $d_{x^2-y^2}$ (figura 59-(e1) e 59-(e2)) do íon Co_2 .

maior contribuição dos MTs é originada de estados dos orbitais d_{xy} e d_{yz} , orbitais que espacialmente encontram-se na direção da trilha metálica e, consequentemente, hibridizam-se com os orbitais p dos ânions da rede. Observa-se ainda que a dispersão é proeminente nos caminhos $\Gamma - Y$ e $M - X - \Gamma$, caminhos que indicam a dispersão nas proximidades da trilha formada pelos MTs. Desta forma, a inclusão do termo U altera os níveis eletrônicos dos íons da rede e os MTs são deslocados para energias mais baixas

e, comparando com os resultados sem a inclusão de U, os As_1 e As_2 interagem mais fortemente com os MTs. É constatado também hibridização dos orbitais p-d dos íons, principalmente no caminho $X - \Gamma$, o qual indica a dispersão na região da trilha metálica.

Ao investigar os momentos magnéticos de spin dos MTs foram obtidos os seguintes valores: os Co_1 e Co_2 possuem μ_B de $+1,97\mu_B$ e $-1,97\mu_B$, respectivamente, e o espaçamento entre os cobaltos da trilha é de $4,39\text{\AA}$. Neste ponto é necessário citar a contribuição de Mokrousov e colaboradores (MOKROUSOV et al., 2007), quando mostraram que trilhas infinitas de Co, Fe e Mn isoladas apresentavam acoplamento magnético nulo ou ferromagnético quando o espaçamento entre os íons magnéticos alcançava a distância de $2,77\text{\AA}$. A fim de verificar este resultado, foi calculado a energia de acoplamento das trilhas de Co, Fe e Mn isoladas variando o espaçamento entre os MTs. Os resultados mostraram que o trilhas infinitas de Co possuem acoplamento ferromagnético, ou seja, $E_{AF} - E_{FM}$ é 100meV , corroborando com os resultados de Mokrousov e colaboradores. Sendo assim, pode-se deduzir que a presença da rede semicondutora muda as

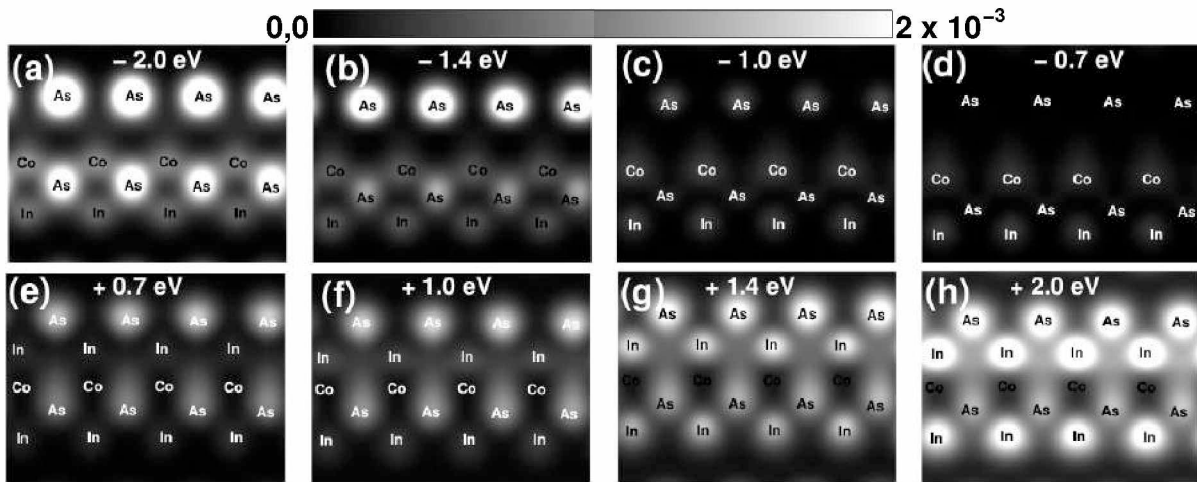


Figura 60 – Imagens STM da trilha infinita de Co em superfície semicondutora InAs(110). As imagens foram obtidas considerando o intervalo de energia $-2.0\text{eV} < E_F < +2.0\text{eV}$. Os íons que reproduzem os brilhos foram nomeados nas imagens. As densidades eletrônicas estão em unidades de e/bohr^3 .

propriedades magnéticas da trilha metálica, de tal forma que os MTs têm acoplamento magnético antiferromagnético intermediado pelos ânions da rede, através da hibridização de orbitais p-d. Este tipo de interação é conhecido com **superexchange**. Esta redução no momento magnético pode ser explicado através da análise da variação de carga no íons devido à interação dos MTs com íons da rede (hibridização dos orbitais p-d). De fato, comparando a carga eletrônica de $\text{Co}[1\bar{1}0]/\text{InAs}(110)$ e $\text{InAs}(110)$ é constatado que houve redução de $1,23e/\text{Co}$ na rede semicondutora, enquanto os cobaltos Co_1 e Co_2 obtiveram um acréscimo de $+1,25e$ e $+1,25e$, respectivamente (e

redução dos valores de μ_s). Baseados neste resultados, pode-se inferir que Co atua como íon aceitador de elétrons, inserindo buracos na superfície semicondutora. Este resultado está próximo do valor $+1,02e$, variação na carga de um único Co adsorvido em InAs(110), conforme foi investigado na seção 1.2.5.

As imagens STM do sistema Co[1 $\bar{1}$ 0]/InAs(110) estão dispostas na figura 60 e englobam estados dentro do intervalo de energia de $-2.0\text{eV} < E_F < +2.0\text{eV}$. É observado padrões mais brilhantes ocasionados pelos ânions As que não estão interagindo com a trilha metálica. Estes arsênios formam o dímero In-As cujo valor de $\Delta_{1,\perp}$ é $0,12\text{\AA}$ maior que $\Delta'_{1,\perp}$ dos arsênios na região da trilha e por este motivo são registrados com brilho mais intenso na rede semicondutora. Apesar de existir densidade eletrônica devido aos átomos de Co no intervalo de energia que as imagens STM foram obtidas, estes não são detectados nas imagens devido à sua posição na rede, em geral, $\sim 0.48\text{\AA}$ abaixo dos íons da primeira camada da superfície InAs (110).

1.8.3 Propriedades eletrônicas e magnéticas de Fe[1 $\bar{1}$ 0]/InAs(110)-2 \times 2

Nesta seção apresentamos resultados referentes ao sistema Fe[1 $\bar{1}$ 0]/InAs(110). Na seção anterior (1.8.2) foi exposto que não existia diferença entre os acomplamentos antifer-

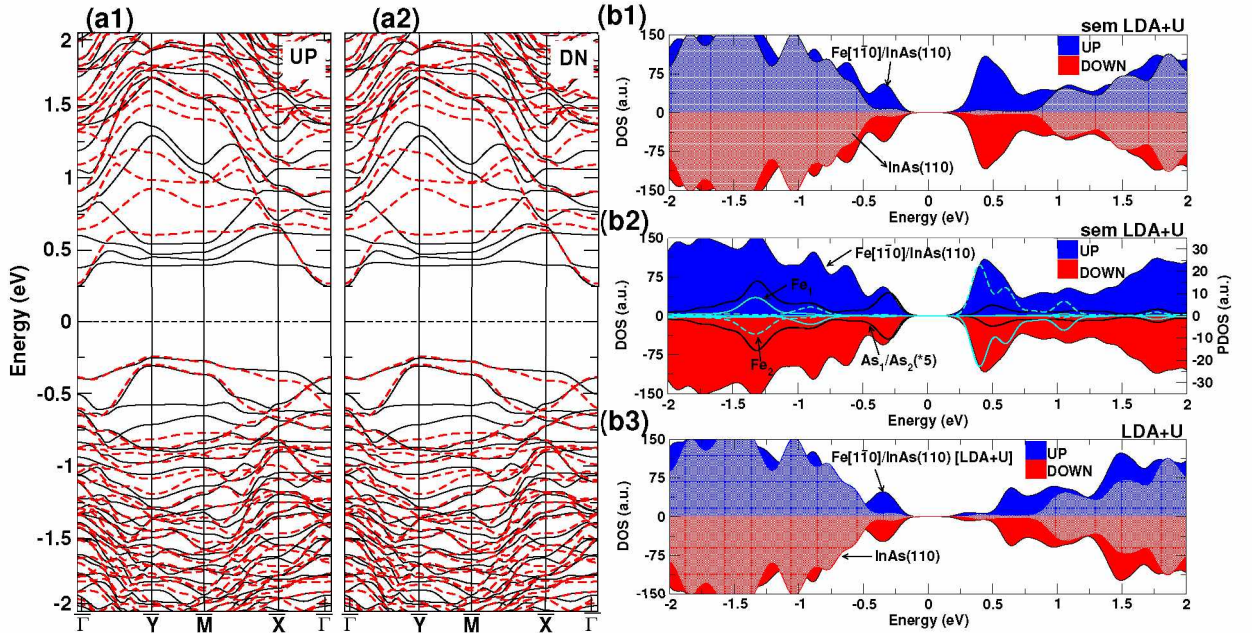


Figura 61 – Estrutura de bandas da configuração antiferromagnética do sistema Fe[1 $\bar{1}$ 0]/InAs(110) para estados de (a1) *spin – up* e (a2) *spin – down*. Linhas vermelhas indicam dispersões após inclusão do termo GGA+U. (b1) DOS do sistema Fe[1 $\bar{1}$ 0]/InAs(110) e da superfície InAs(110) isolada. (b2) PDOS de orbitais p dos íons As₁ e As₂ e orbitais d dos MTs Fe₁ e Fe₂, sem inclusão do termo GGA+U. (b3) DOS do sistema Fe[1 $\bar{1}$ 0]/InAs(110) e da superfície InAs(110) isolada considerando o termo GGA+U.

romagnético e ferromagnético para trilha infinita $\text{Co}[\bar{1}\bar{1}0]/\text{InAs}(110)$, mas com a inclusão da aproximação $\text{GGA}+U$, o sistema apresentou acomplamento antiferromagnético. Sendo assim, encontramos que as energias de acoplamento para o sistema $\text{Fe}[\bar{1}\bar{1}0]/\text{InAs}(110)$ são -263meV , onde o cálculo foi realizado sem aproximação $\text{GGA}+U$, e -364meV , considerando a adição do termos U e J , adotando os valores 4eV e $0,5\text{eV}$, respectivamente. As figuras 61-(a1) (*spin* – *up*) e 61-(a2) (*spin* – *down*) mostram estrutura de bandas da configuração antiferromagnética, energeticamente mais estável. As linhas pretas indicam dispersões sem aproximação $\text{GGA}+U$ e linhas vermelhas indicam dispersões com a inclusão dos termos $U+J$. A adição dos termos $U+J$ modifica levemente a estrutura de bandas, movendo sutilmente os níveis desocupados para maiores energias (conforme mostra a figura 61-(b3)). No entanto, o gap de energia entre o estado mais alto ocupado e mais baixo desocupado é de 642meV , o mesmo em ambos os casos. De acordo com estrutura de bandas (figura 61-(a)) se conclui que a rede semicondutora mantém o caráter semicondutor, mesmo na presença da trilha metálica. A figura 61-(b1) apresenta a DOS do sistema $\text{Fe}[\bar{1}\bar{1}0]/\text{InAs}(110)$ (sem a inclusão do termo $U+J$), juntamente com densidade total dos íons da superfície na ausência da trilha metálica. Através da figura 61-(b1) e 61-(b2), esta última mostrando a PDOS dos orbitais d dos íons Fe_1 e Fe_2 e orbitais p dos ânions As_1 e As_2 (os íons foram nomeados na figura 55-(b)), pode-se verificar que a hibridização de orbitais p - d gera estados em torno de $-1,4\text{eV}$, enquanto os estados imediatamente abaixo do nível de Fermi têm maior contribuição de estados dos arsênios As_1 e As_2 . **Até este ponto, pode-se concluir que, mesmo sem a inclusão do termo $\text{GGA}+U$, os MTs interagem com os íons da rede através da hibridização dos orbitais p - d destes íons.** Quando se inclui a aproximação $\text{GGA}+U$, as características eletrônicas são pouco afetadas.

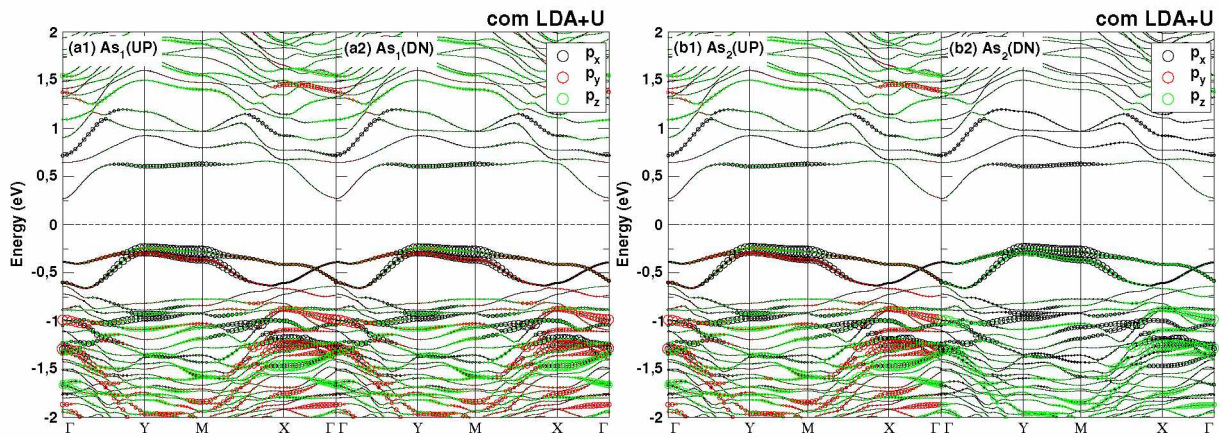


Figura 62 – Estrutura de bandas com estados dos orbitais p_x , p_y e p_z projetados dos íons (a1) As_1 (*spin* – *up*), (a2) As_1 (*spin* – *down*), (b1) As_2 (*spin* – *up*) e (b2) As_2 (*spin* – *down*).

Os pares de figuras 62-(a1)/ 62-(a2) e 62-(b1)/ 62-(b2) mostram as estruturas de bandas com a projeção dos orbitais p dos ânions As_1 e As_2 . O estado mais alto ocupado e tem

grande contribuição dos orbitais p dos As₁ e As₂, principalmente do orbital p_x e p_y destes íons. A figura 63 mostra a estrutura de bandas com os orbitais d (indicados na figura) projetados do MT Fe₁ (*spin* – *up*). A dispersão com orbitais do Fe₂ (*spin* – *down*) não foi apresentada pois é idêntica à do Fe₁, visto que os dois íons possuem momento orbital de spin idênticos. De acordo com estas dispersões, verifica-se que o estado mais alto tem baixa densidade de orbitais d do MT, ao mesmo tempo que a maior influência destes é proeminente no intervalo de energia de -2,0eV < E < -1,5eV. Este mesmo intervalo de energia tem contribuição de orbitais p dos ânions As₁ e As₂, o que infere hibridização de orbitais p-d dos íons da mesma forma que mostrou a PDOS destes íons da rede e MTs (a PDOS na figura 61-(b2) também apresentou esse resultado, porém, sem aproximação GGA+U). Sendo assim, **fica evidenciado a hibridização dos orbitais p-d dos íons da rede e MTs**. Através de cálculos de primeiros princípios com base na DFT e dentro da aproximação da densidade de spin local (LSDA, *local spin-density approximation*), Sacharow e colaboradores (SACHAROW et al., 2008) concluíram que trilha finita de Fe[110] sobre InAs(110) possui acoplamento antiferromagnético via *superexchange* mediado por Fe(d_{xy}As(p_x)Fe(d_{xy}) e and Fe(d_{x²-y²)As(p_y)Fe(d_{x²-y²)).}}

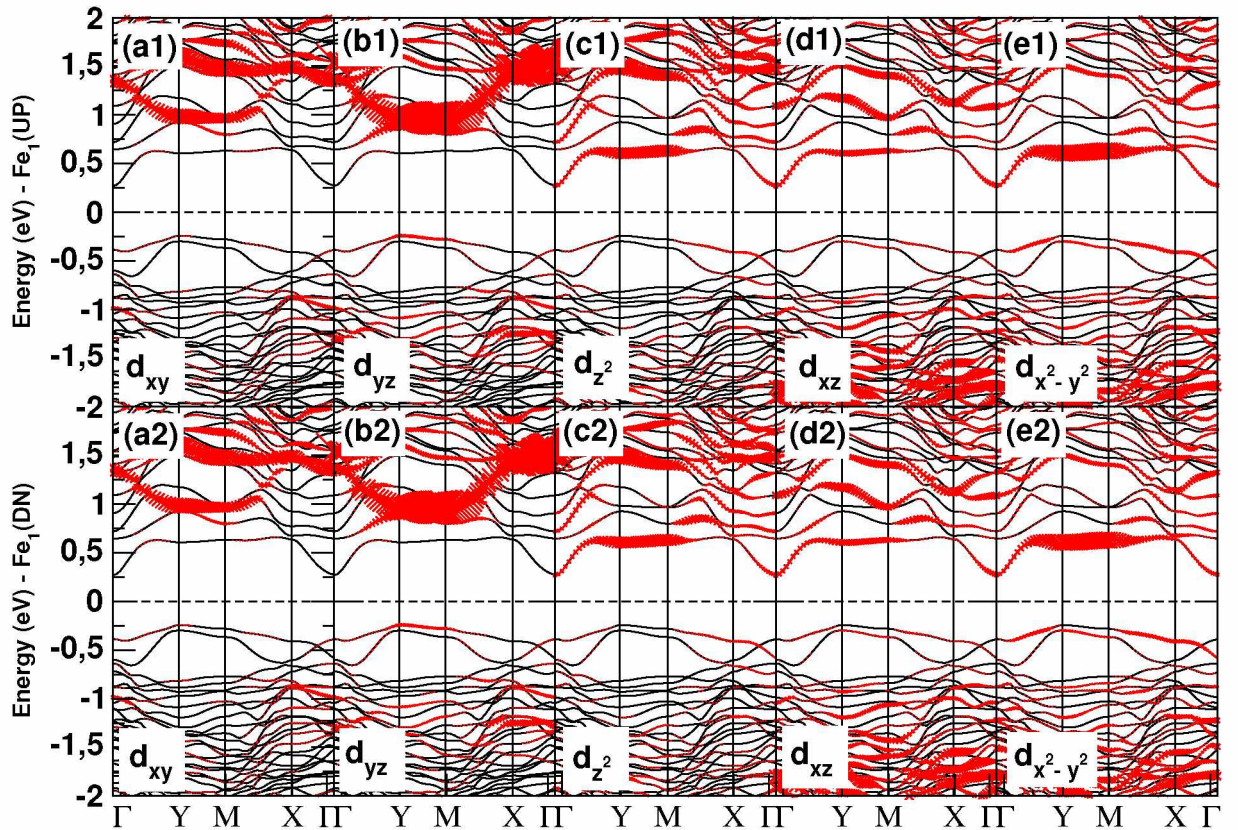


Figura 63 – Estrutura de bandas e projeção dos orbitais d_{xy} (figura 63-(a1) e 63-(a2)), d_{yz} (figura 63-(b1) e 63-(b2)), d_{z²} (figura 63-(c1) e 63-(c2)), d_{xz} (figura 63-(d1) e 63-(d2)) e d_{x²-y²} (figura 63-(e1) e 63-(e2)) do íon Fe₁.

Foi examinada, através da análise da carga de Bader, a mudança da quantidade de

elétrons nos íons da rede e MTs, (i) sem a inclusão do termo GGA+U e (ii) considerando esta aproximação. No primeiro caso, foi identificado que a superfície InAs(110) sofre um decréscimo de $-1,88e/\text{Fe}$, enquanto os MTs, Fe_1 e Fe_2 , experimentam um acréscimo de $+1,94e$ cada. O aumento de carga nas proximidades dos MTs altera os valores dos momentos magnéticos de spin (μ_s), reduzindo-os para $+2,80\mu_B$ (Fe_1) e $-2,80\mu_B$ (Fe_2). No segundo caso, o acréscimo de carga foi menor, quando comparado com o caso (i), de forma que a rede semicondutora perdeu cerca de $-1,66e$, ao mesmo passo que foi registrado aumento de $-1,71e$ íons Fe_1 e Fe_2 , respectivamente, valor ligeiramente menor quando se compara com o cálculo realizado sem aproximação GGA+U. Da mesma forma, houve redução nos valores de μ_s de $4\mu_B$ para $+3,27\mu_B$ (Fe_1) e $-3,27\mu_B$ (Fe_2). Desta forma, pode-se deduzir que no sistema $\text{Fe}[1\bar{1}0]/\text{InAs}(110)$ os MTs interagem com íons da rede via hibridização de orbitais p-d. Esta interação promove uma transferência de carga da superfície para os MTs, os quais atuam como íons aceitadores de elétrons.

