



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE FÍSICA

Marcelo Fernandes

**Propriedades eletrônicas, magnéticas e estruturais
de materiais 2D nano-estruturados**

Uberlândia

2014

Marcelo Fernandes

**Propriedades eletrônicas, magnéticas e
estruturais de materiais 2D
nano-estruturados**

**Tese apresentada ao Programa de Pós-
Graduação em Física da Universidade
Federal de Uberlândia, como requisito
parcial para a obtenção do título de doutor
em Física.**

Orientador:

Prof^o Dr. Tomé Mauro Schmidt

Uberlândia

2014

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

F363p
2015

Fernandes, Marcelo, 1974-
Propriedades eletrônicas, magnéticas e estruturais de materiais 2D
nano-estruturados / Marcelo Fernandes. - 2015.
115 f. : il.

Orientador: Tomé Mauro Schmidt.
Tese (doutorado) - Universidade Federal de Uberlândia, Programa
de Pós-Graduação em Física.
Inclui bibliografia.

1. Física - Teses. 2. Metais de transição - Teses. 3. Semicondutores -
Teses. I. Schmidt, Tomé Mauro. II. Universidade Federal de Uberlândia.
Programa de Pós-Graduação em Física. III. Título.

CDU: 53



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



MARCELO FERNANDES

Tese apresentada a 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, 14 de novembro de 2014.

BANCA EXAMINADORA

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

Prof. Dr. Erick Piovesan
Universidade Federal de Uberlândia - UFU

Profa. Dra. Lilliana Sanz de la Torre
Universidade Federal de Uberlândia – UFU

Prof. Dr. Pedro Paulo de Mello Venezuela
Universidade Federal Fluminense - UFF

Prof. Dr. Vagner Eustáquio de Carvalho
Universidade Federal de Minas Gerais/UFMG

*Dedico esta tese à minha esposa Márcia e aos
meus filhos João Pedro e Juliana.*

Agradecimentos

"Agradeço meus limites. Não me suportaria infinito. Os limites são vantagens."

Fabício Carpinejar

Ao amigo "invisível" judeu que pisou neste planeta no primeiro século, e mesmo sendo tão NOBRE era muito gentil com as mulheres, com os pobres e errantes. Aos meus pais, pelo cuidado, amor e pela vontade insistente de guardar os filhos e netos em seus "bolsos". À minha esposa Márcia, pelo companheirismo amoroso em todas as jornadas a ponto de sentir nas veias as minhas tristezas e alegrias. Ao João Pedro meu filho, por aguentar pacientemente a minha ausência nas muitas e muitas vezes que precisei de concentração e distância. À Juliana minha filha, pelas perguntas de quando eu acabaria a tese para estar mais com ela. À minha irmã, (Tata) que sempre se enganou pensando que eu era muito inteligente. Ao meu querido sobrinho Pedro Henrique, outro enganado. Ao professor e orientador Tomé M. Schmidt, pela sabedoria, paciência, sempre auxiliando um orientado "quarentão" que se aventurou em fazer um doutorado em Física. "Tomé é o tipo de gente que a gente agradece de ter conhecido na caminhada." À Vanessa Portes (Doutora Maria Prosa), por me ensinar sempre a não desistir, principalmente a não desistir do que é justo e amável. "Essa Vanessa é um tipo de mulher que eu quero sempre por perto, e muito perto." À minha sogra, que viveu essa jornada torcendo por mim, e fazendo as refeições mais saborosas do Brasil. Aos casais Caíque e Iara, Lúcio e Marília, pela amizade e acolhida "angelical" de nossa família na França. Ao trio de professores João Paulo, Talarico e Frigori que no "fritar dos ovos" seguraram a onda para que eu voltasse a estudar novamente. Ao amigo Walber, pelo companheirismo singular. Walber é daqueles estudantes que a inteligência chega até nos "desanimar". À dupla Erika e Dominique por ajudar a manter a sala 1X12 sempre silenciosa. Mas muito mais pela alegria e pelas ajudas deles ao tio que não sabia nem apertar o botão do computador. Ao Kagimura, por resolver de maneira simples, rápida e certa aquilo que eu demoraria 10x mais tempo para resolver. Ao Ernesto, que veio do sul e provou que lá também tem gente boa. Ao João Batista (Joãozinho) por ser exemplo de perseverança e amizade. Ao Roberto Veiga, pela indicação do grupo de estrutura eletrônica em Lyon. Ao casal Miguel Marques e Silvana Botti pela acolhida na Universidade Claude Bernard. Ao meu

amigo Enock (dentista) que um dia veio me ensinar física. Descobri então que eu precisava estudar Física sozinho se quisesse aprender. Ao Professor Hiroki por um dia dizer que Física não se aprende mas se acostuma. E pelas coordenadas da Si(111)7x7 reconstruída. Ao professor Eduardo Takahashi. Este é um professor que nos lembra sempre que compensa ser professor na vida. Aos demais professores e colegas do instituto de física pelas boas conversas e diversos apoios. À secretária Maria Lúcia que sempre me encorajou desde o exame de seleção. Ao CNPQ pelo auxílio financeiro no estágio no exterior.

"A presente tese foi realizada com a esperança de um professor que fez sua carreira ensinando física básica para ensino fundamental e médio, de poder aprender mais sobre os meandros da pesquisa científica, da aplicação da física e quiçá ter contribuído de fato com resultados que serão de algum modo úteis a ciência e/ou tecnologia de novos materiais."

Marcelo Fernandes

"A idade, claro, é um tremor febril que todo físico precisa temer. Para ele, melhor será estar morto do que vivo depois que passar dos trinta."

Paul Dirac

"Quarenta anos é velhice para a juventude, e cinquenta anos é juventude para a velhice."

Victor Hugo

Resumo

Sistemas bidimensionais (2D) apresentam propriedades eletrônicas e magnéticas adequadas para ser aplicadas em dispositivos de nano escala. Ao lado do promissor material 2D - grafeno - outros sistemas como as folhas hexagonais de ZnO bem como outros compostos do grupo III/V, II/VI e IV/IV, que originalmente se encontram na estrutura wurtzita (WZ), são previstos se transformarem em estrutura plana e hexagonal tipo grafite quando formada por poucas camadas. Alguns desses sistemas 2D possuem um magnetismo intrínseco, como as nanofitas de grafeno e ZnO, devido as ligações insaturadas das extremidades. Entretanto a maioria desses sistemas 2D precisam ser dopados para apresentarem magnetismo. Controlar os estados de carga e magnéticos nesses sistemas 2D é um desafio. A dopagem com metais de transição (MT) ou elementos sp é uma escolha natural. Embora alguns elementos sp exibem magnetismo e facilidade na dopagem, eles apresentam uma estabilidade ferromagnética (FM) menor que os elementos MT em sistemas 2D. De outra maneira, MTs apresentam maior acoplamento FM, tanto em sistemas 0D, 1D, como em 2D. *Bulk* de ZnO dopado com Co apresenta um fraco acoplamento antiferromagnético (AFM), enquanto filmes finos de ZnO dopados com Co podem exibir um ferromagnetismo a temperatura ambiente, onde o acoplamento magnético somente pode ser entendido se governado por co-defeitos. O magnetismo em nanoestruturas é um potencial para aplicações na spintrônica. Contudo para aplicações práticas, os sistemas nanoestruturados devem estar em contato com outro material. Por exemplo, folhas planas de ZnO tipo-grafite se encontram sempre depositadas em uma superfície, que é geralmente um substrato metálico de Ag(111). Crescer poucas camadas de ZnO em um material semiconductor, como o Si é difícil. Normalmente a interface não é bem definida, sendo necessário a utilização de um material intermediário. Desse modo, o entendimento das interfaces entre sistemas 2D e superfícies semicondutoras é crucial para aplicações em nanodispositivos. Além disso, mesmo que MT dopantes em sistemas confinados de ZnO apresentem forte acoplamento FM, ainda não é conhecido os efeitos no acoplamento magnético quando o ZnO está sobre uma superfície metálica ou semicondutora. Nessa tese, nós primeiramente investigamos a estabilidade energética de poucas camadas de ZnO adsorvidas em superfícies Ag(111) Si(111), grafite e grafeno. Nossos resultados mostram que camadas de ZnO são mais estáveis na superfície não reconstruída Si(111), contudo ocorre neste caso uma forte interação entre as interfaces destruindo as características da folha de ZnO. Estudamos então, além disso, a estabilidade energética do ZnO 2D adsorvido na superfície reconstruída Si(111)7x7, em Ag(111), e nas superfícies de grafite e em grafeno. Estudamos o acoplamento magnético de MTs dopantes nesses sistemas 2D. Investigamos também as propriedades eletrônicas e estruturais de interfaces entre sistemas 2D formados por semicondutores (compostos III/V, II/VI, IV/IV) e grafeno. Nossos resultados mostram que as folhas de AlN, ZnO e *h*-BN em grafeno apresentam uma possibilidade interessante na construção de heteroestruturas em que as propriedades eletrônicas do grafeno como a alta mobilidade no ponto k se mantém.

Palavras-chave: ZnO, AlN, *h*-BN, SiC, interface, semicondutores forma-grafítica, metais de transição, acoplamento magnético, sistemas 2D nanoestruturados, heteroestruturas.

Abstract

Two-dimensional (2D) systems present electronic and magnetic properties which are suitable for nanoscale device applications. Besides the promisor 2D graphene material other 2D systems like ZnO graphitic sheet as well other III/V, II/VI, and IV/IV compounds which are originally in the wurtzite (WZ) structure, were predicted to transform into graphitic like structures when formed by few layers. Some of these 2D systems are intrinsically magnetic, like graphene and ZnO sheet, when in the nanoribbon form, due to the unsaturated edge bonds. However most of these 2D systems have to be doped to be magnetic. The control of charge and magnetic states in these 2D systems is a hard task. Doping with transition metals (TM) or sp elements is a natural choice. Although some sp elements can exhibit magnetism and they are easier to dope, they present smaller ferromagnetic (FM) stability than TM elements in 2D systems. On the other hand, TMs exhibit higher FM coupling, either in 0D, 1D, or 2D systems. TMs doped bulk ZnO present a slightly antiferromagnetic (AFM) coupling, while thin films can exhibit ferromagnetism at room temperature, where the magnetic coupling can only be understood if ruled by co-defects. Although magnetism in nanostructures is potential for spintronic applications, those systems must be in contact with other material for practical applications. For example, the planar graphitic ZnO sheets are always onto a surface, which in general is a metallic surface like Ag(111). To grow few layers of ZnO onto a semiconductor material, like Si, is difficult. Usually the interface is not well defined, and a buffer between them has been used. In this way the understanding of the interface between 2D sheets and semiconductor surfaces is crucial for nanodevice applications. More than that, even though confined ZnO systems TM doped present strong FM coupling, it is not known the effects on the ferromagnetism when the ZnO is onto a metal or semiconductor surface. In this thesis, we first investigate the energetic stability of few layers of ZnO adsorbed onto a metal Ag(111) surface, a semiconductor Si(111) surface, graphite and graphene surface. Our results show that the ZnO layers are energetically more stable on nonreconstructed Si(111) surface, followed by ZnO on reconstructed Si(111)7x7, and finally on Ag(111) and graphite/graphene surfaces. TMs doped ZnO layers onto the substrates present different properties for each MT studied. We investigate either the electronic and structural properties of interfaces between semiconductor (III/V, II/VI and IV/IV compounds) and graphene. Our results show that AlN, ZnO and h-BN sheets onto graphene present a interesting possibility to construct heterostructures keeping the graphene electronic properties like the high mobility around the k point.