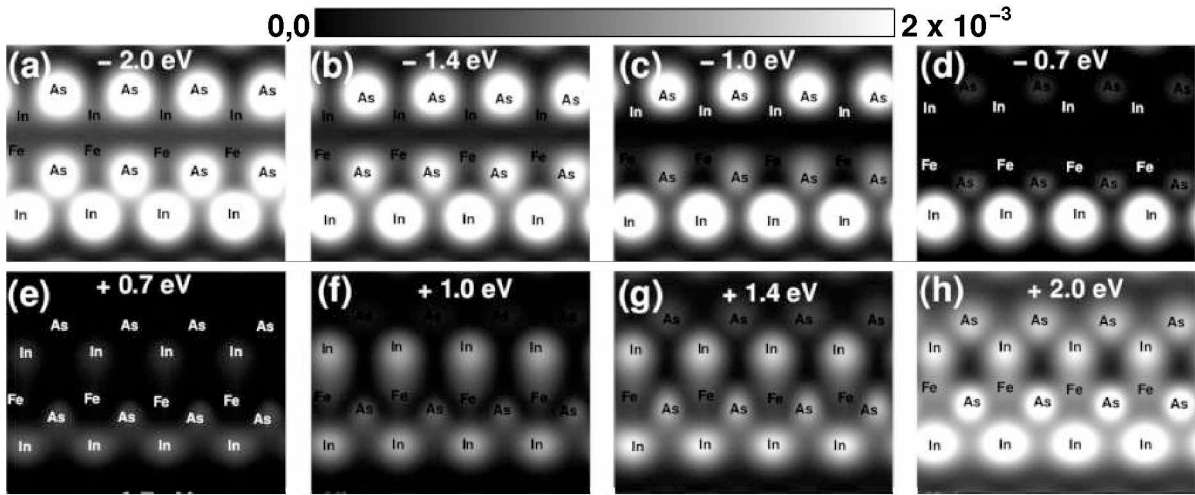


Figura 64 – Imagens STM da trilha infinita de Fe em superfície semicondutora InAs(110). As imagens foram obtidas considerando o intervalo de energia $-2.0\text{eV} < E_F < +2.0\text{eV}$. Os íons que reproduzem os brilhos foram nomeados nas imagens. As densidades eletrônicas estão em unidades de e/bohr^3

As imagens STM do sistema $\text{Fe}[1\bar{1}0]/\text{InAs}(110)$ (ver figura 64) tem características parecidas com aquelas encontradas no sistema $\text{Fe}[1\bar{1}0]/\text{InAs}(110)$. Os dímeros In-As localizados na região da rede semicondutora sem a presença dos MTs mantêm o *dimer buckling* ($\Delta_{1,\perp}$) praticamente inalterado (ver tabela 21), sendo assim, o brilho mais intenso nessa região é devido aos arsênios (localizados na parte superior da imagem 64), pois estes posicionam $0,60\text{\AA}$ acima dos cátions do par In-As. Na região da trilha ocorreu a inversão do parâmetro $\Delta'_{1,\perp}$ para os dímeros In-As, ou seja, os cátions In ocupam uma posição $0,31\text{\AA}$ acima dos arsênios. Um resultado desta deformação estrutural é o brilho mais intenso registrado na imagem STM (parte inferior na imagem 64). Os MTs não são

detectados nas imagens STM pois encontram-se aproximadamente 0.8\AA abaixo do arsênio vizinhos, os As_1 e os As_2 .

1.8.4 Propriedades eletrônicas e magnéticas de $\text{Mn}[\bar{1}\bar{1}0]/\text{InAs}(110)\text{-}2\times 2$

A figura 54-(c1) e 54-(c2), bem como a figura 55-(c), mostram o modelo estrutural convergido da trilha infinita de manganês em $\text{InAs}(110)$. Nesta seção serão apresentadas as propriedades eletrônicas e magnéticas da interação desta trilha metálica e os íons da rede. Sendo assim, as figuras 65-(a1) e 65-(a2) mostram a estrutura de bandas da superfície $\text{InAs}(110)$ na presença dos MTs, a qual mantém o caráter semiconductor na presença dos íons magnéticos e possui gap de energia de 778meV , sem inclusão do GGA+U, e 829meV após a inclusão do termo. Ao admitir a aproximação GGA+U é esperado que os níveis ocupados sejam deslocados para menores energias, bem como estados vazios deslocados para maiores energias (linhas pretas e vermelhas indicam dispersões sem e com inclusão do termo GGA+U, respectivamente). Porém, de acordo com as figuras que mostram

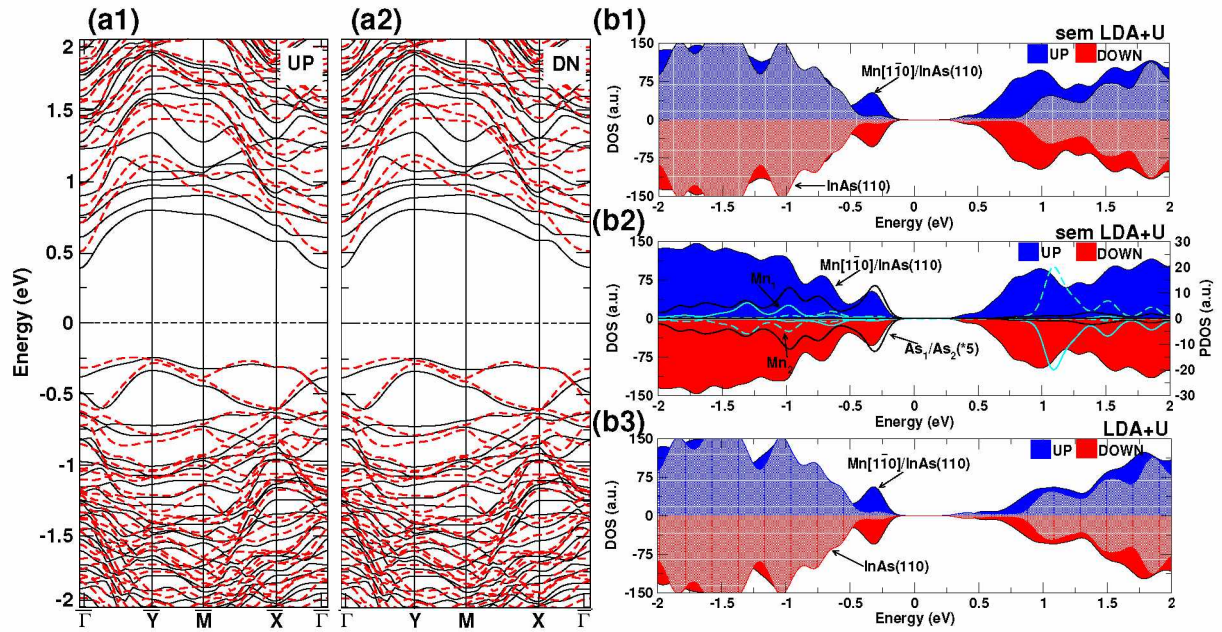


Figura 65 – Estrutura de bandas da configuração antiferromagnética do sistema $\text{Mn}[\bar{1}\bar{1}0]/\text{InAs}(110)$ para estados de (a1) *spin* – *up* e (a2) *spin* – *down*. Linhas vermelhas indicam dispersões após inclusão do termo GGA+U. (b1) DOS do sistema $\text{Mn}[\bar{1}\bar{1}0]/\text{InAs}(110)$ e da superfície $\text{InAs}(110)$ isolada. (b2) PDOS de orbitais p dos íons As_1 e As_2 e orbitais d dos MTs Mn_1 e Mn_2 , sem inclusão do termo GGA+U. (b3) DOS do sistema $\text{Mn}[\bar{1}\bar{1}0]/\text{InAs}(110)$ e da superfície $\text{InAs}(110)$ isolada considerando o termo GGA+U.

a DOS de $\text{Mn}[\bar{1}\bar{1}0]/\text{InAs}(110)$ em 65-(b1) (sem GGA+U) e 65-(b3) (com GGA+U), a inclusão do termo GGA+U não altera a ocupação eletrônica dos estados preenchidos mais altos, pois o pico localizado em -375meV permanece em ambos os casos, no entanto, as

dispersões mostram que a ocupação dos estados vazios é mais perturbada. Foi verificado que o arranjo de spin antiferromagnético é o mais estável e as energias de acomplamento são -456meV e -483meV para cálculo sem inclusão do termo GGA+U e com adição deste termo, respectivamente. A hibridização dos orbitais p-d dos arsênios da rede e MTs pode ser verificada na figura 65-(b1), que mostra a dispersão dos estados eletrônicos de orbitais p do As₁ e As₂ e orbitais d do Mn₁ e Mn₂, sem aproximação GGA+U. Os picos em -1,0eV e -1,375meV são formados pela mistura de estados de orbitais p-d do As₁, As₂, Mn₁ e Mn₂, enquanto o nível mais alto ocupado tem essencialmente estados de arsênios da camada mais alta, principalmente As₁ e As₂ (e baixa densidade de estados dos MTs). Estas características

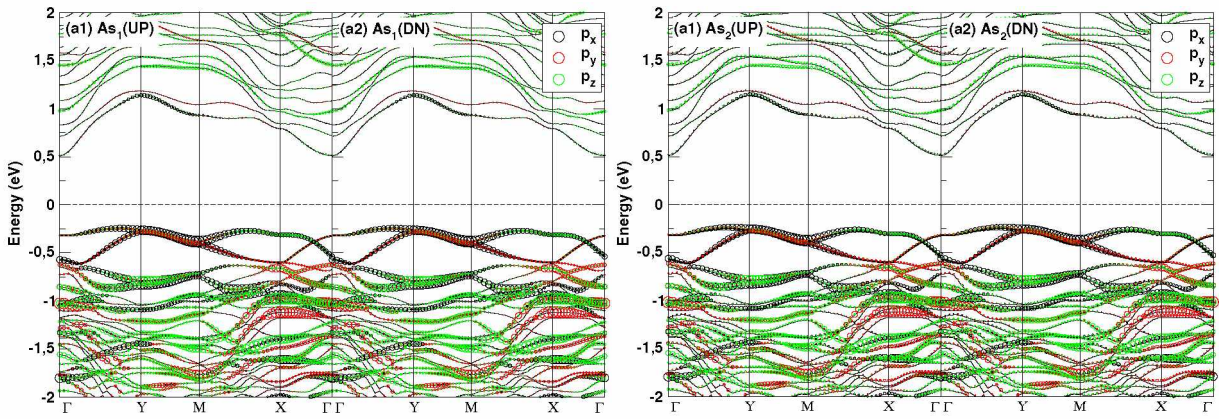


Figura 66 – Estrutura de bandas do sistema Mn[110]/InAs(110) com estados dos orbitais p_x , p_y e p_z projetados dos íons (a1) As₁ (*spin* – up), (a2) As₁ (*spin* – down), (b1) As₂ (*spin* – up) e (b2) As₂ (*spin* – down).

também são verificadas quando o termo GGA+U é incluído. A estrutura de bandas com orbitais p projetados dos As₁ e As₂ (ver figuras 66-(a1), 66-(a2), 66-(b1) e 66-(b2)) aponta que os estados mais alto têm contribuição de estados de orbitais p_x e p_z dos As₁ e As₂. Este mesmo nível quase não tem contribuição dos estados dos MTs, conforme mostra a estrutura de bandas do Mn₁ (ver figura 67). Sendo assim, **como verificado nas trilhas metálicas de Co e Fe, houve hibridização dos orbitais p-d dos íons da rede e MTs**. A dispersão dos estados do Mn₂ é exatamente igual ao do outro Mn₁ e por este motivo não foi apresentada. **Através de análise da carga de Bader, foi constatado que a presença da trilha metálica retira elétrons da rede semicondutora, ou seja, os MTs atuam como íon aceitadores**. Quando não foi considerado o termo GGA+U, o MTs experimentou o decréscimo de -1,47e/Mn, enquanto cada metal de transição da supercélula recebeu 1,48e. Consequentemente, os momentos magnéticos de spin (μ_s) dos MTs reduziram para +3,92 μ_B e -3,92 μ_B nos átomos Mn₁ e Mn₂, respectivamente. Estes resultados foram suavemente afetados com a inclusão do termo GGA+U, de tal forma que a variação da carga na superfície diminui para -1,23e/Mn, enquanto cada MTs obteve um aumento de +1,30e. Similarmente, os momentos magnéticos dos íons magnéticos reduziram

para $+4,45\mu_B$ e $-4,45\mu_B$ nos átomos Mn_1 e Mn_2 , respectivamente. De acordo com estes valores, verifica-se que a magnetização total do sistema é zero e, além disso, vale ressaltar que os íons da rede próximos aos MTs não adquiriram momentos magnéticos de spin relevantes.

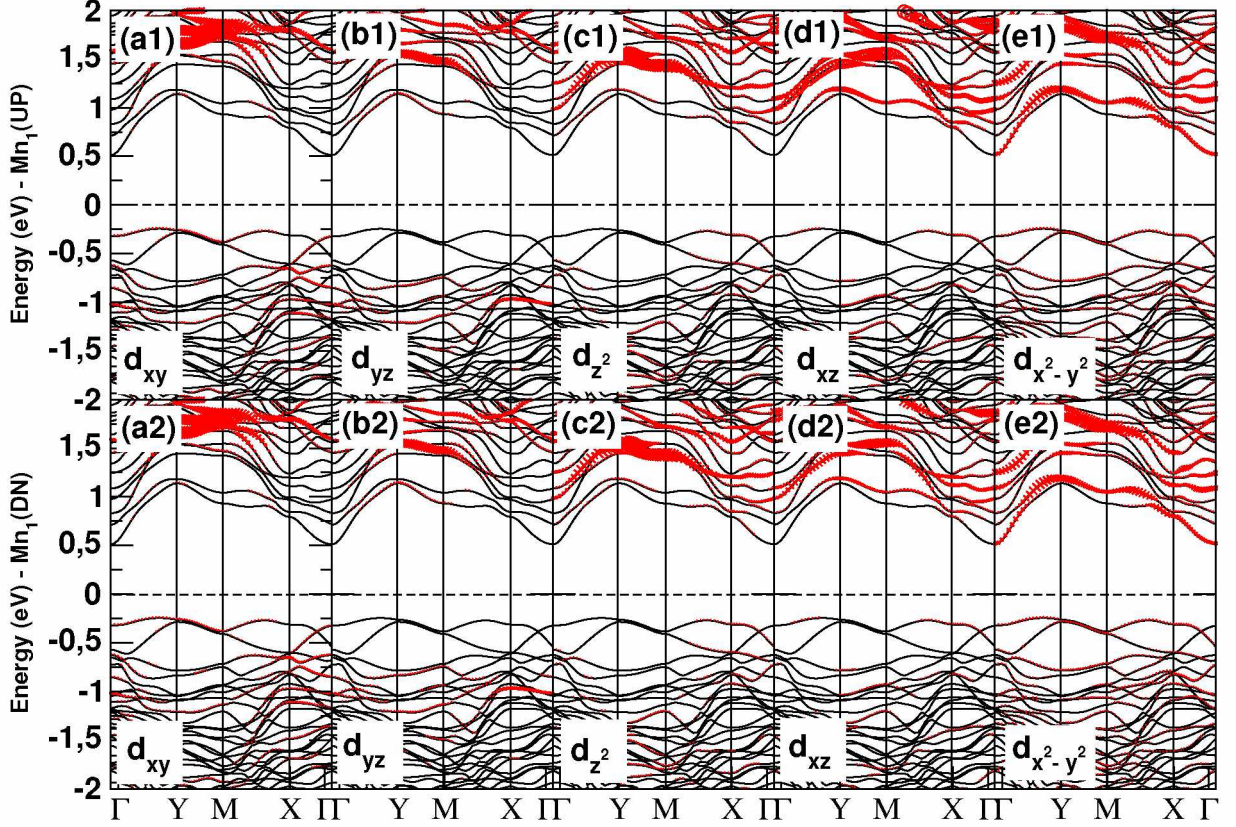


Figura 67 – Estrutura de bandas e projeção dos orbitais d_{xy} (figura 67-(a1) e 67-(a2)), d_{yz} (figura 67-(b1) e 67-(b2)), d_{z^2} (figura 67-(c1) e 67-(c2)), d_{xz} (figura 67-(d1) e 67-(d2)) e $d_{x^2-y^2}$ (figura 67-(e1) e 67-(e2)) do íon Mn_1 do sistema $Mn[1\bar{1}0]/InAs(110)$.

Com respeito às imagens STM de $Mn/InAs(110)$ (ver figura 68), foi encontrado padrões brilhantes devido aos íons arsênicos da superfície (parte superior da imagem STM). Na região da trilha metálica, o padrão brilhante é devido aos cátions In, os quais encontram-se em uma posição acima dos arsênio do dímero In-As (houve a inversão do *dimer buckling* ($\Delta'_{1,\perp}$) de $-0,47\text{\AA}$). Os MTs não são detectados através das imagens STM pois estão posicionados, em geral, $0,50\text{\AA}$ abaixo do par de íons In-As.

1.8.5 Magnetização líquida induzida em $InAs(110)$ em trilhas infinitas de MT em $InAs(110)$

Como verificado nas seções 1.8, o acomplamento entre os MTs nas trilhas infinitas em $InAs(110)$ é antiferromagnético, cuja interação é mediada via *superexchange*. Foi

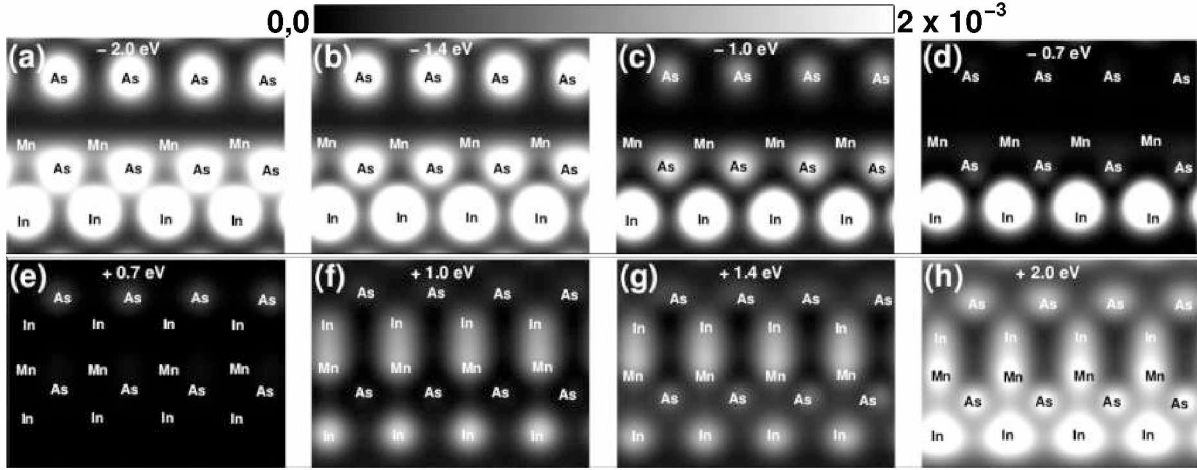


Figura 68 – Imagens STM da trilha infinita de Mn em superfície semicondutora InAs(110). As imagens foram obtidas considerando o intervalo de energia $-2.0\text{eV} < E_F < +2.0\text{eV}$. Os íons que reproduzem os brilhos foram nomeados nas imagens. As densidades eletrônicas estão em unidades de e/bohr^3

observado também que os momentos magnéticos de spin dos MTs no arranjo antiparalelo têm mesmo módulo, porém sentidos contrários. Os íons magnéticos também indicam momento magnético de spin nos orbitais p dos arsênios da rede, porém os valores são da ordem de $\pm 0,001\mu_B$. No entanto, não foi verificada magnetização líquida na rede semicondutora InAs(110) na presença das trilhas infinitas de Co, Fe e Mn.

1.9 Conclusões referentes a este capítulo

No capítulo 1 foram analisadas as propriedades estruturais, eletrônicas e magnéticas de impurezas do tipo metal de transição 3d em semicondutores III-V através da DFT implementada no código VASP. **Comparando distâncias interatômicas das redes semicondutoras na ausência e presença dos MTs e com apoio de imagens STM, foi verificado que a deformação na rede semicondutora é localizada na região onde o(s) íon(s) é(são) depositado(s).** Adicionalmente, foi demonstrado, através do *Nudged Elastic Band* (NEB), **que a troca de únicos metais de transição e átomos de In na superfície InAs(110) pode acontecer à custo de uma barreira de energia.** Experimentalmente, a substituição entre o MT e In pode ser induzida com a ponta de um microscópio de tunelamento por varredura.

Quanto às propriedades eletrônicas, foi apresentada a densidade de estados e estrutura de bandas de MTs Co, Fe e Mn em InAs(110) e InAs(001), projetada sobre os orbitais p dos íons da rede e orbitais 3d dos íons magnéticos. Sabendo que o nível de Fermi está localizado na origem do eixo da energia, e considerando que o gap da superfície pura 0,36 eV, **pode-se concluir que todas as impurezas magnéticas introduzem níveis neste intervalo de banda, resultando na formação de estados hibridizados ocupados e desocupados nas proximidades da BV e BC, respectivamente. Em geral, os estados de orbitais 3d dos MTs hibridizam fortemente com estados 4p do As e em menor grau com estados de In (5p) localizados na vizinhança dos íons magnéticos.** Através de análise da carga de Bader, foi verificado outro efeito causado pela incorporação das impurezas magnéticas no *host*: **introdução de estados aceitadores, visto que em todos os casos, houve redução na carga eletrônica das superfícies semicondutoras e os MTs atuaram como portadores aceitadores de carga.**

Em consequência do ganho de carga nos íons magnéticos, **foi constatado a redução do momento magnético de spin dos MT em todos os casos e, em geral, o surgimento de magnetização líquida devido a presença do MT no *host*.** Quanto ao acoplamento magnético, nas situações onde foi considerado dois MTs por supercélula, os íons magnéticos apresentaram comportamento ferromagnético nos sistemas $\text{Co}_2/\text{InAs}(001)\text{-}\beta 2(2 \times 4)$ (onde ocorreu a dimerização dos íons cobalto), $\text{Mn}_2/\text{InAs}(001)\text{-}\beta 2(2 \times 4)$ e $\text{Fe}_2/\text{InAs}(001)\text{-}\zeta(4 \times 2)$. Por outro lado, os sistemas $\text{Fe}_2/\text{InAs}(001)\text{-}\beta 2(2 \times 4)$ e $\text{Mn}_2/\text{InAs}(001)\text{-}\beta 2(2 \times 4)$ apresentaram acoplamento antiferromagnético. Para finalizar, trilhas finitas e infinitas de MTs dispostas na direção $[1\bar{1}0]$ em InAs(110) são sempre antiferromagnéticas e estáveis. Tal comportamento é induzido pelos íons da rede através da interação magnética denominada *superexchange*. No entanto, as cadeias de MTs orientadas na direção $[001]$ são sempre ferromagnéticas e apresentam energias maiores quando comparadas com $\text{MT}[1\bar{1}0]/\text{InAs}(110)$. **Desta forma, pode-se concluir que as propriedades magnéticas dos MTs são sensíveis a sua orientação e disposição na**

rede semiconductora.

Por fim, utilizando cálculos DFT, foram detalhados as energias de anisotropia magnética de MTs em InAs(110) e (001). Para um único Co e Fe em InAs (110) e (001), foi verificado que o eixo de magnetização preferencial está direcionado paralelo ao plano da superfície, enquanto que para o Mn o eixo preferencial está direcionada para fora do plano da superfície. Aumentando a concentração de MTs nas reconstruções $\beta 2(2 \times 4)$ e $\zeta(4 \times 2)$, em geral, o eixo preferencial de magnetização está direcionado para fora do plano, com excessão do sistema $\text{Mn}_2/\text{InAs}(001)-\beta 2(2 \times 4)$. No que diz respeito a energia de anisotropia magnética de MTs em InAs(110), foi verificado redução nos valores de MAE quando a quantidade de íons magnéticos por supercélula passou de um para três átomos. Os sistemas com número par de MT (dois e quatro) não apresentaram magnetização e por isso não investigamos o MAE para estes casos. **Estes resultados apontam uma dependência entre a energia de anisotropia magnética e (i) concentração de íons magnéticos, (ii) tipo de superfície que atua como *host* e (iii) posição dos íons na rede.**

2 Defeitos de superfície e próximos à superfície em Si(111) δ -dopado

2.1 Detalhes Computacionais

Os cálculos realizados nessa parte da tese foram realizados através de Teoria do Funcional da Densidade conforme implementado no SIESTA (SOLER et al., 2002a). A energia de troca-correlação foi calculada dentro da aproximação PBE-GGA (PERDEW; BURKE; ERNZERHOF, 1996), com os orbitais de Kohn-Sham expressos por um conjunto de bases de qualidade dupla zeta de valência mais de funções de polarização (DZP, do inglês *double-zeta plus polarization*) (SANKEY; NIKLEWSKI, 1989)¹ (ver anexo B). Para descrever a zona de Brillouin foi utilizada uma malha de $3 \times 3 \times 1$ pontos k. O sistema B/SiB foi descrito se fazendo uso de um método de empilhamento (em inglês, *slab method*), composto por sete monocamadas de átomos de Si, mais uma região de 16 Å de vácuo, e uma periodicidade de até $(3\sqrt{3} \times 3\sqrt{3})$. As ligações pendentes de Si na camada inferior foram saturadas com átomos de hidrogênio. As posições atômicas das cinco camadas mais altas foram completamente relaxadas dentro de um critério de convergência de força de 10 meV \AA^{-1} .

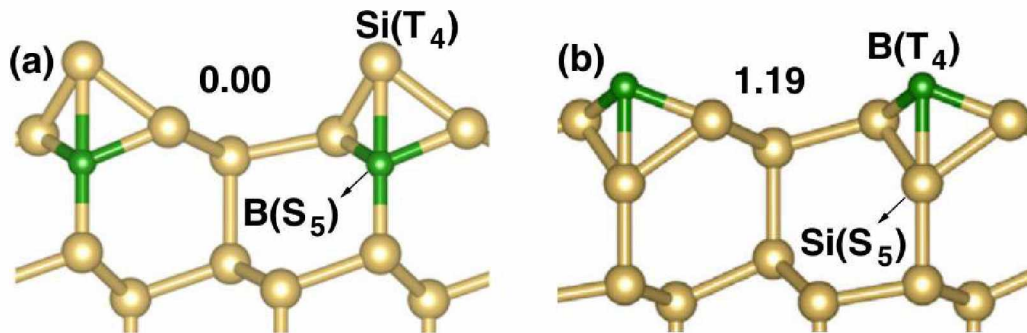


Figura 69 – Vistas laterais de dois modelos de superfície de SiB com simetria $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R30^\circ$: (a) B(S₅)/SiB e (b) B(T₄)/SiB. A diferença de energia total está definida no do texto e incluída na figura em unidades de $\text{eV}/(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ em relação à energia total do B(S₅)/SiB.

¹ No código SIESTA, os raios de corte do conjunto de bases (orbitais pseudoatômicos) podem ser ajustados por um único parâmetro, o deslocamento de energia. Menores deslocamentos de energia nos dão um raio de corte maior para o orbital atômico, isto é, o conjunto de bases foi melhorado. Neste trabalho, consideramos um deslocamento de energia de 0,10 eV de modo a determinar os raios de corte dos orbitais pseudoatômicos. Aqui verificamos a convergência de nossos resultados de energia total para um deslocamento de energia de 0,05 eV.

2.2 Detalhes Experimentais

Pastilhas de Si(111) dopadas do tipo p em alto grau de dopagem, com resistividade à temperatura ambiente menor que $1\text{m}\Omega\text{cm}$, e com uma concentração de boro (B) maior que 10^{20}cm^{-3} , foram feitas para o propósito deste trabalho pela Prime Wafers. As pastilhas foram fatiadas em amostras retangulares de dimensões $10\text{ mm} \times 4\text{ mm}$, sendo logo em seguida limpas em metanol fervente e finalmente secas (desgaseificadas) a vácuo (UHV, do inglês *ultra-high vacuum*) à uma temperatura na faixa de $500\text{-}600\text{ }^\circ\text{C}$, por cerca de 48 h usando uma estufa de feixe de elétrons configurada e mantida a 40 W por um sistema de retroalimentação integral capaz de controlar a voltagem de aceleração dos elétrons. De modo a preparar a reconstrução superficial, a amostra foi aquecida a 70 W ($\sim 1200\text{ }^\circ\text{C}$) por 15 segundos e rapidamente resfriada a 40 W ($\sim 800\text{ }^\circ\text{C}$) antes de ser resfriada progressivamente a uma taxa de $0,25\text{ W s}^{-1}$. O processo foi repetido de 5 a 10 vezes antes da amostra ser transferida a um STM, etapa já descrita em outro trabalho (DREVNIOK et al., 2012).

2.3 Resultados e Discussões

2.4 A reconstrução superficial $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ$

A investigação teórica deste trabalho começou com uma examinação da geometria de equilíbrio. Mais especificamente, examinamos as propriedades eletrônicas da reconstrução $\text{B}(\text{S}_5)/\text{SiB}$ mostrada na figura 69-(a).

O átomo B ocupa o sítio substitucional de subsuperfície logo abaixo do átomo adsorvido superior $[\text{Si}(\text{T}_4)]$, dando origem a uma camada $\text{B}(\text{S}_5)$ δ -dopada. A geometria de equilíbrio calculada por nós está em boa concordância com os resultados experimentais de Baumgartel et al (BAUMGÄRTEL et al., 1999), e com os cálculos *ab initio* realizados por Shi et al (SHI; RADNY; SMITH, 2002).

A figura 70 reproduz uma imagem STM de uma superfície SiB. Embora a maior parte da superfície seja passivada, há quatro defeitos que serão avaliados em detalhe na seção a seguir. Mais especificamente, existem três casos de defeitos de ligação pendente (DB, do inglês *dangling bond*) e um caso de um defeito que possui uma assinatura bem característica, em imagens a tensão de polarização positiva ²; um arranjo escuro da forma triangular de átomos adsorvidos (T). A essa voltagem de 1,6 V, a ligação pendente aparece clara em relação aos átomos de Si adsorvidos passivados, $\text{B}(\text{S}_5)$. O brilho é predominantemente a diferença de contraste eletrônica que surge dos estados localizados no meio do *gap* em sítios não-passivados. Embora os átomos adsorvidos de Si passivados estejam somente

² (no inglês, *positive bias image*, imagem obtida no efeito de tunelamento onde elétrons vão da superfície à ponta do microscópio)

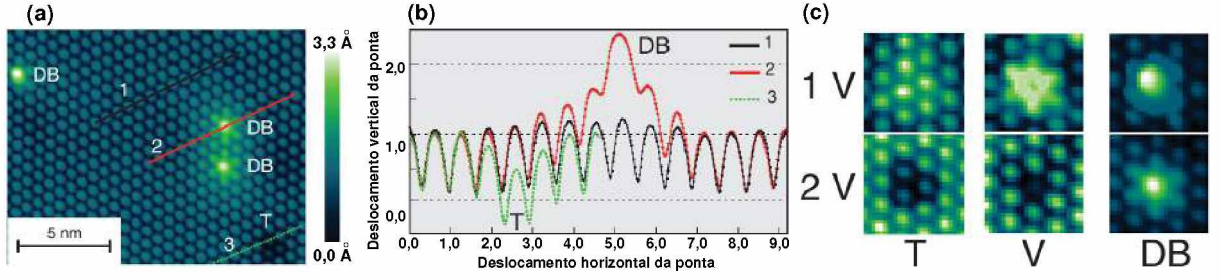


Figura 70 – (a) Imagem STM de uma superfície reconstruída que contém: (T) um caso único de defeito constituído de três átomos adsorvidos de Si, escuros e arranjados na forma de um triângulo equilátero, átomos adsorvidos de Si com átomos de B no sítio S_5 e (DB) três átomos adsorvidos de Si não-passivados. Detalhes da imagem: $V_{\text{polarização}} = 1,6 \text{ V}$ e $I_t = 50 \text{ pA}$. Os perfis de linhas codificadas por cores são mostrados em (b). (c) Imagens, de dimensões $2,8 \text{ nm} \times 2,8 \text{ nm}$, ilustrando as assinaturas via STM do defeito T, a vacância do átomo adsorvido Si (V), descrita detalhadamente em outro trabalho (SPADAFORA et al., 2014), e o defeito de ligação pendente (DB) a tensões de 1 e 2 V. A taxa de ocorrência (veja a seguir) dos três defeitos (T, V e DB), é estimada como sendo $\approx 0,2\%$, $< 0,1\%$ e $\approx 0,5\%$.

$\sim 0,2 \text{ \AA}$ mais altos, a diferença de altura aparente é de $1,4 \text{ \AA}$, substancialmente maior (SASAKI; TSUKADA, 1998). A diferença de altura aparente entre os átomos adsorvidos de Si passivados e o átomo adsorvido indicado, T, é também grande e igual a $0,5\text{-}0,6 \text{ \AA}$.

No $B(S_5)/\text{SiB}$, a ligação pendente $\text{Si}(T_4)$ se torna passivada, uma vez que há transferência de carga entre $\text{Si}(T_4)$ para o nível aceitador de $B(S_5)$. A estrutura de banda eletrônica, figura 71-(a1), confirma o caráter semicondutor da superfície (SHI; RADNY; SMITH, 2002). A Figura 71-(a2) apresenta a densidade de estados projetados (PDOS, do inglês *projected density of states*) calculados em $\text{Si}(T_4)$ e $B(S_5)$, dentro de um intervalo de energia de $1,5 \text{ eV}$ em relação ao nível de Fermi, $E_F \pm 1,5 \text{ eV}$. Nossos resultados de PDOS indicam que as contribuições eletrônicas dos orbitais $B(S_5)\text{-}2p$ e $\text{Si}(T_4)\text{-}3p$ são comparáveis para os estados ocupados. Para ambos orbitais, há um pico na DOS em $E_F - 0,9 \text{ eV}$. Para o caso dos estados vazios, as contribuições eletrônicas do $\text{Si}(T_4)\text{-}3p$ são maiores que as do $B(S_5)\text{-}2p$. Nas imagens STM, os átomos adsorvidos $\text{Si}(T_4)$ formam uma rede hexagonal (figura 70).

Baseados em argumentos de alívio de tensão, outra geometria de superfície foi proposta por Wong et al (MCGRANE; JENSEN; LIVINGHOUSE, 1992), onde o átomo B ocupa o sítio mais alto (substitucional); uma ilustração da reconstrução $B(T_4)\text{-SiB}$ pode ser encontrada na figura 69-(b). Contudo, comparando as energias totais dos $B(S_5)/\text{SiB}$ e $B(T_4)\text{-SiB}$, encontramos que o último sistema é energeticamente menos estável por $1,19 \text{ eV}$ por célula ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$).

Na 72-(a) apresentamos as imagens simuladas de STM da superfície $B(S_5)/\text{SiB}$,

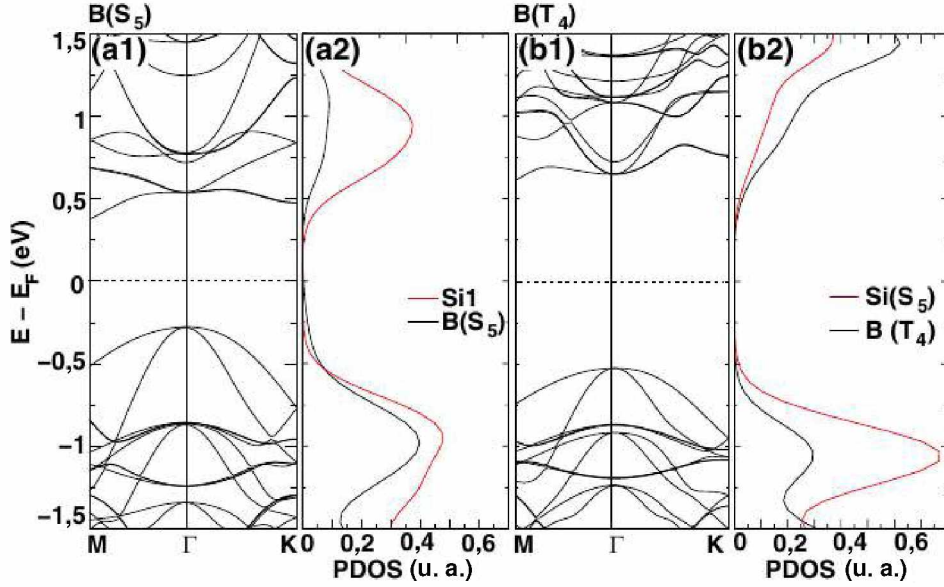


Figura 71 – Estrutura de banda eletrônica e densidade de estados projetada (PDOS) do B(S₅)/SiB (a) e B(T₄)/SiB (b).

usando a aproximação de Tersoff-Hamann (TERSOFF; HAMANN, 1985), e as densidades de carga parciais que passam através das ligações Si(T₄)-B(S₅). Encontramos, em boa concordância com o experimento, que os pontos mais brilhantes estão localizados nos átomos adsorvidos Si(T₄), compostos pelos orbitais Si(T₄)-3p_z saindo da superfície. Embora energeticamente menos estável, a reconstrução B(T₄)/SiB também fornece uma rede hexagonal de pontos brilhantes que agora se localizam sobre os sítios T₄ superiores, figura 72-(b1). Porém, nesse caso, a intensidade do aspecto centrado no átomo adsorvido foi reduzida devido ao caráter localizado dos orbitais B(T₄)-2p_z, como mostrado na figura 72-(b2).

A estrutura de banda eletrônica do B(T₄)/SiB, figura 71-(b), indica que o caráter semiconductor da superfície foi preservado. Ao mesmo tempo, em contraste com as PDOS do B(S₅)/SiB, verificamos que (i) as contribuições eletrônicas dos orbitais Si(S₅)-3p_z ocupados se tornam maior que as dos orbitais B(T₄)-2p_z, com ambas PDOS com picos em $E_F - 1$ eV, e (ii) dentro do intervalo $E_F + 1,5$ eV, a contribuição eletrônica do B(T₄)-2p_z é ligeiramente maior que a do Si(S₅)-3p_z.

2.5 Energias totais de defeitos estequiométricos

Na superfície reconstruída (ver figura 69), há a presença frequente de defeitos (figura 70). Inicialmente examinamos a estabilidade energética de vários defeitos estequiométricos nativos da estrutura. Neste caso, a estequiometria (Si/B) da superfície original SiB foi preservada, isto é, iremos examinar defeitos nativos com o mesmo número de átomos B(*i*) substitucionais e átomos adsorvidos Si(T₄) (figuras (a)-(g)). Comparamos a energia total

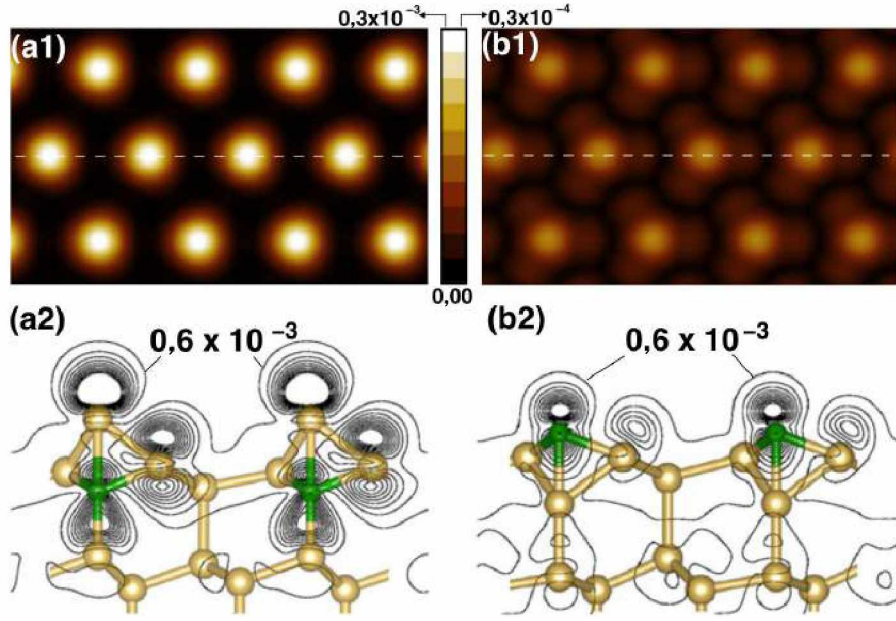


Figura 72 – Imagens simuladas de STM e a distribuição da densidade de carga parcial (no corte transversal indicada por linhas pontilhadas) das superfícies de B(S₅)/SiB (a) e B(T₄)/SiB (b). Consideramos um intervalo de energia de $E_F \pm 1,0$ eV (estado vazio). As densidades eletrônicas estão em unidades de e/bohr^3 .

do defeito i , $E[B(i)]$, com a energia total da configuração mais estável, $E[B(S_5)]$ (figura 69-(a)). Neste caso, a diferença de energia total ($\Delta E[B(i)]$) pode ser escrita como,

$$\Delta E[B(i)] = E[B(i)] - E[B(S_5)].$$

Os nossos resultados obtidos para $\Delta E[B(i)]$ estão apresentados nas figuras 73-(a)-(g).

Comparações de energia total indicam que a configuração B(B₁) é a geometria de defeito mais estável com uma diferença de energia total $\Delta E[B(B_1)]$ de 0,39 eV. Nessa geometria, há uma troca atômica $B(S_5) \leftrightarrow \text{Si}$, onde o átomo Si move para o sítio S₅, formando uma ligação química Si(T₄)-Si(S₅), e o átomo B ocupa um sítio substitucional: B₁ na figura 73-(a). Na geometria de equilíbrio, o comprimento da ligação B-Si, ao longo da direção [1 1 1], aumenta em $\sim 1\%$ ($2,04 \rightarrow 2,07$ Å), assim como as ligações químicas Si-Si da segunda monocamada vizinha B(B₁), indicada por uma seta na figura 73-(a), ($2,38 \rightarrow 2,41$ Å), e há ainda um deslocamento quase desprezível para cima (0,02 Å) do átomo adsorvido Si(T₄) ligado ao átomo de subsuperfície Si(S₅), se tornando uma referência bastante conveniente. A seguir veremos que tais fatos produzem mudanças em imagens STM, e essas mudanças surgem, predominantemente, de modificações da estrutura eletrônica de superfície em vez de mudanças geométricas por indução de defeitos.

A presença de um átomo B substitucional no sítio C da segunda monocamada,

B(C) na figura 73-(b), é energeticamente menos favorável por 0,76 eV. Nesta configuração, a simetria local c_{3v} em torno da impureza B foi suprimida; encontramos comprimentos de ligações B(C)-Si de cerca de 2,05-2,10 Å, e um aumento de $\sim 1\%$ nos comprimentos de ligações Si-Si vizinhos quando comparados com a configuração B(S₅)/SiB livre de defeito. Entretanto, em contraste com o B(B₁)/SiB, o átomo adsorvido Si(T₄) ligado à Si(S₅) se move para cima 0,14 Å, em relação aos outros átomos adsorvidos Si(T₄) (livres de defeitos).

Podemos inferir, baseados em nossos resultados de energia total de $\Delta E[B(i)]$, que a formação de outros defeitos nativos (representados nas figuras 73-(c)-(g)) é improvável. Em particular, para a superfície B(T'₄)/SiB, $\Delta E[B(T'_4)] = 1,22$ eV, encontramos que a ligação química Si-Si ao longo da direção [1 1 1], abaixo do defeito B(T'₄), é comprimida em $\sim 5\%$ ($2,38 \rightarrow 2,27$ Å) quando comparada com o comprimento de ligação de equilíbrio da fase *bulk* do Si, 2,38 Å. Tal compressão na ligação Si-Si deve contribuir com a instabilidade energética da superfície B(T'₄)/SiB (69-(b)). Além disso, nossos resultados para $\Delta E[B(B_1)]$ ainda nos permitem inferir que a formação de uma ligação química B-B na superfície SiB não é energeticamente favorável.

Através da estatística de Boltzmann, estimamos ambas taxa de ocorrência (f_i) e concentração (c_i) dos três defeitos de menor energia, B(B₁), B(C), e B(B₂) (WALLE; NEUGEBAUER, 2004)³. Nossos resultados, para temperaturas de equilíbrio de 1200, 800 e 600°C, são apresentados na tabela 1. Encontramos que a taxa de ocorrência de defeitos nativos caracterizados por ligações químicas Si(T₄)-Si(S₅) está entre 4,6% e 0,6% para temperaturas no intervalo 1200-600°C. Como descrito na seção 3, a cinética desempenha um papel importante durante a incorporação de B e a formação de um defeito nessa superfície. De fato, podemos ter uma noção dos efeitos cinéticos através do cálculo de barreiras de difusão de átomos B (em sua forma molecular) e Si na superfície SiB. Porém, devido ao grande número de graus de liberdade, e limitações computacionais, um cálculo das barreiras cinéticas se encontra além do escopo deste trabalho.