Key-words: ZnO, AlN, h-BN, SiC, interface, graphitic-like semiconductors, transition metals, magnetic coupling, Nano-structured 2D, heterostructures

Lista de Figuras

2.1	Exemplos de potenciais de norma conservada, pseudofunções e derivada logarítmica para o átomo de Mo. O gráfico inferior a esquerda o pseudopotencial: $V_l^{PS}(r)$ em Rydbergs para o momento angular $l = 0, 1, 2$ comparado com o comportamento assintótico Z_V/r (tracejado), onde Z_V é a carga da valência. Os gráficos superiores à esquerda: as funções <i>All – electron</i> radiais $\phi(r) = r\psi(r)$ (tracejadas) da valência e as pseudofunções (linhas cheias). À direita: derivadas logarítmicas do pseudopotencial comparada com o cálculo exato para o átomo (tracejada). Figura extraída de (HAMANN; SCHLÜTER; CHIANG, 1979) . . .	30
2.2	Comparação dos pseudopotenciais do carbono (linhas pontilhadas para orbital s e linhas cheias para p) no espaço real (superior) e no espaço recíproco, mostrando as várias construções de pseudopotenciais de norma conservada com o mesmo <i>shift</i> para a energia. Em ordem, da esquerda para a direita pseudopotenciais gerados utilizando os procedimentos de: Troullier e Martins (TROULLIER; MARTINS, 1991); Kerker (KERKER, 1980); Hamann, Schlüter e Chiang (HAMANN; SCHLÜTER; CHIANG, 1979); e Vanderbilt (VANDERBILT, 1985). Figura extraída de (TROULLIER; MARTINS, 1991).	32
3.1	Estrutura de um nanofilme: (a) estrutura wurtzita, (b) estrutura tipo grafite, onde o filme é otimizado em 3 camadas. Figura extraída da referência (FREEMAN et al., 2006)	35
3.2	(a) Imagem STM (+ 1,6 V bias/0,5 nA) de 200 x 200 nm ² de monocamada de ZnO em Ag(111); (b) Imagem STM (9 x 9 nm ²) de alta resolução (+ 1,2 V bias/0,2 nA) de monocamada de ZnO em Ag(111). Figuras extraídas de (TUSCHE; MEYERHEIM; KIRSCHNER, 2007)	36
3.3	Geometria atômica otimizada de uma monocamada (a) e de uma bicamada (b) de ZnO-2D adsorvido em Ag(111), bolas amarelas são átomos de Zn, verdes são O e cinza Ag.	37

3.4	Densidade de estados projetada (Ag, Zn e O) indicados no corte da célula de 482 átomos da Monocamada de ZnO-2D adsorvida em Ag(111). O nível de Fermi é o zero <i>eV</i> na energia.	38
3.5	Imagem de STM da superfície de Si(111) reconstrução 7x7 extraída do sítio http://rhk-tech.com . Imagem cedida por Dr. Xue Kun e Prof. Xu Jian Bin - <i>The Chinese University of Hong Kong</i>	39
3.6	Configuração otimizada da monocamada (a) e bicamada (b) de ZnO-2D asorvida em superfície não-reconstruída (5x5) de Si(111).	40
3.7	Configuração otimizada da monocamada (a) e bicamada (b) de ZnO adsorvidas em superfície de Si(111) reconstrução (7x7)	41
3.8	monocamada amorfizada de ZnO-2D (6x6) adsorvida em superfície não-reconstruída (5x5) de Si(111). Os átomos de <i>Si</i> da interface foram ocultados.	41
3.9	Densidade de estados projetada (Si, Zn e O) indicados no corte da célula de 247 átomos da Monocamada de ZnO-2D adsorvida em Si(111)(5x5). O nível de Fermi é o zero <i>eV</i> na energia.	42
3.10	Vista superior da superfície recostruída de Si(111)(7x7) (a), e a mesma vista após a adsorção da monocamada de ZnO.(Os átomos de Zn e O foram omitidos em b.	42
3.11	Densidade de estados projetada (Si, Zn e O) indicados no corte da célula de 475 átomos da Monocamada de ZnO-2D adsorvida em Si(111)(7x7). O nível de Fermi é o zero <i>eV</i> na energia.	43
3.12	Estruturas otimizadas da monocamada (a) e bicamada (b) de ZnO-2D adsorvida em grafite. Bolas amarelas e vermelhas representando o Zn e O respectivamente, e as verdes representando os átomos de carbono.	44
3.13	Densidade de estados projetada (C, Zn e O) indicados no corte da célula de 50 átomos da Monocamada de ZnO-2D adsorvida em grafeno. O nível de Fermi é o zero <i>eV</i> na energia.	45
4.1	Ilustração do mecanismo de interação de <i>superexchange</i> no MnO	48
4.2	Ilustração do mecanismo de interação de <i>superexchange</i> entre orbitais <i>d</i> de cá-tions MT e <i>p</i> de ânions da rede.	49

4.3	Esquema do modelo de acoplamentos $p-d$ e $d-d$ para o íon Mn em semicondutores III-V e II-VI. (a) Acoplamento $p-d$ com t_{2p} acima de t_{2d} . (b) Acoplamento $p-d$ com t_{2p} abaixo de t_{2d} . (c) Acoplamentos $d-d$ entre estados minoritários ($spin$) t_{2d} e entre estados majoritários t_{2d} . (d) Acoplamentos $d-d$ entre estados majoritários t_{2d} interagindo com estados minoritários t_{2d} . (e) O mesmo que (c) mas para estados e_d . (f) O mesmo que (d) mas para estados e_d . Figura estraida de (DALPIAN et al., 2006).	50
4.4	Estabilidade energética de acoplamento $FM - AFM$ dos dímeros (a)Fe, (b)Co e (c)Ni isolados no vácuo em função da distância (em Å) entre os átomos. O nível de energia 0,0eV é tomado com base no mínimo de energia para dada distância entre os átomos.	51
4.5	Densidade de estados projetada da impureza $Fe_{Zn}-3d$ (área mostarda), do $Zn-3d$ (linha azul); do $O-2p$ (linha vermelha) na monocamada (fig. de cima) e duplacamada (fig. de baixo) de $ZnO-2D$. Nível de Fermi $E_F = 0$	54
4.6	Esquema dos acoplamentos de níveis de energia dos estados ($spin up$) $3d$ do Fe_{Zn} na folha de ZnO para o sistema AFM . (Fe) e (Fe') são a configuração eletrônica para as impurezas isoladas Fe_{Zn} e (Fe-Fe') representa a configuração final dos níveis eletrônicos em eV. Nível de Fermi $E_F = 0$	55
4.7	Densidade de estados projetada da impureza $Co_{Zn}-3d$ (área mostarda), do $Zn-3d$ (linha azul); do $O-2p$ (linha vermelha) na monocamada (a) e duplacamada (b) de $ZnO-2D$. Nível de Fermi $E_F = 0$	56
4.8	Esquema dos acoplamentos de níveis de energia dos estados $3d$ do Co_{Zn} na folha de ZnO . (Co) e (Co') é a configuração eletrônica para as impurezas isoladas Co_{Zn} e (Co-Co') representa a configuração final dos níveis eletrônicos em (monocamada de ZnO). Acoplamento de níveis eletrônicos (em eV) para $spin$ minoritários, de mesma simetria do sistema FM . Nível de Fermi $E_F = 0$	57
4.9	Densidade de estados projetada da impureza $Ni_{Zn}-3d$ (área mostarda), do $Zn-3d$ (linha azul); do $O-2p$ (linha vermelha) na monocamada (a) e duplacamada (b) de $ZnO-2D$. Nível de Fermi $E_F = 0$	59
4.10	Esquema dos acoplamentos de níveis de energia dos estados ($spin up$, minoritários) $3d$ do Ni_{Zn} na folha de ZnO para o sistema FM . (i) e (i') é a configuração eletrônica para as impurezas isoladas Ni_{Zn} e (ii) representa a configuração final dos níveis eletrônicos. Nível de Fermi $E_F = 0$	60

4.11	Densidade de estados projetada da impureza Fe_{Zn} (área de cor mostarda), do Zn (linha azul); do O (linha vermelha) na monocamada (a) e duplacamada (b) de folha de ZnO adsorvida em superfície de $Ag-(111)$. Nivel de Fermi $E_F = 0$.	63
4.12	Densidade de estados projetada da impureza Co_{Zn} (área de cor mostarda), do Zn (linha azul); do O (linha vermelha) na monocamada (a) e duplacamada (b) de folha de ZnO adsorvida em superfície de $Ag-(111)$. Nivel de Fermi $E_F = 0$.	64
4.13	Densidade de estados projetada da impureza Ni_{Zn} (área de cor mostarda), do Zn (linha azul); do O (linha vermelha) na monocamada (a) e duplacamada (b) de folha de ZnO adsorvida em superfície de $Ag-(111)$. Nivel de Fermi $E_F = 0$. .	69
4.14	Densidade de estados projetada da impureza Fe_{Zn} (área de cor mostarda), do Zn (linha azul); do O (linha vermelha) na monocamada (a) e duplacamada (b) de folha de ZnO adsorvida em superfície de $Si-(111)7 \times 7$. Nivel de Fermi $E_F = 0$	72
4.15	Esquema dos acoplamentos de níveis de energia dos estados (<i>spin up</i>) $3d$ do Fe_{Zn} na folha de ZnO para o sistema <i>AFM</i> . (i) e (i') é a configuração eletrônica para as impurezas isoladas Fe_{Zn} e (ii) representa a configuração final dos níveis eletrônicos. Nivel de Fermi $E_F = 0$	73
4.16	Densidade de estados projetada da impureza Co_{Zn} (área de cor mostarda), do Zn (linha azul); do O (linha vermelha) na monocamada (a) e duplacamada (b) de folha de ZnO adsorvida em superfície de $Si-(111)7 \times 7$. Nivel de Fermi $E_F = 0$	76
4.17	Densidade de estados projetada da impureza Ni_{Zn} (área de cor mostarda), do Zn (linha azul); do O (linha vermelha) na monocamada (a) e duplacamada (b) de folha de ZnO adsorvida em superfície de $Si-(111)7 \times 7$. Nivel de Fermi $E_F = 0$.	78
4.18	Densidade de estados projetada da impureza Fe_{Zn} (área de cor mostarda), do Zn (linha azul); do O (linha vermelha) de monocamada de ZnO adsorvida em superfície de grafite (a) e grafeno (b) e de duplacamada de ZnO adsorvida em grafite (c) e grafeno (d) Nivel de Fermi $E_F = 0$	79
4.19	Densidade de estados projetada da impureza Co_{Zn} (área de cor mostarda), do Zn (linha azul); do O (linha vermelha) de monocamada de ZnO adsorvida em superfície de grafite (a) e grafeno (b) e de duplacamada de ZnO adsorvida em grafite (c) e grafeno (d) Nivel de Fermi $E_F = 0$	81

4.20	Densidade de estados projetada da impureza Ni_{Zn} (área de cor mostarda), do Zn (linha azul); do O (linha vermelha) de monocamada de ZnO adsorvida em superfície de grafite (a) e grafeno (b) e de duplacamada de ZnO adsorvida em grafite (c) e grafeno (d) Nivel de Fermi $E_F = 0$	81
4.21	Estabilidade energética de acoplamento $FM - AFM$ dos dímeros Fe, Co e Ni nos sítios mais estáveis das estruturas hospedeiras.	83
5.1	Filmes de Grafeno. (A) fotografia (em luz branca normal) de uma lâmina relativamente grande com espessura de $\sim 3nm$ de multicamadas de grafeno no topo de uma pastilha de Si oxidado. (B) Imagem de microscopia de força atômica (AFM) de $2\mu m$ por $2\mu m$ de área próxima a borda dessa lâmina. (C) Imagem de (AFM) de uma única camada de grafeno.(D) Imagem de microscópio eletrônico de varredura de um dos dispositivos experimentais preparados a partir de poucas camadas de grafeno. (E) Figura esquemática de (D). Figura extraída de (NOVOSELOV et al., 2004)	84
5.2	Representação da estrutura de banda do grafeno em função das direções no espaço recíproco k_x e k_y (a) e representação de um cone de Dirac (b) transcritos de (ANDREI; LI; DU, 2012)	85
5.3	Representação das heteroestruturas (II-VI e III-V)/grafeno, (a) Monocamada de $AlN/C_{grafeno} - 3D$; (b) a mesma estrutura em (a) mas com confinamento $2D$, com vácuo acima de $25 \text{ \AA}$; (c) Duplacamada como no caso (a) e (d) Duplacamada como em (b). Os átomos de cor laranja são carbonos; azuis e amarelos são os átomos do semiconductor	86
5.4	Estrutura de bandas: (a) monocamada de ZnO adsorvida em grafeno (sistema suspenso no vácuo); (b) duplacamada de ZnO adsorvida em grafeno (sistema suspenso no vácuo); monocamada de ZnO sanduichada pelas folhas de grafeno 3D (c); (d) duplacamada de ZnO sanduichada pelas folhas de grafeno 3D. As linhas vermelhas tracejadas são as bandas da folha de grafeno suspença no vácuo. O zero na energia é o nivel de Fermi	87
5.5	Estrutura de um nanofilme: (a) estrutura wurtzita, (b) estrutura tipo grafite, onde o filme é otimizado em 3 camadas.Figura extraída da referência (FREEMAN et al., 2006)	88