2.6 Cálculo da estrutura eletrônica de defeitos estequiométricos

A figura 74 mostra que o caráter semicondutor da superfície SiB é preservado na presença dos defeitos nativos apresentados na figura 73. Para a configuração de defeito mais provável, B(B₁)/SiB (figura 74-(a)), encontramos uma banda de energia vazia e sem dispersão (indicada como $c1$) dentro do *gap* da banda de superfície do SiB. A PDOS calculada mostra que $c1$ está na sua maior parte localizado no átomo adsorvido Si(T₄)

³ A distribuição relativa de defeitos (c_i) pode ser escrita como, $c_i = n_1 \times f_i(T)$, onde $f_i(T) = e^{-E[B_i]/kT} / \sum_j e^{-E[B_j]/kT}$. $E[B_i]$ e $E[B_j]$ são as energias totais dos defeitos i e j . T representa a temperatura de equilíbrio e k a constante de Boltzmann. n_i é o número de sítios onde o defeito i pode ser formado.

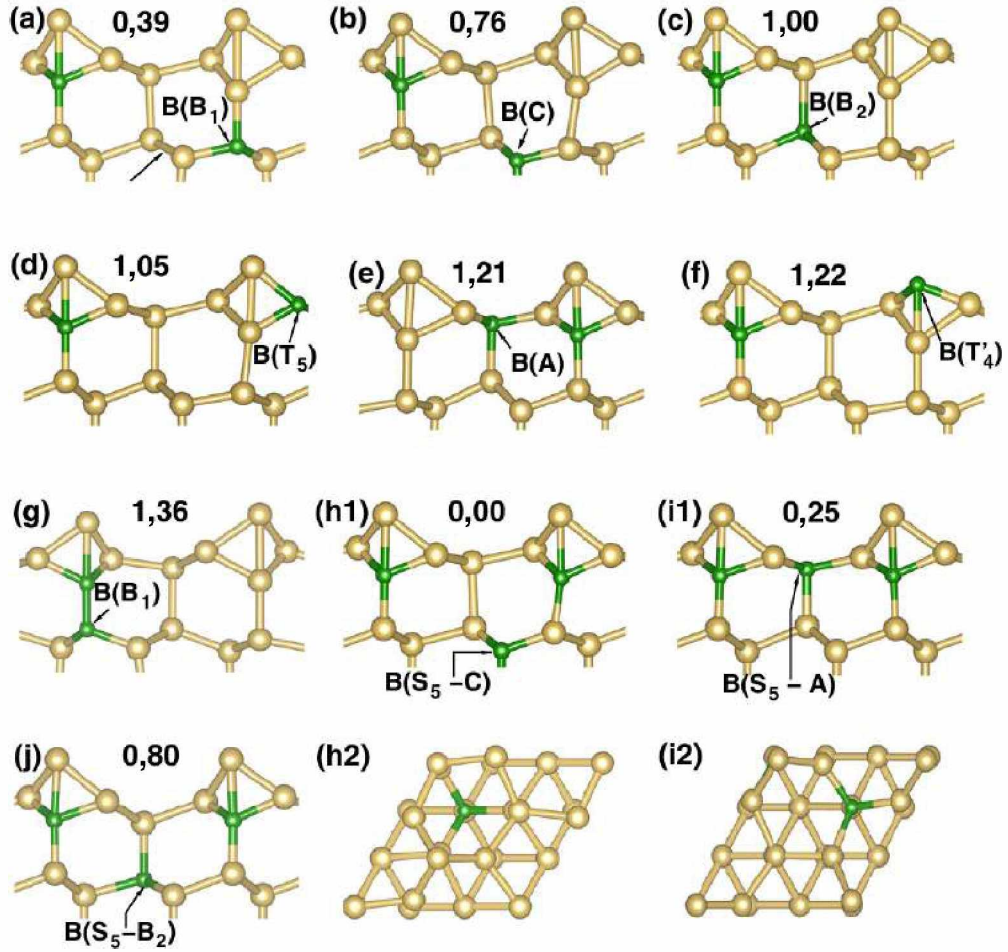


Figura 73 – (a)-(g) Modelos estruturais dos defeitos estequiométricos $B(i)/SiB$, isto é, temos o mesmo número de átomos substitucionais $B(i)$ e átomos adsorvidos $Si(T_4)$. (h)-(j) Modelos estruturais de defeitos não-estequiométricos, considerando-se um excesso de átomos $B(i)$. Em (h2) e (i2) apresentamos a vista superior dos modelos estruturais (h1) e (i1). Os números indicam a diferença de energia total $\Delta E[B(i)]$ em eV (ver texto).

ligado ao átomo $Si(S_5)$ de subsuperfície, e encontramos também contribuições eletrônicas de $Si(S_5)$ e $B(B_1)$. Estruturas de banda eletrônicas similares também foram obtidas para outras geometrias de defeitos acerca da formação de ligações químicas $Si(T_4)-Si(S_5)$. Em contraste, com um átomo substitucional B no sítio do átomo adsorvido, $B(T'_4)$ (figura 74-(f)), não há estados eletrônicos localizados presentes no *gap* da banda de superfície do SiB.

2.7 Cálculo de imagens STM de defeitos estequiométricos

As mudanças eletrônicas e estruturais já mencionadas, em decorrência da formação de defeitos nativos na superfície de SiB, podem ser identificadas em imagens STM. Na figura 75 apresentamos as imagens simuladas de STM, e as densidades de carga parciais

Defeito	f_i/c_i		
	1200°C	800°C	600°C
B(B1)	4,41/9,70	1,45/3,23	0,56/1,24
B(C)	0,24/1,60	0,02/0,18	0,00/0,00
B(B2)	0,03/0,14	0,00/0,00	0,00/0,00

Tabela 22 – Taxa de ocorrência calculada (f_i em %), e a concentração (c_i em 10^{12}cm^{-2}) dos três defeitos nativos mais prováveis na superfície SiB, para temperaturas de equilíbrio de 1200, 800 e 600°C.

dentro dos intervalos de energia $E_F + 0,5$ e $E_F + 1,0$ eV, respectivamente. A escolha desses intervalos de energia foi regida pela posição de energia do nível do defeito $c1$ (figura 74). Nesse caso, para $E_F + 0,5$ eV a contribuição eletrônica de $c1$ será destacada enquanto que, na medida que o intervalo de energia é aumentado para $E_F + 1,0$ eV, levaremos em conta as contribuições eletrônicas de outros estados eletrônicos (vazios)⁴. Nas figuras 75-(a) e 75-(b) apresentamos as densidades de carga parciais ao longo das ligações Si-Si e Si-B do B(B₁)/SiB, e as simulações para tensões de polarização positivas (*positive bias voltage*: regime no qual a imagem é obtida no efeito de tunelamento onde elétrons vão da superfície à ponta do microscópio), onde os defeitos possuem assinaturas prontamente reconhecíveis. Para $E_F + 0,5$ eV, figura 75-(a1), há um ponto brilhante evidente localizado no átomo adsorvido Si(T₄) ligado ao átomo de subsuperfície Si(S₅). Uma característica assim localizada está de acordo com o caráter não dispersivo do nível do defeito $c1$. Como mostrado na figura 75-(a2), os estados eletrônicos estão localizados em sua maior parte ao longo das ligações Si(T₄)-Si(S₅), com o orbital Si(T₄)- $3p_z$ saindo da superfície. Em contrapartida, ao aumentar o alcance da energia para $E_F + 1,0$ eV, figura 75-(b1), o ponto brilhante no átomo adsorvido Si(T₄) ligado ao Si(S₅) se torna menos evidente em comparação com os átomos adsorvidos Si(T₄) livres de defeito, especificamente, átomos adsorvidos Si(T₄) ligados a B(S₅). Encontramos de fato na figura 75-(b2) distribuições eletrônicas um tanto quanto similares, compostas de orbitais $3p_z$ saindo da superfície, localizado sobre os átomos adsorvidos Si(T₄).

Simulações de STM adicionais indicam que mudanças no sítio substitucional do átomo B, como B(B₁) \rightarrow B(C), produzem o mesmo comportamento para as imagens STM, e distribuição de densidade de carga eletrônica (parcial) similar ao longo de ligações Si(T₄)-Si(S₅), figuras 75-(c) e 75-(d). Em contraste, obtivemos uma imagem STM bastante diferente para o B(T'₄)/SiB, figuras 75-(e1) e 75-(f1). O defeito B(T'₄) não dá origem a um estado vazio (como $c1$) no *gap* de banda da superfície de SiB, figura 74-(f). Nossas imagens de STM simuladas, figuras 75-(e1) e (f1), indicam a formação de um ponto escuro no defeito B(T'₄). Porém, ao contrário de imagens (STM) de defeitos anteriores, o sítio do

⁴ Vale a pena notar que, dentro de nossa aproximação teórica (GGA-FDT), o *gap* da banda de energia é subestimado, e portanto, esperam-se maiores valores de tensão de polarização (*bias voltage*) de modo a compará-la com as simulações teóricas de STM.

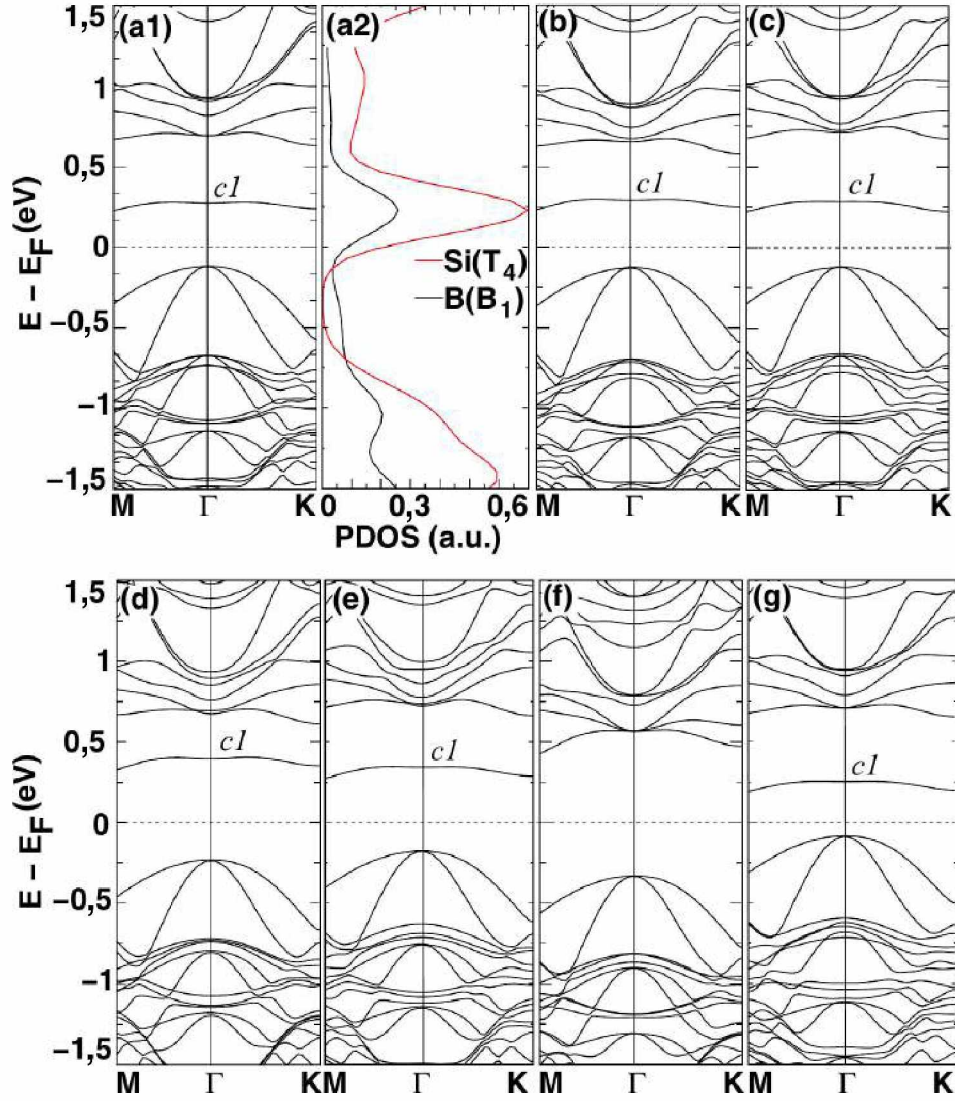


Figura 74 – Estrutura de banda eletrônica e densidades de estados projetadas (PDOS) do B(B₁)/SiB [(a1)-(a2)], e a estrutura de banda eletrônica do B(C)/SiB (b), B(B₂)/SiB (c), B(T₅)/SiB (d), B(A)/SiB (e), B(T'₄)/SiB (f), e B(B₁)/SiB (g). Os modelos estruturais estão apresentados na figura 73.

defeito se destaca frente ao aumento do intervalo de energia de nossa simulação STM, $E_F + 0,5 \text{ eV} \rightarrow E_F + 1,0 \text{ eV}$. Nossos resultados de densidade de carga parcial indicam de fato que dentro do intervalo $E_F + 0,5 \text{ eV}$, figura 75-(e2), a densidade eletrônica no sítio B(T'₄) é desprezível quando comparada com o átomo adsorvido vizinho mais próximo Si(T₄). Ao aumentar o intervalo de energia para $E_F + 1,0 \text{ eV}$, obtivemos densidade de carga eletrônica reunida em torno de B(T'₄), mantendo seu caráter localizado, figura 75-(f2).

2.8 Defeitos não-estequiométricos

Até agora examinamos defeitos nas superfícies do SiB na condição estequiométrica, isto é, o número de átomos substitucionais B(*i*) e átomos adsorvidos Si(T₄) é o mesmo.

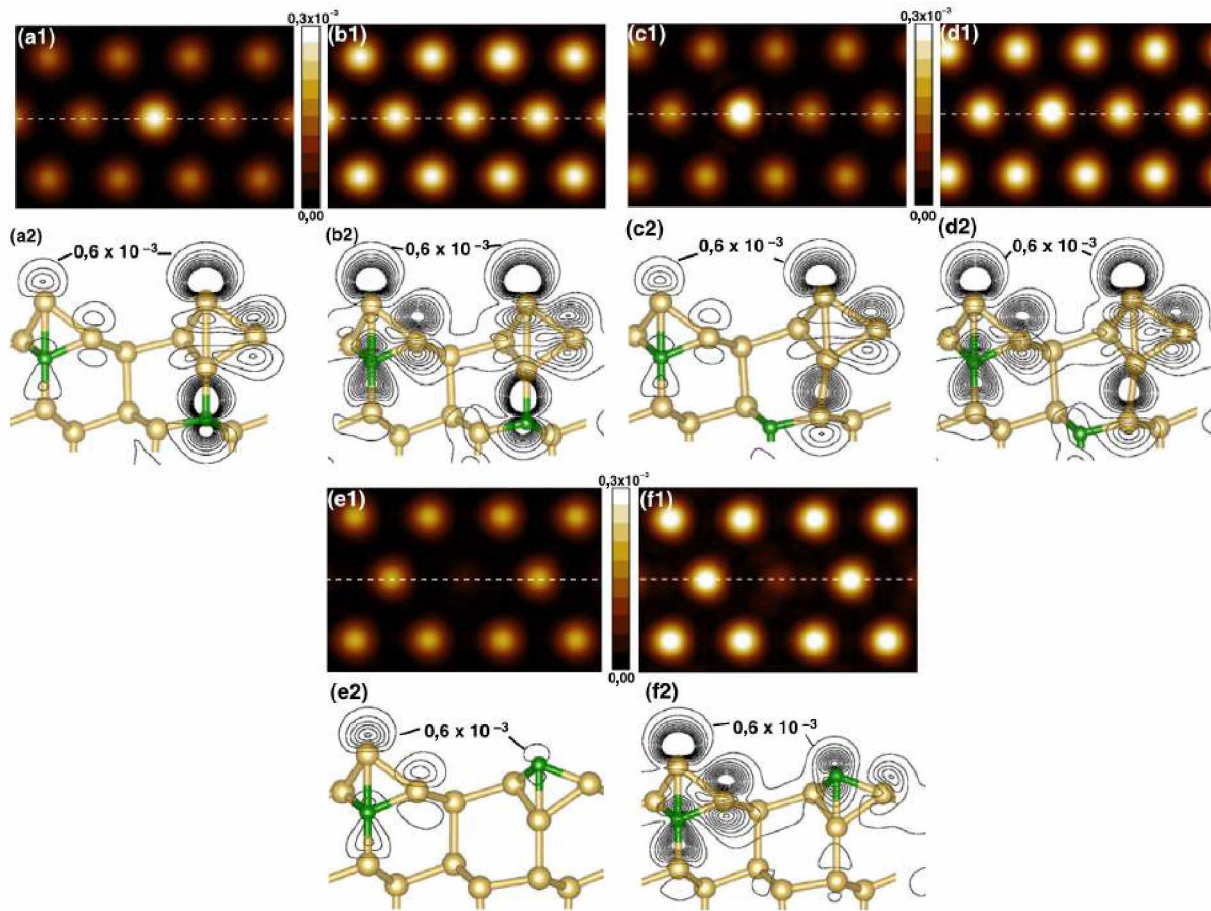


Figura 75 – Imagens STM simuladas e distribuição da densidade de carga parcial (no corte transversal indicada pelas linhas pontilhadas) do B(B₁)/SiB (a) e (b), B(C)/SiB (c) e (d), e B(T'₄)/SiB (e) e (f), para tensão de polarização de $E_F + 0,5$ eV (coluna esquerda) e $E_F + 1,0$ eV (coluna direita). A densidade eletrônica se encontra em unidades de e/bohr^3 .

Porém, quando lidamos com uma superfície reconstruída ideal, a superfície pode apresentar um excesso ou um déficit de átomos B(*i*) substitucionais.

Consideramos os modelos estruturais que possuem um excesso de átomos B, B(S₅-C)/SiB, B(S₅-A)/SiB e B(S₅-B₂)/SiB, representados nas figuras 73-(h)-(j), respectivamente. As figuras 73-(h2) e (i2) apresentam a vista superior do B(S₅-C)/SiB e B(S₅-A)/SiB, respectivamente. No B(S₅-A)/SiB e no B(S₅-B₂)/SiB, o átomo extra de B ocupa um sítio substitucional de superfície e de subsuperfície, respectivamente, no baricentro dos três átomos adsorvidos vizinhos mais próximos Si(T₄). Comparando as energias totais, encontramos que o defeito nativo B(S₅-C) é o mais estável, seguido dos defeitos B(S₅-A) e B(S₅-B₂). A preferência energética do B(S₅-C) está de acordo com o modelo estrutural proposto por Spadafora *et al.* (SPADAFORA *et al.*, 2014), baseado em uma comparação de imagens STM experimentais e teóricas no qual os autores verificaram características anisotrópicas em torno do átomo adsorvido Si(T₄).

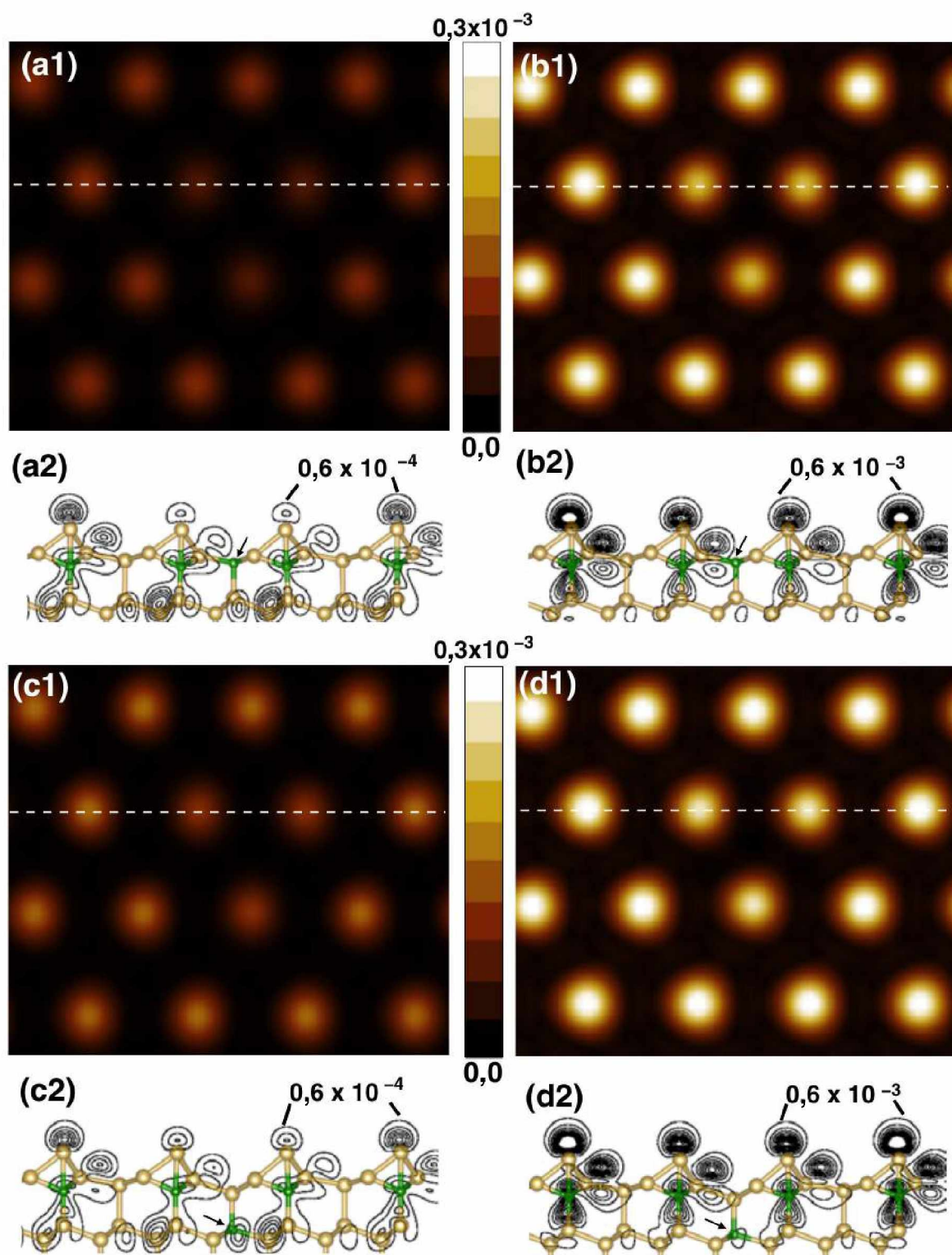


Figura 76 – Imagens STM simuladas e distribuição da densidade de carga parcial (no corte transversal indicada pelas linhas pontilhadas) do B(S₅-A)/SiB (a) e (b) e do B(S₅-B₂)/SiB (c) e (d), para tensão de polarização de $E_F + 0,5$ eV (coluna esquerda) e $E_F + 1,0$ eV (coluna direita). A densidade eletrônica se encontra em unidades de e/bohr^3 .