5.6	Estrutura de bandas de: uma folha de grafeno suspença no vácuo (linhas vermelhas tracejadas); da monocamada de AlN adsorvida em grafeno (a); da duplacamada adsorvida em grafeno (b); da monocamada de AlN sanduichada pelas folhas de grafeno periodicamente (c); e da duplacamada de AlN sanduichada pelo grafeno (d). O zero na energia é o nível de Fermi	90
5.7	Estrutura de bandas da monocamada de SiC adsorvida em grafeno (a); da duplacamada de SiC adsorvida em grafeno (b); da monocamada de SiC sanduichada pelas folhas de grafeno (periodicamente) (c); e da duplacamada de SiC sanduichada pelo grafeno (d). O zero na energia é o nível de Fermi	91
5.8	A esquerda 3 orientações não equivalentes de uma monocamada de grafeno sobre uma superfície de $h - BN$. Vistas laterais e ao lado vistas do topo. À direita, valores dos <i>gaps</i> para as 3 configurações (a), (b) e (c) mostradas à esquerda, em função da distância entre a folha de grafeno e o topo da superfície de $h - BN$. As setas indicam as posições de menor energia. A configuração é também a mais estável. As figuras foram extraídas de (GIOVANNETTI et al., 2007). . .	92
5.9	Estrutura de banda de uma monocamada de h -BN adsorvida em grafeno, (h -BN/grafeno)-2D. No centro, uma ampliação da região entorno do ponto K. O zero na energia é o nível de Fermi	93
5.10	Vista superior dos planos de grafeno e h -BN dispostos em arranjo turbostrático (30°). Em (a) a rede de cor verde (laranja) representa o grafeno (h -BN). Em (b) a representação da supercélula 7×7 da rede de grafeno (verde) e do h -BN (amarelo e magenta). Em (c) a orientação da célula periodica turbostrática 7×7 do h -BN/grafeno nas redes.	94
5.11	Estrutura de bandas da monocamada de h -BN/grafeno turbostrático. A esquerda a região do ponto de Dirac ampliada. O zero na energia é o nível de Fermi. . .	94
A.1	Vista superior da representação esquemática da geometria atômica de Co dopante em monocamada de ZnO adsorvida em superfície $Si(111)5 \times 5$. As indicações são dos sítios de Co referidos na Tabela A.1	100
A.2	Densidade de estados projetada da impureza Co_{Zn} (área de cor mostarda), da monocamada (amorfizada) de ZnO (em preto) adsorvida em superfície de $Si(111)5 \times 5$. Nível de Fermi $E_F = 0$	103

A.3 Densidade de estados projetada do par de impurezas Co_{Zn} (área de cor mostarda) na monocamada (a) e duplacamada (b) amorfizadas da folhas de ZnO (p-DOS em preto) adsorvidas em superfície de $Si-(111)5\times 5$. Nivel de Fermi $E_F = 0$. . 104

Lista de Tabelas

3.1	Energias de adsorção das folhas de ZnO nas superfícies de Si(111) em eV	39
4.1	Temperatura de Curie de alguns cristais ferromagnéticos. Dados extraídos de (KITTEL, 1986)	47
4.2	Ordenamento Magnético, momento magnético total (em magneton de Bohr), diferença de energia entre os acoplamentos FM e AFM (em meV), e a distância $MT - MT$ (em Å), para dímeros MT no vácuo e para impurezas vizinhas MT_{Zn} em mono e duplacamada de $ZnO-2D$	53
4.3	Momento magnético total (em magneton de Bohr), diferença de energia entre os acoplamentos FM e AFM (em meV) para impurezas vizinhas MT_{Zn} em monocamada de $ZnO-2D$ para 4 concentrações das impurezas referentes aos tamanhos das células periódicas das folhas de ZnO	53
4.4	Sítios de maior estabilidade (ΔE em eV) para impurezas MT_{Zn} dopadas em $Zn_{1-x}(MT)_xO-MC/Ag(111)$	61
4.5	Energia total relativa (em eV), momento magnético total (em magneto de Bohr), diferença de energia entre os acoplamentos FM e AFM (em meV), e a distância $Fe-Fe$ (em Å), para uma monocamada de ZnO adsorvida em superfície de Ag(111).	61
4.6	Assim como apresentado na Tabela 4.5, aqui para a duplacamada ZnO adsorvida na superfície de Ag(111).	62
4.7	Energia total relativa (em eV), momento magnético total (em magneto de Bohr), diferença de energia entre os acoplamentos FM e AFM (em meV), e a distância $Co - Co$ (em Å), para uma monocamada de ZnO adsorvida em superfície de Ag(111).	65
4.8	Assim como apresentado na Tabela 4.7, aqui para Co na duplacamada ZnO adsorvida na superfície de Ag(111).	66

4.9	Energia total relativa (em eV), momento magnético total (em magneto de Bohr), diferença de energia entre os acoplamentos FM e AFM (em meV), e a distância $Ni-Ni$ (em Å), para uma monocamada de ZnO adsorvida em superfície de Ag(111).	67
4.10	Assim como apresentado na Tabela 4.9, aqui para a duplacamada ZnO adsorvida na superfície de Ag(111).	67
4.11	Energia total relativa (em eV), momento magnético total (em magneto de Bohr), diferença de energia entre os acoplamentos FM e AFM (em meV), e a distância $Fe-Fe$ (em Å), para uma monocamada de ZnO adsorvida em superfície de Si(111)7x7.	71
4.12	Assim como apresentado na Tabela 4.11, aqui para o Fe na duplacamada ZnO adsorvida na superfície Si(111)7x7.	71
4.13	Energia total relativa (em eV), momento magnético total (em magneto de Bohr), diferença de energia entre os acoplamentos FM e AFM (em meV), e a distância $Co-Co$ (em Å), para uma monocamada de ZnO adsorvida em superfície de Si(111)7x7.	74
4.14	Assim como apresentado na Tabela 4.13, aqui para o Co na duplacamada ZnO adsorvida na superfície Si(111)7x7.	75
4.15	Energia total relativa (em eV), momento magnético total (em magneto de Bohr), diferença de energia entre os acoplamentos FM e AFM (em meV), e a distância $Ni-Ni$ (em Å), para uma monocamada de ZnO adsorvida em superfície de Si(111)7x7.	77
4.16	Assim como apresentado na Tabela 4.15, aqui para o Ni na duplacamada ZnO adsorvida na superfície Si(111)7x7.	77
4.17	Ordenamento Magnético, momento magnético total (em magneton de Bohr), diferença de energia entre os acoplamentos FM e AFM (em meV), e a distância $MT - MT$ (em Å), para impurezas vizinhas MT_{Zn} em mono e duplacamada de ZnO adsorvidas em Grafite e Grafeno. (*)Configuração mais estável do MT nas duplacamadas de ZnO.	80
5.1	GAPS em eV das Mono-Camadas (MC) e Dupla-Camadas (DC) dos semicondutores planos tipo-grafite suspensos em vácuo de 40Å	86
5.2	Dados estruturais das monocamadas de semicondutores adsorvidas em grafeno.	95

A.1	Energia total do sistema em relação ao sítio mais estável(em eV), momento magnético total (em magnetons de Bohr) para Co_{Zn} na monocamada de ZnO adsorvida em superfície de $Si(111)5 \times 5$. As indicações dos sítios estão esquematizadas na Figura A.1.	100
A.2	Energia total relativa (em eV), momento magnético total (em magneto de Bohr), diferença de energia entre os acoplamentos FM e AFM (em meV), e a distância $Co-Co$ (em $\text{\AA}$), para uma monocamada de ZnO adsorvida em superfície de $Si(111)5 \times 5$	101
A.3	Assim como apresentado na Tabela A.2, aqui para a duplcamada ZnO adsorvida na superfície $Si(111)5 \times 5$	102

Sumário

1	Introdução	17
2	Fundamentos e Métodos	20
2.1	A Teoria do Funcional da Densidade	20
2.1.1	Aproximação de <i>Born-Oppenheimer</i>	21
2.1.2	O Princípio Variacional Para o Estado Fundamental	22
2.1.3	A densidade Eletrônica	23
2.1.4	Aproximação de Thomas-Fermi	23
2.1.5	Teoremas de Hohenberg-Kohn	24
2.1.6	As Equações de Khon-Sham	26
2.1.7	A Aproximação da Densidade Local: LDA	29
2.1.8	Pseudopotencial	29
2.1.9	Funções de Base no método computacional Siesta	33
3	Adsorção de Folhas de ZnO em superfície Metálica e Semicondutora	35
3.1	Folhas de ZnO na superfície de Ag(111)	36
3.2	Folhas de ZnO na superfície de Si(111)	38
3.3	Folhas de ZnO em Grafite e Grafeno	44
4	Acoplamento Magnético de Metais de Transição em Folha de ZnO	46
4.1	Magnetismo em materiais	46
4.1.1	Interação de <i>direct-exchange</i>	47
4.1.2	Interação de <i>superexchange</i>	48

4.1.3	Modelo Fenomenológico de estrutura de bandas para o Acoplamento Magnético	50
4.2	Folhas de ZnO -2D dopadas com Metais de Transição MT_{Zn}	52
4.3	Metais de Transição dopantes em ZnO-2D adsorvidas em Ag(111)	60
4.4	Metais de Transição dopantes em ZnO-2D adsorvidas em Si(111)	70
4.5	Metais de Transição dopantes em ZnO-2D adsorvidas em Grafite e em Grafeno	79
5	Interfaces de Semicondutores 2D com Grafeno	84
5.1	Folhas de Óxido de Zinco (ZnO) adsorvidas em Grafeno	86
5.2	Folhas de Nitreto de Alumínio (AlN) adsorvidas em Grafeno	88
5.3	Folhas de Carbeto de Silício (SiC) adsorvida em Grafeno	89
5.4	Folha de Nitreto de Boro (h-BN) adsorvida em Grafeno	91
5.4.1	h-BN disposto turbostraticamente em relação ao grafeno	93
6	Conclusão	96
Apêndice A – Amorfização das folhas de ZnO em superfície de Si(111)5x5: Teste do acoplamento magnético do cobalto Co_{Zn}		99
Referências Bibliográficas		105

1 *Introdução*

"A tarefa é, não tanto para ver o que ninguém viu ainda, mas pensar o que ninguém ainda pensou, sobre o que todo mundo vê."

Erwin Schrödinger

Recentemente, houve um grande desenvolvimento na produção de materiais confinados em duas dimensões (2D), que são planos individuais na espessura da ordem de grandeza da escala atômica. Estruturas bidimensionais, (2D), provêm de *bulks* como grafite, nitreto de boro hexagonal (*h*-BN), metais de transição dicalcogênicos (TMD) e óxidos complexos. Com o empilhamento atômico de diferentes materiais, é possível criar heteroestruturas de multicamadas que são bastante promissoras na engenharia de novos dispositivos. Um exemplo são os transistores de transporte lateral e vertical com aplicações na optoeletrônica (SCHWIERZ, 2010; WANG et al., 2010a, 2012). Os materiais 2D apresentam novas possibilidades de promissoras aplicações pois diferem dos sistemas estruturados tridimensionalmente (*bulks*). Isto se dá devido ao fato dos átomos estarem muito próximos de uma superfície ou de alguma interface. Tais átomos estão desse modo, submetidos ao confinamento quântico vertical ou a um "empilhamento de propriedades", devido à mudança de material de um plano atômico para outro, podendo ser submetida a algum controle. Em materiais com dimensionalidade reduzida, sabe-se que ocorrem modificações nas propriedades de transferência de calor e carga. Desse modo, a compreensão de como controlar as propriedades eletrônicas no confinamento bidimensional (2D) desses novos materiais híbridos é um desafio, não somente devido às várias possibilidades de aplicações, mas também no estudo das propriedades físicas fundamentais desses sistemas.

Um exemplo de que estudos em materiais de baixa dimensionalidade serem impulsionados tanto por questões científicas fundamentais quanto pelas perspectivas de novos dispositivos é o fato de os elétrons no grafeno, uma folha da espessura de um átomo de carbono, se comportam como partículas sem massa efetiva e exibem altas mobilidades, mesmo o grafeno sendo um material de superfície no qual os elétrons estão expostos diretamente às perturbações do seu ambiente (GEIM; NOVOSELOV, 2007; NOVOSELOV et al., 2005). Estas propriedades

corroboram para aplicações como, por exemplo, transistores de ultra-alta frequência, (GEIM; NOVOSELOV, 2007; WANG et al., 2011) ou novos transistores verticais de tunelamento eletrônico, (BRITNELL et al., 2012). Os compostos III-V e II-VI, que se encontram originalmente na fase wurtzita (WZ)-3D, foram previstos serem estáveis em uma fase tipo-grafite, plana e hexagonal, quando formados por poucas camadas, (FREEMAN et al., 2006). Tais transições foram verificadas experimentalmente no ZnO, para monocamadas atômicas do material, com previsões de que essas estruturas de monocamadas possam ser estendidas para filmes mais espessos quando tensionados epitaxialmente (WU; LAGALLY; LIU, 2011).

Alguns desses sistemas 2D são intrinsecamente magnéticos, como as nanofitas de grafeno (CHENGGANG et al., 2011), e de ZnO (LIMA; SCHMIDT, 2012), devido as ligações insaturadas nas extremidades. Contudo, a maior parte desses sistemas 2D, para serem magnéticos, devem ser dopados. O controle de estados de carga e de estados magnéticos nesses sistemas 2D constitui uma tarefa desafiante. A dopagem com metais de transição ou com elementos *sp* é uma escolha natural. Entretanto, mesmo que alguns elementos *sp* sejam dopantes de fácil entrada e ainda possuem fase magnética, apresentam pouca estabilidade ferromagnética (FM), comparada aos metais de transição (MT) dopantes nos sistemas 2D (ZHANG et al., 2012). De outra maneira, MTs apresentam forte acoplamento FM, tanto em 0D (LIMA; SCHMIDT, 2012; ZHANG et al., 2009), 1D (GALICKA; BUCZKO; KACMAN, 2011; WANG et al., 2010b) como em sistemas 2D (SCHMIDT; MIWA; FAZZIO, 2010; SHARMA et al., 2003). No caso do ZnO, um composto II-VI, sabe-se que os MTs dopantes no *bulk* de ZnO apresentam um leve acoplamento antiferromagnético (AFM), enquanto filmes finos de ZnO podem apresentar um ferromagnetismo em temperatura ambiente (SHARMA et al., 2003). Nesse caso o acoplamento magnético pode ser entendido somente se governado pela combinação de defeitos (PEMMARAJU et al., 2008). Através de cálculos de primeiros princípios, recentemente foi mostrado que sistemas confinados podem ativar o magnetismo. Uma folha suspensa de ZnO tipo-grafite dopada com impurezas de MT apresenta acoplamento FM (SCHMIDT; MIWA; FAZZIO, 2010). Experimentos mostram que o ferromagnetismo em algumas nanoestruturas de ZnO dopadas com Co como o caso das nanopartículas (ZHANG et al., 2009) e dos nanofios de ZnO, (WANG et al., 2010b). Assim, a existência de nanoestruturas dopadas com MTs, são de grande interesse, pois não necessitam da presença de nenhum defeito adicional para se tornarem FM.

Embora o magnetismo em nanoestruturas tenha potencial para aplicações em spintrônica, tais sistemas necessariamente estão em contato com outros materiais quando se trata de aplicações práticas. Como por exemplo a observação experimental de planos atômicos tipo-grafeno de folhas de ZnO sobre uma superfície metálica de prata, Ag(111). (TUSCHE; MEYERHEIM;

KIRSCHNER, 2007). Por outro lado, crescer poucas camadas atômicas de ZnO sobre um substrato semicondutor, como o Si, é difícil (NANDI et al., 2007; KU et al., 2010). Normalmente a interface não é bem definida, sendo necessária, então, a presença de um *buffer* entre as superfícies (LEE; SON, 2012; WONG et al., 2012). Entendemos também que o estudo das propriedades das interfaces entre as folhas 2D e superfícies de semicondutores é, igualmente, objeto relevante de estudo com vistas em aplicações de nanodispositivos, como também de entender os fatores que dificultam sua construção experimental.

Nosso objetivo nesta pesquisa, é realizar um estudo teórico computacional de Primeiros Princípios das propriedades eletrônicas dos sistemas 2D-nano-estruturados aqui anteriormente relatados. O primeiro passo foi descrever as propriedades eletrônicas e estruturais das interfaces entre as folhas de ZnO e os substratos metálico e semicondutor. Em seguida investigamos o acoplamento magnético de átomos de Co, Fe e Ni como dopantes nas folhas de ZnO adsorvidas nos substratos de Ag, Si, grafite e grafeno. No processo de investigação do acoplamento magnético do Co nos sistemas estudados nessa tese publicamos o trabalho intitulado *Magnetism of Co doped graphitic ZnO layers adsorbed on Si and Ag surfaces* (FERNANDES; SCHMIDT, 2013). Até então ainda não havia nenhum estudo teórico descrevendo as características do acoplamento magnético do Co considerando os substratos para as folhas de ZnO. Não há também estudos do magnetismo de Fe e Ni nesses sistemas.

Investigamos também as propriedades eletrônicas e estruturais de folhas de AlN, SiC, *h*-BN e ZnO interfaceadas com folha de grafeno. Queremos entender o que ocorre com as propriedades do grafeno ao ser combinado com semicondutores.

No capítulo 3, dessa tese, apresentamos um estudo da estabilidade energética de monocamadas atômicas de ZnO adsorvidas em superfície metálica de Ag(111), em superfície semicondutora de Si(111), e adsorvidas em superfícies de grafite e grafeno. No capítulo 4 estudamos o magnetismo local (acoplamento magnético dos MT) nas folhas de ZnO (ZnO-2D) adsorvidas nas superfícies supracitadas, dopadas com MT, (Co, Ni e Fe). Por fim, no capítulo 5, investigamos as propriedades eletrônicas de heteroestruturas de compostos II-VI, IV-IV e III-V, a saber, ZnO, AlN, SiC e *h*-BN, estando eles confinados à forma grafítica 2D e dispostos epitaxialmente em folha de grafeno. Esperamos com este trabalho, além de contribuir com mais informações sobre sistemas 2D em física de materiais, levantar também outras perguntas para serem objeto de investigação tanto teórico como experimental de sistemas de baixa dimensionalidade, onde o confinamento modifica propriedades físicas desses materiais.

2 *Fundamentos e Métodos*

"Posso dizer seguramente que ninguém entende física quântica."

Richard Feynman

A física de materiais é uma área que une basicamente dois empenhos humanos: o da investigação científica e o da engenharia. Simulações computacionais ganharam um espaço único e essencial no mundo tecnológico. O poder das previsões e análises da natureza alcançados pela ferramenta computacional contribui para o acelerado avanço científico e tecnológico em todo planeta.

O trabalho desta tese foi possível devido ao desenvolvimento de ferramentas computacionais fundamentadas na física de primeiros princípios. As seções que se seguem pretendem descrever, de forma geral, os princípios e métodos aplicados no desenvolvimento de nossa pesquisa. A teoria central deste trabalho é a Teoria do Funcional da Densidade, (*DFT*¹). Na próxima seção descreveremos sucintamente como essa teoria foi construída até se tornar aplicável hoje em trabalhos de física teórica computacional.

2.1 A Teoria do Funcional da Densidade

Na tabela periódica existe apenas um átomo com um elétron na eletrosfera. Entretanto o estudo de propriedades de materiais -que advêm da física quântica- é desafiador pois não se trata apenas da descrição dos estados do átomo de hidrogênio. Para além do hidrogênio, tratamos com átomos multieletrônicos, e ainda mais, átomos que interagem entre si formando moléculas e sólidos. São esses sistemas, com muitos elétrons que conferem uma série de propriedades físicas que se configuram como problemas desafiantes ao pesquisador.

A *DFT* é tida por muitos como sendo a abordagem teórica mais utilizada, trazendo resultados excelentes para as investigações concernentes às ciências dos materiais. Foi introduzida por

¹Teoria do Funcional da Densidade. Do inglês: *Density Functional Theory*

dois artigos na década de 60 (HOHENBERG; KOHN, 1964; KOHN; SHAM, 1965), os quais juntos tem mais de 15000 citações.

A *DFT* é frequentemente aplicada em cálculos de energia de ligação, geometria atômica e molecular e no estudo de estruturas de bandas de sólidos. Hoje essa teoria apresenta-se como uma ferramenta que propicia um caráter interdisciplinar na pesquisa já que pode ser aplicada tanto em áreas da física e química, como na mineralogia e biologia.

Iniciaremos a descrição metodológica a partir da mecânica quântica ondulatória para um sistema de N elétrons e M núcleos interagentes. Nosso objetivo é então resolver a equação de *Schrödinger* não relativística e independente do tempo para esse sistema:

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

onde $\vec{r}_i = 1, 2, 3, \dots, N$ são as posições eletrônicas e $\vec{R}_k = 1, 2, 3, \dots, M$ são as posições dos núcleos atômicos. A hamiltoniana $\hat{H}$ do sistema (em unidades atômicas²) é descrita como sendo:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_i^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2m_k} \sum_k^M \nabla_k^2 - \sum_i^N \sum_k^M \frac{Z_k}{|\vec{r}_i - \vec{R}_k|} + \sum_i^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_k^M \sum_{l>k}^M \frac{Z_k Z_l}{|\vec{R}_k - \vec{R}_l|}. \quad (2.2)$$

Aqui, os índices k e l contabilizam os M núcleos e i e j varrem os N elétrons do sistema; m_k é a massa de cada núcleo. Os dois primeiros termos do lado direito da equação descrevem as energias cinéticas dos elétrons e dos núcleos respectivamente; os outros três termos representam a energia potencial da interação atrativa entre os núcleos atômicos e os elétrons, e as energias potenciais das interações repulsivas entre *elétron-elétron* e *núcleo-núcleo*.