Adicionalmente, a imagem STM que apresentamos na figura 70 fornece clara evidência para outro defeito ainda não identificado, cuja característica é a de uma depressão equilátera formada por três átomos adsorvidos de Si. Outro exemplo desse defeito pode ser observado na figura 71 de (MAKOUDI et al., 2008b) na presença de uma tensão de polarização de + 1,0 eV. Encontramos que, embora energeticamente menos estável que o B(S₅-C)/SiB, as imagens STM simuladas do B(S₅-A)/SiB e do B(S₅-B₂)/SiB, figura 76, fornecem boa concordância com as imagens STM experimentais. De fato, como ilustrado nas figuras 76-(a1) e 76-(b1), observamos uma depressão eletrônica que repousa sobre (três) átomos adsorvidos de Si vizinhos mais próximos da superfície extra, átomo B, [B(A)], indicada por uma seta na figura 76-(a2). As densidades de carga parciais ao longo das ligações Si(T₄)-B(S₅), figuras 76-(a2) e 76-(b2), mostram que há uma redução na densidade eletrônica nos átomos adsorvidos Si, vizinhos mais próximos do sítio do defeito B(A). Ao mesmo tempo, na geometria de equilíbrio, a posição vertical dos três átomos adsorvidos de Si equidistantes sofre uma redução de 0,05 Å quando comparada à posição vertical de outros átomos adsorvidos de Si distantes do sítio do defeito. Verificamos representações estruturais e eletrônicas similares para o átomo de B no sítio de subsuperfície [B(B₂)], figuras 76-(c) e 76-(d). Tais descobertas revelam que a depressão triangular origina a partir de um átomo de B extra no sítio de superfície ou subsuperfície, como proposto nos modelos estruturais B(S₅-A)/SiB e B(S₅-B₂)/SiB, respectivamente, e que a redução da intensidade é comandada por mudanças eletrônicas e não por mudanças na geometria de equilíbrio.

De modo a verificar a estabilidade da estrutura B(S₅-A), calculamos a barreira de energia para remover o átomo B ocupando o sítio de superfície A. Mais especificamente, calculamos a barreira de energia para um deslocamento vertical (para cima) do átomo B, que preserve a simetria C₃ da superfície B(S₅-A)/SiB. Para cada posição vertical (fixa) do átomo B, as outras posições atômicas da superfície SiB foram completamente relaxadas. Consideramos deslocamentos verticais (z) de até 1,2 Å, onde encontramos um aumento constante da energia total. Por exemplo, para $z = 0,4$ (0,8) Å, a energia total aumenta de 0,68 (1,49) eV, indicando que, uma vez que a estrutura B(S₅-A) é formada, o processo inverso à adsorção é bastante improvável, sugerindo que o defeito nativo B(S₅-A) na superfície SiB é estável.

Finalmente, examinamos as mudanças nas imagens STM causadas pela presença de átomos externos. Especial atenção foi dada aos átomos de C (carbono) e O (oxigênio) visto que, de acordo com informação fornecida pelo fabricante das pastilhas de Si, após o boro, estes são os elementos mais abundantes na pastilha. Consideramos as configurações B(S₅)-X(A) e B(S₅)-X(B₂), para X = C e X = O. Para ambos elementos, encontramos uma preferência pela geometria B(S₅)-X(A). Nas figuras 77-(a1) e 77-(a2) apresentamos imagens STM simuladas de B(S₅)-C(A) e B(S₅)-C(B₂). A depressão triangular observada em B(S₅-A), figura 76, não é observada em nenhuma das duas configurações. Da mesma forma, nenhuma configuração com o oxigênio, B(S₅)-O(A) ou B(S₅)-O(B₂), dá origem à

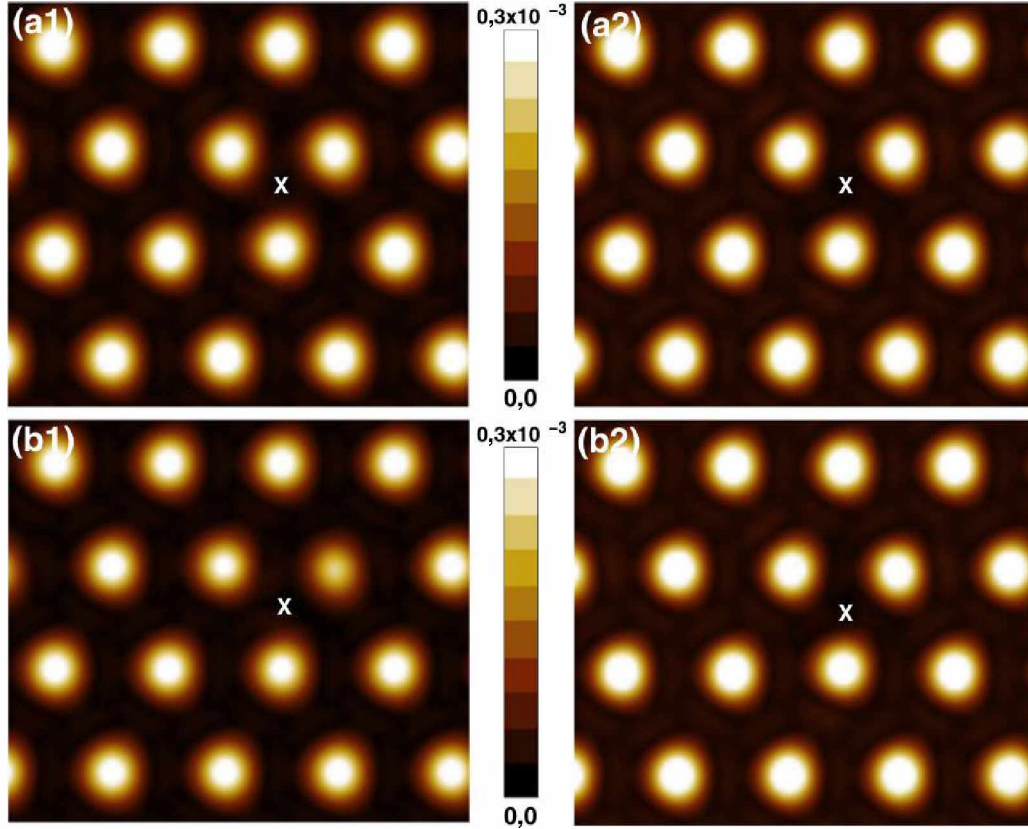


Figura 77 – Imagens STM simuladas dos estados ocupados ($E_F + 1,0$ eV) das impurezas de C e O no SiB. (a1) B(S₅)-C(A), (a2) B(S₅)-C(B₂), (b1) B(S₅)-O(A), e (b2) B(S₅)-O(B₂). A posição dos átomos externos é indicada pelo sinal (x), e a densidade eletrônica se encontra em unidades de e/bohr^3 .

característica triangular, observada para o B(S₅-A)/SiB.

2.9 Conclusões referentes à este capítulo

Neste trabalho realizamos uma investigação teórica e experimental (em colaboração) da reconstrução superficial do B/Si(1 1 1)- $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ R30° δ -dopado. Em concordância com trabalhos já encontrados na literatura, concluímos que a estrutura B(S₅)/SiB é a reconstrução de superfície mais estável. A superfície B(S₅)/SiB apresenta uma ligação química (ao longo da direção [1 1 1]) entre o átomo adsorvido de Si mais alto (Si(T₄)) e o átomo de subsuperfície B(S₅). Ao considerar um número plausível de configurações B(*i*)/SiB, encontramos que o defeito de superfície de ocorrência mais comum é o defeito de ligação pendente: B(B₁). No B(B₁)/SiB o átomo B ocupa um sítio Si, vizinho mais próximo, da segunda monocamada, e portanto, a ligação Si(T₄)-B(S₅) é trocada por uma ligação química Si(T₄)-Si(S₅). A formação de ligações Si(T₄)-Si(S₅), verificada para a maioria dos defeitos B(*i*), dá origem a um nível de defeito não ocupado e sem dispersão (*c*₁) que se situa no *gap* da banda da superfície B(S₅)/SiB livre de defeito. Os estados eletrônicos de *c*₁,

localizados ao longo das ligações Si(T₄)-Si(S₅), foram identificados através de simulações de STM, onde observamos pontos brilhantes nos átomos adsorvidos ligados ao Si(S₅). Os resultados de simulação de STM concordam perfeitamente com os resultados experimentais obtidos via STM.

Da mesma forma, um aspecto triangular escuro, composto de três átomos adsorvidos de Si vizinhos mais próximos, foi identificado em imagens experimentais obtidas via STM. Uma característica dessa forma pode ser obtida quando um átomo B adicional se encontra em um sítio Si de superfície localizado no baricentro do triângulo; o átomo extra de B reduz a densidade de carga eletrônica dos três átomos adsorvidos de Si vizinhos mais próximos dando origem a uma depressão em imagens de polarização direta. Consideramos a possibilidade do aspecto triangular ser produzido por um dos dois átomos mais comuns na pastilha de Si, oxigênio e carbono, e fornecemos simulações que nos permite negar essa possibilidade.

Apêndices

APÊNDICE A – Fundamentos teóricos e Metodologia admitidos nos cálculos

A.1 A aproximação de Born-Oppenheimer

Para escrever a equação de Schrödinger de um material qualquer, é preciso considerar que todas as partículas presentes no sistema interagem. Os elétrons se repelem e os núcleos se comportam da mesma forma, enquanto que elétrons e núcleos se atraem. Desta forma, a equação de Schrödinger para um sistema composto de N elétrons e M núcleos é escrita como:

$$\hat{H}(\mathbf{R}, \mathbf{r})|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle \quad (\text{A.1})$$

onde $\mathbf{r} = (r_1, r_2, r_3, \dots, r_N)$ corresponde as coordenadas dos elétrons e $\mathbf{R} = (R_1, R_2, R_3, \dots, R_M)$ corresponde as coordenadas dos núcleos. O operador hamiltoniano total não-relativístico \hat{H} é escrito, em unidades atômicas, como:

$$\hat{H} = -\sum_{A=1}^M \frac{\hbar^2}{2M_A} \nabla_A^2 - \frac{\hbar^2}{m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{j=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A e}{|r_j - R_A|} + \sum_{j=1}^N \sum_{l < j}^N \frac{e^2}{|r_j - r_l|} + \sum_{A=1}^M \sum_{B < A}^M \frac{Z_A Z_B e^2}{|R_A - R_B|} \quad (\text{A.2})$$

onde M_A é a massa do núcleo A , e Z_A é sua carga. Podemos reescrever o operador \hat{H} como:

$$\hat{H} = \hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_e + \hat{V}_N \quad (\text{A.3})$$

onde \hat{T}_N é a energia cinética dos núcleos, \hat{T}_e é a energia cinética dos elétrons, \hat{V}_{Ne} é o termo de interação elétron-núcleo, \hat{V}_e é o termo de repulsão entre os elétrons e \hat{V}_N é o termo de repulsão entre os núcleos.

A aproximação de Born-Oppenheimer é baseada no fato que existe uma maneira de separar o movimento dos núcleos do movimento dos elétrons. Isto acontece porque a massa do núcleo é muito maior que a massa dos elétrons, sendo assim, por mais que seja mínima a alteração na posição dos núcleos, esta terá resposta instantânea por parte dos elétrons. Nesta aproximação consideramos a massa dos núcleos M_A sendo muito maior que a massa dos elétrons, ou seja, $M_A > m$. Sendo assim, a energia cinética dos núcleos \hat{T}_N é muito menor que os outros termos da equação A.1. Então $\hat{T}_N \rightarrow 0$. Vamos reescrever nossa \hat{H} como:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_e + \hat{V}_N \quad (\text{A.4})$$

Podemos escrever $\hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_e$ como \hat{H}_{ele} , a parte eletrônica da equação A.4. Sendo assim, temos:

$$\hat{H} = \hat{H}_{ele} + \hat{V}_N \quad (\text{A.5})$$

O hamiltoniano \hat{H}_{ele} pode ser diagonalizado para um determinado conjunto de posições dos núcleos localizados em \mathbf{R} , e para esta determinada posição, a energia eletrônica $\varepsilon_i(R)$ e os autoestados eletrônicos $\Psi(R, r)$ (onde $\Psi(R, r) = \Phi(R)\phi(r)$) dependem de forma parametrizada das posições do núcleo. A equação de Schödinger para o hamiltoniano eletrônico é apresentada abaixo:

$$\hat{H}_{ele}(R, r)|\Psi(R, r)\rangle = \varepsilon_i(R)|\Psi(R, r)\rangle \quad (\text{A.6})$$

e a energia total é escrita como:

$$E_i(R) = \varepsilon_i(R) + \sum_{A=1}^M \sum_{B<A}^M \frac{Z_A Z_B}{|R_A - R_B|} \quad (\text{A.7})$$

Mostra-se na referência (VIANNA, 2004) que para o movimento dos núcleos, $E_i(R)$, que é função das coordenadas nucleares, é a energia potencial efetiva, que é obtida a partir da solução do hamiltoniano eletrônico A.6, para o hamiltoniano nuclear, logo:

$$\hat{H} = \hat{T}_N + E_i(R) \quad (\text{A.8})$$

Dessa forma, a equação de Schödinger independente do tempo para o movimento dos núcleos na molécula é dado por:

$$\hat{H}_{nucl}|\Phi_i(R)\rangle = \varepsilon|\Phi(R)\rangle \quad (\text{A.9})$$

onde $\Phi_i(R)$ é a função de onda nuclear que depende explicitamente de R .

O contribuição mais importante desta aproximação é a separação do movimento dos núcleos e dos elétrons, sendo esta uma primeira aproximação para diversos cálculos na mecânica quântica, inclusive nos realizados neste trabalho. A partir de agora neste trabalho, será considerado somente o problema eletrônico dos átomos e moléculas.

A.2 Método Variacional

Utilizando-se este método, é possível encontrar de maneira aproximada, o autovalor de um sistema quântico que se deseja estudar, o qual possui o hamiltoniano \hat{H} . Dada a função de onda do sistema $|\Psi_i\rangle$, não necessariamente a função de onda que representa o estado fundamental, pode-se calcular o valor esperado de \hat{H} . O valor esperado, $\langle \hat{H} \rangle$, deve ser então um limite superior para a energia exata do estado fundamental, ε_0 , deste sistema quântico. Ou seja,

$$\langle \hat{H} \rangle = E[\Psi] = \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \geq \varepsilon_0 \quad (\text{A.10})$$

Se o estado $|\Psi\rangle$ é normalizado, $\langle \Psi | \Psi \rangle = 1$, a igualdade da relação A.10 vale somente para a função de onda $|\Psi\rangle = |\Psi_0\rangle$, onde $|\Psi_0\rangle$, é exatamente a função de onda do estado fundamental.

A.3 Teoria do Funcional da Densidade

Os estudos desta dissertação foram realizados utilizando cálculos de primeiros princípios, que são baseados nas leis fundamentais da mecânica quântica, para resolver a equação de Schrödinger. Assim, o principal objetivo deste capítulo é mostrar como se encontram soluções aproximadas para essa equação, de modo que as propriedades de um sistema quântico possam ser bem determinadas.

Considerando a aproximação adiabática (a aproximação de Born-Oppenheimer) e que toda informação que podemos ter sobre um dado sistema está contida na função de onda, Ψ , temos que os graus de liberdade aparecerão na forma de um potencial $v(r)$ atuando nos elétrons, de modo que a função de onda depende somente das coordenadas eletrônicas e também das coordenadas do spin dos elétrons. Não relativisticamente, em uma aproximação para um elétron, esta função de onda é calculada através da equação de Schrödinger, que representando um único elétron movendo-se em um potencial $v(r)$ fica:

$$\left[-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + v(r) \right] \Psi(r) = \varepsilon \Psi(r) \quad (\text{A.11})$$

Mas em sistemas físicos reais, existe mais que um elétron (isto é um problema de muitos corpos), e a equação A.11 para descrever estes tipos de sistema tem a forma:

$$\left[\sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + v(r) + \sum_{i < j} U(r_i, r_j) \right) \right] \Psi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N) = \varepsilon \Psi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N) \quad (\text{A.12})$$

onde N é o número de elétrons e $U(r_i, r_j)$ é a interação elétron-elétron. Para um sistema coulombiano, temos:

$$U = \sum_{i < j} U(r_i, r_j) = \sum_{i < j} \frac{q^2}{|r_i - r_j|} \quad (\text{A.13})$$

através do termo A.13 que a mecânica quântica de uma partícula A.11 difere-se dos problemas de muitos corpos, extremamente complexos, da equação A.12.

Na Mecânica Quântica, uma forma padronizada para se encontrar as observáveis através da Equação de Schrödinger (SE) pode ser representada pela sequência abaixo:

$$v(r) \Rightarrow SE \Rightarrow \Psi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N) \Rightarrow \langle \Psi | \hat{O} | \Psi \rangle \Rightarrow \text{observáveis} \quad (\text{A.14})$$

isto é, especifica-se o sistema através da escolha do potencial $v(r)$, constrói-se na ES , e resolve-se esta equação para determina-se uma função de onda Ψ . Então as observáveis podem ser calculadas tomando os valores esperados dos operadores com esta função de onda. Uma das observáveis que podem ser calculadas por este caminho é a densidade

$$n(r) = N \int d^3 r_2 \int d^3 r_3 \dots \int d^3 r_N \Psi^*(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N) \Psi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N) \quad (\text{A.15})$$

Esforços têm sido feitos para resolver-se a *ES* em sistemas de muitos corpos. O problema que estes métodos exigem grande esforço computacional e na maioria das vezes é simplesmente impossível aplicá-los de maneira eficiente para sistemas grandes e complexos.

Dentro deste contexto, a DFT oferece uma solução mais viável. Explicitamente, esta teoria reconhece que sistemas Coulombianos diferem somente pelo seu potencial $v(r)$, e ainda fornece uma receita para lidar com operadores universais \hat{T} e \hat{U} . Além disso, a DFT fornece uma maneira para mapear sistematicamente um problema de muitos corpos, com \hat{U} , em um problema de única partícula, sem \hat{U} . Tudo isto é feito colocando a $n(r)$ como uma variável chave para determinação de outras observáveis físicas de um sistema qualquer.

Esta a aproximação para o funcional de densidade pode ser resumida da seguinte maneira:

$$n(r) \Rightarrow \Psi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N) \Rightarrow v(r) \quad (\text{A.16})$$

isto é, conhecendo $n(r)$ implica conhecer também a função de onda Ψ , o potencial $v(r)$ e todas outras observáveis.

Esta aproximação forma a base da maioria dos cálculos de estrutura eletrônica na Física e na Química. A partir desses cálculos é possível saber sobre as propriedades elétricas, magnéticas e estruturais. O impacto desta teoria foi tão grande que proporcionou o Prêmio Nobel de 1998 em Química para Walter Kohn, o precursor da DFT, e John Pople, que implementou a química computacional ([FOUNDATION, 1998](#)).

A.4 Os teoremas de Hohenberg-Kohn

Os fundamentos da DFT são apresentados por meio dos Teoremas de Hohenberg-Kohn (HK). Estes teoremas dizem que: dado uma densidade eletrônica $n(r)$, do estado fundamental, é possível em princípio, calcular a função de onda $\Psi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N)$, também do estado fundamental. Isto significa que $\Psi(r)$ é um funcional de $n(r)$. Consequentemente, todas observáveis no estado fundamental são funcionais de $n(r)$. Se $\Psi(r)$ pode ser calculado a partir de $n(r)$ e vice-versa, ambos funcionais são equivalentes e contém exatamente a mesma informação. O principal fato que faz isto ser verdade é que o conhecimento de $n(r)$ implica conhecer muito mais que uma função arbitrária $f(r)$. A função de onda do estado fundamental $\Psi(r)$ deve reproduzir a densidade $n(r)$ mas também minimizar a energia total do estado fundamental.

Teorema 1: A densidade do estado fundamental $n(r)$ de um sistema de elétrons, que interagem entre si sobre um potencial $v(r)$, determina unicamente este potencial.