2.1.1 Aproximação de *Born-Oppenheimer*

A massa de um núcleo é no mínimo 3 ordens de grandeza maior que a massa de um elétron, na prática a massa do núcleo é aproximadamente 10^4 a 10^5 a massa do elétron. Em um sólido cristalino, os núcleos podem ser considerados fixos na rede. Assim podemos assumir que os graus de liberdade nuclear se manifestam apenas em forma de energia potencial atrativa $\hat{V}$ atuando nos elétrons. Essa é a aproximação de *Born-Oppenheimer*, que considera a energia cinética dos núcleos $\hat{K}_{nuc}$ é zero e a energia potencial $\hat{V}$ constante. Com isso, a hamiltoniana do sistema de muitos elétrons reduz a

²Unidades atômicas de *Hartree* são definidas atribuindo a unidade para as constantes: massa de repouso do elétron, carga elementar, constante de Plank e constante de Coulomb.

$$\hat{H}_{el} = -\frac{1}{2} \sum_i^N \nabla_i^2 - \sum_i^N \sum_k^M \frac{Z_k}{|\vec{r}_i - \vec{R}_k|} + \sum_i^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} = \hat{K} + \hat{V} + \hat{U}, \quad (2.3)$$

onde $\hat{K}$ é a energia cinética eletrônica e $\hat{U}$ a energia potencial da interação *elétron-elétron*. A energia total do sistema E_{tot} é dada pela soma da energia total dos elétrons E_{el} e a energia total constante devido a repulsão entre os núcleos E_{nc} .

$$E_{tot} = E_{el} + E_{nc} \quad (2.4)$$

onde

$$E_{nc} = \sum_i^M \sum_{l>k}^M \frac{Z_k Z_l}{|\vec{R}_k - \vec{R}_l|}. \quad (2.5)$$

Assim, a energia dos elétrons depende da resolução da equação:

$$\hat{H}_{el} \Psi_{el} = E_{el} \Psi_{el}. \quad (2.6)$$

2.1.2 O Princípio Variacional Para o Estado Fundamental

O princípio Variacional diz que o valor esperado da hamiltoniana $\hat{H}$ de um dado estado Φ é um limite superior da energia do estado fundamental E_0 . Quando um sistema se encontra em um estado Φ , o valor esperado da energia é dado por

$$E[\Phi] = \frac{\langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle}{\langle \Phi | \Phi \rangle} \quad (2.7)$$

Minimizando o funcional $E[\Phi]$ em relação a todas as funções de ondas permitidas dos N elétrons resultará no estado fundamental exato do sistema Φ_0 com energia $E[\Phi_0] = E_0$, i.e.,

$$E_0 = \min_{\Phi \rightarrow N} E[\Phi] = \min_{\Phi \rightarrow N} \langle \Phi | \hat{K} + \hat{V} + \hat{U} | \Phi \rangle \quad (2.8)$$

Para um sistema de N elétrons com energia potencial $\hat{V}$ devida aos núcleos, o princípio variacional define um procedimento para determinar a função de onda Φ_0 e a energia $E_0[N, V]$ do estado fundamental. Em outras palavras, a energia do estado fundamental é um funcional do número de elétrons N e da energia potencial V devida a interação *elétron-núcleo*:

$$E_0 = E[N, V] \quad (2.9)$$

2.1.3 A densidade Eletrônica

A densidade eletrônica é o ente central da *DFT*. É definida como sendo a integral sobre as coordenadas s de *spin* de todos os elétrons e sobre as coordenadas espaciais $\vec{r}$ de todos os elétrons do sistema.

$$\rho(\vec{r}) = N \sum_{s_1} \dots \sum_{s_N} \int d^3\vec{r}_2 \int d^3\vec{r}_3 \dots \int d^3\vec{r}_N \Psi^*(\vec{r}, s_1 \dots \vec{r}_N, s_N) \Psi(\vec{r}, s_1, \dots, \vec{r}_N, s_N) = \langle \Psi | \hat{\rho}(\vec{r}) | \Psi \rangle, \quad (2.10)$$

onde o operador correspondente ao observável densidade é

$$\hat{\rho}(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \sum_{s_i} \delta(\vec{r} - \vec{r}_i). \quad (2.11)$$

A probabilidade de encontrar qualquer um dos N elétrons em um elemento de volume $d^3\vec{r}$ é determinada pela densidade eletrônica $\hat{\rho}(\vec{r})$.

2.1.4 Aproximação de Thomas-Fermi

Os trabalhos publicados por Thomas (1927) e Fermi (1928) foram decisivos para a formulação da *DFT*, chamada "a primeira teoria do funcional da densidade". O fato de que a função de onda Ψ , mesmo contendo todas as informações do sistema, não poder ser medida experimentalmente e depender de $4N$ variáveis, sendo N o número de elétrons, faz-que seja necessária essa aproximação. Assumindo um gás elétrons uniforme, Thomas e Fermi propuseram o seguinte funcional para a energia cinética:

$$K_{TF}[\rho(\vec{r})] = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \int (\hat{\rho}(\vec{r}))^{5/3} d^3\vec{r}, \quad (2.12)$$

a energia de um átomo de número atômico Z pode ser, desse modo, obtida através da expressão clássica da energia potencial *núcleo-núcleo* e *elétron-elétron*:

$$E_{TF}[\rho(\vec{r})] = K_{TF} - Z \int d^3\vec{r} \frac{\hat{\rho}(\vec{r})}{|\vec{r}|} + \frac{1}{2} \int \int \frac{\hat{\rho}(\vec{r}) \hat{\rho}(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r} d^3\vec{r}'. \quad (2.13)$$

Note que na equação 2.13, a energia é dada apenas em termos da densidade eletrônica. Com isso, para determinar a densidade eletrônica correta para ser inserida na equação 2.13, Thomas e Fermi empregaram um princípio variacional, assumindo que o estado fundamental se conecta

a $\hat{\rho}(\vec{r})$ e assim, minimizando a energia chega-se ao valor da energia do estado fundamental $E_{TF}[\rho_0(\vec{r})]$, na condição de que $\int d^3\vec{r} \rho(\vec{r}) = N$

2.1.5 Teoremas de Hohenberg-Kohn

A solução exata para um sistema de muitos elétrons por meio de um funcional da densidade foi proposta por Hohenberg e Kohn (HK), (HOHENBERG; KOHN, 1964). Outro trabalho publicado por Kohn e Sham no ano seguinte (KOHN; SHAM, 1965), propôs um grande avanço na aplicabilidade da *DFT* por incluir as interações de troca e correlação na obtenção da energia do estado fundamental de um sistema. Dois teoremas são os fundamentos da *DFT*. O primeiro mostra que apenas a densidade eletrônica determina o operador hamiltoniano e, consequentemente todas as propriedades do sistema.

Teorema 1. *A densidade eletrônica do estado fundamental $\rho_0(\vec{r})$ de um sistema de elétrons interagentes em um campo de potencial externo $V(\vec{r})$, determina univocamente esse potencial,*

Prova: Assumindo que possam existir duas energias potenciais $V(\vec{r})$ e $V'(\vec{r})$ diferentes entre si por mais de uma constante, que levam a uma mesma densidade eletrônica $\rho_0(\vec{r})$ para o estado fundamental do sistema de N elétrons, deveria então existir duas hamiltonianas $\hat{H}$ e $\hat{H}'$ que determinariam a mesma densidade eletrônica do sistema. Mesmo que as funções de onda Ψ e Ψ' fossem diferentes. Tomando arbitrariamente a função de onda Ψ' para resolver $\hat{H}$,

$$E_0 < \langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle = \langle \Psi' | \hat{H}' | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | \hat{H} - \hat{H}' | \Psi' \rangle = E'_0 + \int d^3\vec{r} \rho(\vec{r}) [V(\vec{r}) - V'(\vec{r})], \quad (2.14)$$

onde E_0 e E'_0 são as energias do estado fundamental para $\hat{H}$ e $\hat{H}'$, respectivamente. Do mesmo modo, tomando Ψ para resolver $\hat{H}'$,

$$E'_0 < \langle \Psi | \hat{H}' | \Psi \rangle = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{H}' - \hat{H} | \Psi \rangle = E_0 + \int d^3\vec{r} \rho(\vec{r}) [V(\vec{r}) - V'(\vec{r})], \quad (2.15)$$

e somando as Eqs. 2.14 e 2.15, obtemos um absurdo: $E_0 + E'_0 < E'_0 + E_0$. Concluimos então, que não é possível existir duas energias potenciais $V(\vec{r})$ que levam uma mesma densidade eletrônica $\rho_0(\vec{r})$ para o estado fundamental, i.e., $V(\vec{r})$ é um funcional único de $\rho_0(\vec{r})$.

Do Teorema 1, pode-se então afirmar que, para o estado fundamental, a densidade $\rho_0(\vec{r})$ determina N e $V(\vec{r})$ e por conseguinte todas as propriedades do estado, como a energia cinética $K[\rho]$, a energia potencial $V_p[\rho]$, e a energia total $E[\rho]$. A equação da energia total pode ser

escrita da seguinte forma:

$$E[\rho] = E_{ne}[\rho] + E_{ee}[\rho] + K[\rho]. \quad (2.16)$$

onde $E_{ne}[\rho]$ é a energia devida a interação dos elétrons com os núcleos e $E_{ee}[\rho]$ a energia da interação *elétron-elétron* e $K[\rho]$ a energia cinética eletrônica como funcionais da densidade. Agora nomearemos um funcional "especial", $F_H K[\rho] = K[\rho] + E_{ee}[\rho]$. Sabendo que $E_{ne}[\rho] = \int d^3\vec{r} \rho(\vec{r}) V_{ne}(\vec{r})$, podemos escrever então a Eq. 2.16 da forma que se segue:

$$E[\rho] = F_H K[\rho] + \int d^3\vec{r} \rho(\vec{r}) V_{ne}(\vec{r}) \quad (2.17)$$

O funcional $F_H K[\rho]$ é merecedor de bastante atenção, pois se conhecido, poderíamos resolver a equação de *Schroedinger* de forma exata. $F_H K[\rho]$ é um funcional universal que não depende das condições de contorno de nenhum sistema, podendo então ser aplicado do átomo de hidrogenio até macro-moléculas e/ou sólidos moleculares de qualquer tamanho ou geometria. No entanto, até hoje não há como explicitar nenhum de seus termos ($K[\rho]$ e $E_{ee}[\rho]$). O funcional relacionado à interação *elétron-elétron*, $E_{ee}[\rho]$, pode ser desmembrado em dois outros funcionais: um que expressa a interação coulombiana entre os elétrons $E_{cl}[\rho]$ e o outro denominado termo de *exchange-correlation*, $E_{ec}[\rho]$:

$$E_{ee}[\rho] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r} d^3\vec{r}' + E_{ec} = E_{cl}[\rho] + E_{ec}[\rho]. \quad (2.18)$$

Podemos dizer que o maior desafio da *DFT* é explicitar a forma dos funcionais $K[\rho]$ e $E_{ec}[\rho]$. O segundo teorema responde uma pergunta: "Como podemos ter certeza de que uma dada densidade é a densidade eletrônica do estado fundamental que queremos determinar?" Vamos enunciá-lo:

Teorema 2. *A energia do estado fundamental $E_0[\rho]$ é mínima para a densidade $\rho(\vec{r})$ exata.*

Outra maneira de enunciar o Teorema 2 é dizer que o funcional $F_H K[\rho]$ que remete à energia do estado fundamental do sistema, leva até a energia mínima se e somente se a densidade eletrônica é a densidade do estado fundamental. Ou seja, para qualquer densidade eletrônica $\rho'(\vec{r})$ que satisfaz as condições de contorno necessárias, i.e., $\rho'(\vec{r}) \geq 0$, $\int \rho'(\vec{r}) d^3\vec{r} = N$, e que é associada a um potencial externo V' , a energia calculada a partir do funcional $F_H K[\rho]$ na Eq. 2.17 representa um limite superior da exata energia do estado fundamental E_0 ,

$$E_0 \geq E[\rho'] = K[\rho'] + E_{ne}[\rho'] + E_{ee}[\rho']. \quad (2.19)$$

Prova: Podemos escrever a Equação 2.17 na forma:

$$E[\rho'] = F_{HK}[\rho'] + \langle \Psi | \hat{V} | \Psi \rangle, \quad (2.20)$$

onde ρ' é a densidade eletrônica de um estado Ψ qualquer. Assim analogamente, para o estado fundamental temos:

$$E[\rho_0] = F_{HK}[\rho_0] + \langle \Psi_0 | \hat{V} | \Psi_0 \rangle, \quad (2.21)$$

onde Ψ_0 é a função de onda do estado fundamental. Como ρ_0 determina Ψ_0 e ρ' determina Ψ , assumindo que um potencial externo determina tanto ρ_0 como ρ' , podemos então aplicar o princípio variacional, i.e.,

$$E[\Psi_0] < E[\Psi], \quad (2.22)$$

sabendo que $E[\rho] = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle$, com $\hat{H} = \hat{K} + \hat{U} + \hat{V}$; então $F_{HK} = \langle \Psi | \hat{K} + \hat{U} | \Psi \rangle$. A relação 2.22 pode ser escrita da forma seguinte:

$$\langle \Psi_0 | \hat{K} + \hat{U} | \Psi_0 \rangle + \langle \Psi_0 | \hat{V} | \Psi_0 \rangle < \langle \Psi | \hat{K} + \hat{U} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{V} | \Psi \rangle, \quad (2.23)$$

$$F_{HK}[\rho_0] + \langle \Psi_0 | \hat{V} | \Psi_0 \rangle < F_{HK}[\rho'] + \langle \Psi | \hat{V} | \Psi \rangle, \quad (2.24)$$

ou

$$E[\rho_0] < E[\rho']. \quad (2.25)$$

Note que há um limitante natural na teoria *DFT* oriundo do princípio variacional. É a dificuldade de resolver o problema de estados excitados. E novamente retomamos a atenção do grande desafio da *DFT* que é explicitar a forma do funcional $F_{HK}[\rho]$. Na próxima seção apresentaremos as equações de *Kohn-Sham* e como resolvê-las. Este é o método central das investigações que realizamos nessa tese.

2.1.6 As Equações de Kohn-Sham

Como vimos anteriormente, Eq.2.13, podemos escrever a energia do estado fundamental como sendo

$$E_0 = \min_{\rho \rightarrow N} \left(F[\rho] + \int \rho(\vec{r}) V_{ne} d^3\vec{r} \right) \quad (2.26)$$

onde V_{ne} é a energia potencial da interação *elétron-núcleo* e $F[\rho]$ é o funcional universal que contem as contribuições da energia cinética $K[\rho]$, da interação de Coulomb $E_{cl}[\rho]$ e do termo de *exchange-correlation*, $E_{ec}[\rho]$:

$$F[\rho] = K[\rho] + E_{cl}[\rho] + E_{ec}[\rho] \quad (2.27)$$

Dos três termos acima, apenas $E_{cl}[\rho]$ é conhecido. O problema então é encontrar as expressões para $K[\rho]$ e $E_{ec}[\rho]$.

O modelo de Thomas-Fermi visto na seção 2.1.4 nos dá um exemplo de abordagem do funcional da densidade. No entanto, nesse modelo a aproximação para o termo de energia cinética não é satisfatória. Para resolver esse problema Kohn e Sham, (KOHN; SHAM, 1965), propuseram o seguinte tratamento. Eles sugeriram calcular a energia cinética considerando um sistema de elétrons não interagentes K_{ni} utilizando a densidade do real sistema (interagente):

$$K_{ni} = -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \psi_i | \nabla^2 | \psi_i \rangle \quad \rho_{ni}(\vec{r}) = \sum_i^N \sum_s |\psi_i(\vec{r}, s)|^2 = \rho(\vec{r}) \quad (2.28)$$

onde ψ_i são os orbitais do sistema não interagente. Lembrando também que K_{ni} não é a real energia cinética do sistema, Kohn e Sham, então introduziram o seguinte desmembramento para o funcional $F[\rho]$,

$$F[\rho] = K_{ni}[\rho] + E_{cl} + E_{xc}[\rho], \quad (2.29)$$

aqui, E_{xc} é denominada de energia de *exchange and correlation*, assumindo a tradução direta como energia de troca e correlação. E_{xc} é então definida como sendo:

$$E_{xc} \equiv (K[\rho] - K_{ni}[\rho]) + (E_{ee}[\rho] - E_{cl}[\rho]). \quad (2.30)$$

O funcional E_{xc} contem tudo o que é desconhecido no sistema.

Isso nos leva a seguinte questão: Como podemos determinar os orbitais ψ_i não interagentes? Em outras palavras, como podemos definir um potencial V_{ni} a partir do qual temos um determinante de *Slater* que é caracterizado com uma densidade eletrônica que seja a mesma densidade de um sistema interagente? Para resolver essa questão, escreveremos abaixo a expressão da energia do sistema interagente em termos da separação descrita na Eq. 2.29

$$E[\rho] = K_{ni}[\rho] + E_{cl}[\rho] + E_{xc} + E_{ne} \quad (2.31)$$

$$E[\rho] = K_{ni}[\rho] + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r} d^3\vec{r}' + E_{xc} + \int \rho(\vec{r})V_{ne}d^3\vec{r} \quad (2.32)$$

ou

$$E[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \psi_i | \nabla^2 | \psi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N \int \int |\psi_i(\vec{r})|^2 \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} |\psi_j(\vec{r}')|^2 d^3\vec{r} d^3\vec{r}' + E_{xc} - \sum_i^N \int \sum_k^M \frac{Z_k}{|\vec{r} - \vec{r}_k|} |\psi_i(\vec{r})|^2 d^3\vec{r}. \quad (2.33)$$

Note que único termo da equação acima onde não é possível explicitar a forma é o termo de troca e correlação E_{xc} . Aplicando o princípio variacional, tomando a variação de $E[\rho]$ na condição de conservação da carga $\int \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} = N$ temos:

$$\delta \left[E[\rho] - \lambda \left(\int \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} - N \right) \right] = 0, \quad (2.34)$$

A solução da equação acima pode ser obtida resolvendo a equação de *Schrödinger* de uma partícula submetida a condição $\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij}$. Assim, escrevemos a seguir as equações de Khon-Sham:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + \left(\int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r}' + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} - \sum_k^M \frac{Z_k}{|\vec{r} - \vec{r}_k|} \right) \right] \psi_i = \varepsilon_i \psi_i, \quad (2.35)$$

denominando $v^{KS}[\rho]$ como o potencial efetivo de Khon-Sham:

$$v^{KS}[\rho] = \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r}' + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} - \sum_k^M \frac{Z_k}{|\vec{r} - \vec{r}_k|}, \quad (2.36)$$

temos:

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + v^{KS}[\rho] \right) \psi_i = \varepsilon_i \psi_i, \quad (2.37)$$

ou ainda:

$$\hat{h} \psi_i = \varepsilon_i \psi_i. \quad (2.38)$$

Aqui, $\hat{h}$ é a hamiltoniana de Khon-Sham. Como vemos na Eq. 2.36, $v^{KS}[\rho]$ depende da densidade eletrônica, desse modo, a Eq. 2.37 é resolvida por um processo autoconsistente. Note que para termos v^{KS} precisamos escolher *a priori* o funcional de troca e correlação, E_{xc} . Existem uma série de aproximações para este termo. Neste trabalho utilizamos a aproximação LDA³ que descreveremos na próxima seção.

³Do inglês: *Local density approximation*. A aproximação LDA com polarização de spin é conhecida como *Local Spin Density Approximation (LSDA)*. Que também implementamos nos cálculos desta tese.

2.1.7 A Aproximação da Densidade Local: LDA

A LDA é a base para todas as aproximações desenvolvidas para o funcional de troca e correlação E_{xc} . A ideia central dessa aproximação é assumir e incluir o conceito de *gás de elétrons homogêneo* no problema. A energia de *exchange-correlation* real é assumida aqui como sendo a *exchange-correlation* de um gás de elétrons homogêneo. Podemos escrever o funcional LDA como se segue:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) e_{xc}(\rho(\vec{r})) d^3\vec{r}, \quad (2.39)$$

onde $e_{xc}(\rho(\vec{r}))$ é a energia de *exchange-correlation* por elétron de um gás de elétrons homogêneo de densidade $\rho = \rho(\vec{r})$. O termo $e_{xc}(\rho(\vec{r}))$ pode ser desmembrado nas contribuições separadamente de *exchange* e de *correlation*,

$$e_{xc}(\rho(\vec{r})) = e_x(\rho(\vec{r})) + e_c(\rho(\vec{r})). \quad (2.40)$$

A parte e_x do termo, que representa a energia de um elétron em um gás homogêneo de uma dada densidade, foi demonstrada por Bloch e Dirac no final da segunda década do século passado,

$$e_x = -\frac{3}{4} \left(\frac{3\rho(\vec{r})}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}}. \quad (2.41)$$

Para a o termo *correlation* e_c não é conhecida uma explicitação. Mas, são disponíveis simulações de Monte-Carlo quântico bastante precisas para o gás de elétrons homogêneo (CEPERLEY; ALDER, 1980). Um resultado fortuito para a LDA é o fato da aproximação para a energia de *exchange* ser tipicamente de 10% de precisão e a energia de *correlation* ser superestimada de um fator de 2 causando um cancelamento de erros. Assim, a experiência mostra que apesar da LDA ter uma acurácia 10 a 20 % nos cálculos de energia de ionização atômica, energia de dissociação de moléculas e energia de coesão; tem-se, no entanto uma surpreendente precisão nos comprimentos da ligação de moléculas e sólidos ($\sim 2\%$).

2.1.8 Pseudopotencial

As teorias de pseudopotenciais partiram de uma dificuldade de convergência em cálculos com base em ondas planas. Herring, (HERRING, 1940), propôs um método (OPW³) que separava elétrons mais internos que poderiam ser considerados como não participantes das ligações

³do inglês: *Orthogonalized Plane Waves*. Este método foi elaborado para resolver o problema da convergência entre os estados de caroço e valência, reduzindo o número de ondas planas e assim o custo computacional

químicas dos elétrons que interagem com elétrons de outros átomos. Os primeiros são chamados de elétrons do caroço e os últimos, elétrons de valência. Trabalhos posteriores, (PHILLIPS; KLEINMAN, 1959; AUSTIN; HEINE; SHAM, 1962; ANTONCIK, 1959) simplificaram o método de Herring, e solidificou a teoria, chamada de *Método do Pseudopotencial*.

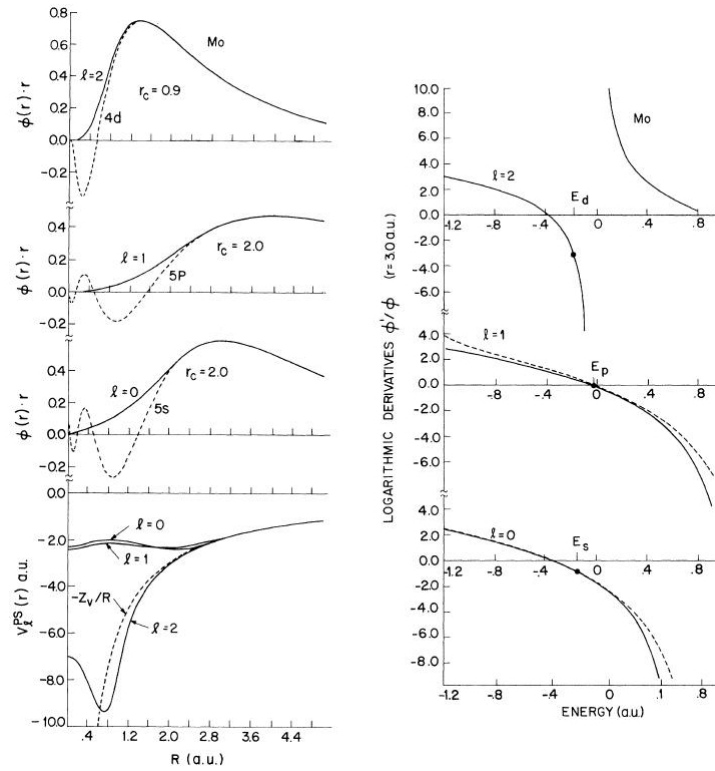


Figura 2.1: Exemplos de potenciais de norma conservada, pseudofunções e derivada logarítmica para o átomo de Mo. O gráfico inferior à esquerda o pseudopotencial: $V_l^{PS}(r)$ em Rydbergs para o momento angular $l = 0, 1, 2$ comparado com o comportamento assintótico Z_V/r (tracejado), onde Z_V é a carga da valência. Os gráficos superiores à esquerda: as funções *All – electron* radiais $\phi(r) = r\psi(r)$ (tracejadas) da valência e as pseudofunções (linhas cheias). À direita: derivadas logarítmicas do pseudopotencial comparada com o cálculo exato para o átomo (tracejada). Figura extraída de (HAMANN; SCHLÜTER; CHIANG, 1979)

Há varios procedimentos para se construir pseudopotenciais. Podemos dividi-los em dois grupos, (i) Pseudopotenciais empíricos e (ii) Pseudopotenciais *ab initio*. O primeiro está relacionado diretamente aos parâmetros de experimentos. O segundo é obtido de forma que se resolva a equação de *Schrödinger* ou de *Dirac* (para correções relativísticas) para o problema atômico (caroço + valência). Dentre pseudopotenciais teóricos, os mais utilizados atualmente são os desenvolvidos por Bachelet, Hamann e Schlüter (BHS) (BACHELET; HAMANN; SCHLÜTER, 1982) e por Troullier-Martins (TM) (TROULLIER; MARTINS, 1991). Estes são denominados *Pseudopotenciais de norma conservada* que seguem um procedimento desenvolvido por Zunger e Cohen (ZUNGER; COHEN, 1978). Utilizamos para nossos cálculos os pseudopotenciais de norma conservada construídos por Troullier-Martins. Na próxima secção

descreveremos suas propriedades.