Neste teorema o termo "unicamente" significa: a menos de uma constante aditiva. E ainda, no caso de um estado fundamental degenerado, o teorema refere-se a qualquer densidade do estado fundamental $n(r)$. A prova para este teorema é bastante simples. Considerando um número arbitrário N de elétrons, movendo-se sobre a influência de um potencial externo $v(r)$ considerando também a repulsão Coulombiana, o Hamiltoniano do sistema tem a forma:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} + \hat{U} \quad (\text{A.17})$$

onde \hat{T} é o termo de energia cinética, \hat{V} é a energia potencial externa e \hat{U} é a energia potencial de interação elétron-elétron. Suponhamos que Ψ , é a função de onda do estado fundamental de um sistema não degenerado, sobre a influência de $v(r)$, com Hamiltoniano A.17. Agora consideremos a existência de um outro estado Ψ_1 , sobre a influência de um outro potencial $v_1(r)$ com um Hamiltoniano \hat{H}_1 que difere de \hat{H} em A.17 somente pelo potencial, \hat{V}_1 . Sendo assim, temos:

$$E = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V} + \hat{U} | \Psi \rangle < \langle \Psi_1 | \hat{T} + \hat{V} + \hat{U} | \Psi_1 \rangle \quad (\text{A.18})$$

$$E = \langle \Psi_1 | \hat{T} + \hat{V}_1 + \hat{U} | \Psi_1 \rangle < \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_1 + \hat{U} | \Psi \rangle \quad (\text{A.19})$$

A partir da equação A.18 temos:

$$E = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle < \langle \Psi_1 | \hat{H} | \Psi_1 \rangle, \quad (\text{A.20})$$

$$E = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle < \langle \Psi_1 | \hat{H}_1 + \hat{V} - \hat{V}_1 | \Psi_1 \rangle \quad (\text{A.21})$$

$$\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle < \langle \Psi_1 | \hat{H}_1 | \Psi_1 \rangle + \langle \Psi_1 | \hat{V} - \hat{V}_1 | \Psi_1 \rangle \quad (\text{A.22})$$

$$E_1 = \langle \Psi_1 | \hat{H}_1 | \Psi_1 \rangle < \langle \Psi | \hat{H}_1 | \Psi \rangle \quad (\text{A.23})$$

$$E_1 = \langle \Psi_1 | \hat{H}_1 | \Psi_1 \rangle < \langle \Psi | \hat{H} + \hat{V}_1 - \hat{V} | \Psi \rangle, \quad (\text{A.24})$$

$$\langle \Psi_1 | \hat{H}_1 | \Psi_1 \rangle < \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{V}_1 - \hat{V} | \Psi \rangle. \quad (\text{A.25})$$

Das equações A.22 e A.25, respectivamente, temos:

$$E < E_1 + \int [v(r) - v_1(r)] n(r) d^3r, \quad (\text{A.26})$$

$$E_1 < E + \int [v_1(r) - v(r)]n(r)d^3r. \quad (\text{A.27})$$

Somando as equações A.26 e A.27, temos:

$$E + E_1 < E_1 + E. \quad (\text{A.28})$$

As equações A.26 e A.27 juntamente com a equação A.28 apresenta uma solução absurda quando assumimos que potenciais diferentes podem gerar a mesma densidade $n(r)$. Como $v(r)$ define o hamiltoniano \hat{H} , pode-se concluir que Ψ é também um funcional único de $n(r)$ e, a partir desta, outras variáveis do sistema podem ser determinadas.

Teorema 2: A energia do estado fundamental $E_0[n]$ é mínima para a densidade $n(r)$ exata.

A energia de um estado fundamental não-degenerado, pode ser escrita da seguinte forma:

$$E[n] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V} + \hat{U} | \Psi \rangle. \quad (\text{A.29})$$

Vamos definir agora o funcional $F[n]$,

$$F[n] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{U} | \Psi \rangle, \quad (\text{A.30})$$

um funcional universal, válido para qualquer número de partículas sobre a ação de um potencial externo $v(r)$. Reescrendo A.30,

$$E[n] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V} + \hat{U} | \Psi \rangle, \quad (\text{A.31})$$

$$E[n] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{U} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{V} | \Psi \rangle, \quad (\text{A.32})$$

$$E[n] = F[n] + \langle \Psi | \hat{V} | \Psi \rangle. \quad (\text{A.33})$$

A energia de um outro estado, que não seja do estado fundamental, analogamente a A.33, pode ser escrita como:

$$E[n_1] = F[n_1] + \langle \Psi_1 | \hat{V} | \Psi_1 \rangle. \quad (\text{A.34})$$

Utilizando o teorema variacional, temos:

$$E[n] < E[n_1], \quad (\text{A.35})$$

$$F[n] + \langle \Psi | \hat{V} | \Psi \rangle < F[n_1] + \langle \Psi_1 | \hat{V} | \Psi_1 \rangle. \quad (\text{A.36})$$

A energia do estado fundamental será dada pelo valor mínimo do funcional de energia $E[n]$, o qual é gerado a partir da densidade do estado fundamental. Esta densidade está sujeita a restrição:

$$N[n] = \int n(r) d^3r, \quad (\text{A.37})$$

onde N é o número total de partículas.

Com estes dois teoremas, Hohenberg e Kohn demonstraram que é possível obter o estado fundamental de um sistema sem que se tenha conhecimento da função de onda.

A.5 As equações de Kohn-Sham

Kohn e Sham transformaram o problema de N elétrons interagentes em um problema equivalente ao de N elétrons não interagentes sob a ação de um potencial efetivo. Estes elétrons têm um movimento independentes e estão sob a ação de um potencial efetivo que simula a influência de outros elétrons. Desta forma, o problema de muitos corpos é substituído por uma equação de uma partícula que deve ser resolvida de maneira auto-consistente.

A energia definida em A.29 pode ser escrita da seguinte forma:

$$E[n] = \int v(r)n(r)d^3r + \frac{1}{2} \int \frac{n(r)n(r')}{|r - r'|} d^3r d^3r' + G[n], \quad (\text{A.38})$$

onde na equação A.38 temos:

$$V[n] = \int v(r)n(r)d^3r, \quad (\text{A.39})$$

$$U_H[n] = \frac{1}{2} \int \frac{n(r)n(r')}{|r - r'|} d^3r d^3r', \quad (\text{A.40})$$

onde $V[n]$ e $U_H[n]$ estão relacionados, respectivamente, ao potencial externo v e as interações elétron-elétron ($U_H[n]$ é chamado potencial de Hartree) e $G[n]$ é um funcional universal que contém o termo cinético e troca-correlação dos elétrons.

A expressão A.38 representa a energia de um gás não homogêneo de elétrons interagentes em um potencial estático $v(r)$. A energia do funcional $E[n]$ terá o valor

mínimo quando corresponder a densidade eletrônica do estado fundamental. Porém o termo $G[n]$ na equação A.38 não é bem definido. Para resolver este problema Kohn-Sham modificaram a equação A.38 como sendo a energia mais um funcional desconhecido chamado de funcional de trocacorrelação ($E_{xc}[n]$). O funcional $G[n]$ passa a ser escrito como:

$$G[n] = T_s[n] + E_{xc}[n], \quad (\text{A.41})$$

onde $T_s[n]$ é a energia cinética do sistema de elétrons não interagentes com densidade $n(r)$ e $E_{xc}[n]$ é, por definição, a energia de troca-correlação do sistema interagente com densidade $n(r)$. O efeito de troca está relacionado ao princípio de exclusão aplicado a elétrons com spins paralelos, enquanto que efeitos de correlação estão associados ao fato de elétrons com spins antiparalelos terem seus movimentos correlacionados. Para este último termo, existem algumas aproximações que serão melhor explicadas na seção A.6. Com esta nova definição do funcional $G[n]$ na equação A.41, o funcional de energia A.38 ficará:

$$E[n] = \int v(r)n(r)d^3r + \frac{1}{2} \int \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|}d^3rd^3r' + T_s[n] + E_{xc}[n], \quad (\text{A.42})$$

Utilizando como argumento o 2º teorema de Hohenberg-Kohn, o que pode ser feito é um processo de minimização da $E[n]$ variando-se a densidade $n(r)$. Posteriormente será gerada a densidade que minimiza esta energia, a qual é exatamente a densidade que procuramos.

Assim, podemos reescrever A.42 da forma:

$$E[n] = V[n] + U_H[n] + T_s[n] + E_{xc}[n]. \quad (\text{A.43})$$

Minimizando a equação A.43 temos:

$$0 = \frac{\delta E[n]}{\delta n} = \frac{\delta V[n]}{\delta n} + \frac{\delta U_H[n]}{\delta n} + \frac{\delta T_s[n]}{\delta n} + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n}. \quad (\text{A.44})$$

Tomando as equações A.39 e A.40 temos que $\frac{\delta V[n]}{\delta n} = v(r)$ e $\frac{\delta U_H[n]}{\delta n} = v_H(r)$. Para o termo $\frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n}$ seja determinado, algumas aproximações são necessárias e por enquanto vamos chamar este termo de $v_{xc}(r)$.

Considere um sistema de partículas não interagente sob a ação de um potencial externo $v_s(r)$. Para esse sistema, a condição de minimização é:

$$0 = \frac{\delta E[n]}{\delta n} = v_s(r) + \frac{\delta T_s[n]}{\delta n}. \quad (\text{A.45})$$

As equações A.44 e A.45 terão a mesma solução $n_s(r) \equiv n(r)$ se:

$$v_s(r) = v(r) + v_H(r) + v_{xc}(r). \quad (\text{A.46})$$

Desta maneira, podemos calcular a densidade de um sistema interagente em potencial $v(r)$ resolvendo as equações de um sistema não-interagente em potencial $v_s(r)$.

A energia cinética de um sistema não-interagente com densidade $n(r)$ pode ser expressa em termos dos orbitais ϕ_i das partículas como:

$$T_s[n] = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i^n \int d^3r \phi_i^*(r) \nabla^2 \phi_i(r). \quad (\text{A.47})$$

Sendo assim, a Equação de Schödinger de uma partícula sob a ação do potencial $v_s(r)$:

$$\left[-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + v(r) + v_H(r) + v_{xc}(r) \right] \phi_i(r) = \varepsilon_i \phi_i(r), \quad (\text{A.48})$$

fornecendo orbitais que reproduzem a densidade $n(r)$ do sistema original,

$$n(r) = n_s(r) = \sum_i^n |\phi_i^2(r)|. \quad (\text{A.49})$$

Estas duas últimas equações A.48 e A.49 são chamadas de Equações de Kohn-Sham. Estas equações substituem o problema de minimizar $E[n]$ para o problema de resolver uma Equação de Schödinger para partículas não interagentes.

Uma vez que $v_H(r)$ e $v_{xc}(r)$ dependem de n , e esse, por sua vez, depende de ϕ_i , o problema de resolver as Equações de Kohn-Sham torna-se um problema não-linear, porque é preciso manter uma consistência entre a densidade n que gera $v_s(r)$ e a densidade n obtida em A.49. Uma maneira prática para resolver este problema é aplicar um procedimento autoconsistente, que consiste em: partindo de um valor inicial para $n(r)$, calcular $v(r) + v_H(r) + v_{xc}(r)$ e resolver a Equação A.48, obtendo ϕ_i ; com esse valor de ϕ_i , o próximo passo é calcular uma nova densidade $n(r)$ usando a Equação A.49 e começar o processo novamente. Esse processo deve ser repetido até convergir. Em outras palavras, a nova densidade, que é resultado de um teste autoconsistente deve ser bem próxima da densidade fornecida no cálculo autoconsistente anterior, respeitando um valor de tolerância. Na figura 78 encontra-se um esquema de como as equações de Kohn-Sham são resolvidas.

A.6 Aproximações para o Funcional $E_{xc}[n]$

Para que a equação de Kohn-Sham possa ser resolvida é necessário fazer aproximações para o termo $E_{xc}[n]$ já que a forma explícita deste funcional não é conhecida. Então,

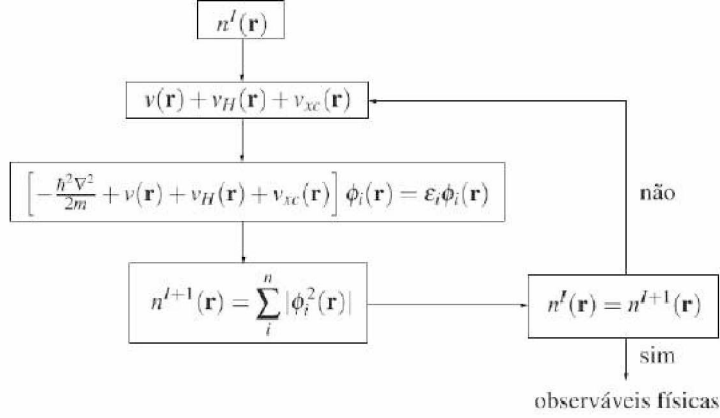


Figura 78 – Ciclo da autoconsistência na Teoria do Funcional de Densidade.

neste capítulo vamos mostrar alguns dos tipos de funcionais que existem e mostraremos quais são suas principais características.

Uma aproximação bastante comum, que foi proposta por Kohn e Sham (KOHNSHAM, 1965), é a Aproximação de Densidade Local (LDA). Nessa aproximação, é assumido que a densidade eletrônica do sistema corresponde a densidade de um gás de elétrons homogêneo e que $n(r)$ varia de forma suave. Assim, temos:

$$E_{xc}^{LDA}[n] = \int n(r) \zeta_{xc}^h d^3r, \quad (\text{A.50})$$

onde ζ_{xc}^h é a energia de troca-correlação por elétron de um gás de elétrons homogêneo de densidade $n(r)$. Ainda temos que:

$$v_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}^{LDA}[n]}{\delta n(r)}. \quad (\text{A.51})$$

Assim, usando:

$$\delta E_{xc}^{LDA} = E_{xc}^{LDA}[n(r) + \delta n(r)] - E_{xc}^{LDA}[n(r)], \quad (\text{A.52})$$

$$= \int [n(r) + \delta n(r)] \zeta_{xc}^h [n(r) + \delta n(r)] d^3r - \int n(r) \zeta_{xc}^h [n(r)] d^3r, \quad (\text{A.53})$$

$$= \int \{n(r) \zeta_{xc}^h [n(r) + \delta n(r)] + \delta n(r) \zeta_{xc}^h [n(r) + \delta n(r)] - n(r) \zeta_{xc}^h [n(r)]\} d^3r, \quad (\text{A.54})$$

e ainda,

$$\zeta_{xc}^h [n(r) + \delta n(r)] = \zeta_{xc}^h [n(r)] + \frac{d\zeta_{xc}^h [n(r)]}{dn(r)} \delta n(r), \quad (\text{A.55})$$

teremos,

$$\delta E_{xc}^{LDA} = \int \left(\zeta_{xc}^h[n(r)] + \frac{d\zeta_{xc}^h[n(r)]}{dn(r)} \right) \delta n(r). \quad (\text{A.56})$$

A energia de troca-correlação E_{xc} pode ser decomposta como $E_{xc} = E_x[n] + E_c[n]$, onde $E_x[n]$ é devido ao princípio de Pauli (energia de troca) e $E_c[n]$ é devido as correlações (energia de correlação).

O termo $E_c[n]$ inclui uma correção da energia cinética $T_c[n]$ dada por:

$$T_c[n] = T[n] - T_s[n], \quad (\text{A.57})$$

onde $T[n]$ é o funcional da energia cinética e $T_s[n]$ é a energia cinética das partículas não interagentes, que pode ser expressa em termos dos orbitais ϕ_i de um sistema não interagente com densidade n , como

$$T_s[n] = -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} \sum_i^n \int d^3r \phi_i^*(r) \nabla^2 \phi_i(r). \quad (\text{A.58})$$

O termo T_c , então é uma contribuição de correlação para T . Não há contribuição de troca para T , isto é, $T_x = 0$.

Na aproximação LDA, o termo $E_{xc}[n]$ é dado por:

$$E_{xc}^{LDA}[n] = \int d^3r n(r) (\zeta_x^h[n(r)] + \zeta_c^h[n(r)]). \quad (\text{A.59})$$

A energia de troca por elétron $\zeta_x^h[n(r)]$ pode ser resolvendo as Equações de Hartree-Fock (BECKE, 1993), resultando:

$$\zeta_x^h[n(r)] = -\frac{3}{4}e^2 \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} n^{\frac{4}{3}}(r). \quad (\text{A.60})$$

A energia de correlação por elétron ($\zeta_c^h[n(r)]$) é bastante complexa e não pode ser determinada exatamente. No entanto, Cerpeley e Alder (CEPERLEY; ALDER, 1980), utilizando cálculos com Monte Carlo Quântico (QMC) para um gás de elétrons homogêneo e interagente, obtiveram a energia de correlação com alta precisão para vários valores de $n(r)$.

A LDA é uma aproximação muito importante e tem sido bastante utilizada em cálculos de estruturas de banda e energia total em Física do Estado Sólido. No entanto, não constitui uma boa aproximação se a densidade eletrônica $n(r)$ variar muito em relação a r . Uma alternativa, nesse caso, é expressar o funcional $E_{xc}[n]$ em termos da densidade e do gradiente da densidade. Essa aproximação é conhecida como Aproximação do Gradiente

Generalizado (GGA) (PERDEW; BURKE; ERNZERHOF, 1996) e tem a seguinte fórmula para o funcional

$$E_{xc}^{GGA}[n] = \int d^3r f(n(r), \nabla n(r)). \quad (\text{A.61})$$

Existem várias propostas para construir o funcional $E_{xc}^{GGA}[n]$. As mais utilizadas nos cálculos de primeiros princípios são as baseadas nos trabalhos de Perdew-Burke-Erzenhof (PERDEW; BURKE; ERNZERHOF, 1996; PERDEW; BURKE; ERNZERHOF, 1997), Lee-Yang-Par-Becke (BECKE, 1993; PERDEW; BURKE; ERNZERHOF, 1996) e Perdew-Wang (PERDEW; YUE, 1986).

APÊNDICE B – Expansão dos orbitais de Kohn-Sham em orbitais atômicos numéricos (NAO's) e aproximação do pseudopotencial

Para encontrar a densidade eletrônica que representa o estado fundamental do átomo, molécula e sólidos se pode adotar funções que representam as autofunções dos elétrons. Sendo assim, uma escolha é utilizar uma combinação linear de orbitais atômicos (LCAO, do inglês *Linear Combination of Atomic Orbitals*) localizados na forma:

$$\Psi_n(\vec{k}, \vec{r}) = \sum_{\mu} C_{n\mu}(\vec{k}) \psi_{\mu}(\vec{k}, \vec{r}), \quad (\text{B.1})$$

sendo

$$\psi(\vec{k}, \vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_R e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \chi_{\mu}(\vec{R} - \vec{r}). \quad (\text{B.2})$$

Aqui os orbitais χ_{μ} são funções atômicas que têm uma dependência angular do tipo:

$$\chi(\vec{r}) \longrightarrow R(\vec{r}) Y_{ml}(\theta, \phi), \quad (\text{B.3})$$

sendo $Y_{ml}(\theta, \phi)$ os harmônicos esféricos e $R(\vec{r})$ podem ser funções atômicas tipo Slater, funções Gaussianas ou funções numéricas tipo Hartree-Fock. Neste contexto, orbitais atômicos numéricos (NAOs, do inglês *Numerical Atomic Orbitals*) (JUNQUERA et al., 2001) podem ser estritamente localizados (nulos além de um raio de corte r_c) e necessitam de um número pequeno de funções base. As principais características de uma base de orbitais atômicos numéricos são: tamanho, alcance e forma radial. Sendo assim, foi considerado neste trabalho uma base *double- ζ* (DZ) e com alcance definido por um único parâmetro, o *energy shift*.

Os elétrons presentes em moléculas e sólidos podem ser divididos em dois grupos: os elétrons do caroço e os elétrons de valência. Os elétrons do caroço são aqueles que estão mais próximos do núcleo e então estes elétrons estão mais fortemente ligados. Por outro lado, os elétrons de valência são aqueles responsáveis pelas ligações químicas. Já se sabe que os elétrons do caroço possuem suas funções de onda quase inalteradas quando colocados em diferentes ambientes químicos, resultando assim em uma única contribuição para as ligações químicas, que é garantir a ortogonalidade entre as funções de onda de valência e as funções de onda dos elétrons de caroço. Sendo assim, uma aproximação razoável está em considerar apenas os elétrons de valência para determinar as propriedades eletrônicas de moléculas e sólidos. Isso pode ser feito utilizando a aproximação de pseudopotencial, onde o potencial

atômico verdadeiro é substituído por um pseudopotencial que reproduz os efeitos daqueles elétrons do caroço mais o efeito do potencial do núcleo. Existem diversas maneiras para se construir o pseudopotencial na literatura e os mais usados são os pseudopotenciais de norma conservada formulados por Bachelet, Hamann e Schluter (BACHELET; HAMANN; SCHLÜTER, 1982) e por Troullier-Martins (TROULLIER; MARTINS, 1991).

As ideias apresentadas neste apêndice foram implementadas no código Siesta (do inglês, *Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms*) (SOLER et al., 2002b), código computacional que realiza cálculos de primeiros princípios de estrutura eletrônica e simulações de dinâmica molecular de moléculas e sólidos. O SIESTA foi desenvolvido e implementado para realizar cálculos dentro da DFT. Este código utiliza pseudopotenciais de norma conservada e uma base flexível, ou seja, uma combinação linear de orbitais atômicos numéricos. O confinamento destas pseudofunções é determinada pelo esquema *energy shift*. Além de utilizar a aproximação de Born-Oppenheimer, os termos de troca e correlação são tratados através da aproximação do Gradiente generalizado (GGA) e incluídos dentro da teoria de Kohn-Sham (DFT).

APÊNDICE C – Expansão dos orbitais de Kohn-Sham em Ondas Planas e o método PAW (*Projector Augmented-Wave method*)

Além das NAOs, outra base frequentemente usada são as ondas planas. Considerando a periodicidade do sistema analisado neste trabalho, a expansão em ondas planas dos orbitais $\psi_{i,k}(\vec{r})$ é baseada na teoria de Bloch (KITTEL, 2004; ASHCROFT; MERMIN, 1976). Sendo assim, as autofunções descritas pelos orbitais $\psi_{i,k}(\vec{r})$ de Kohn-Sham podem ser expandidas da seguinte forma:

$$\psi_{i,k}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{i,\vec{G}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \quad (\text{C.1})$$

e

$$\psi_{i,k}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{i,(\vec{k}+\vec{G})} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}}, \quad (\text{C.2})$$

sendo \vec{G} é um vetor da rede translacional da rede recíproca. Porém, na prática não é possível considerar um conjunto de ondas planas infinito, sendo necessário truncar esta expansão. Para isto, serão consideradas ondas planas cujas energias são menores que uma energia de corte. Somente estas ondas planas formaram o conjunto de autofunções a serem expandidas. A condição de truncamento é:

$$\frac{1}{2}|\vec{k} + \vec{G}|^2 \leq E_{\text{corte}}. \quad (\text{C.3})$$

sendo E_{corte} definida como a energia de corte na determinação da base de ondas planas.

Além do mais, o método PAW (do inglês, *Projector Augmented-Wave method*) se mostrou um novo método para resolução das equações de Kohn-Sham. Este método considera um cálculo com todos os elétrons (AE, do inglês *all electrons*) que não são acessíveis na aproximação pseudopotencial. Neste método o espaço é dividido em duas regiões que possuem comportamentos diferentes:

- (a) região intersticial (entre os átomos), onde a autofunção varia de forma suave (região de valência), e
- (b) região em torno do núcleo, onde a autofunção oscila rapidamente devido ao potencial atrativo dos núcleos.