Pseudopotenciais de Norma Conservada

Zunger e Cohen desenvolveram um procedimento que consiste em inverter a equação de Schrödinger para o problema do íon livre com a inclusão do termo de pseudopotencial. Considerando a parte radial da equação do íon livre em unidades atômicas:

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V_{ps}^l(r) \right] P_{ps,l}(r) = \epsilon_l P_{ps,l}(r), \quad (2.42)$$

onde $V_{ps}^l(r)$ é a componente do pseudopotencial blindada com um dado valor l , ϵ_l é o autovalor de energia de valência com o número quântico orbital l e $P_{ps,l}(r)$ é a parte radial da pseudofunção. E agora explicitando o termo $V_{ps}^l(r)$, temos:

$$V_{ps}^l(r) = \epsilon_l - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2} \frac{P_{ps,l}''(r)}{P_{ps,l}(r)}. \quad (2.43)$$

Aqui, $P_{ps,l}''(r)$ é a segunda derivada da pseudofunção radial. Agora, para uma determinada distância do núcleo, chamado de *raio de corte* r_c , o procedimento consiste em encontrar uma pseudofunção apropriada tal que ela seja idêntica à função de onda efetiva para um raio $r > r_c$,

$$P_{ps,l}(r) = \begin{cases} r^{l+t} f(r), & r < r_c \\ P_l(r) = r R_l(r), & r > r_c, \end{cases} \quad (2.44)$$

onde $R_l(r)$ (*all electron*) é a parte radial da função de onda considerando todos os elétrons do átomo. No nosso caso, $R_l(r)$ é obtida através da solução das equações de Khon-Sham (2.35, 2.36), utilizando o funcional de *exchange-correlation* *LDA(LSDA)* de Ceperley e Alder (CEPERLEY; ALDER, 1980). O parâmetro t pode apresentar dois valores $t = 1$ e $t = 2$. Para $t = 1$ o pseudopotencial se comporta assintoticamente da forma $1/r$; quando $t = 2$ o comportamento é da forma Ae/r^2 com $Ae > 0$ se $r \rightarrow 0$. A função $f(r)$ é escolhida com a forma

$$f(r) = e^{\sum_{i=0}^n a_i r^i}, \quad (2.45)$$

Para determinar o valor de a_i deve-se considerar a coincidência da função de onda real com a pseudofunção no ponto do raio de corte r_c . Pode-se ainda incluir o vínculo de coincidência

da primeira e segunda derivadas da função e pseudofunção. Outra condição, neste caso, é a conservação da norma, i.e., a integral de zero a $r = r_c$ da pseudofunção deve ser igual ao valor da integral, no mesmo intervalo de integração, da densidade de carga real do átomo.

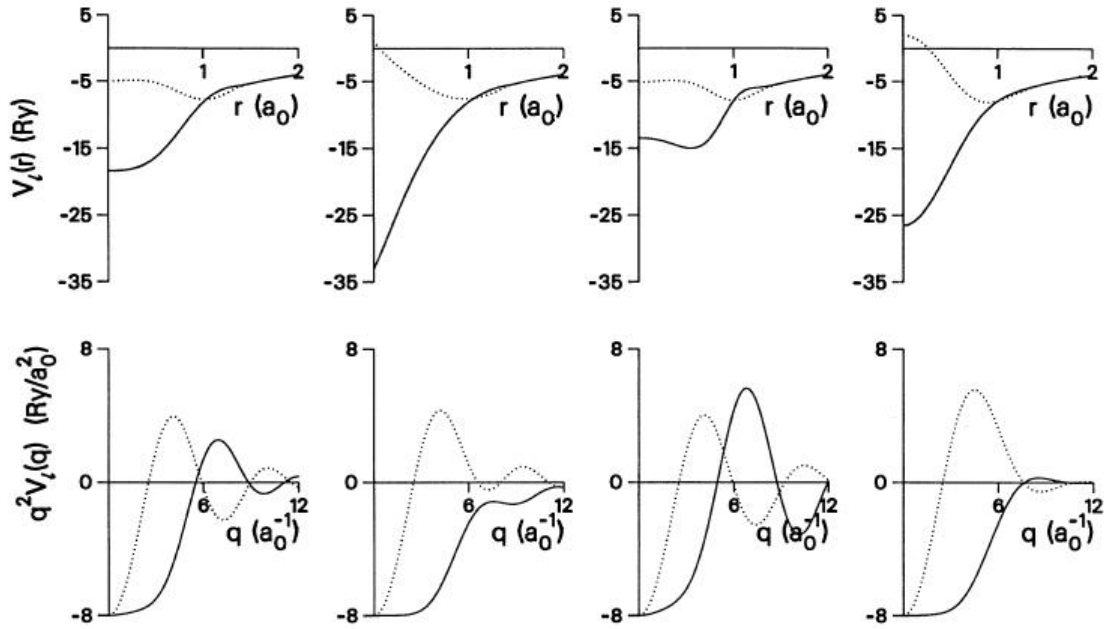


Figura 2.2: Comparação dos pseudopotenciais do carbono (linhas pontilhadas para orbital s e linhas cheias para p) no espaço real (superior) e no espaço recíproco, mostrando as várias construções de pseudopotenciais de norma conservada com o mesmo *shift* para a energia. Em ordem, da esquerda para a direita pseudopotenciais gerados utilizando os procedimentos de: Troullier e Martins (TROULLIER; MARTINS, 1991); Kerker (KERKER, 1980); Hamann, Schlüter e Chiang (HAMANN; SCHLÜTER; CHIANG, 1979); e Vanderbilt (VANDERBILT, 1985). Figura extraída de (TROULLIER; MARTINS, 1991).

Os potenciais de norma conservada apresentam, em suma, as seguintes propriedades:

- (i) os autovalores ϵ_i e ϵ_i^{ps} para os estados atômicos de valência devem ser obtidos (construídos) de forma a serem idênticos;
- (ii) as pseudo-autofunções e as autofunções "exatas" (incluindo todos os elétrons) devem ser iguais na condição $r > r_c$;
- (iii) para $r > r_c$, a integral no intervalo $[0, r]$ da densidade eletrônica "real" deve ser igual a mesma integral da pseudodensidade;
- (iv) a derivada logarítmica da pseudofunção deve convergir para a função de onda "exata" em $r > r_c$

É importante salientar que os itens (iii) e (iv) garantem as condições de transferibilidade que

podem ser escritas da seguinte forma:

$$-2\pi \left[(rR)^2 \frac{d}{d\varepsilon} \frac{d}{dr} \ln R \right]_{r_c} = 4\pi \int_0^{r_c} |R|^2 r^2 dr \quad (2.46)$$

onde R é a solução da parte radial da equação de Schrödinger para energia E . O lado direito da equação acima deve ser igual tanto para a pseudofunção como para a função "exata", para satisfazer a exigência de que as funções sejam normalizadas para $r > r_c$.

2.1.9 Funções de Base no método computacional Siesta

O Siesta (*Spanish initiative for Electronic Simulation with Thousands of Atoms*) é um método computacional que foi implementado para cálculo de Primeiros Princípios de estrutura eletrônica de moléculas e sólidos, (SOLER et al., 2002). Por utilizar funções de onda localizadas para os elétrons, o tempo computacional e memória requeridos para a minimização da energia de um sistema é linearmente proporcional ao número de átomos do sistema, (JUNQUERA et al., 2001).

Em nossa investigação construímos sistemas que ultrapassaram 600 átomos por célula unitária. Assim, a utilização desse pacote computacional cujas características resultam em um custo computacional menor é condição necessária em nossos cálculos. O Siesta utiliza o método do funcional da densidade auto consistente de Khon-Shan na aproximação de densidade localizada com polarização de *spin* (LSDA), e a aproximação de gradiente generalizado (GGA). O método Siesta utiliza também, pseudopotenciais de norma conservada e base de orbitais atômicos. Com isso diminuimos também o custo computacional quando impomos condições de vácuo no cálculo.

No código Siesta limita-se o alcance dos orbitais de Kohm-Sham em um dado raio. Desse modo, a interação direta entre dois orbitais é computada somente quando ocorre o *overlap* das funções de onda. Com isso, a hamiltoniana (matriz) terá mais termos iguais a zero, possibilitando, deste modo, baixar o custo computacional de sistemas com centenas e até milhares de átomos, (ARTACHO et al., 1999). Para um orbital atômico temos que:

$$\phi_{lmn} = R_{ln} Y_{lm}; \quad (2.47)$$

onde R_{ln} é a função radial com o centro no núcleo atômico podendo ser descrita por uma ou mais funções e Y_{lm} um harmonico esférico. Se utilizarmos apenas uma função numérica para descrever a função radial temos uma base mínima chamada de *single zeta*, SZ. Para o mesmo momento angular pode-se descrever a parte radial com duas funções, denominada assim uma

base duplo zeta (*DZ*). Pode se também descrever a função radial com 3 ou mais funções "zetas", no entanto isso aumentará o custo computacional do cálculo.

Em um material, as ligações químicas modificam os orbitais originalmente atômicos. Com isso a descrição desses orbitais pelas funções de valência do átomo isolado não é satisfatória. Uma maneira de corrigir esse erro é aplicar um campo elétrico de pequeno valor causando um pequeno incremento na hamiltoniana, polarizando então a pseudo função de onda atômica $\phi_{lm} = R_{ln} Y_{lm}$. Temos então, a partir da teoria de perturbação de primeira ordem (SOLER et al., 2002), que:

$$\left(-\frac{1}{2r} \frac{d^2}{dr^2} r + \frac{(l+1)(l+2)}{2r^2} + V_l(r) - E_l \right) \phi_{l+1}(r) = -r \phi_l(r) \quad (2.48)$$

é a equação que fornece o orbital polarizado $\phi_{l+1}(r)$, sendo $\phi_l(r)$ o último orbital de valência ocupado. Denominamos então a base *DZP* duplo zeta com polarização, cuja forma dos orbitais polarizados é:

$$\phi_{l+1,m}(\vec{r}) = N \phi_{l+1}(r) Y_{l+1,m}(\hat{r}), \quad (2.49)$$

onde N é uma constante de normalização. As funções de base *DZP* foram utilizadas nos cálculos de estrutura eletrônica nessa tese.

3 *Adsorção de Folhas de ZnO em superfície Metálica e Semicondutora*

"Se fiz descobertas valiosas, foi mais por ter paciência do que qualquer outro talento."

Isaac Newton

Neste capítulo vamos tratar das propriedades eletrônicas das interações entre as folhas de ZnO e as superfícies onde estas foram adsorvidas. Estudamos cinco interações das mono e dupla camadas atômicas planas de ZnO adsorvidas em superfícies de Ag(111), Si(111), grafite e grafeno. As Nanocamadas de ZnO foram previstas teoricamente (FREEMAN et al., 2006). O referido trabalho mostrou que nanofilmes de ZnO apresentam uma configuração hexagonal plana, com número de coordenação 3, para um empilhamento de até 10 camadas. A Figura 3.1 (a) nos mostra uma representação dos semicondutores 3D onde se configura a estrutura wurtzita e os mesmos semicondutores e em (b) conformados em planos paralelos hexagonais (tipo-grafite) quando apresentam um certo número de camadas atômicas.

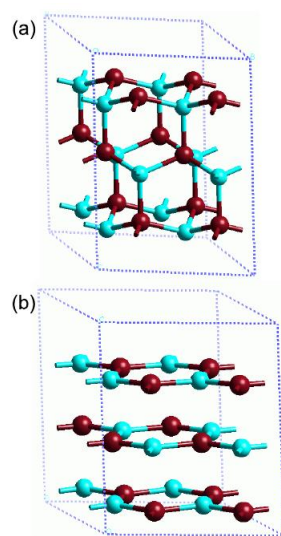


Figura 3.1: Estrutura de um nanofilme: (a) estrutura wurtzita, (b) estrutura tipo grafite, onde o filme é otimizado em 3 camadas. Figura extraída da referência (FREEMAN et al., 2006)

Grupos experimentais (TUSCHE; MEYERHEIM; KIRSCHNER, 2007), utilizando difração de raio x de superfície (SXRD) e microscopia de tunelamento (STM) observaram estruturas do ZnO(0001), crescidas na forma de nanofilmes de monocamadas atômicas sobre o substrato de Ag(111), como pode ser visto na Figura 3.2. Verificaram que a estrutura ZnO-2D é mais estável que a fase wurtzita, ZnO-WZ para 2 camadas com transição para fase wurtzita ocorrendo entre o intervalo de 3-4 monocamadas.

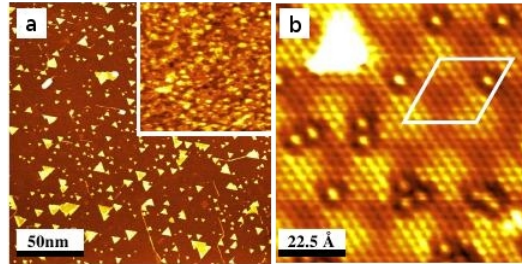


Figura 3.2: (a) Imagem STM (+ 1,6 V bias/0,5 nA) de 200 x 200 nm² de monocamada de ZnO em Ag(111); (b) Imagem STM (9 x 9 nm²) de alta resolução (+ 1,2 V bias/0,2 nA) de monocamada de ZnO em Ag(111). Figuras extraídas de (TUSCHE; MEYERHEIM; KIRSCHNER, 2007)

A seguir discutiremos a adsorção de folhas de ZnO em substrato de Ag(111), Si(111), grafeno e grafite. Queremos entender os estados eletrônicos da interface entre as redes, bem como as características estruturais dos átomos destes sistemas. Investigamos as melhores possibilidades de casamento entre as redes, e as interações entre os átomos das interfaces do ZnO com os substratos.

3.1 Folhas de ZnO na superfície de Ag(111)

Aqui, descreveremos as propriedades eletrônicas e estruturais das interações entre as mono e duplacamadas de ZnO-2D adsorvidas na superfície de Ag(111). O melhor casamento entre as redes das interfaces de Ag(111) e ZnO (0001) é formada com 9 células unitárias de Ag e 8 de ZnO. Esse período (9 x 8) Ag/ZnO apresenta uma diferença percentual de parâmetro de rede de 0,1% . Essa reconstrução foi observada experimentalmente (JEDRECY; RENAUD; LAZZARI, 2005), e investigada através de cálculos de primeiros princípios (LIN; BRISTOWE, 2007). Contudo, para poucas camadas de ZnO, a estrutura é 2D tipo grafite, diferenciando da estrutura wurtzita 3D.

Na configuração 2D o parâmetro de rede é maior comparado ao do *bulk*. Nossa estrutura otimizada da monocamada de ZnO suspensa no vácuo apresenta um parâmetro de rede $a_{\text{ZnO}}^{\text{MC}} = 3,257 \text{ \AA}$ sendo assim 0,52% maior que o calculado para o *bulk* ($a_{\text{ZnO}}^{\text{bulk}} = 3,240 \text{ \AA}$). Com esse

parâmetro, maior nas folhas de ZnO em relação ao *bulk*, o menor *mismatch* ocorre para uma reconstrução de 8 e 7 células unitárias de Ag e ZnO respectivamente. Esses parâmetros estão em boa concordância com dados experimentais (TUSCHE; MEYERHEIM; KIRSCHNER, 2007), onde a rede plana (2D) de ZnO é 1,6% maior comparada com a rede do *bulk*. Experimentos onde a rede plana de ZnO tipo h-BN foi obtida, observou-se uma reconstrução 8 x 7 Ag/ZnO através de imagens de STM, como é visto na figura 3.2 .

Para modelagem da superfície de Ag(111), primeiramente otimizamos o *bulk* de Ag e obtivemos um parâmetro de rede FCC de 4,030 Å (ou um parâmetro de célula unitária hexagonal de 2,850 Å), bem próximo do valor experimental 4.083 Å (2.887 Å para a célula hexagonal) (SCHLUETER et al., 2011). Com tais parâmetros convergidos, construímos um bloco (*slab*) de Ag-FCC alinhado ao longo da direção (111), mantendo a base da célula unitária 8 x 7 Ag/ZnO. Construímos um *slab* de 6 camadas de Ag na direção (0001), e minimizando a energia da estrutura, verificamos que as relaxações atômicas ocorrem a partir da terceira camada abaixo do topo da superfície . Nossos resultados mostram que a monocamada de ZnO permanece plana quando adsorvida na superfície Ag(111). A célula unitária dessa interface é hexagonal com casamento 8x7 Ag/ZnO. Os átomos de Zn e O formam uma, duas ou três ligações com átomos de Ag dependendo da geometria local da interface como apresentado na figura 3.3 .

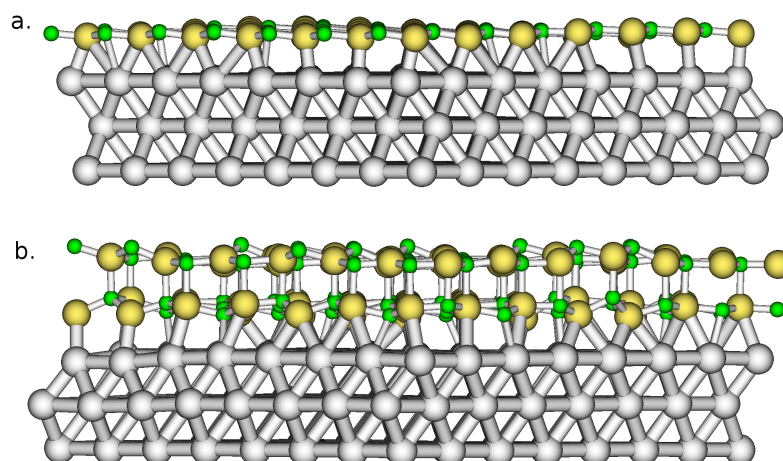


Figura 3.3: Geometria atômica otimizada de uma monocamada (a) e de uma bicamada (b) de ZnO-2D adsorvido em Ag(111), bolas amarelas são átomos de Zn, verdes são O e cinza Ag.

As distâncias de ligação entre os átomos de Zn e O da folha e os átomos da superfície da Ag variam de 2,60 a 2,91 Å. A distância entre as ligações O-Ag variou entre 2,60 e 2,65 Å. No entanto as ligações Zn-Ag são maiores, em torno de 2,67 e 2,91 Å. Os átomos Ag da superfície Ag(111) que é a interface com a folha de ZnO, após a relaxação atômica apresentaram distâncias de ligação Ag-Ag de 2,79 até 2,93 Å. Isso mostra que a relaxação foi pequena pois a distância

de ligação Ag-Ag no *bulk* é de 2,85 Å. Podemos assim dizer, que a camada de ZnO permanece de forma plana após a adsorção. A energia de ligação de ZnO/Ag por par de ZnO é de $-0,68\text{eV}$. No caso da bi-camada de ZnO adsorvida na Ag(111) também não ocorre nova reconstrução na interface e a camada superior se mantém plana, similarmente às folhas de ZnO suspensas no vácuo (FREEMAN et al., 2006; SCHMIDT; MIWA; FAZZIO, 2010). A energia de adsorção da bicamada de ZnO é também exotérmica igual a $-0,23\text{eV}/\text{par}_{\text{ZnO}}$.

Levantamos a densidade de estados projetada nos orbitais atômicos (*pDOS*) (Fig. 3.4) de 3 átomos escolhidos na região da interface da folha de ZnO com a superfície de Ag. A interação ocorrida nas ligações se dá principalmente pela superposição dos orbitais ocupados *3d* do Zn (situado em torno de -8 a -4 eV) e *4d* da Ag (situado em torno de -8 a -2 eV). Os estados ocupados *2p* do oxigênio (-6 a -1 eV), também participam da ligação da folha de ZnO com a superfície de Ag. A interação entre os orbitais tal como observada descrevem que ocorre ligações químicas entre a folha de ZnO-2D e o substrato de Ag.

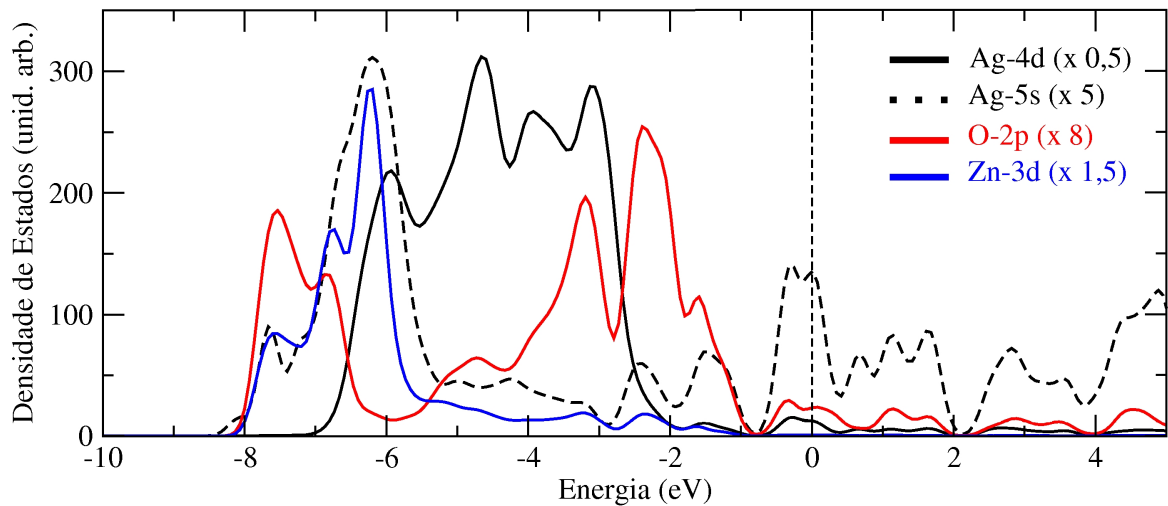


Figura 3.4: Densidade de estados projetada (Ag, Zn e O) indicados no corte da célula de 482 átomos da **Monocamada** de ZnO-2D adsorvida em Ag(111). O nível de Fermi é o zero eV na energia.

3.2 Folhas de ZnO na superfície de Si(111)

A interface entre materiais semicondutores, como o Si, e filmes de ZnO não são, geralmente planas (KU et al., 2010; LEE; SON, 2012; WONG et al., 2012). Contudo, o apelo pelo ZnO como sendo um material aplicado em dispositivos optoeletrônicos de ondas curtas, integrado a tecnologia do Si, demanda um bom conhecimento dessa interface óxidos/semicondutores. Com a finalidade de estudar a interação do nanofilme de ZnO com superfície de Si, otimizamos o *bulk*