Na região (a), é apropriado admitir uma autofunção suave expandida em ondas planas. Na região (b), as autofunções são expandidas em NAOs, por exemplo.

Desta forma, neste trabalho foi utilizado o VASP (do inglês, *The Vienna Ab initio Simulation Package*) (KRESSE; FURTHMÜLLER, 1996) para calcular uma solução aproximada da equação de Schrödinger de muitos corpos dentro da teoria funcional da densidade (DFT), resolvendo as equações de Kohn-Sham. No VASP, os orbitais de um elétron, a densidade de carga eletrônica e o potencial local são expressos em conjuntos de base de onda plana e energia de corte de $E = 400\text{eV}$ para o truncamento da expansão das ondas planas. As interações entre os elétrons e os íons são descritas usando o método do PAW.

APÊNDICE D – Cálculo da energia de adsorção e formação de MT na superfície semicondutora

Para calcular a energia de adsorção dos MT em superfície semicondutora InAs(110), InAs (001)- $\beta 2(2 \times 4)$ e InAs(001)- $\zeta(4 \times 2)$ nós utilizamos a seguinte equação:

$$E_{adsorção} = [E_{MT/InAs} - (NE_{metal\ isolado} + E_{InAspuro})] / N, \quad (D.1)$$

sendo N o número de MT por supercélula, $E_{MT/InAs}$ a energia do sistema final formado pelo MT e superfície semicondutora, $E_{metal\ isolado}$ a energia do MT isolado e finalmente $E_{InAs(110)}$ a energia da superfície na ausência do MT.

O cálculo da Energia de formação $E_{Formação}$ foi realizado através da seguinte equação:

$$E_{Formação} = [E_{MT/InAs} - (E_{InAs} + N\mu)] / A, \quad (D.2)$$

sendo $\mu = \frac{E_{bulk}}{2}$ e A é a area de superfície InAs(1×1).

APÊNDICE E – *Nudged elastic band* (NEB) e Climbing-NEB

O NEB (do inglês, *nudged elastic band*) é um método para encontrar um caminho de menor energia (MEP, do inglês *minimum energy path*) entre um par de estados estáveis. Este par de estados estáveis compõem os estados inicial (EI) e final (EF), sendo ambos mínimos locais em uma superfície de energia potencial (SHEPPARD; TERRELL; HENKELMAN, 2008). O NEB considera uma cadeia de estados em que uma sequência de imagens (configurações estruturais do sistema) é usada para descrever um caminho de reação entre o EI e EF. Estas configurações são conectadas por forças elásticas para garantir um espaçamento igual ao longo do percurso de reação e por forças devido ao gradiente do potencial, que atuam perpendicular à banda (faixa sobre a superfície potencial) e depende das coordenadas \vec{R}_i do sistema. Na convergência do NEB com o MEP, as imagens descrevem a dinâmica da reação, como exemplifica a figura 79. Um cálculo NEB é iniciado a partir de um caminho inicial conectando os estados inicial e final. Uma interpolação em coordenadas internas produz um caminho de reação mais adequado¹.

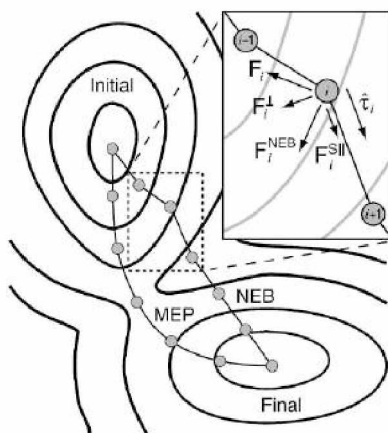


Figura 79 – Esquema mostrando as coordenadas da reação de um estado inicial (meta estável) até o estado final (estável). Os estados intermediários (estados de transição) estão sob a ação de uma força elástica (paralela à banda), que conecta as imagens, e uma força devido ao gradiente do potencial (perpendicular à banda), que depende das coordenadas dos íons. Imagem retirada da referência (SHEPPARD; TERRELL; HENKELMAN, 2008).

¹ Por exemplo, se a reação envolver movimento rotacional. Quando se sabe que a reação atravessa um estado intermediário, um caminho inicial pode ser construído a partir de segmentos através do estado intermediário.

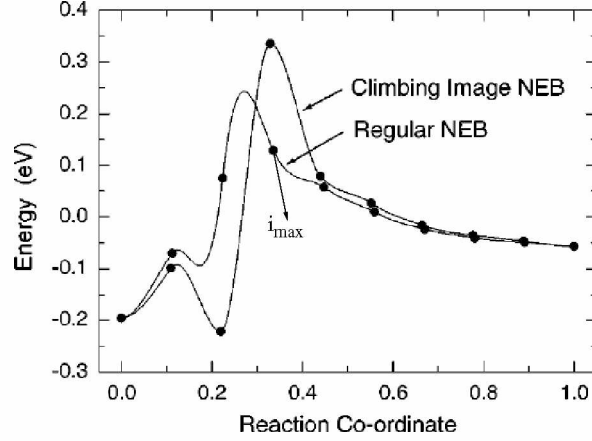


Figura 80 – Imagem ilustrando a diferença na barreira de energia utilizando o NEB e o CI-NEB.

A equação da força agindo sobre uma imagem i é:

$$\vec{F}_i^{NEB} = \vec{F}_i^\perp + \vec{F}_i^{S\parallel}, \quad (\text{E.1})$$

sendo \vec{F}_i^\perp a componente da força devido ao potencial perpendicular à banda,

$$\vec{F}_i^\perp = -\nabla E(\vec{R}_i) + \nabla E(\vec{R}_i) \hat{\tau} \hat{\tau}, \quad (\text{E.2})$$

e $\vec{F}_i^{S\parallel}$ é a força elástica paralela a banda,

$$\vec{F}_i^{S\parallel} = k(|\vec{R}_{i+1} - \vec{R}_i| + |\vec{R}_i - \vec{R}_{i-1}|) \hat{\tau}. \quad (\text{E.3})$$

Na equação E.3, \vec{R}_i é a posição da imagem i e k é a constante elástica. Frequentemente, após a convergência do NEB, nenhuma imagem entre o estado inicial e final representa o estado de maior energia. Neste ponto surge um problema: a diferença entre o estado de maior energia e o estado inicial deve fornecer o valor da barreira para atingir o estado final, sendo assim é necessário determinar este valor de forma correta. Este problema pode ser resolvido modificando a equação E.1 para a imagem com energia mais alta identificado (i_{max}) no NEB pela equação

$$\vec{F}_{i_{max}} = -\nabla E(\vec{R}_{i_{max}}) + 2 - \nabla E(\vec{R}_{i_{max}}) \parallel, \quad (\text{E.4})$$

$$\vec{F}_{i_{max}} = -\nabla E(\vec{R}_{i_{max}}) + 2\nabla E(\vec{R}_{i_{max}}) \hat{\tau}_{i_{max}} \hat{\tau}_{i_{max}}. \quad (\text{E.5})$$

Resumidamente, a equação E.5 realiza a seguinte dinâmica: a imagem i_{max} (indicado na figura E.5) é movida para cima e para baixa da banda sobre da superfície de energia potencial a fim de encontrar o máximo de energia nesse possível ponto de sela. Esta implementação no NEB é chamada de CI-NEB (do inglês, *climbing image NEB*)(HENKELMAN; UBERUAGA; JÓNSSON, 2000). A figura 80 mostra a diferença da energia da imagem i_{max} utilizando NEB e CI-NEB.

APÊNDICE F – Carga de Bader

As propriedades eletrônicas de átomos, moléculas e sólidos frequentemente são descritas em termos de transferência de carga entre os íons. Neste intuito, existem cálculos teóricos que produzem estimativa de carga eletrônica nos sistemas, porém esta quantidade não é um observável, e portanto, não são definidas na mecânica quântica. Todavia, cálculos baseados na mecânica quântica podem fornecer a densidade de carga eletrônica ($\rho(\vec{r})$), contudo não está claro como se deve dividir os elétrons entre os espaços do sistema (moléculas ou sólidos) quando se deseja calcular a variação na carga de um sistema devido à interação com outro átomo ou molécula. Nesse aspecto, pode-se citar a contribuição de Bader (BADER, 1990). Este autor sugere que o espaço seja dividido em regiões atômicas onde as superfícies de divisão estão posicionadas no mínimo de densidade de carga, isto é, onde $\nabla\rho(\vec{r})$ é zero ao longo de uma superfície normal. O espaço é dividido em regiões por superfícies que percorrem mínimos na densidade de carga. Mais precisamente, o $\nabla\rho(\vec{r})$ não possui componente normal à superfície de divisão em um ponto de coordenada (x, y, z) . Estas regiões delimitadas por estas superfícies de divisão são chamadas de *regiões de Bader* (geralmente centrada no núcleo atômico). Por fim, integrando a densidade de carga no volume delimitado pela região de Bader é possível obter a carga total na região de todos os átomos do sistema.

Henkelman *et al.* (HENKELMAN; ARNALDSSON; JÓNSSON, 2006) apresentaram uma algoritmo rápido e robusto para realizar a decomposição da densidade de carga eletrônica em contribuições atômicas. Este algoritmo utiliza a ideia de Bader para delimitar as *regiões de Bader*. Para os resultados obtidos no capítulo 1 foi utilizado o algoritmo proposto por Henkelman *et al.* para determinar a variação da densidade eletrônica ($\Delta\rho(\vec{r})$) e, conseqüentemente, a variação na carga eletrônica ($\Delta Q(\vec{r})$) das superfícies semicondutoras InAs(110) e InAs(001) na presença dos MTs, bem como o $\Delta Q(\vec{r})$ dos íons magnéticos. Sendo assim utilizamos a seguinte equação para determinar os valores de $\Delta Q(\vec{r})$:

$$\Delta Q(\vec{r}) = Q_{host}(\vec{r}) - Q_{MT/host}(\vec{r}) \quad (F.1)$$

sendo Q_{host} a carga na superfície na ausência dos MTs, enquanto $Q_{MT/host}$ é a carga na superfície semicondutora na presença dos MTs. Valores negativos de $\Delta Q(\vec{r})$ indicam que carga eletrônica do *host* foi transferida para o MT.

APÊNDICE G – Modelo Tersoff-Hamann para obter imagens STM

As simulações de imagens STM foram feitas dentro da aproximação de Tersoff-Hamann ([TERSOFF](#); [HAMANN, 1985](#)). Os autores consideram que a corrente de tunelamento (I_{tun}) é proporcional a densidade local de estados,

$$I_{tun}(\vec{r}) \int_{-\infty}^{\infty} (f(\epsilon) - f(\epsilon + eV)) n_T(\epsilon + eV) n_S(\epsilon, \vec{r}) d\epsilon, \quad (\text{G.1})$$

sendo que n_T é a densidade de estados (DOS, do inglês *density of states*) da ponta e

$$n_S(\epsilon, \vec{r}) = \sum_{\mu} |\Psi_{\mu}^S(\vec{r})|^2 \delta(\epsilon - \epsilon_{\mu}) \quad (\text{G.2})$$

é a densidade local de estados (LDOS, do inglês *local density of states*) à uma distância \vec{r} da ponta até o átomo do topo da amostra.

APÊNDICE H – Aproximação LSDA+U

Algumas dificuldades surgem quando a abordagem DFT-LSDA convencional é aplicada ao tratamento da estrutura eletrônica de materiais quando alguns dos íons contêm valências d ou f parcialmente cheias, ou seja, possuem momento magnético de spin diferente de zero. Por exemplo, a origem da falha na DFT-LSDA em óxidos de metais de transição é conhecida por estar associada a uma descrição inadequada da forte repulsão de Coulomb entre os elétrons 3d localizados dos íons magnéticos. (HÜFNER, 1994). A molécula UO_2 é outro exemplo importante. O urânio possui valência f parcialmente preenchida e todos os cálculos LSDA teóricos mostram que a molécula possui características metálicas (PETIT *et al.*, 1996). Por outro lado, experimentos apontam que UO_2 é um bom isolante (CASTELL *et al.*, 1998). Portanto, dado que a força da interação efetiva de Coulomb no local entre elétrons d (caracterizada pela teoria de Hubbard U) pode ser comparada com a largura de banda de valência (HÜFNER, 1994), os processos associados à transferência de elétrons entre dois íons metálicos ou resultantes da adição ou remoção de elétrons d dão origem a grandes flutuações da energia do sistema, levando à localização de portadores e modificações do gap de energia.

A correção devido à interação entre elétrons d de MTs (como Co, Fe e Mn diluídos em superfície semicondutoras II-IV e III-V) é aplicada em diversos cálculos baseados em DFT¹ para corrigir os autovalores de Kohn-Sham (SATO *et al.*, 2010). Sendo assim, na seção 1.8, os cálculos foram realizados utilizando a correção LSDA+U segundo a sugestão de Dudarev *et al.* (DUDAREV *et al.*, 1998) implementada no código computacional VASP. Segundo Dudarev a energia total do sistema é

$$E_{\text{LSDA}+U} = E_{\text{LSDA}} + \frac{(\bar{U} - \bar{J})}{2} \sum_{\alpha} (n_{m,\alpha} - n_{m,\alpha}^2), \quad (\text{H.1})$$

sendo que a soma é realizada sobre a projeção do spin α , \bar{U} e \bar{J} são elementos da matriz da interação de Coulomb do par elétron-elétron e m é a projeção do momento orbital dos MTs ($m=-2, -1, \dots, 2$). Neste trabalho foi considerado os parâmetros $U = 4$ eV e $J = 0,5$ eV. Tais valores apresentaram resultados satisfatórios no cálculo de propriedades eletrônicas e magnéticas de Mn e Fe diluídos GaAs(110) (BOZKURT *et al.*, 2013).

¹ Comumente chamados de DFT+U.

APÊNDICE I – Interação de íons magnéticos via *Superexchange*

A interação magnética que surge da interação Coulombiana direta entre elétrons dos dois íons magnéticos é conhecida como troca direta (ou do inglês, *direct exchange*). Porém, uma situação verificada frequentemente é dois íons magnéticos separados por um íon não-magnético (isto é, com os orbitais de valência completamente ocupados). Neste caso existe a possibilidade que os íons magnéticos tenham uma interação magnética (acoplamento magnético) mediada pelos elétrons de seus vizinhos não magnéticos, muitas vezes ânions de uma rede semicondutora. Este tipo de interação magnética é chamado de *superexchange* (ASHCROFT; MERMIN, 1976).

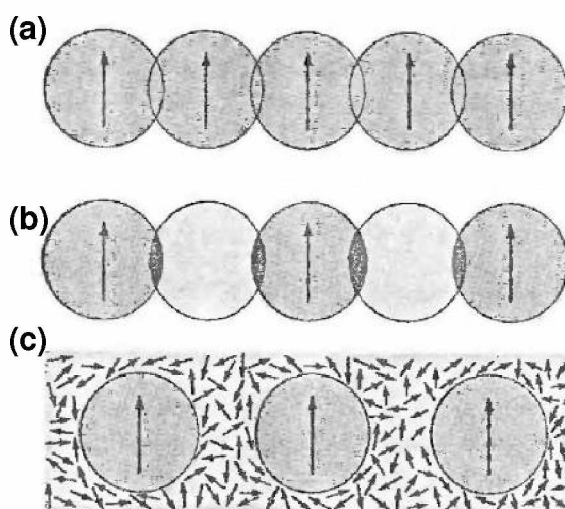


Figura 81 – Imagem retirada do livro Solid State Physics, cujos autores são Ashcroft e Mermin (ASHCROFT; MERMIN, 1976). Representações de interações via (a) troca-direta, (b) *superexchange* e (c) troca-indireta.

A figura 81-(b) mostra um exemplo onde os íons magnéticos (representados pela esferas com seta indicando a direção do momento magnético de spin) possuem acoplamento ferromagnético mediado por íons (representados pelas esferas vazias). As figuras 81-(a) e (b) mostram íons magnéticos interagindo via troca direta e indireta, respectivamente. Na troca direta (*direct exchange*) os orbitais que possuem momento magnético (d ou f nos MTs) interagem diretamente através da sobreposição destes orbitais. No caso da troca indireta (ou *indirect exchange*), o acoplamento entre os íons magnéticos acontece via elétrons de condução localizados no host. No entanto, assim como na interação via *superexchange*, os íons magnéticos estão separados por distâncias tais que não haveria acoplamento sem a presença do *host*.

APÊNDICE J – Cálculo da Energia de Anisotropia Magnética (MAE)

O MAE (do inglês, *magnetic anisotropy energy*), dá a contribuição da diferença nas energias eletrônicas totais para direções de magnetização fácil e difícil (comumente chamadas de *easy and hard magnetization directions*) induzidas pelo acoplamento spin-órbita (SKI; HAFNER, 2009). Para investigar os efeitos da anisotropia magnética que surgem devido ao acoplamento spin-órbita, foi realizado cálculo auto consistentes, baseados na DFT dentro da abordagem GGA, mas permitindo o magnetismo não colinear. O cálculo evolui da seguinte forma: foi utilizado as funções de onda obtidas dentro da aproximação colinear (LSDA) como o ponto de partida para os cálculos não colineares. Uma vez que a densidade de magnetização $M(\vec{r})$ tem que ser calculada, expande-se esta duas densidades de spin (n^\uparrow, n^\downarrow) em uma matriz de densidade de spin 2×2 ($n^\uparrow, n^\downarrow, n^+, n^-$), que são suficientes para uma descrição colinear do sistema. Sendo assim, é promovido um alinhamento inicial das duas densidades de *spin* colineares (n^\uparrow, n^\downarrow) ao longo de um certo eixo de discretização \vec{S} (neste trabalho, o eixo-z ou *out-of-plane*). As componentes fora da diagonal (n^+, n^-) da matriz de densidade de spin 2×2 são inicialmente iguais a zero. Durante o cálculo auto consistente, um momento orbital magnético pode ser induzido no orbital 3d ao longo de uma certa direção, de modo que o ganho de energia devido ao operador de acoplamento spin-órbita é maximizado. Então, permite-se que a matriz densidade de *spin* mude até que um mínimo (local) da energia total seja atingido ou possivelmente acompanhado por uma rotação do momento magnético total na direção paralela ao plano do *host* (*in-plane*). Sendo assim, o acoplamento de spin-órbita estabiliza o momento orbital finito (SCHRÖN; RÖDL; BECHSTEDT, 2012). A equação para obter o valor de MAE é:

$$E_{MAE} = E_{(out-of-plane)} - E_{(in-plane)}, \quad (J.1)$$

sendo que valores de $E_{out-of-plane} < 0$ indicam que o eixo preferencial de magnetização é apontado para fora do plano do *host*.

Referências

- ALVES, J. L. A.; HEBENSTREIT, J.; SCHEFFLER, M. Calculated atomic structures and electronic properties of gap, inp, gaas, and inas (110) surfaces. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 44, p. 6188–6198, Sep 1991. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.44.6188>>. Citado na página 10.
- ASHCROFT, N.; MERMIN, N. *Solid State Physics*. Philadelphia: Saunders College, 1976. Citado 3 vezes nas páginas xiii, 141 e 153.
- BACHELET, G. B.; HAMANN, D. R.; SCHLÜTER, M. Pseudopotentials that work: From h to pu. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 26, p. 4199–4228, Oct 1982. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.26.4199>>. Citado na página 140.
- BADER, R. F. W. *Atoms in molecules : a quantum theory*. Oxford: Clarendon Press, 1990. (The International series of monographs on chemistry). ISBN 0-19-855865-1. Disponível em: <<http://opac.inria.fr/record=b1080510>>. Citado na página 147.
- BAKULIN, A. V. et al. Chlorine adsorption on the inas (001) surface. *Semiconductors*, v. 45, n. 1, p. 21–29, 2011. ISSN 1090-6479. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1134/S1063782611010040>>. Citado na página 41.
- BAKULIN, A. V. et al. Early stages of halogen adsorption on cation-rich inas(001): Surface etching mechanism. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 118, n. 19, p. 10097–10105, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/jp5008208>>. Citado na página 41.
- BAKULIN, A. V. et al. Early stages of halogen adsorption on cation-rich inas(001): Surface etching mechanism. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 118, n. 19, p. 10097–10105, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/jp5008208>>. Citado na página 44.
- BARIS, B. et al. Noncovalent bicomponent self-assemblies on a silicon surface. *ACS Nano*, v. 6, n. 8, p. 6905–6911, 2012. PMID: 22746840. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/nn301827e>>. Citado na página 8.
- BARVOSA-CARTER, W. et al. Atomic scale structure of inas(0 0 1)-(2×4) steady-state surfaces determined by scanning tunneling microscopy and density functional theory. *Surface Science*, v. 499, n. 1, p. L129 – L134, 2002. ISSN 0039-6028. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0039602801016387>>. Citado na página 37.
- BAUMGÄRTEL, P. et al. Structure determination of the ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) $r30^\circ$ boron phase on the si(111) surface using photoelectron diffraction. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 59, p. 13014–13019, May 1999. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.59.13014>>. Citado 2 vezes nas páginas 8 e 112.

BECKE, A. D. Density-functional thermochemistry. iii. the role of exact exchange. *The Journal of Chemical Physics*, v. 98, n. 7, p. 5648–5652, 1993. Disponível em: <<http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jcp/98/7/10.1063/1.464913>>. Citado 2 vezes nas páginas 137 e 138.

BENJAMIN, A. L.; LEE, D.; GUPTA, J. A. Tuning the electronic states of individual co acceptors in gaas. *Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena*, v. 31, n. 4, p. 04D102, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1116/1.4803841>>. Citado na página 21.

BENSALAH, S.; LACHARME, J.; SÉBENNE, C. 3×3 reconstruction along the (111) face of highly boron-doped si upon vacuum annealing. *Surface Science*, v. 211–212, p. 586 – 592, 1989. ISSN 0039-6028. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0039602889908182>>. Citado na página 7.

BLATT, F. *Modern Physics*. McGraw-Hill, 1992. (McGraw-Hill physics series). ISBN 9780070058774. Disponível em: <<https://books.google.com.au/books?id=NN5qQgAACAAJ>>. Citado na página 10.

BLÖCHL, P. E. Projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 50, p. 17953–17979, Dec 1994. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.50.17953>>. Citado na página 9.

BLONSKI, P. et al. Magnetocrystalline anisotropy energy of co and fe adatoms on the (111) surfaces of pd and rh. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 81, p. 104426, Mar 2010. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.81.104426>>. Citado 2 vezes nas páginas 7 e 18.

BOZKURT, M. et al. Magnetic anisotropy of single mn acceptors in gaas in an external magnetic field. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 88, p. 205203, Nov 2013. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.88.205203>>. Citado 2 vezes nas páginas 58 e 151.

CASTELL, M. R. et al. Surface structure and bonding in the strongly correlated metal oxides nio and uo₂. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, v. 16, n. 3, p. 1055–1058, 1998. Disponível em: <<http://avs.scitation.org/doi/abs/10.1116/1.581232>>. Citado na página 151.

CEPERLEY, D. M.; ALDER, B. J. Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 45, p. 566–569, Aug 1980. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.45.566>>. Citado na página 137.

COHEN, M.; CHELIKOWSKY, J. *Electronic Structure and Optical Properties of Semiconductors*. Springer Berlin Heidelberg, 2012. (Springer Series in Solid-State Sciences). ISBN 9783642613388. Disponível em: <https://books.google.com.br/books?id=5Yz_CAAQBAJ>. Citado na página 10.

DAVIES, J. H. *The physics of low-dimensional semiconductors: an introduction*. [S.l.]: Cambridge University Press, 1998. Citado na página 7.

DONG, P. et al. Structure and magnetic properties of (in,mn)as based core-shell nanowires grown on si(111) by molecular-beam epitaxy. *Chinese Physics Letters*, v. 31, n. 7, p. 078103, 2014. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/0256-307X/31/i=7/a=078103>>. Citado na página 2.

DREVNIOK, B. et al. Methods and instrumentation for piezoelectric motors. *Review of Scientific Instruments*, v. 83, n. 3, p. 033706, 2012. Disponível em: <<http://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.3694972>>. Citado na página 112.

DUDAREV, S. L. et al. Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: An lsd+u study. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 57, p. 1505–1509, Jan 1998. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.57.1505>>. Citado na página 151.

FOUNDATION, T. N. *The Nobel Prize in Chemistry 1998*. 1998. Disponível em: <http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1998/>. Citado na página 130.

FU, H. et al. Chemisorption of mn on a gaas(110) surface. *Surface Science*, v. 341, n. 3, p. 273 – 281, 1995. ISSN 0039-6028. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0039602895007350>>. Citado na página 12.

GANDOLFO, D. et al. Cooperative phenomenon in b/si(111) segregation. *EPL (Europhysics Letters)*, v. 30, n. 3, p. 145, 1995. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/0295-5075/30/i=3/a=004>>. Citado na página 7.

GARLEFF, J. K. et al. Enhanced binding energy of manganese acceptors close to the gaas(110) surface. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 82, p. 035303, Jul 2010. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.82.035303>>. Citado na página 13.

GEISLER, B.; KRATZER, P. Atomic-scale detection of magnetic impurity interactions in bulk semiconductors. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 92, p. 100407, Sep 2015. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.92.100407>>. Citado na página 17.

GLICKSMAN, M. Physics of semiconductor devices. s. m. sze. interscience (wiley), new york, 1969. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 166, n. 3909, p. 1135–1135, 1969. ISSN 0036-8075. Disponível em: <<http://science.sciencemag.org/content/166/3909/1135.1>>. Citado na página 7.

GOHLKE, D. et al. Atomic-scale engineering of the electrostatic landscape of semiconductor surfaces. *Nano Letters*, v. 13, n. 6, p. 2418–2422, 2013. PMID: 23647308. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/nl400305q>>. Citado 2 vezes nas páginas 19 e 89.

GOLETTI, C. et al. Analysis of inas(001) surfaces by reflectance anisotropy spectroscopy. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 64, p. 193301, Oct 2001. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.64.193301>>. Citado na página 27.

GONIS, A.; STOCKS, G. M. *Equilibrium Structure and Properties of Surfaces and Interfaces*. 1. ed. [S.l.]: A, 1991. v. 300. Citado na página 17.

- GOSSMANN, H.-J.; SCHUBERT, E. F. Delta doping in silicon. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, v. 18, n. 1, p. 1–67, 1993. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1080/10408439308243415>. Citado na página 7.
- GÖTHELID, M. et al. Atomic structure of the as-rich inas(100) $\beta 2(2 \times 4)$ surface. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 59, p. 15285–15289, Jun 1999. Disponível em: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.59.15285>. Citado na página 27.
- GRÜNEBOHM, A.; HERPER, H. C.; ENTEL, P. *Ab initio* study of the interface properties of fe/gaas(110). *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 80, p. 064417, Aug 2009. Disponível em: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.80.064417>. Citado 2 vezes nas páginas 6 e 12.
- GUILLERMET, O. et al. Seeding molecular rotators on a passivated silicon surface. *ChemPhysChem*, Wiley Online Library, v. 15, n. 2, p. 271–275, 2 2014. ISSN 1439-7641. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1002/cphc.201301015>. Citado na página 8.
- HENKELMAN, G.; ARNALDSSON, A.; JÓNSSON, H. A fast and robust algorithm for bader decomposition of charge density. *Computational Materials Science*, v. 36, n. 3, p. 354 – 360, 2006. ISSN 0927-0256. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927025605001849>. Citado na página 147.
- HENKELMAN, G.; UBERUAGA, B. P.; JÓNSSON, H. A climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths. *The Journal of Chemical Physics*, v. 113, n. 22, p. 9901–9904, 2000. Disponível em: <http://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.1329672>. Citado na página 146.
- HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, American Physical Society, v. 136, p. B864–B871, Nov 1964. Disponível em: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.136.B864>. Citado na página 9.
- HÜFNER, S. Electronic structure of nio and related 3d-transition-metal compounds. *Advances in Physics*, v. 43, n. 2, p. 183–356, 1994. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1080/00018739400101495>. Citado na página 151.
- ISLAM, M. F.; CANALI, C. M. *Ab initio* calculations of the magnetic properties of mn impurities on gaas (110) surfaces. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 85, p. 155306, Apr 2012. Disponível em: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.85.155306>. Citado na página 6.
- JAIN, M. et al. Electronic structure and spin polarization of mn-containing dilute magnetic iii-v semiconductors. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 64, p. 245205, Dec 2001. Disponível em: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.64.245205>. Citado na página 17.
- JUNQUERA, J. et al. Numerical atomic orbitals for linear-scaling calculations. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 64, p. 235111, Nov 2001. Disponível em: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.64.235111>. Citado na página 139.
- KATAYAMA-YOSHIDA, H.; SATO, K. Spin and charge control method of ternary ii–vi and iii–v magnetic semiconductors for spintronics: theory vs. experiment. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 64, n. 9–10, p. 1447 – 1452, 2003. ISSN 0022-3697.

13th International Conference on Ternary and Multinary Compounds. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022369703001264>>. Citado na página 5.

KENDRICK, C.; LELAY, G.; KAHN, A. Bias-dependent imaging of the in-terminated inas(001) $\frac{(4 \times 2)}{c(8 \times 2)}$ surface by stm: Reconstruction and transitional defect. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 54, p. 17877–17883, Dec 1996. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.54.17877>>. Citado na página 40.

KIKOIN, V. N. F. K. A. *Transition Metal Impurities in Semiconductors: Electronic Structure and Physical Properties*. World Scientific Pub Co Inc, 1994. ISBN 9810218834,9789810218836. Disponível em: <<http://gen.lib.rus.ec/book/index.php?md5=3D3090BA7CBD1F59A84A493C1EEDF4EC>>. Citado na página 32.

KITCHEN, D. et al. Hole-mediated interactions of mn acceptors on gaas (110) (invited). *Journal of Applied Physics*, v. 101, n. 9, p. 09G515, 2007. Disponível em: <<http://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.2694511>>. Citado na página 5.

KITCHEN, D. et al. Atom-by-atom substitution of mn in gaas and visualization of their hole-mediated interactions. *Nature*, v. 442, n. 7101, p. 436–439, Jul 2006. ISSN 0028-0836. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/nature04971>>. Citado na página 19.

KITTEL, C. *Introduction to Solid State Physics*. Wiley, 2004. ISBN 9780471415268. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=kym4QgAACAAJ>>. Citado na página 141.

KLIJN, J. et al. Stm measurements on the inas(110) surface directly compared with surface electronic structure calculations. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 68, p. 205327, Nov 2003. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.68.205327>>. Citado na página 10.

KLITZING, K. v.; DORDA, G.; PEPPER, M. New method for high-accuracy determination of the fine-structure constant based on quantized hall resistance. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 45, p. 494–497, Aug 1980. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.45.494>>. Citado na página 7.

KOENRAAD, P. M.; FLATTE, M. E. Single dopants in semiconductors. *Nat Mater*, Nature Publishing Group, a division of Macmillan Publishers Limited. All Rights Reserved., v. 10, n. 2, p. 91–100, Feb 2011. ISSN 1476-1122. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/nmat2940>>. Citado na página 19.

KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, American Physical Society, v. 140, p. A1133–A1138, Nov 1965. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.140.A1133>>. Citado 2 vezes nas páginas 9 e 136.

KOROBTSOV, V.; LIFSHITS, V.; ZOTOV, A. Formation of si(111)3 × 3-b and si epitaxy on si(111)3 × 3-b: Leed-aes study. *Surface Science*, v. 195, n. 3, p. 466 – 474, 1988. ISSN 0039-6028. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0039602888903548>>. Citado na página 7.

KRESSE, G.; FURTHMÜLLER, J. Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 54, p. 11169–11186, Oct 1996. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.54.11169>>. Citado 2 vezes nas páginas 9 e 142.

KRESSE, G.; JOUBERT, D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 59, p. 1758–1775, Jan 1999. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.59.1758>>. Citado na página 9.

LAZAROVITS, B.; SZUNYOGH, L.; WEINBERGER, P. Magnetic properties of finite chains on pt(111). *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 67, p. 024415, Jan 2003. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.67.024415>>. Citado na página 58.

LÓPEZ-LOZANO, X.; NOGUEZ, C.; MEZA-MONTES, L. Electronic and optical properties of inas(110). *Revista Mexicana de Física*, Sociedad Mexicana de Física, v. 51, n. 2, p. 168–175, 4 2005. ISSN 0035-001X. Citado na página 10.

MAHADEVAN, P.; ZUNGER, A. First-principles investigation of the assumptions underlying model-hamiltonian approaches to ferromagnetism of 3d impurities in iii-v semiconductors. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 69, p. 115211, Mar 2004. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.69.115211>>. Citado na página 15.

MAHANI, M. R. et al. Electronic structure and magnetic properties of mn and fe impurities near the gaas (110) surface. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 89, p. 165408, Apr 2014. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.89.165408>>. Citado na página 18.

MAILHIOT, C.; DUKE, C.; CHADI, D. Calculation of the atomic geometries of the (110) surfaces of iii-v compound semiconductors. *Surface Science*, v. 149, n. 2, p. 366 – 380, 1985. ISSN 0039-6028. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/003960288590069X>>. Citado na página 10.

MAKOUDI, Y. et al. Complete supramolecular self-assembled adlayer on a silicon surface at room temperature. *Journal of the American Chemical Society*, v. 130, n. 21, p. 6670–6671, 2008. PMID: 18459775. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/ja8001259>>. Citado na página 8.

MAKOUDI, Y. et al. Nondestructive room-temperature adsorption of 2,4,6-tri(2'-thienyl)-1,3,5-triazine on a si-b interface: High-resolution stm imaging and molecular modeling. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 100, p. 076405, Feb 2008. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.100.076405>>. Citado 2 vezes nas páginas 8 e 122.

MARCZINOWSKI, F. et al. Effect of charge manipulation on scanning tunneling spectra of single mn acceptors in inas. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 77, p. 115318, Mar 2008. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.77.115318>>. Citado na página 3.

MATSUI, T. et al. Electronic states of fe atoms and chains on inas(110) from scanning tunneling spectroscopy. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 75, p. 165405, Apr 2007. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.75.165405>>. Citado 4 vezes nas páginas i, 2, 3 e 19.

MCGRANE, P. L.; JENSEN, M.; LIVINGHOUSE, T. Intramolecular [2+2] cycloadditions of group iv metal-imido complexes. applications to the synthesis of dihydropyrrole and tetrahydropyridine derivatives. *Journal of the American Chemical Society*, v. 114, n. 13, p. 5459–5460, 1992. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/ja00039a087>>. Citado na página 113.

MCLEAN, A. B.; TERMINELLO, L. J.; HIMPSEL, F. J. Electronic structure of si(111)-b($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) R 30° studied by si 2 p and b 1 s core-level photoelectron spectroscopy. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 41, p. 7694–7700, Apr 1990. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.41.7694>>. Citado na página 7.

MIWA, R.; MIOTTO, R.; FERRAZ, A. In-rich (4x2) and (2x4) reconstructions of the inas(001) surface. *Surface Science*, v. 542, n. 1-2, p. 101 – 111, 2003. ISSN 0039-6028. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0039602803009555>>. Citado 2 vezes nas páginas iv e 40.

MIWA, R. H.; SRIVASTAVA, G. P. Structure and electronic states of InAs(001) – (2 × 4) surfaces. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 62, p. 15778–15787, Dec 2000. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.62.15778>>. Citado 2 vezes nas páginas 27 e 29.

MOKROUSOV, Y. et al. Magnetic order and exchange interactions in monoatomic 3d transition-metal chains. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 75, p. 104413, Mar 2007. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.75.104413>>. Citado 4 vezes nas páginas 31, 67, 94 e 100.

MONKHORST, H. J.; PACK, J. D. Special points for brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 13, p. 5188–5192, Jun 1976. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.13.5188>>. Citado na página 9.

MORGENSTERN, M. et al. Coverage dependence of the fe-induced fermi-level shift and the two-dimensional electron gas on inas(110). *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 61, p. 13805–13812, May 2000. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.61.13805>>. Citado na página 2.

MÜHLENBEREND, S.; GRUYTERS, M.; BERNDT, R. Fe impurity-induced electronic states at the gaas(110) surface. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 88, p. 115301, Sep 2013. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.88.115301>>. Citado na página 15.

MUNEKATA, H. et al. Diluted magnetic iii-v semiconductors. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 63, p. 1849–1852, Oct 1989. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.63.1849>>. Citado na página 1.

OHKOUCI, S.; TANAKA, I. Observation of the inp surface thermally cleaned in an arsenic flux using a scanning tunneling microscope. *Applied Physics Letters*, v. 59, n. 13, p.

1588–1590, 1991. Disponível em: <<http://scitation.aip.org/content/aip/journal/apl/59/13/10.1063/1.106294>>. Citado na página 40.

OHNO, H. et al. Magnetotransport properties of p -type (In,Mn)As diluted magnetic III-V semiconductors. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 68, p. 2664–2667, Apr 1992. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.68.2664>>. Citado na página 2.

PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 77, p. 3865–3868, Oct 1996. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.77.3865>>. Citado 2 vezes nas páginas 111 e 138.

PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple [Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996)]. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 78, p. 1396–1396, Feb 1997. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.78.1396>>. Citado 2 vezes nas páginas 9 e 138.

PERDEW, J. P.; YUE, W. Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 33, p. 8800–8802, Jun 1986. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.33.8800>>. Citado na página 138.

PETIT, T. et al. Cohesive properties of UO₂. *Philosophical Magazine Part B*, v. 73, n. 6, p. 893–904, 1996. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1080/01418639608240321>>. Citado na página 151.

RATSCH, C. et al. Surface reconstructions for InAs(001) studied with density-functional theory and STM. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 62, p. R7719–R7722, Sep 2000. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.62.R7719>>. Citado na página 27.

SACHAROW, L. et al. High spin polarization at the interface between a Fe monolayer and InAs(110). *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 69, p. 085317, Feb 2004. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.69.085317>>. Citado na página 6.

SACHAROW, L. et al. Anisotropic superexchange in one-dimensional Fe-chains on InAs(110). *Surface Science*, v. 602, n. 21, p. 3297 – 3302, 2008. ISSN 0039-6028. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S003960280800589X>>. Citado 6 vezes nas páginas xvii, 6, 12, 93, 95 e 103.

SANKEY, O. F.; NIKLEWSKI, D. J. *Ab initio* multicenter tight-binding model for molecular-dynamics simulations and other applications in covalent systems. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 40, p. 3979–3995, Aug 1989. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.40.3979>>. Citado na página 111.

SASAKI, N.; TSUKADA, M. The relation between resonance curves and tip-surface interaction potential in noncontact atomic-force microscopy. *Japanese Journal of Applied Physics*, v. 37, n. 5A, p. L533, 1998. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/1347-4065/37/i=5A/a=L533>>. Citado na página 113.

SATO, K. et al. First-principles theory of dilute magnetic semiconductors. *Rev. Mod. Phys.*, American Physical Society, v. 82, p. 1633–1690, May 2010. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.82.1633>>. Citado 3 vezes nas páginas 16, 17 e 151.

SCHMIDT, W. Iii-v compound semiconductor (001) surfaces. *Applied Physics A*, v. 75, n. 1, p. 89–99, 2002. ISSN 1432-0630. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s003390101058>>. Citado na página 40.

SCHRÖN, A.; RÖDL, C.; BECHSTEDT, F. Crystalline and magnetic anisotropy of the 3d-transition metal monoxides mno, feo, coo, and nio. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 86, p. 115134, Sep 2012. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.86.115134>>. Citado na página 155.

SHEPPARD, D.; TERRELL, R.; HENKELMAN, G. Optimization methods for finding minimum energy paths. *The Journal of Chemical Physics*, v. 128, n. 13, p. 134106, 2008. Disponível em: <<http://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.2841941>>. Citado 2 vezes nas páginas xiii e 145.

SHI, H. Q.; RADNY, M. W.; SMITH, P. V. Electronic structure of the Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 30° – B surface. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 66, p. 085329, Aug 2002. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.66.085329>>. Citado 3 vezes nas páginas 8, 112 e 113.

SKI, P. Błon.; HAFNER, J. Magnetic anisotropy of transition-metal dimers: Density functional calculations. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 79, p. 224418, Jun 2009. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.79.224418>>. Citado 3 vezes nas páginas 6, 57 e 155.

SOLER, J. M. et al. The siesta method for ab initio order- n materials simulation. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 14, n. 11, p. 2745, 2002. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/0953-8984/14/i=11/a=302>>. Citado na página 111.

SOLER, J. M. et al. The siesta method for ab initio order- n materials simulation. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 14, n. 11, p. 2745, 2002. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/0953-8984/14/i=11/a=302>>. Citado na página 140.

SONG, Y. J. et al. Making mn substitutional impurities in inas using a scanning tunneling microscope. *Nano Letters*, v. 9, n. 12, p. 4333–4337, 2009. PMID: 19788272. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/nl902575g>>. Citado 2 vezes nas páginas 4 e 11.

SONG, Y. J. et al. Making mn substitutional impurities in inas using a scanning tunneling microscope. *Nano Letters*, v. 9, n. 12, p. 4333–4337, 2009. PMID: 19788272. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/nl902575g>>. Citado 4 vezes nas páginas 19, 22, 26 e 94.

SPADAFORA, E. J. et al. Identification of surface defects and subsurface dopants in a delta-doped system using simultaneous nc-afm/stm and dft. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 118, n. 29, p. 15744–15753, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/jp503410j>>. Citado 3 vezes nas páginas xi, 113 e 120.

STRANDBERG, T. O.; CANALI, C. M.; MACDONALD, A. H. Transition-metal dimers and physical limits on magnetic anisotropy. *Nat Mater*, Nature

Publishing Group, v. 6, n. 9, p. 648–651, Sep 2007. ISSN 1476-1122. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1038/nmat1968>. Citado na página 57.

TERSOFF, J.; HAMANN, D. R. Theory of the scanning tunneling microscope. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 31, p. 805–813, Jan 1985. Disponível em: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.31.805>. Citado 2 vezes nas páginas 114 e 149.

THIBAUDAU, F. et al. 3 structure of boron enriched si(111) surfaces investigated by auger, {LEED} and scanning tunneling microscopy. *Surface Science*, v. 211–212, p. 148 – 155, 1989. ISSN 0039-6028. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0039602889907656>. Citado na página 7.

TINKHAM, B. P. et al. As-rich inas(001)-(2x4) phases investigated by in situ surface x-ray diffraction. *Journal of Vacuum Science Technology B*, v. 26, n. 4, p. 1516–1520, 2008. Disponível em: <http://scitation.aip.org/content/avs/journal/jvstb/26/4/10.1116/1.2918314>. Citado na página 29.

TROULLIER, N.; MARTINS, J. L. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 43, p. 1993–2006, Jan 1991. Disponível em: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.43.1993>. Citado na página 140.

TSUI, D. C.; STORMER, H. L.; GOSSARD, A. C. Two-dimensional magnetotransport in the extreme quantum limit. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 48, p. 1559–1562, May 1982. Disponível em: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.48.1559>. Citado na página 7.

VIANNA, J. D. M. *Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos: simulação computacional*. [S.l.]: Livraria da Física, 2004. Citado na página 128.

WAGNER, S. R.; ZHANG, P. Formation of highly ordered organic molecular thin films on deactivated si surfaces studied by scanning tunneling microscopy and low energy electron diffraction. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 118, n. 4, p. 2194–2201, 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1021/jp4099599>. Citado na página 8.

WALLE, C. G. V. de; NEUGEBAUER, J. First-principles calculations for defects and impurities: Applications to iii-nitrides. *Journal of Applied Physics*, v. 95, n. 8, p. 3851–3879, 2004. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1063/1.1682673>. Citado na página 116.

YAMAGUCHI, H.; HORIKOSHI, Y. Surface structure transitions on inas and gaas (001) surfaces. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 51, p. 9836–9854, Apr 1995. Disponível em: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.51.9836>. Citado na página 40.